

CLOR: Acompañament científicotècnic integral en l'estudi del clorat i perclorat en els sistemes agrícoles del Baix Segura amb la finalitat de previndre acumulacions potencials en part comestible de cultius hortícoles

Informe científicotècnic

(data revisió 28 novembre de 2022)

Sgt: Javier Andreu Rodríguez (IP projecte, GIAAMA-CIAGRO UMH)

El Pressupost executat ha sigut conforme a la subvenció concedida per la Conselleria d'Agricultura, Desenvolupament Rural, Emergència Climàtica i Transició Ecològica

CLOR: Acompanyament científicotècnic integral en l'estudi del clorat i perclorat en els sistemes agrícoles del Baix Segura amb la finalitat de previndre acumulacions potencials en part comestible de cultius hortícoles

ÍNDEX

- 1. Introducció**
 - a. Clorats i perclorats: definició i significació
 - b. Presència de clorats i perclorats en agricultura: fonts potencials
 - c. Dinàmica de clorats i perclorats en el sistema sòl-planta
 - d. Riscos potencials de la presència de clorats i perclorats en agricultura
 - e. Efectes dels clorats i perclorats sobre la salut
 - f. Ecotoxicologia dels clorats i perclorats
 - g. Marc legal
- 2. Objectius de l'estudi**
- 3. Material i mètodes**
 - a. Zona d'estudi i presa de mostres
 - b. Tècniques utilitzades
- 4. Resultats i discussió**
 - a. Anàlisi del sistema de reg, procedència de les aigües emprades i presència de clorats i perclorats
 - b. Anàlisi de sòls i presència de clorats i perclorats
 - c. Anàlisi dels diferents productes hortícoles produïts i presència de clorats i perclorats
- 5. Discussió general, conclusions i full de ruta**
- 6. Bibliografia**

1. Introducció

La comarca del Baix Segura és un territori situat en l'extrem sud de la Comunitat Valenciana, a la província d'Alacant. L'activitat agrícola és molt intensa en aquest territori, per la qual cosa és d'especial interès mantindre un control dels nivells dels potencials contaminants químics capaços d'afectar els cultius. És en aquest context on s'emmarca el present estudi específic dels contaminants clorat i perclorat. Per a això s'ha configurat un estudi pràctic prenent com a referència representativa la comarca de Guardamar del Segura, per la seua activitat agrícola i per ser la confluència de diferents tipologies d'irrigació i maneig agrícola que ens aporten una visió més àmplia.

El **clorat** i el **perclorat** són anions de sals de clor derivades de l'àcid clòric i l'àcid perclòric. Aquestes poden ser presents en aliments en forma de contaminants. La seua presència és parcialment coincident entre ells; el perclorat és un contaminant amb possible origen natural, que està present en sòls i aigües, o antropogènic, en poder provindre de diferents fertilitzants i d'altres contaminants ambientals provinents de diferents indústries; i el clorat està associat sempre a un origen antròpic a causa dels seus usos com a plaguicida i com a subproducte en la potabilització de l'aigua de tractament en indústria alimentària i la desinfecció d'aliments d'origen vegetal.

La seua presència en els aliments vegetals està relacionada amb la seua presència en el medi. Els perclorats poden ser presents, a causa de la seua solubilitat, de manera natural en el sòl, i també s'utilitzen en diferents processos industrials i farmacèutics que poden provocar la contaminació de la superfície terrestre. L'ús d'alguns desinfectants clorats pot provocar el seu alliberament al medi per oxidació dels seus compostos actius, i la seua volatilitat i presència en fertilitzants agrícoles facilita la seua presència en molts productes vegetals, amb especial incidència en les hortalisses de fulla a causa del tropisme del perclorat cap a les reaccions químiques del procés de respiració vegetal. D'altra banda, els clorats tenen diferents usos industrials, per la qual cosa la seua presència sempre es considera antropogènica. A més, en el passat, la Unió Europea va acceptar el seu ús com a substància activa en productes fitosanitaris, però actualment es nega tot ús amb aqueix propòsit (Agència Catalana de Seguretat Alimentària, 2020).

La presència natural del perclorat en aigües i sòls dificulta establir uns criteris de contaminació. No obstant això, **en relació amb el clorat, l'OMS estableix recomanacions de menys de 0,7 mg/L de clorats en aigua (Comunicat de AIIIMPO sobre la Detecció de Residus de Clorat, 2017)**

a. El Baix Segura: perfil agronòmic i mediambiental

El Baix Segura es caracteritza pels seus grans actius ambientals i paisatgístics excel·lents, destacant per la seua varietat els ecosistemes dunars litorals, les serres interiors, zones humides, paisatges culturals agraris i especialment el riu Segura com a gran element aglutinador de la identitat del territori.

En aquest apartat citem literalment una pregunta del Sr. Domènec Ruiz Devesa, parlamentari europeu, dins unes preguntes realitzades amb sol·licitud de resposta escrita (E-002451/2022) a la Comissió Europea realitzada (06/07/2022), on resumeixen breument i encertadament el Baix Segura, i que diu així:

“El valor estratègic del Baix Segura: La Vega Baja del Segura, anomenada l'«horta d'Europa», ocupa un 26% de la superfície agrícola d'Alacant i genera un 45% del valor econòmic del sector. També representa un 50% de l'agricultura i la ramaderia a escala provincial. A més, el 15% de l'ocupació, el 20% del PIB i el 45% de l'exportació prové del sector agrícola. El potencial del sector és immens, gràcies a les 2800 hores de sol, la qual cosa permet una alta competitivitat. No obstant això, la falta de recursos hídrics llastra aquest potencial, la qual cosa s'ha compensat amb aportacions hídriques d'altres conques, amb dessaladores i amb la millora de l'eficàcia en el reg, entre altres intervencions.

En 2020, la Unió va rebre el 93,5% de les exportacions hortofructícoles espanyoles i la Comunitat Valenciana va ser la tercera comunitat autònoma en volum d'exportacions. D'aquestes exportacions, aproximadament el 12,5% provenia del Baix Segura”.

1. Quina valoració fa la Comissió del valor estratègic del sector agrícola al Baix Segura i del seu potencial de creixement?

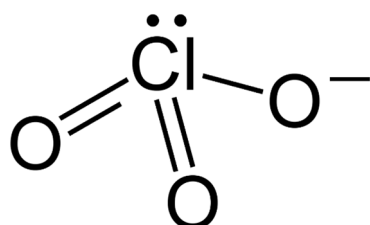
La resposta en nom de la Comissió la realitza el Sr. Wojciechowski (16/08/2022)

1. Els serveis de la Comissió són conscients de la importància del sector agrícola a la Comunitat Valenciana, especialment al Baix Segura. D'acord amb els objectius del Pacte Verd Europeu, la Comissió ha adoptat l'Estratègia «De la Granja a la Taula», l'objectiu de la qual és promoure sistemes alimentaris sostenibles i estudiar les oportunitats brindades per la transició i els nous models de negoci vinculats a la producció sostenible que podrien aprofitar els agricultors europeus. Per a aconseguir-ho, la política agrícola comuna (PAC) continuarà sent una eina clau de suport als agricultors, sobretot a través dels plans estratègics de la PAC. També podrien utilitzar-se a aquest efecte altres fons estructurals i d'inversió de la UE, així com el Mecanisme de Recuperació i Resiliència (Devesa, 2022).

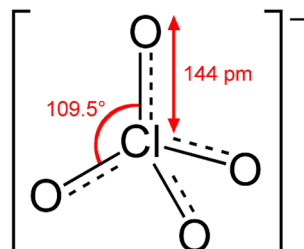
La importància, no sols en l'àmbit nacional sinó europeu, del Baix Segura queda totalment reflectida en aqueixa pregunta i en la resposta, no sols agronòmicament sinó ambientalment.

Per tot això, és de vital importància tant el manteniment de l'agricultura no sols com valor identitari del Baix Segura sinó també ser capaços i capaces de desenvolupar una agricultura sostenible que preserve la qualitat ambiental del nostre entorn agrari

b. Clorats i perclorats: definició i significació



Anió clorat



Anió perclorat

Figura 1. Estructura química dels anions clorat i perclorat.

Els **clorats** són aquells compostos químics que contenen l'anió clorat (ClO_3^-). Aquests compostos tenen una estructura trigonal piramidal. D'altra banda, els **perclorats** són químics amb l'anió perclorat (ClO_4^-). Tots dos són anions inorgànics de sals de clor, incolors i inodors, procedents respectivament de l'àcid clòric i de l'àcid perclòric. Són molt estables a temperatura ambient i molt solubles en aigua dolça.

Els clorats apareixen en fitosanitaris des de 2008, sent aquesta la principal via de contacte de l'anió amb els productes vegetals, ja que la seua presència en el medi sempre té origen antròpic, apareixent també com a subproductes de la desinfecció de l'aigua. D'altra banda, els perclorats poden produir-se a partir de depòsits de nitrat i potassa, formats en l'atmosfera i assimilats en el sòl i en l'aigua, ja que són unes sals molt solubles en el medi.

Els cultius són capaços d'absorbir tant clorat com perclorat del sòl a través de les arrels, acumulant-se en els teixits i sent impossibles d'eliminar. Aquest és el motiu pel qual la seua major concentració detectada es troba en les fulles, per la qual cosa és especialment significatiu en els cultius vegetals de fulla verda (ELIKA Seguretat Alimentària, 2022; Bluegold, 2021; Agència Espanyola de Seguretat Alimentària i Nutrició, 2020).

En 2013 es va detectar repetidament clorat i perclorat en uns certs aliments, la qual cosa va portar a una sèrie d'actuacions per part dels estats de la Unió Europea. D'aquesta manera, es va instaurar el Reglament (CE) núm. 396/2005 del Parlament Europeu i del Consell, de 23 de febrer de 2005, limitant així la seua presència en productes vegetals i sent catalogats com a residus de plaguicides il·legals. La potencial presència de perclorat en el medi de manera natural va impedir l'establiment d'una normativa específica, per la qual cosa es va aplicar l'article 2 del Reglament (CEE) núm. 315/93, de 8 de febrer de 1993, que prohibeix comercialitzar aquells productes que continguen contaminants en proporcions inacceptables, i l'article 14 del Reglament (CE) núm. 178/2002 del Parlament Europeu i del Consell, de 28 de gener de 2002, que estableix que els aliments comercialitzats han d'estar

lliures de matèries estranyes. A hores d'ara, s'ha establert el Reglament (UE) 2020/685, i s'ha fixat el contingut de perclorat en aliments (Agència Catalana de Seguretat Alimentària, 2020).

c. Presència de clorats i perclorats en l'agricultura: fonts potencials

Com s'esmenta anteriorment, els clorats en el medi són sempre d'origen antròpic, mentre que els perclorats tenen un origen natural a més de l'exposició produïda per mitjans antròpics. L'ús de desinfectants com l'hipoclorit o el clor produeix tant clorats com perclorats entre altres compostos, mentre que l'ús de diòxid de clor per a la desinfecció produeix clorits i clorats en l'aigua (Bluegold, 2021). S'han establert detecció de clorats en aigües depurades i de reg a conseqüència de l'ús de desinfectants i en alguns casos aquesta presència està influïda per l'ús d'ozó en aquests processos. L'ió clorat és un dels contaminants que s'estan considerant per a la regulació en l'aigua potable. A més de la seua presència en l'aigua com a resultat de l'ús de diòxid de clor, el clorat pot formar-se durant l'ozonització intermèdia si hi ha clor residual. La majoria del clorat es forma a través d'una ruta que involucra radicals lliures en aigües d'origen natural per damunt de les vies de formació relacionades amb l'ozó molecular i radicals lliures en aigües amb baix contingut de DOC (Siddiqui, 1996).

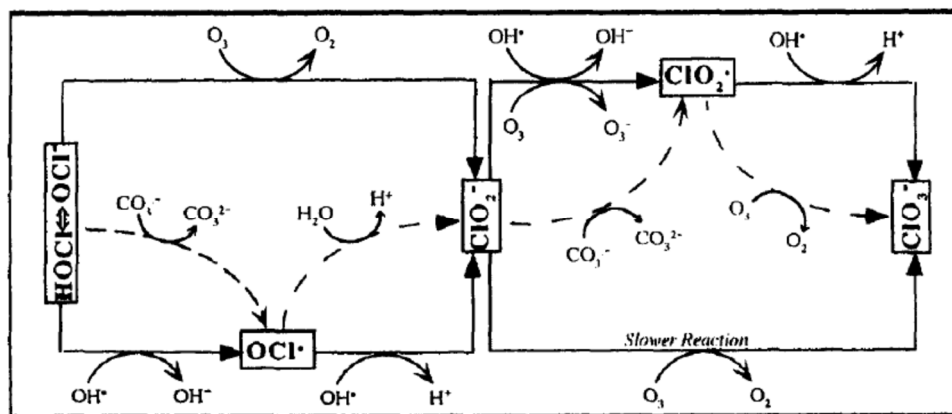


Figura 2. Vies de formació del clorat (Siddiqui, 1996)

S'ha observat una sinergia molt forta entre la presència d'OH (hidròxids, alcalinitat) i l'augment de clorats, per la qual cosa el pH del sòl alcalí i especialment la conjunció d'aigües amb baix contingut de matèria orgànica, presència de clor residual i pH alcalí afavoreix la formació de clorats:

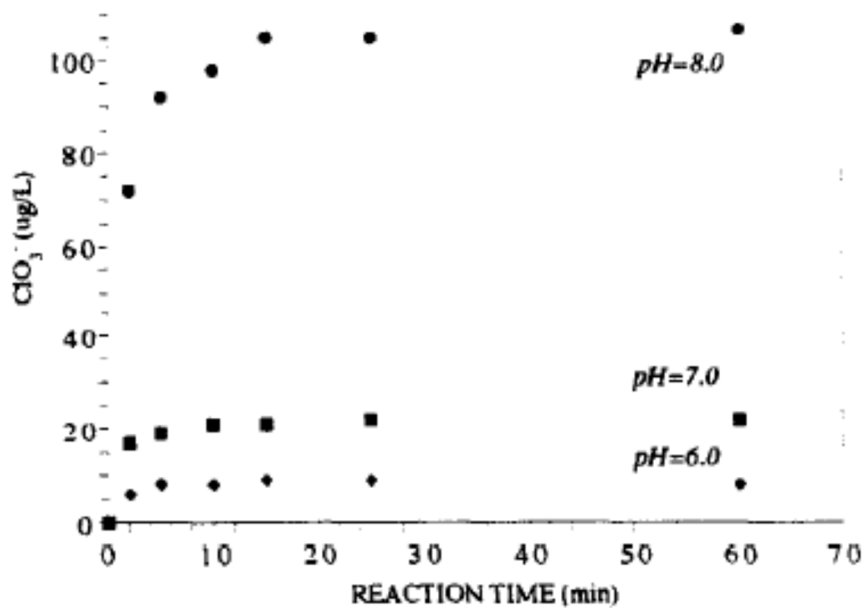


Figura 3. Efecte del pH sobre la formació de clorat en context d'ozonització (Saddiqui, 1996)

Per això l'OMS estableix recomanacions de menys de 0,7 mg/L de clorats en aigua (Comunicat de AIIIMPO sobre la Detecció de Residus de Clorat, 2017).

Aquells perclorats presents en el medi per motius antròpics en provenen de l'ús per a la fabricació d'explosius, pirotècnia i com a combustibles, a més de la producció de coles, bateries, bosses d'aires i agents de neteja i blanqueig entre altres. És degut a la seua gran solubilitat en aigua que petites emissions d'aquests compostos s'incorporen amb rapidesa al sòl en forma iònica, sent molt poc reactius i mantenint-se per molt de temps (Agromeliana, 2016).

d. Dinàmica de clorats i perclorats en el sistema sòl-planta

Pocs estudis han afrontat la problemàtica de la mobilitat del perclorat en sòls a causa de la complexitat de les seues característiques químiques. Alguns mostren una baixa absorció en mitjans àcids, i en general, demostra una baixa mobilitat en el sòl per si mateix, estant determinada principalment per les característiques hidrològiques i factors biològics del medi. El reg per degoteig i la seua aportació constant d'humitat, juntament amb la presència de perclorat en l'aigua com a impureses dels fertilitzants, augmenten la mobilitat d'aquests ions en el sòl just en el lloc de la planta, per la qual cosa és esperable un augment de perclorats durant l'ús d'aquesta pràctica (Calderón et al., 2017).

Respecte a les dinàmiques del clorat, el clorat de sodi aparentment és capaç de penetrar totes les superfícies externes de les plantes excepte les inusualment gruixudes o amb cutícula. És esperable que la seua absorció es produísca principalment a través de rizomes, arrels, tiges herbàcies i, quan s'aplica sobre les fulles, a través d'elles si no tenen algun tipus

de protecció (Loomis, 1933). El Clorat de sodi s'ha utilitzat com a herbicida no selectiu i defoliant. El clorat de sodi s'absorbeix a través de les arrels i és fitotòxic per a totes les parts de la planta. El seu ús per a fer diòxid de clor, que s'usa en desinfecció d'aigües, produint perclorats (Ali et al., 2016) és una font d'aquest altre anió que, fins i tot present de manera natural, en altes concentracions té efectes nocius igual que el clorat.

e. Riscos potencials de la presència de clorats i perclorats en l'agricultura

Els cultius són capaços d'absorbir tant clorat com perclorat del sòl a través de les arrels, acumulant-se en els teixits i sent impossibles d'eliminar. Aquest és el motiu pel qual la seua major concentració detectada es troba en les fulles, per la qual cosa és especialment significatiu en els cultius vegetals de fulla verda (ELIKA Seguretat Alimentària, 2022; Bluegold, 2021; Agència Espanyola de Seguretat Alimentària i Nutrició, 2020).

En 2013 es va detectar repetidament clorat i perclorat en uns certs aliments, la qual cosa va portar a una sèrie d'actuacions per part dels estats de la Unió Europea. D'aquesta manera, es va instaurar el Reglament (CE) núm. 396/2005 del Parlament Europeu i del Consell, de 23 de febrer de 2015, limitant així la seua presència en productes vegetals i sent catalogats com a residus de plaguicides il·legals. La potencial presència de perclorat en el medi de manera natural va impedir l'establiment d'una normativa específica, per la qual cosa es va aplicar l'article 2 del Reglament (CEE) núm. 315/93, de 8 de febrer de 1993, que prohibeix comercialitzar aquells productes que continguen contaminants en proporcions inacceptables, i l'article 14 del Reglament (CE) núm. 178/2002 del Parlament Europeu i del Consell, de 28 de gener de 2002, que estableix que els aliments comercialitzats han d'estar lliures de matèries estranyes. Actualment, es van establir el Reglament (UE) 2020/685, fixant el contingut de perclorat en aliments (Agència Catalana de Seguretat Alimentària, 2020).

f. Efectes dels clorats i perclorats sobre la salut

Els estudis indiquen que la dosi letal 50 (DL50) oral de clorat de sodi en ratolins és de 8.350 mg/kg, 1.350 mg/kg en rates, 1.350 mg/kg en gats, 7.200 mg/kg en conills i 700 mg/kg en gossos. Estudis d'exposició subcrònica al clorat de sodi en rates van mostrar que, després de ser exposades durant 90 dies per via oral en aigua en dosi de 30 a 512 mg/kg per dia en mascles i de 42 a 801 mg/kg al dia en femelles, el pes corporal de mascles i femelles del grup de major exposició va patir una disminució significativa del 76% i el 84% respectivament. Es van observar disminucions en el pes relatiu del cor, els renyons i el fetge en els mascles i una disminució en el pes relatiu de les glàndules adrenals, l'estafa i la melsa en femelles. Es va produir una disminució en el recompte d'eritròcits i el percentatge d'hematòcrit. També es van produir canvis en les glàndules tiroïdes i pituïtària. No es van observar efectes adversos en dosis de menys de 30 mg/kg al dia en mascles ni 42 mg/kg al dia en femelles. Estudis de dos anys en rates (en dosis elevades) van mostrar carcinomes fol·liculars en mascles i adenomes i carcinomes fol·liculars en mascles i femelles, així com canvis en els nivells de les hormones tiroïdals.

El perclorat és químicament similar al clorat, tots dos són tòxics per a la glàndula tiroides i oxidants químics. El principal teixit diana del perclorat és la glàndula tiroides, mostrant perturbacions en la T3, T4 i TSH i histopatologia. Es van reportar tumors benignos y carcinomes fol·liculars en les glàndules tiroides de mascles de rata i femelles de ratolí després d'altres exposicions durant dos anys de perclorat de potassi en aigua (1.339 mg/kg per dia i 2.147 mg/kg per dia respectivament). Aquest actua inhibint la presa d'anions iodur, inhibint la síntesi d'hormona tiroïdal i causant una proliferació de les cèl·lules tiroïdals. (National Toxicology Program, 2005).

g. Ecotoxicologia dels clorats i perclorats

A pesar que l'ió perclorat està molt present en el mig, en part a causa de l'activitat contaminant humana, hi ha poques mostres de la seua ecotoxicologia i impacte sobre la vida salvatge. Així i tot, l'estudi del perclorat de potassi sobre organismes model que serveixen com biomarcadors, com ara *Vibrio fischeri*, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* i *Eisenia fetida*, mostren uns certs nivells de toxicitat. Sobre *V. fischeri*, es va produir una reducció en la bioluminescència (EC50 = 715 mm); la supervivència de *P. subcapitata* es va reduir en concentracions de 144 mm (DL50 = 72 mm); *D. magna* va mostrar una DL50 de 5 mm i una NOAEL i LOAEL de 3 i 7 mm respectivament; i l'exposició aguda de *E. fetida* va aconseguir una mortalitat del 80% amb concentracions de 81 mm i una DL50 de 56 mm, la qual cosa ens ofereix una DL50 per concentració en sòl d'aproximadament 3.100 µg/g. (Acevedo-Barrios et al., 2018).

Els clorats no han mostrat ser tòxics per a peixos d'aigua dolça ni invertebrats, però ha demostrat ser molt tòxic per a les algues marrons marines (EC50 de 0,105 mg ClO₃⁻ litre⁻¹). Respecte als microorganismes marins, la toxicitat dels clorats en aquests és alguna cosa controversial, ja que sembla que nombrosos grups de bacteris són capaços de créixer en ells, malgrat haver-hi reportes anteriors de toxicitat (Vanwijk i Hutchinson, 1995). Els clorats han mostrat especial toxicitat sobre microalgues marines, especialment en aquelles aigües amb limitacions de nitrats, encara que la seua toxicitat difereix entre espècies. En concret, els clorats han mostrat toxicitat sobre *Nitzschia closterium* i *Dunaliella tertiolecta*, inhibint notablement el creixement després de 72 hores d'exposició a concentracions de 0,5 i 5 mg/L respectivament. Els clorats també van mostrar efectes negatius sobre la motilitat de *Nitzschia closterium* després d'una exposició de 3 a 7 dies en concentracions d'entre 0,4 i 8,4 mg/l. En contraposició, les microalgues d'aigua dolça mostren major sensibilitat als clorats en condicions altes en nitrat (Stauber, 1998).

h. Marc legal

Tal com s'indica en el Reglament (UE) 2020/749 de la Comissió de 4 de juny de 2020, que modifica l'Annex III del Reglament (CE) 396/2005 del Parlament Europeu i del Consell, els límits màxims de residus (LMR) del clorat per a les verdures de les quals s'han pres mostres es presenten en la Taula 1.

Taula 1. Límits màxims de residus del clorat.

Hortalissa	Contingut màxim Clorat (mg/Kg)
Cítrics	0,05
Fruits de corfa	0,1
Fruites de llavor	0,05
Baies i fruits petits	0,05
Dàtils	0,30
Figues	0,30
Olives de taula	0,70
Cumquats	0,30
Caramboles	0,30
Caquis o palosantos	0,30
Yambolanas	0,30
Altres fruites de pell comestible	0,30
Fruites petites de pell no comestible	0,30
Fruites grans de pell no comestible	0,30
Creïlles	0,05
Arrels i tubercles tropicals (Moniatos i moniatos)	0,05
Arrels i tubercles excloent la remolatxa sucrera	0,15
Alls	0,70
Cebes	0,50
Escalunyes	0,50
Cebes tendres i cebollins	0,50
Altres bulbs	0,05
Tomaques	0,10
Pimentons	0,30
Albergínies	0,40
Okras	0,10
Altres solanáceas i malváceas	0,10
Cucurbitáceas de pell comestible	0,20
Cucurbitáceas de pell no comestible (Carabassa)	0,08
Dacsa dolça	0,10
Altres fruits i pepónides	0,10
Bròquils	0,40
Coliflors	0,06
Altres inflorescències	0,06
Cabdells	0,07
Col xinesa	0,06
Berza	0,20
Colirrábanos	0,06
Hortalisses de fulla, herbes aromàtiques i flors comestibles	0,70
Lleguminoses	0,35
Tiges	0,25
Bolets cultivats	0,70
Bolets silvestres	0,70

Molses i líquens	0,05
Algues i organismes procariotes	0,05
Lleguminoses seques	0,35
Llavors oleaginoses	0,05
Fruits oleaginosos	0,70
Cereals (Dacsa)	0,05
Te, café, infusions, cacau i garrofes	0,05
Llúpol	0,05
Espècies de llavors	0,07
Espècies de fruits	0,07
Espècies d'escorça	0,07
Regalíssia i gingebre	0,07
Cúrcuma i raves rusticans	0,07
Altres espècies d'arrels i rizomes	0,07
Espècies de gemmes	0,07
Espècies de l'estigma de les flors	0,07
Espècies d'aril	0,07
Plantes sucreres	0,05

Pel que fa a LMR per al perclorat, el Reglament (UE) 2020/685 de la Comissió de 20 de maig de 2020 modifica el Reglament (CE) 1881/2006 del Parlament Europeu i del Consell, i s'estableix per a fruites i hortalisses els mostrats en la Taula 2.

Taula 2. Límits màxims de residus del perclorat.

Producte alimentici	Contingut màxim Perclorat (mg/Kg)
Fruites i hortalisses (excepte posteriors)	0,05
Cucurbitaceae i col arrissada	0,10
Hortalisses de fulla i herbes	0,50
Te (<i>Camellia sinensis</i>), asseque	0,75
Infusions d'herbes i de fruites, dessecades	0,01
Preparats per a lactants, preparats de continuació i aliments per a usos mèdics especials destinats als lactants i xiquets de poca edat, i preparats per a xiquets de poca edat.	0,02
Aliments infantils	0,01
Aliments elaborats a base de cereals	0,01

2. Objecte

L'objecte de la subvenció és establir les bases per a col·laborar econòmicament en el finançament dels grups d'investigació, departaments i instituts d'investigació de la Universitat Miguel Hernández per al desenvolupament del Projecte d'investigació aplicada que figura en l'annex, de **“CLOR: Acompañament científicotècnic integral en l'estudi del clorat i perclorat en els sistemes Agrícoles del Baix Segura amb la finalitat de previndre potencials acumulacions en part comestible de cultius hortícoles”**, (d'ara en avant el Projecte) relacionat amb:

1. Caracterització de la situació i identificació de la zona de l'estudi i anàlisi dels sòls
2. Anàlisi del sistema de reg, procedència de les aigües emprades i la seua anàlisi
3. Estudi comparat dels diferents inputs (adobs i herbicides) que declaren els participants en l'estudi
4. Anàlisi dels diferents productes hortícoles produïts en les finques objecte de l'estudi

3. Materials i mètodes

La metodologia i el pla de treball s'organitza en una sèrie d'activitats a realitzar:

Caracterització de la situació: Recopilació bibliogràfica de coneixement respecte a l'ús de clorat en l'agricultura i les seues precursors entrevista amb actors hortofructícoles per a identificar pràctiques potencialment impacten en aquesta presència en aliments.

Identificació de la zona de l'estudi i anàlisi sistemàtica dels sòls: s'establiran mostrejos mensuals (almenys durant tres mesos) per a conèixer l'evolució d'aquests elements i la seua interacció amb les pràctiques de maneig (reg, fertilització, etc.). Els punts de mostreig es georeferenciaran (i permetran transformar les coordenades en coordenades de mapa). Aquest procés de selecció i mostreig es realitzarà majoritàriament en el camp de Guardamar, d'acord amb els actors representatius de la zona.

Nombre de parcel·les monitorades: En un número representatiu de la zona d'estudi, implicant diferents cultius (carabassa, bròcoli, carxofa) i tipologies de maneig a nivell de reg, fertilització etc., es realitzaran mostrejos sistemàtics i periòdics, per a aconseguir obtindre un mapa evolutiu de la potencial presència de clorats/perclorats en sòls en l'últim semestre de l'any 2022. Posteriorment aquest estudi es pot ampliar per al primer semestre de 2023, amb el que aconseguiríem una foto evolutiva de la presència estacional potencial de clorat i perclorat (presència i concentració) en un any agrícola.

Anàlisi del sistema de reg, procedència de les aigües emprades i la seua anàlisi: es realitzarà un estudi del sistema de reg, la seua procedència i s'analitzaran mensualment les aigües de reg (reg tradicional o aigües) que s'utilitzen en la zona d'estudi.

Anàlisi dels diferents inputs (adobs i herbicides) que declaren els participants en l'estudi: l'objectiu és identificar potencials entrades d'aquests precursors que poden generar clorat i perclorat.

Anàlisi dels diferents productes hortícoles produïts en les finques objecte de l'estudi: es realitzaran mostrejos i anàlisis dels productes hortícoles, així com el seu seguiment en la cadena de producció, realitzant un mostreig i anàlisi del producte en finalitzar el seu procés en la indústria en el moment de la seua comercialització, permetent-nos analitzar el possible efecte acumulador (presència potencial del clorat i perclorat) del producte hortofructícola al llarg del seu cicle.

Anàlisi de resultats i desenvolupament de conclusions: Anàlisi individual i global de la situació, elaborant una proposta de solucions una vegada identificats tots els vectors i la informació rellevant dels apartats anteriors. Desenvolupant unes línies d'estratègies de prevenció de la presència de clorat i perclorat al Baix Segura, així com unes recomanacions que puguen ser útils per als agricultors de la zona.

La tècnica emprada per a l'anàlisi d'aigua, sòl i aliments es realitzarà mitjançant cromatografia de líquids amb detector d'espectrometria de masses (LC-MS/MS), amb els següents límits de quantificació:

- En verdures: 0'002 mg/Kg

- Aigua i sòls: 0'01 mg/Kg

Avaluació a nivell normatiu:

Reglament (UE) 2020/749 de la Comissió de 4 de juny de 2020, que modifica l'Annex III del Reglament (CE) núm. 396/2005 del Parlament Europeu i del Consell pel que respecta als límits màxims de residus de clorat en determinats productes.

Reglament (UE) 2020/685 de la Comissió de 20 de maig de 2020, que modifica el Reglament (CE) núm. 1881/2006 del Parlament Europeu i del Consell pel que respecta al contingut màxim de perclorat en determinats productes.

a. Zona d'estudi i presa de mostres

El Baix Segura és una comarca amb una marcada tradició agrícola gràcies a la fertilitat de les seues terres, la bondat del clima i la presència del riu Segura. Durant segles, el riu Segura ha vingut proporcionant l'aigua necessària per a poder desenvolupar una agricultura de regadiu.

El regadiu a la Vega del Segura es va iniciar en temps dels Romans, però és durant la dominació àrab quan s'implanta el regadiu, es crea la infraestructura, gran part de la qual encara conserva els noms d'aquella època.

A la Comarca del Baix Segura hi ha 15 Jutjat privatius d'Aigua i Sindicats de Reg que formen el Regadiu Tradicional amb unes 20.000 has. (Jutjat Privatiu d'Aigües d'Orihuela, 2016).

Quan parlem del regadiu tradicional o per superfície, no podem oblidar la gran infraestructura hidràulica que comporta, amb grans conduccions d'aigua que la transporta per gravetat; les séquies són les encarregades de transportar l'aigua prenent-la directament del riu (l'aigua procedent directament del riu se'l denomina aigües vives), a partir d'aquestes sorgeixen altres conduccions que denominades arroves i braçals.

Existeix una altra xarxa d'infraestructura hidràulica (denominades escorredores, assarbetes i assarbs), que són les encarregades de recollir i conduir tota l'aigua sobrant i de drenatge (a aquest tipus d'aigües s'anomena aigües mortes), tornant-la a utilitzar al regadiu dels cultius (Figura 4).

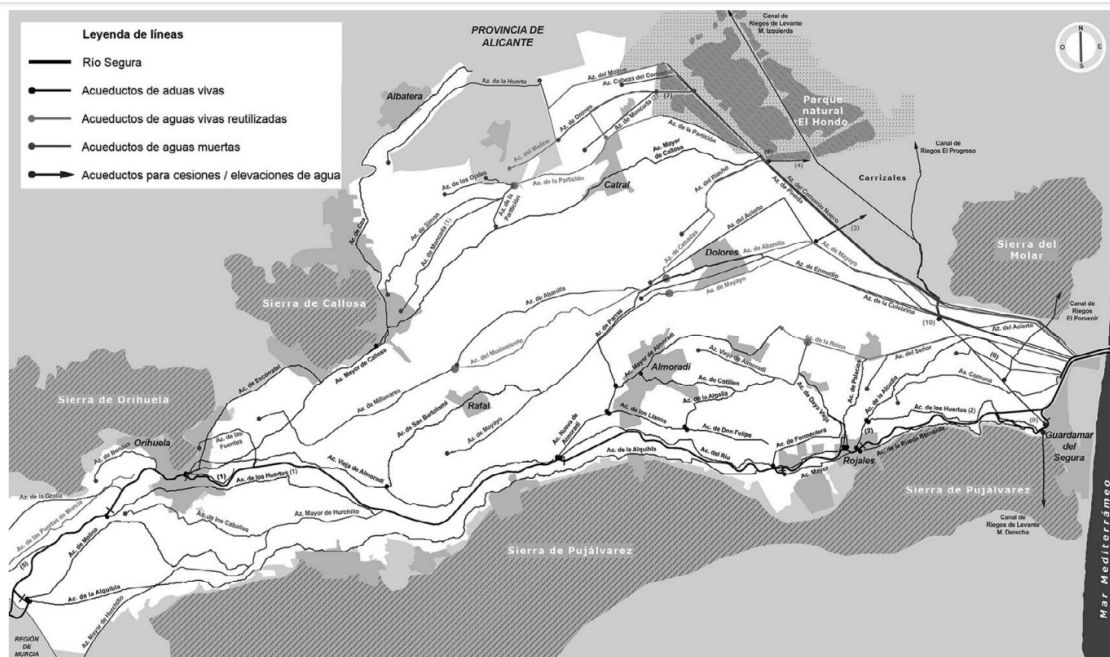


Figura 4. Mapa general del sistema de regs tradicionals del Baix Segura. (Font: Trapote Jaume, A. et al. 2015)

La gestió dels recursos hídrics en les explotacions agràries del Baix Segura (Alacant, Sud-est espanyol) està molt condicionada per la seua escassetat, i l'aigua és un bé amb un aprofitament molt intensiu.

La modernització dels regadius basats fonamentalment en la seua eficiència, estalvi d'aigua i major productivitat ha potenciat canvi del regadiu tradicional o a manta pel reg per degoteig.

D'altra banda, a causa del gran dèficit hídric i a la gran demanda que s'ha experimentat en les últimes dècades (domèstic, industrial i agrari), ha plantejat la necessitat d'utilitzar les aigües regenerades procedents de les aigües urbanes i aigües procedents de les dessaladores.

El present estudi se centra dins la superfície regable del Jutjat Privatiu d'Aigües de Guardamar del Segura (Figura 5).

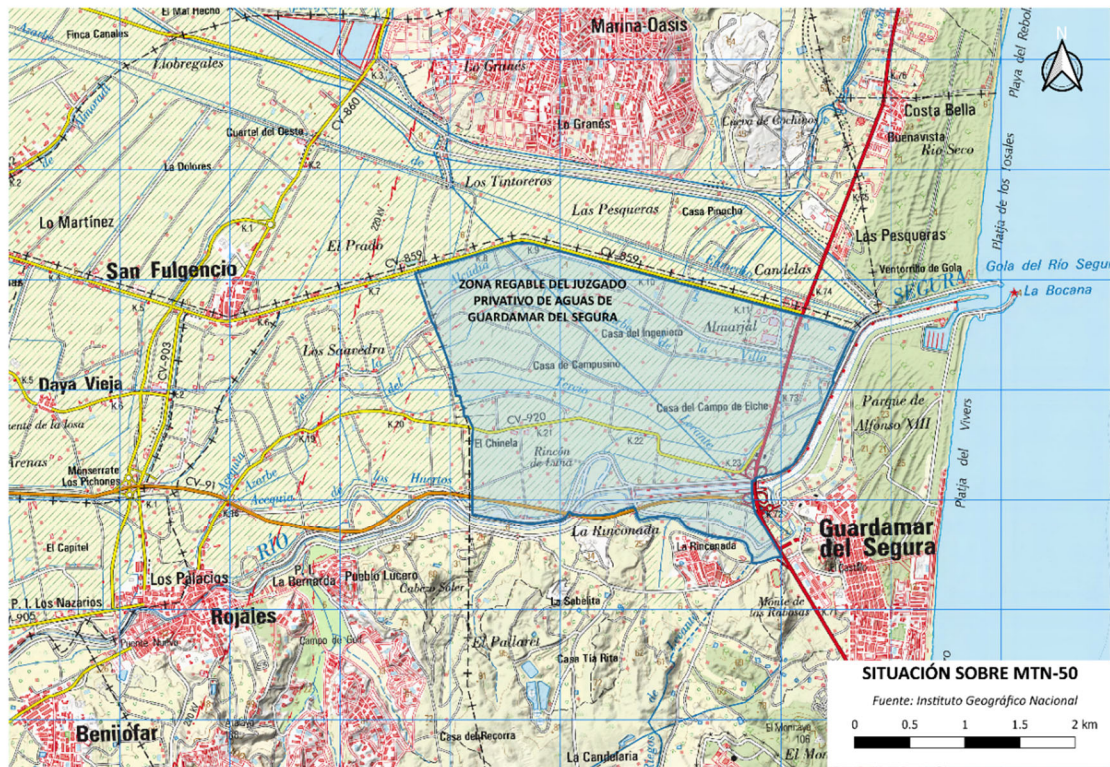


Figura 5. Superfície regable del Juzgado Privatiu d'Aigües de Guardamar del Segura.

La superfície regable és d'aproximadament 525 hectàrees amb unes 1200 parcel·les agràries, amb unes dimensions mitjanes entre 4000-4500 m²; en definitiva, parcel·les agràries de petites superfícies (una estructura de propietat de la terra cada vegada més minifundista), característica endogàmica de l'horta del Baix Segura.

Principalment, la infraestructura hidràulica del regadiu tradicional de Guardamar del Segura està formada per dues séquies (aigües vives), la séquia Alcudia i dels Horts; per tres assarbs (aigües mortes) de la Reina, de la Vil·la i de la Comuna (Figura 6).



Figura 6. Infraestructura hidràulica del regadiu tradicional del Jutjat Privatiu d'Aigües de Guardamar del Segura .

A la figura següent (Figura 7), apareixen ombrejats amb diferents colors les zones de regadiu tradicional segons la seva infraestructura hidràulica.

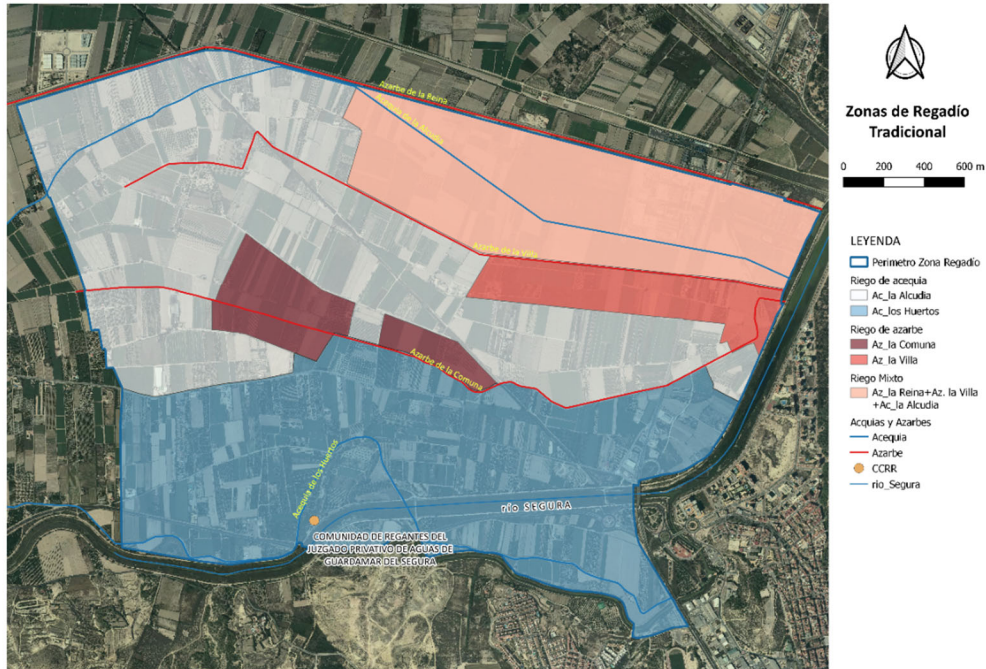


Figura 7. Zones de regadiu tradicional segons la infraestructura hidràulica.

Davant la situació greu de sequera que s'estava produint fa unes dècades, i amb l'ajuda de la Generalitat Valenciana es va crear tota una infraestructura hidràulica per a posar en funcionament una Comunitat de Regants que poguera modernitzar tota la superfície de reg tradicional del Jutjat Privatiu d'Aigües de Guardamar del Segura reutilitzant les aigües regenerades procedents de les aigües urbanes del municipi de Guardamar del Segura.

La superfície regable d'aquesta Comunitat de regants és la superfície ocupada pel regadiu tradicional, en l'actualitat es reguen aproximadament unes 300 parcel·les que equivalen aproximadament unes 50 has, algunes d'elles es reguen conjuntament i depenent de l'època de l'any amb l'aigua de regadiu tradicional).

- i. Anàlisi del sistema de reg, procedència de les aigües emprades en la seua anàlisi

En les séquies, assarbs i Comunitat de Regant, es van determinar les diferents procedències d'aigua de reg, per a això es van identificar d'una banda les séquies (aigües vives), amb les quals es rega el camp de Guardamar del Segura que prenen directament les seues aigües del riu Segura.

Aquestes séquies són la séquia de l'Alcúdia i la séquia dels Horts, les mostres d'aigua es van prendre sempre en un mateix punt en diferents temps (des de juny a novembre), en la següent figura (Figura 8) apareixen fotografies de les preses de mostres d'aigua, així com les seues coordenades UTM.



Séquia Alcúdia
X: 699.954,853
Y: 4.218.960,378



Séquia dels Horts
X: 699.939,042
Y: 4.218.850,280

Figura 8. Coordenades UTM dels punts de presa d'aigua de les séquies Alcúdia i dels Horts, i fotografies.

D'altra banda, es van identificar els assarbs (aigües mortes) amb les quals també es rega part del camp de Guardamar. Es van prendre mostres durant el període de l'estudi (juny a novembre) en un mateix punt, al final de cada assarb. Els assarbs són assarb de la Reina, assarb de la Vil·la i assarb la Comuna (Figures 9, 10 i 11).

En les següents figures, apareixen fotografies de les preses de mostres d'aigua en els assarbs, així com les seues coordenades UTM.



Assarb de la Reina
X: 704.334,942
Y: 4.220.909,315



Figura 9. Coordenades UTM del punt de presa d'aigua de l'assarb de la Reina i fotografies.



Assarb de la Vil·la
X: 705.445,972
Y: 4.220.164,636

Figura 10. Coordenades UTM del punt de presa d'aigua de l'assarb de la Vil·la i fotografies.



Assarb de la Comuna
X: 705.470,246
Y: 4.220.089,404

Figura 11. Coordenades UTM del punt de presa d'aigua de l'assarb de la Comuna i fotografies.

Finalment, es van prendre mostres d'aigua (durant el període de l'estudi) en el capçal de filtrat de la comunitat de regants Jutjat Privatiu d'Aigües de Guardamar del Segura.

La comunitat de regants distribueix l'aigua a pressió i la porta a peu de parcel·la, on l'agricultor es connecta al seu hidrant corresponent i a partir d'allí realitza la seua instal·lació de reg per degoteig.

En la següent figura (Figura 12) apareixen fotografies de les preses de mostres d'aigua, així com les seues coordenades UTM.



Estació de filtrat
X: 703.133,933
Y: 4.219.004,792

Figura 12. Coordenades UTM del punt de presa d'aigua de l en el capçal de filtrat de la comunitat de regants i fotografies .

Totes les mostres d'aigua es van recollir en material plàstic inert. Aquests recipients estaven nets i es van esbandir diverses vegades amb l'aigua que es vol analitzar.

El volum de mostra recollit va ser d'aproximadament 1 litre; l'aigua procedent de l'Estació de Filtrat es va deixar córrer almenys durant 15 minuts abans de prendre la mostra.

En aigües superficials en moviment (séquia i assarbs) es van prendre en llocs on el corrent era normal, evitant prendre l'aigua en zones estancades o de remolins. La profunditat va ser intermèdia entre la superfície de l'aigua i el fons, i en el centre del corrent. Dirigint la boca del recipient en sentit contrari al corrent, evitant que en la mostra entren matèries flotants estranyes (algues, plantes, etc.).

Les mostres es van guardar en recipients hermètics amb gel fins al laboratori, les anàlisis no van superar mai les 24 hores després del mostreig.

Les mostres d'aigua es van categoritzar com segueix:

Tipus d'aigua
1. Estació de filtrat
2. Séquia Alcúdia
3. Séquia Els Horts
4. Assarb La Reina
5. Assarb de la Vil·la
6. Assarb de la Comuna

ii. Presa de mostres de sòl i el seu anàlisi:

Es van prendre mostres de sòl a l'atzar en 11 parcel·les, basant-nos en la procedència de l'aigua, tipus de reg (localitzat o a manta) i en els cultius més representatiu de la zona. Cal indicar que hi ha parcel·les amb dotació d'aigua de séquies que se suplementen amb dotacions de diferents assarbs. Durant aquest període d'estudi, ens indiquen que la majoria de la superfície regable amb reg tradicional la van realitzar amb les dotacions aportades per les séquies. D'aquestes 11 parcel·les, es van prendre mostres per a la seua anàlisi a l'inici de l'estudi i al seu terme.

En la següent taula (Taula 3), apareixen el nombre de parcel·les mostrejades i procedència del seu reg.

Taula 3. Nombre de parcel·les mostrejades, procedència i tipus de reg.

Procedència de l'aigua de reg	Nombre de parcel·les mostrejades	Tipus de reg
Comunitat de regants Jutjat Privatiu d'Aigües de Guardamar del Segura	3	Reg per degoteig
Séquia Alcúdia	3	Reg a manta
Séquia dels Horts	3	Reg a manta
Assarb de la Comuna	2	Reg a manta

Es va recollir sòl (Figura 13) dels primers 15-20 cm amb ajuda del mostrador de sòl i aixada, prenent mostres en cinc zones d'aqueixa parcel·la, depositant-les en un cabàs, on es va mesclar adequadament per a homogeneïtzar-les i es van ficar en una bossa de plàstic degudament etiquetada, per a la seua preparació i anàlisi en laboratori. Una vegada en laboratori, es va estendre en safates per al seu assecat a l'aire, i posterior tamisat a través del tamís de 2 mm, separant els elements més gruixuts dels més fi per a procedir a la seua anàlisi.



Figura 13. Presa de mostres de sòl.

Per tant les mostres de sòl es van vincular clarament amb la font principal d'aigua de la qual se subministren.

iii. Presa de mostres d'hortalisses i fruits:

Basant-nos en el Banc de Dades Territorial, Estimacions de superfícies de cultiu per municipis de la Generalitat Valenciana segons grup de cultiu i tipus de reg (Taula 4), en les diferents visites inicials que realitzem a la zona d'estudi amb entrevista amb agricultors i exportadors, en la informació facilitada pel Jutjat Privatiu d'Aigües de Guardamar del Segura, i en l'època de l'estudi es van triar els cultius de carabassa, moniato, pimentó, taronja i dacsa (aquest últim es va seleccionar per la procedència de l'aigua d'on es regava).

Taula 4. Estimacions de superfícies de cultiu per municipis de la Generalitat Valenciana any 2021. Font: Conselleria d'Agricultura, Desenvolupament Rural, Emergència Climàtica i Transició Ecològica (https://bdt.gva.es/bdt/res_optimo.php)

Cultiu	Regadiu	Hectàrees
Cereals per a gra	Sí	15
Lleguminoses per a gra		0
Tubercles de consum humà	Sí	89
Flores i plantes ornamentals		0
Cultius industrials	Si	10
Cultius farratgers	Sí	3
Hortalisses	Sí	241
Cítrics	Sí	435
Fruiteres no cítrics		0
Vinya		0
Olivar	Sí	4
Altres cultius llenyosos		0
Vivers	Sí	4

Cal afegir, un altre paràmetre fonamental d'estudi que vam tindre en compte una vegada seleccionat els diferents cultius, va ser la procedència del seu reg, intentant buscar per al mateix cultiu diferents procedències del reg (Taula 5), sempre amb el condicionant de l'època on es va realitzar l'estudi i disponibilitat del cultiu.

Taula 5. Cultiu i procedència de l'aigua.

Cultiu	Procedència de l'aigua de reg
Carabassa	Estació de filtrat. C.R. Jutjat Privatiu d'Aigua de Guardamar del Segura Séquia Alcúdia
Moniato	Séquia Alcúdia Séquia dels Horts
Pimentó	Estació de filtrat. C.R. Jutjat Privatiu d'Aigua de Guardamar del Segura Séquia dels Horts Assarb de la Comuna Assarb de la Vil·la
Taronja	Estació de filtrat. C.R. Jutjat Privatiu d'Aigua de Guardamar del Segura Séquia dels Horts
Dacsa	Assarb de la Reina

Es van prendre mostres de diferents hortalisses i fruits, que es disposaven en l'època d'estudi i de les diferents procedències d'aigua de reg. Es van triar a l'atzar per tota la parcel·la, amb una mitjana de 6 peces/parcel·la. Es van introduir en bosses de plàstic degudament etiquetada fins al laboratori. Una vegada allí es van partir aproximadament per la meitat, es van seleccionar a l'atzar una part d'ella, es van tornar a introduir en unes bosses de plàstic perfectament identificades i posteriorment es va realitzar la seua anàlisi.

En la següent figura (Figura 14), s'observen algunes mostres analitzades.



Figura 24. Imatges de les mostres de vegetals analitzades.

Per tant, cada producte agrícola es mostra de manera representativa en cada parcel·la i s'estableix una fitxa documental incloent informació de reg-manege-georeferenciació, que permet l'agrupament en funció de:

- a. Si el reg de la parcel·la és a manta o per degoteig
- b. La font d'aigua
- c. Tipus de cultiu

Tècniques utilitzades

A continuació, es mostren els paràmetres analitzats, seguits de les tècniques analítiques utilitzades per a determinar-los.

i. Clorats i Perclorats

Per a la determinació de clorats i perclorats en totes les mostres, es va seguir una metodologia basada en QuPPE-PO Method 1.3 i QuPPE-AO Method 1.3 (Anastassiades, 2021) (Anastassiades, 2019). La tècnica utilitzada va ser cromatografia líquida HPLC-MS/MS.

ii. pH

La mesura amb el pH -metre, en la suspensió sòl-aigua, desionitzada obtinguda per agitació mecànica durant 10 minuts amb una relació de 1:2,5 (p/v) (MAPA, 1994).

En mostres d'aigua es va prendre directament la dada submergint l'elèctrode del pH-metre.

iii. CE

Mesura amb conductímetre en una suspensió sòl-aigua desionitzada, obtinguda per agitació mecànica durant 30 minuts i per centrifugació amb una relació 1:5 (p/v) (MAPA, 1994).

En les mostres d'aigües es va prendre la mesura directament introduint l'elèctrode del conductímetre.

iv. NO₃⁻

Mesurat amb espectrofotòmetre, en una dissolució filtrada, provinent d'una suspensió sòl aigua. (Simal, Lage, & Iglesias, 1985).

v. NTK

Mètode Kjeldahl: transformació del nitrogen orgànic en amoniacal mitjançant digestió de la mostra. (Bremmer & Britenbeck, 1983)

vi. Cox

Oxidació parcial del carboni amb dicromat de potassi al mig àcid sulfúric (Yeomans i Bremmer, 1989).

vii. Potencial redox

El potencial redox es va mesurar únicament sobre les mostres d'aigua. Per a això es va introduir un elèctrode de potencial redox en la mostra i es va prendre la mesura directament.

4. Resultats i discussió

a. Anàlisi del sistema de reg, procedència de les aigües emprades i presència de clorats i perclorats

La Taula 6 mostra els valors mitjans obtinguts al llarg dels mostreigs d'aigua de cadascuna de les fonts. Mentre que es van observar valors de clorats molt diferents entre els diferents tipus d'aigua de l'estudi, els perclorats van ser sempre inferiors al límit de detecció. D'altra banda, els valors de pH van ser molt similars, una mica menors a les aigües de l'Estació de Filtrat. La CE també va ser molt similar en tots els casos, encara que destacablement més elevada a les aigües de l'Assarb de la Vila i una mica inferior a les de l'Estació de Filtrat.

És destacable que, tal com mostra la Taula 7, les concentracions de clorats de cada font van ser significativament diferents respecte a les de les altres, i van ser més elevades a la Séquia dels Horts, seguides de prop per les de la Séquia Alcúdia; i més baixes a l'Estació de Filtrat. Els paràmetres de pH, CE i Potencial Redox també van ser estadísticament diferents entre les aigües, corroborant les diferències esmentades anteriorment.

Taula 6. Mitjana dels paràmetres mensuals de cada font d'aigua mostrejada.

Tipus d'aigua	pH	Desv pH	CE dS/m	Desv CE	Pot Redox (mV)	Desv Redox	Clorat mg/L	Desv Clorat	Perclor. mg/L	Desv Perclor.
1. Estació de filtrat	7,10	0,11	2,29	0,22	252,6	4,72	0,018	0,01	<0,01	0
2. Séquia Alcúdia	7,85	0,23	2,68	0,17	239,4	15,03	0,056	0,05	<0,01	0
3. Séquia Els Horts	7,86	0,19	2,62	0,16	230,6	17,88	0,046	0,06	<0,01	0
4. Assarb La Reina	7,83	0,17	2,70	0,21	228	17,36	0,015	0,00	<0,01	0
5. Assarb de la Vila	7,84	0,28	3,17	0,43	224	16,42	0,030	0,03	<0,01	0
6. Assarb de la Comuna	7,75	0,20	2,83	0,44	222	16,46	0,037	0,03	<0,01	0

Després de realitzar campanyes mensuals de mostreig en els diferents punts vinculats als diferents tipus d'aigües i usant la seua informació matricial de reg-georeferenciació-temporal es van classificar els resultats per a cada paràmetre analitzat utilitzant una metodologia estadística GLM, on es van fer servir com a variables d'agrupament principals:

- a. La font d'aigua (incloent-hi 6 tipus diferents)
- b. El temps (incloent-hi 6 mesos, jun-oct 2022)

Taula 7. Diferències entre els paràmetres de les fonts d'aigua diferents. Sig. *:F<0,05; **:F<0,005; ***: F<0,001.

Tipus d'aigua	pH	CE	Redox	Clorat (mg/L)	Perclorat (mg/L)
1. Estació de filtrat	7,10 a	2,29 a	253 a	0,012 a	<0,01
2. Séquia Alcúdia	7,85 bc	2,68 c	239 c	0,044 f	<0,01
3. Séquia Els Horts	7,86 c	2,62 b	231 b	0,054 e	<0,01
4. Assarb La Reina	7,83 bc	2,70 c	228 b	0,016 b	<0,01
5. Assarb de la Vila	7,84 bc	3,17 e	224 a	0,029 c	<0,01
6. Assarb de la Comuna	7,75 b	2,83 d	222 a	0,037 d	<0,01
F-ANOVA	140,0 ***	1068 ***	221,9 ***	1781,3 ***	-

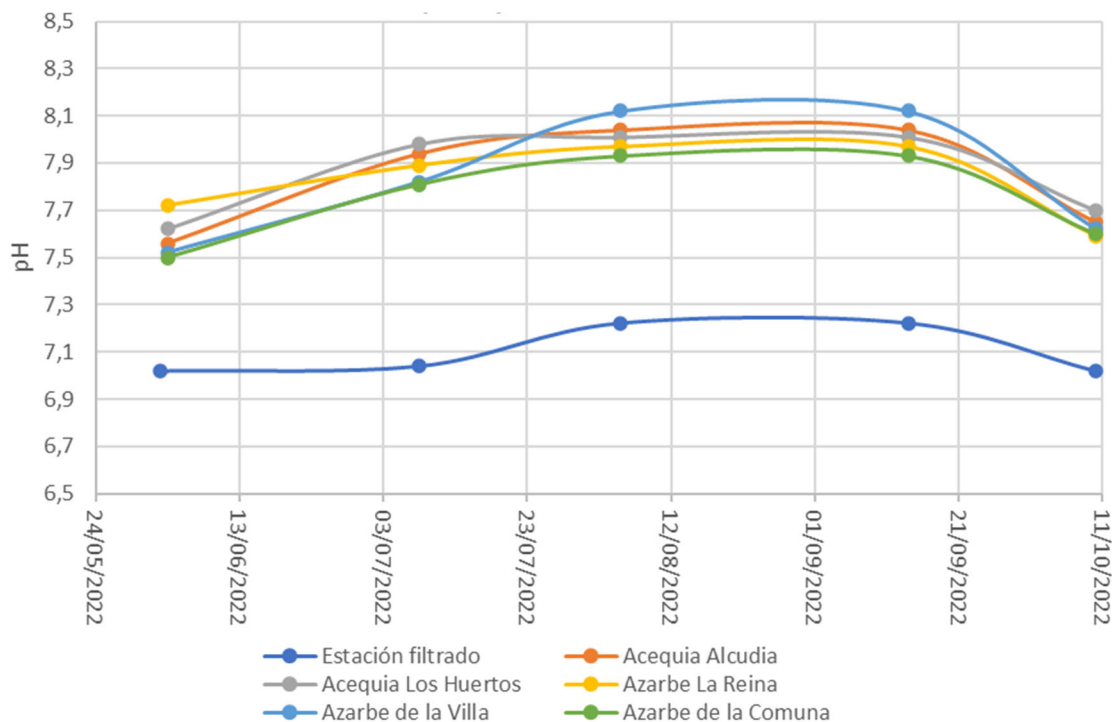
La taula 7 ens indica que la presència de clorats va ser màxima a la Séquia dels Horts i mínima a l'Estació de filtrat en el període d'estudi. També s'obté una presència per sota del nivell de detecció en tots els tipus d'aigua per a perclorats. Podem veure que les sèquies presenten majors concentracions mitjana que els assarbs, tot i tenir menor salinitat (factor influent al costat de pH alts)

Taula 8. Diferència entre paràmetres de l'aigua dependent del mes de mostreig. Sig. *:F<0,05; **:F<0,005; ***: F<0,001.

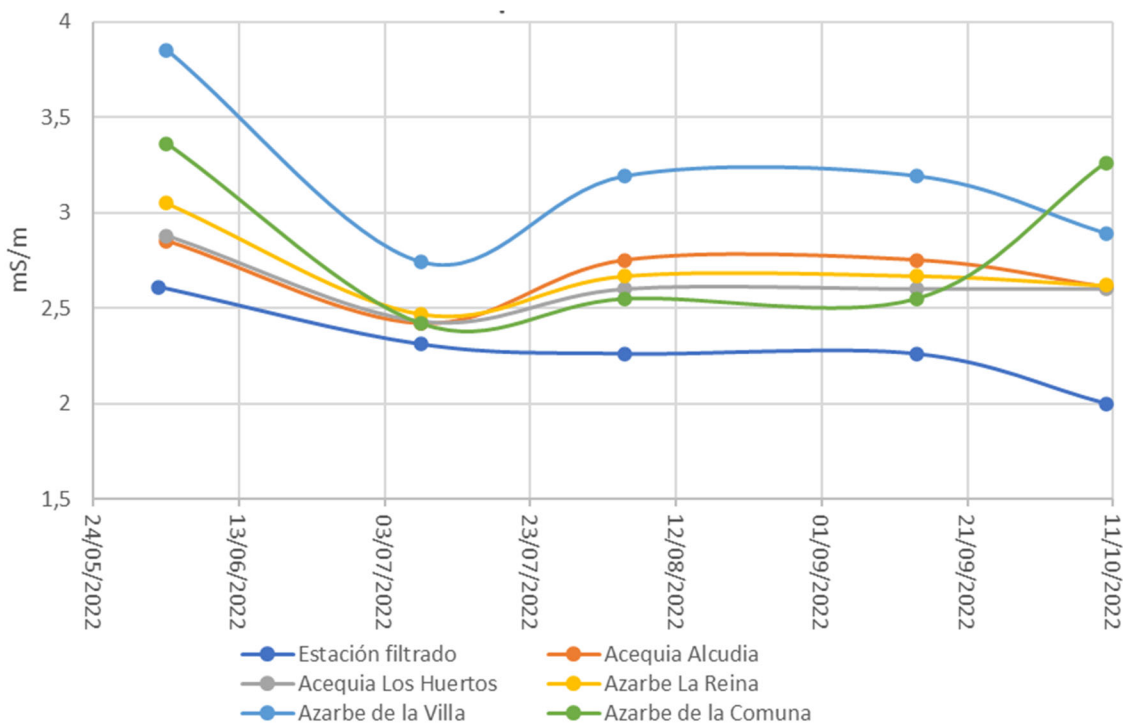
Mes	pH	CE	Redox	Clorat (mg/L)	Perclorat (mg/L)
6. Juny	7,49 a	3,10 c	249 d	0,029 c	<0,01
7. Juliol	7,7 b	2,46 a	244 c	0,018 a	<0,01
8. Agost	7,88 c	2,67 b	227 b	0,023 b	<0,01
9. Setembre	7,88 c	2,67 b	227 b	0,033 d	<0,01
10. Octubre	7,53 a	2,66 b	216 a	0,057 e	<0,01
F-ANOVA	68,14 ***	841,9 ***	373,2 ***	1799,3 ***	-

La Taula 8 mostra notables diferències entre les característiques de l'aigua dependent de la data de mostreig. Els pH més alts es van trobar als mesos d'agost i setembre i les CE més elevades van ser al mes de juny, juntament amb el Potencial Redox més gran. El més notable és l'augment de la concentració de clorats a l'aigua al mes d'octubre, significativament més

alts que al mes anterior, aquest fet s'ha de tenir en consideració respecte a la potencial transferència als cultius en aquesta època.



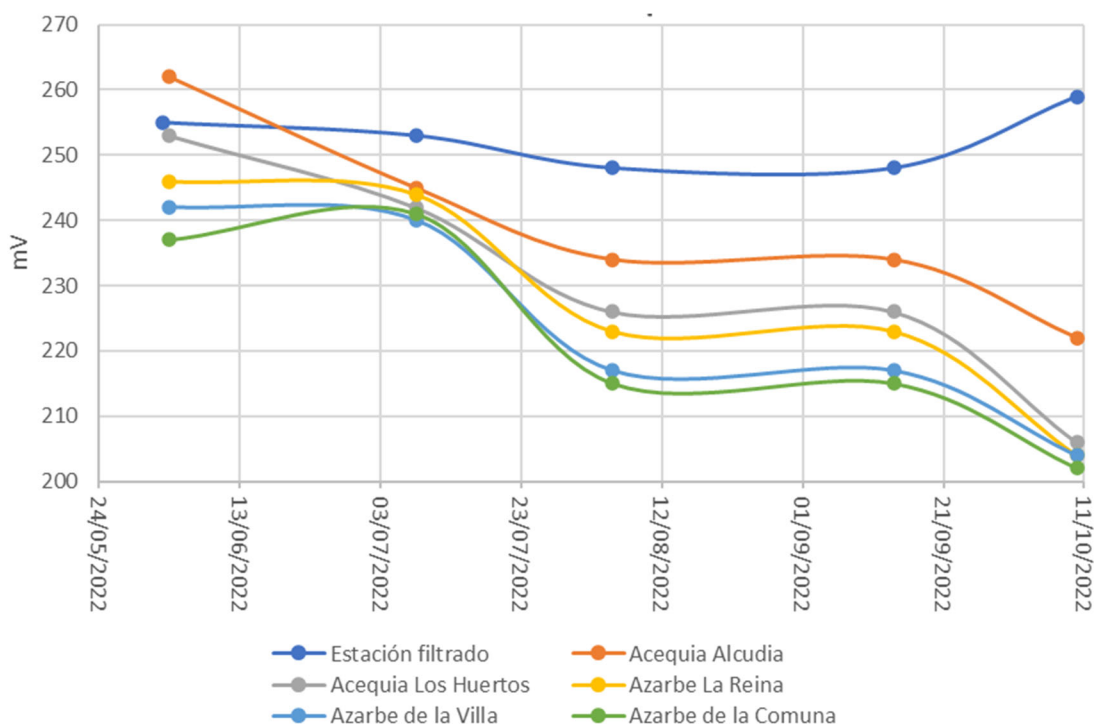
Gràfica 1. Evolució del pH al llarg dels mostreigs.



Gràfica 2. Conductivitat elèctrica de cadascuna de les aigües en funció de la data de mostreig.

Analitzant paràmetre a paràmetre podem observar l'evolució de cadascú al llarg dels mesos de mostreig. Començant pel pH, els valors de l'estació de filtratge van ser molt inferiors al llarg dels mostreigs en comparació amb els de la resta de les mostres. També s'observa un augment gradual del pH des del primer mostreig, el juny de 2022, fins al tercer, a l'agost, i es manté fins a finals de setembre, i després disminueix (Gràfica 1).

La CE (Gràfica 2) mostra un comportament similar al llarg dels mesos a totes les aigües. Comença una mica més alta al juny, i després disminueix el mes següent i a l'agost assoleix un valor una mica superior, mai més gran que al de juny, per finalment establir-se. És destacable l'augment de CE a les aigües de l'Assarb de la Comuna a l'octubre (3,260 mS/m) (Taula 11), així com la poca variació que observem entre mesos a l'Estació de Filtrat. Les majors CE les trobem a l'Assarb de la Vila (mínim de 2,737 mS/m al juliol) (Taula 10), mentre que les menors van ser sempre a l'Estació de Filtrat (mínim de 1,997 mS/m a l'octubre) (Taula 9).

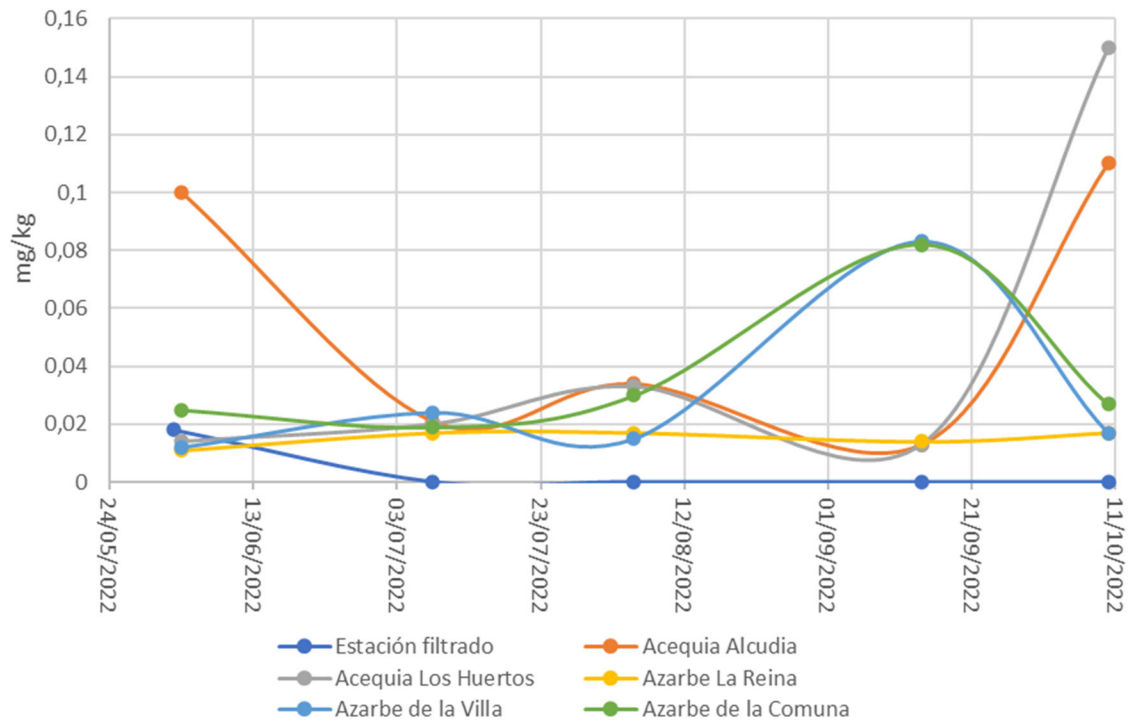


Gràfica 3. Valors de Potencial Redox de cada font d'aigua segons les dates de presa de la mostra.

Pel que fa al Potencial Redox de les aigües, sembla disminuir amb el pas dels mesos des de la data de mostreig. Les aigües de l'Estació de Filtrat són l'excepció a aquesta norma, ja que el seu potencial es manté similar els 4 primers mesos, fins que a l'octubre apareix un augment significatiu. En el cas de les altres fonts, després del mostreig inicial totes elles es van mantenir similars fins al següent mes, i després van disminuir significativament, establint-se durant un mes més i, finalment, realitzant un últim descens a l'octubre.

Les aigües de la Séquia Alcúdia i la Séquia Els Horts van tenir un potencial redox superior a la resta al juny, encara que el descens és similar al de la resta, excepte per un pendent de descens inicial més pronunciat. Finalment, la Séquia Alcudia va mostrar per a octubre el

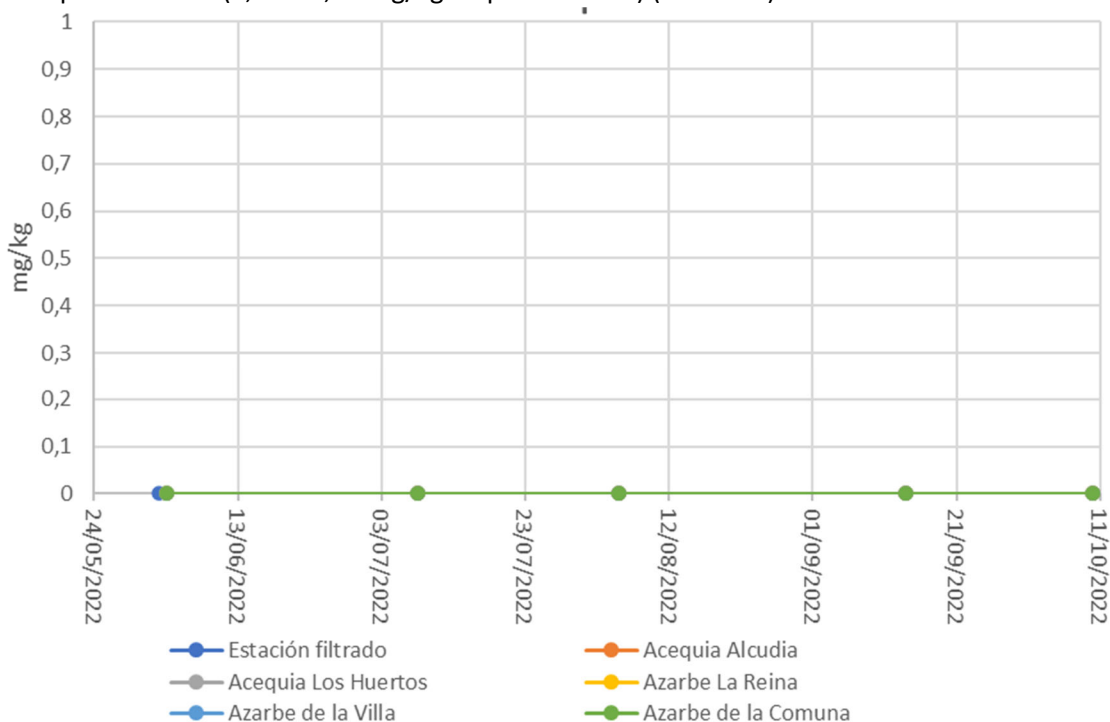
Potencial Redox més elevat (222 mV) d'entre totes les sèquies i assarbs, a excepció de l'Estació de Filtrat (Gràfica 3).



Gràfica 4. Concentració de clorats a l'aigua de cada font en funció de la data de presa de la mostra.

Les aigües provinents de l'Estació de Filtratge van ser inferiors al límit de detecció, a excepció del primer mostreig que no va ser superior a 0,02 mg/kg. D'altra banda, encara que la majoria de les fonts d'aigua van mostrar una concentració d'uns 0,02 mg/kg de clorats al primer mostreig, es va veure un notable increment a l'Assarb de la Vila i l'Assarb de la Comuna a mitjans de setembre (fins a 0,083 mg/Kg). Finalment, la Séquia Alcúdia va mostrar una concentració de clorats de 0,1 mg/Kg a principis de juny, per després disminuir al mes següent i tornar a augmentar considerablement, juntament amb la Séquia dels Horts, a

principis d'octubre (0, 11 i 0,15 mg/kg respectivament) (Gràfica 4).



Gràfica 5. Concentració de perclorats a les diferents aigües. S'observa com totes van ser inferiors al límit de detecció.

La gràfica 5 mostra com els nivells de perclorat en aigües van ser tan baixos en tots els mostreigs que no van ser quantificables en cap, i va permetre descartar la seua presència a la zona de treball.

Les taules 9 a 14 mostren la confirmació estadística de les gràfiques anteriors. En totes s'ha suprimit l'estadística dels perclorats, ja que tots els valors van ser inferiors a 0,01 mg/kg, per la qual cosa no es van poder quantificar.

Taula 9. Estadística dels paràmetres de l'Estació de Filtratge al llarg dels mesos. Sig. *: $F < 0,05$; **: $F < 0,005$; ***: $F < 0,001$.

1. Estació filtrat					
Mes	pH	CE	Redox	Clorat (mg/kg)	Perclorat (mg/kg)
6. Juny	7,020 a	2,610 a	255 ab	0,018 b	<0,01
7. Juliol	7,040 a	2,310 b	253 ab	0,010 a	<0,01
8. Agost	7,220 a	2,260 b	248 a	0,010 a	<0,01
9. Setembre	7,220 a	2,260 b	248 a	0,010 a	<0,01
10. Octubre	7,020 a	1,997 a	259 b	0,010 a	<0,01
F-ANOVA	4,178 *	168,9 ***	7,433 **	67,000 ***	-

Taula 10. Estadística dels paràmetres de la Séquia Alcúdia al llarg dels mesos. Sig. *:F<0,05; **:F<0,005; ***: F<0,001.

2. Séquia Alcúdia					
Mes	pH	CE	Redox	Clorat (mg/kg)	Perclorat (mg/kg)
6. Juny	7,557 a	2,850 d	262 d	0,100 a	<0,01
7. Juliol	7,940 b	2,420 a	245 c	0,021 b	<0,01
8. Agost	8,040 b	2,747 c	234 b	0,034 c	<0,01
9. Setembre	8,040 b	2,747 c	234 b	0,013 a	<0,01
10. Octubre	7,647 a	2,610 b	222 a	0,110 a	<0,01
F-ANOVA	16,19 ***	70,41 ***	75,27 ***	67,000 ***	-

Taula 11. Estadística dels paràmetres de la Séquia dels Horts al llarg dels mesos. Sig. *:F<0,05; **:F<0,005; ***: F<0,001.

3. Séquia dels Horts					
Mes	pH	CE	Redox	Clorat (mg/kg)	Perclorat (mg/kg)
6. Juny	7,617 a	2,880 c	253 d	0,014 ab	<0,01
7. Juliol	7,980 b	2,430 a	242 c	0,020 b	<0,01
8. Agost	8,010 b	2,600 b	226 b	0,033 c	<0,01
9. Setembre	8,010 b	2,600 b	226 b	0,013 ab	<0,01
10. Octubre	7,697 a	2,600 b	206 a	0,150 ab	<0,01
F-ANOVA	11,33 ***	75,64 ***	106,6 ***	96 ***	-

Taula 12. Estadística dels paràmetres de l'Assarb La Reina al llarg dels mesos. Sig. *:F<0,05; **:F<0,005; ***: F<0,001.

4. Assarb La Reina					
Mes	pH	CE	Redox	Clorat (mg/kg)	Perclorat (mg/kg)
6. Juny	7,717 ab	3,050 c	244 c	0,011 a	<0,01
7. Juliol	7,890 b	2,470 a	246 c	0,017 c	<0,01
8. Agost	7,970 b	2,620 b	233 b	0,017 c	<0,01
9. Setembre	7,970 b	2,620 b	233 b	0,014 b	<0,01
10. Octubre	7,587 a	2,620 b	204 a	0,017 c	<0,01
F-ANOVA	8,956 **	132,4 ***	100,5 ***	45 ***	-

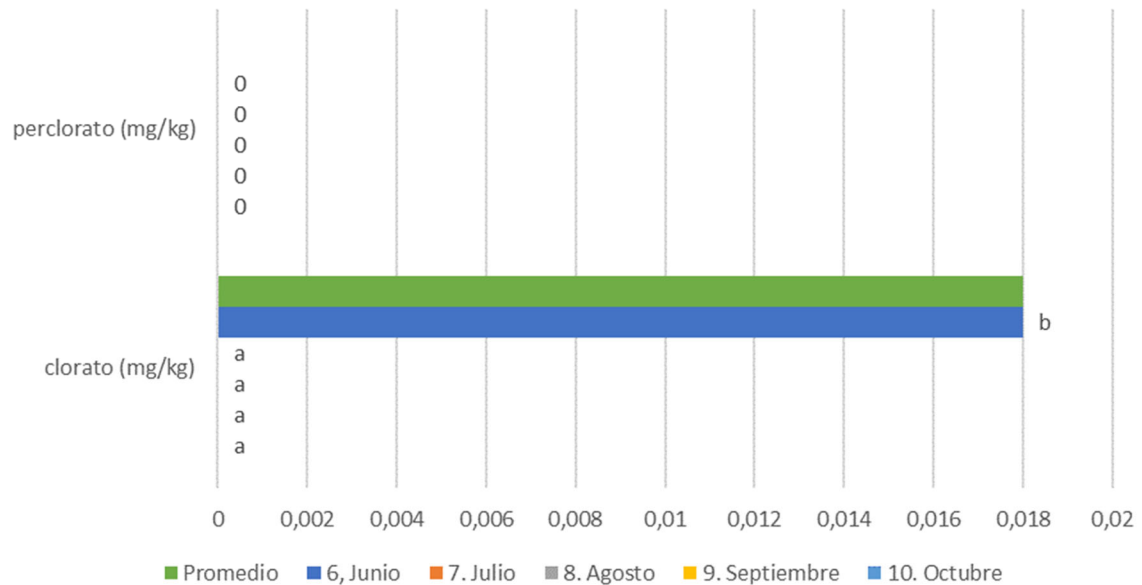
Taula 13. Estadística dels paràmetres de l'Assarb de la Vila al llarg dels mesos. Sig. *:F<0,05; **:F<0,005; ***: F<0,001.

5. Assarb de la Vila					
Mes	pH	CE	Redox	Clorat (mg/kg)	Perclorat (mg/kg)
6. Juny	7,517 a	3,850 d	242 c	0,010 a	<0,01
7. Juliol	7,820 b	2,737 a	240 c	0,020 b	<0,01
8. Agost	8,117 c	3,190 c	217 b	0,017 b	<0,01
9. Setembre	8,117 c	3,190 c	217 b	0,080 c	<0,01
10. Octubre	7,617 ab	2,890 b	204 a	0,020 b	<0,01
F-ANOVA	23,03 ***	320,5 ***	89,83 ***	368,5 ***	-

Taula 14. Estadística dels paràmetres de l'Assarb de La Comuna al llarg dels mesos. Sig. *:F<0,05; **:F<0,005; ***: F<0,001.

6. Assarb de la Comuna					
Mes	pH	CE	Redox	Clorat (mg/kg)	Perclorat (mg/kg)
6. Juny	7,497 a	3,360 d	237,0 c	0,027 b	<0,01
7. Juliol	7,810 bc	2,420 a	241,0 c	0,020 a	<0,01
8. Agost	7,930 c	2,550 b	215,0 b	0,030 b	<0,01
9. Setembre	7,930 c	2,550 b	215,0 b	0,080 c	<0,01
10. Octubre	7,597 ab	3,260 c	201,7 a	0,030 b	<0,01
F-ANOVA	12,18 ***	502,6 ***	97,21 ***	263,5 ***	-

1. Estación de Filtrado

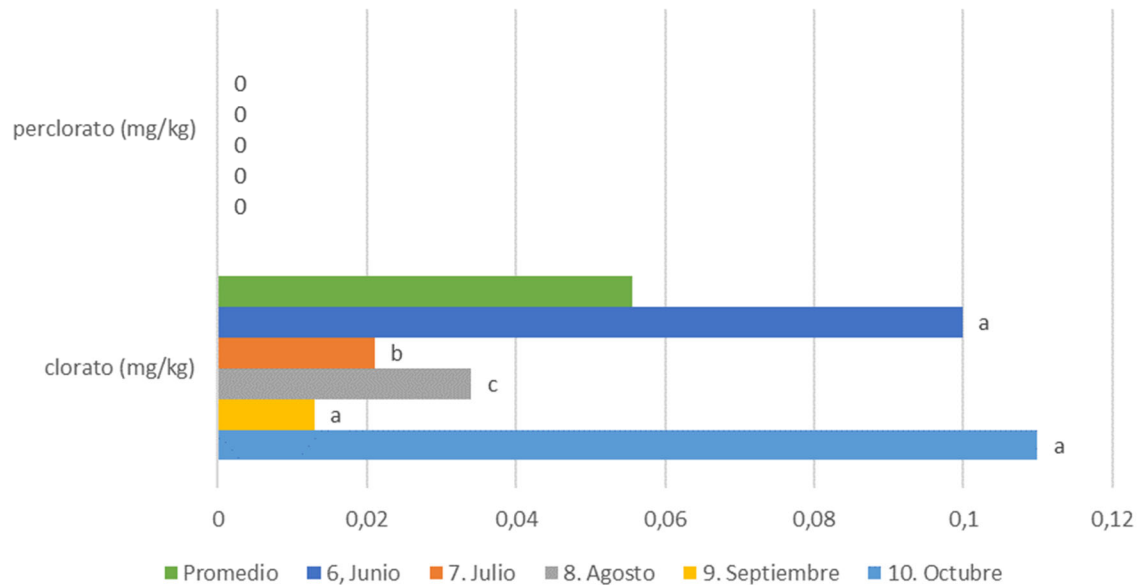


Gràfica 6. Clorats i perclorats de l'Estació de Filtratge en cadascun dels mesos i mitjana comparativa.

A la Gràfica 6 es mostra l'única concentració de clorats present a l'Estació de Filtrat: la de juny de 2022. La resta dels mostreigs no van mostrar cap concentració, igual que amb els perclorats.

Segons mostra la Taula 9, aquesta diferència és molt notable a nivell estadístic, ja que les concentracions de tots els mesos excepte el juny van ser iguals o inferiors a 0,01 mg/kg, el límit de detecció plantejat, per la qual cosa un valor no gaire elevat com és 0,018 mg/kg, destaca notablement. Tot i així, no sembla ser un valor massa preocupant, és només rellevant a causa de l'ínfima concentració present a la resta dels mostreigs.

2. Acequia Alcudia



Gràfica 7. Clorats i perclorats de la Séquia Alcúdia en cadascun dels mesos i mitjana comparativa.

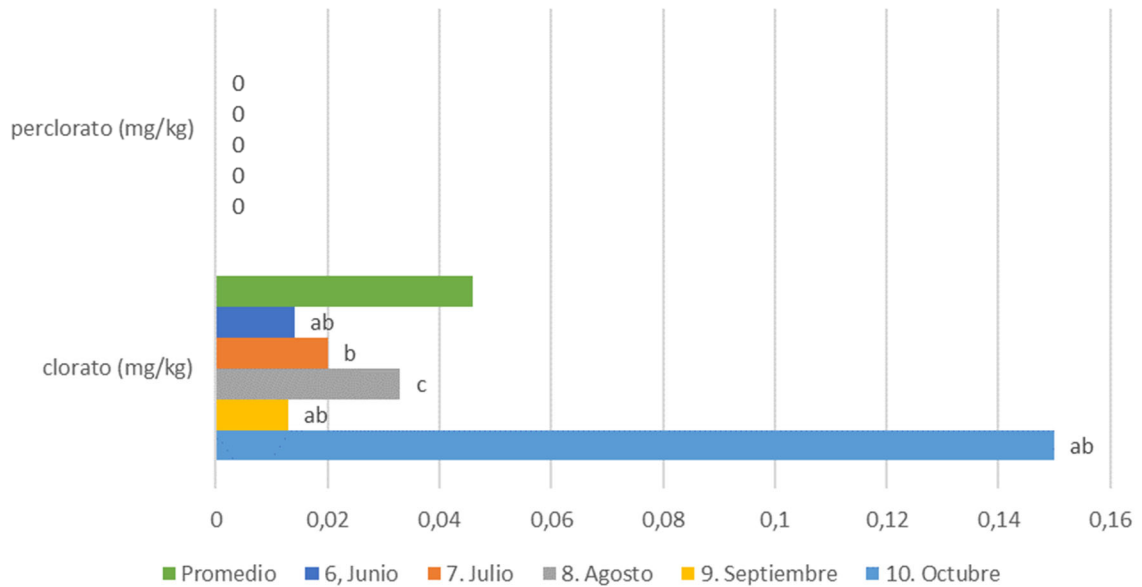
La Gràfica 7 mostra les elevades concentracions de clorats al juny i octubre. Aquesta darrera també es correspon amb l'increment observat a la Gràfica 8. És possible que això siga degut a un abocament puntual d'una font desconeguda en un punt proper entre les dues sèquies, però hi requeriria un estudi per determinar-ho.

La Taula 10 indica diferències estadístiques entre juliol, agost i la resta de mesos pel que fa a clorats. Aquests mesos, incloent-hi el setembre, van ser els més baixos en concentracions (0,021, 0,034 i 0,013 mg/kg per a juliol, agost i setembre respectivament), i van ser superats per juny i octubre àmpliament (0,100 i 0,110 mg/kg respectivament). Això pot estar relacionat amb algun esdeveniment ocorregut durant els tres mesos de més baixa concentració que, d'alguna manera, elimine temporalment els possibles clorats presents; o per altra banda, dues aparicions puntuals en els mesos de més concentració degudes a alguna possible actuació externa.

La Taula 11 mostra numèricament les diferències clares entre la concentració obtinguda a l'octubre (0,150 mg/kg) davant de la resta de concentracions mesurades en el període de l'estudi, i la segona és més alta de 0,033 mg/kg a l'agost. Això és un clar indicatiu d'una possible fallada en la tècnica d'anàlisi, o en un increment sobtat i puntual de la concentració del contaminant en un únic mes del període de mostreig. Cal esmentar que la Figura 4 mostra una distància important entre els dos cursos d'aigua, per la qual cosa un abocament simultani

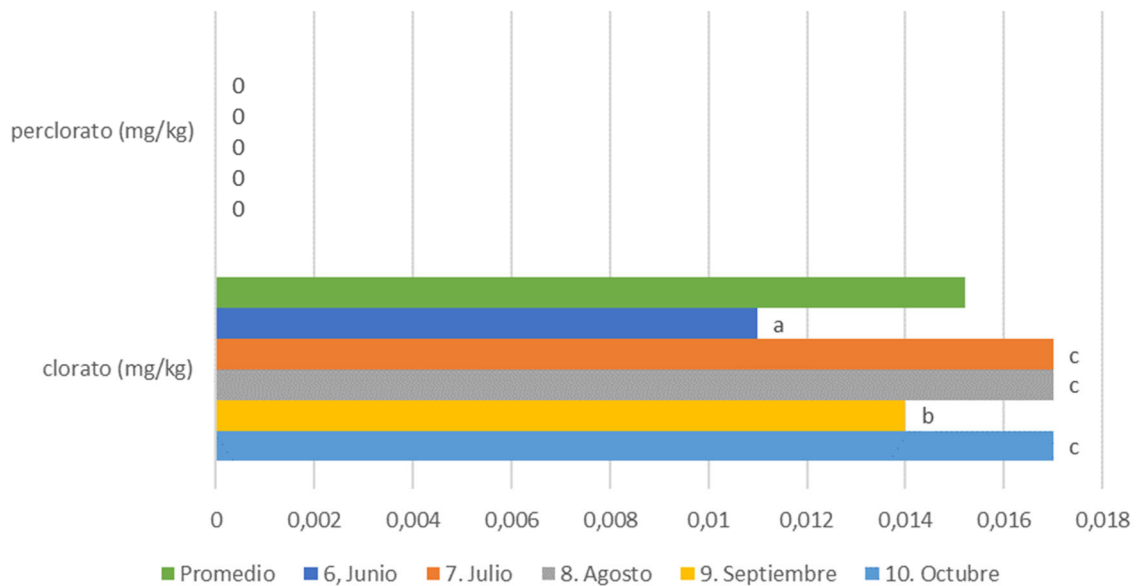
en un mateix punt no hauria de ser el causant d'aquesta contaminació puntual.

3. Acequia Los Huertos



Gràfica 8. Clorats i perclorats de la Séquia Els Horts en cadascun dels mesos i mitjana comparativa.

4. Azarbe La Reina

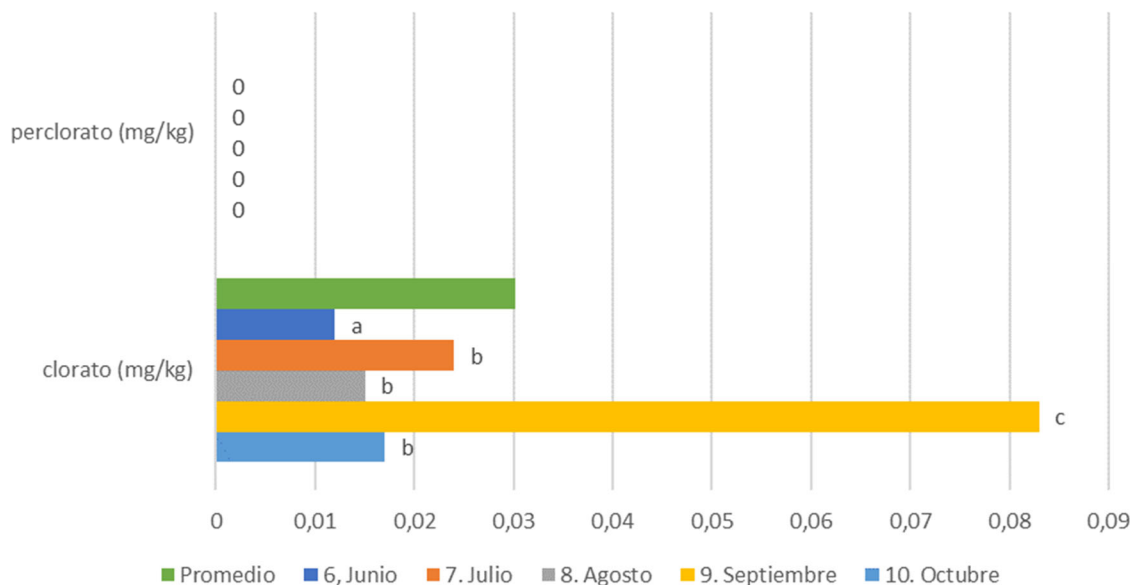


Gràfica 9. Clorats i perclorats de l'Assarb La Reina en cadascun dels mesos i mitjana comparativa.

A la Gràfica 9 s'observen valors molt similars de clorats al llarg de tots els mostrejos, cosa que pot significar que pugui existir una aportació constant de clorats en diferents formes al llarg de l'any. Tanmateix, i tal com es mostra a la Taula 12, aquestes concentracions mai no són superiors a 0,020 mg/kg. A més, els petits increments de juliol, agost i octubre semblen estar relacionats, ja que formen part del mateix subgrup estadístic. Aquesta font d'aigua és la més estable en concentració de clorats al llarg de l'any, ja que la majoria dels valors obtinguts no es desvien gaire de la mitjana dels mesuraments.

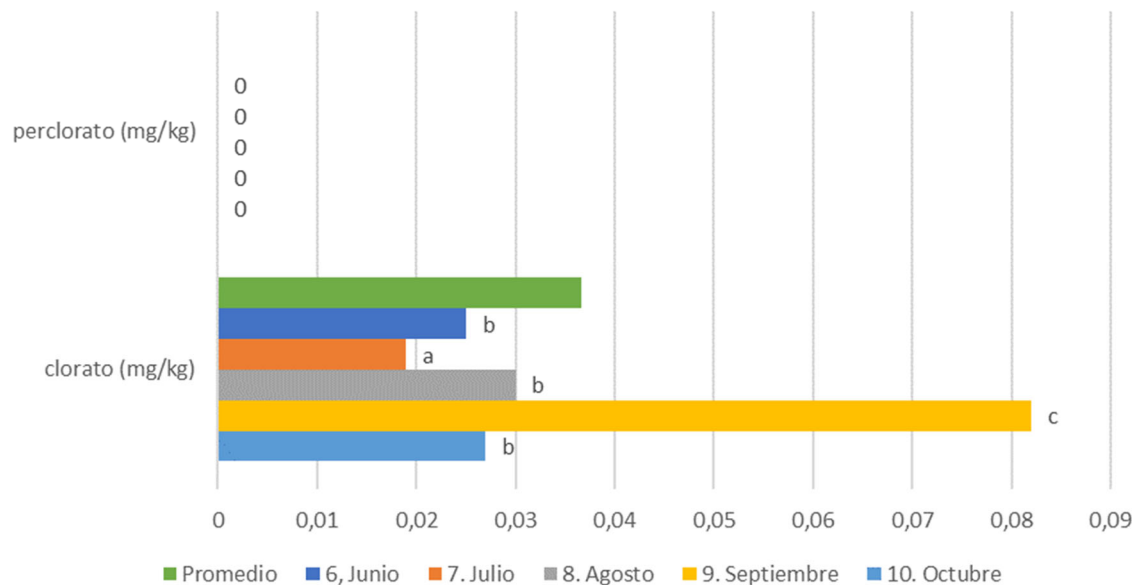
Finalment, s'observen el que semblen similituds entre els increments i decreixements de clorats a les Gràfiques 10 i 11. Això pot significar que podria existir una relació entre l'increment dels clorats al setembre a les dues fonts, especialment a causa del similar valor obtingut a totes dues fonts d'aigua al setembre. La mitjana durant els mostreigs de les dues fonts va ser del voltant de 0,030 mg/kg, mentre que aquesta dada al setembre va ser molt propera a 0,080 mg/kg en tots dos casos. A més, les Taules 13 i 14 mostren una relació similar entre la concentració de setembre i la resta de concentracions del període de mostreig en tots dos casos. Finalment, cal esmentar que les concentracions de la resta de mesos van ser lleugerament més elevades per a les mostres de l'Assarb de la Comuna.

5. Azarbe de La Villa



Gràfica 10. Clorats i perclorats de l'Assarb la Vil·la en cadascun dels mesos i mitjana comparativa.

6. Azarbe de la Comuna



Gràfica 11. Clorats i perclorats de l'Assarb La Comuna en cadascun dels mesos i mitjana comparativa.

b. Anàlisi de sòls i presència de clorats i perclorats

Es van realitzar dues campanyes de mostreig exhaustives i representatives de totes les zones a estudiar, vinculades als tipus d'aigües utilitzades, incloent-hi una fitxa de maneig de finca, per a incloure aspectes referents als inputs i pràctiques de maneig de les parcel·les, que serà d'utilitat després en la discussió general.

Podem concloure que tant l'aigua de reg utilitzada com les pràctiques de maneig aplicades en aquestes parcel·les no han influït en el contingut de clorats i perclorats en el sòl. Aquest resultat ens permet afirmar únicament que tant els clorats com els perclorats que es van mesurar en sòls van ser inferiors a 0,01 mg/kg de mostra, i estan per davall del límit de detecció. Pel fet que els perclorats no tenen una afinitat pel sòl sec, com s'esmenta anteriorment (Calderón et al., 2017), les tècniques utilitzades en sòls secs no ens han permès trobar les concentracions d'aquest ió que realment es donen en el lloc d'estudi, en presència de la seua hidrologia particular. La mobilitat d'aquests compostos, d'una banda, així com la seua labilitat (descomposició o migració entre els diferents compartiments ambientals) fa que en les condicions i moments de mostreig dels sòls, la presència en el sòl d'aquestes espècies siga menor que el límit de detecció. Això pot induir la següent reflexió; malgrat que hem detectat clorats en les aigües de reg utilitzades en alguns punt i mostreigs temporals, no sembla transcriure's en una presència o potencial acumulació en el sòl i, de forma derivada, en la seua potencial presència en els productes vegetals cultivats en aquests sòls. No podem descartar el vector d'entrada via reg, però hem d'explorar a la llum d'aquests resultats que potencialment altres pràctiques de maneig dels cultius poden induir la potencial presència

en fruits. Així mateix com alguns autors asseguren (Torres, 2016) els clorats a penes són presents en la superfície dels sòls, la qual cosa pot ser un motiu perquè no apareguen en els resultats que s'han obtingut en la capa analitzada (0-30 cm). Més estudis han de ser realitzats per a poder ampliar la discussió i les conclusions obtingudes d'aquest estudi.

c. Anàlisi dels diferents productes hortícoles produïts i presència de clorats i perclorats.

Després d'analitzar una significativa quantitat de productes hortícoles i usant la seua informació matricial de reg-maneig-georeferenciació, es van classificar els resultats utilitzant una metodologia estadística GLM, on es van usar com a variables d'agrupament principals:

- a. Si el reg de la parcel·la és a manta o per degoteig
- b. La font d'aigua
- c. Tipus de cultiu

Respecte als clorats presents en els vegetals mostrejats, la comparació estadística entre les seues concentracions va demostrar ser significativa depenent del tipus de reg utilitzat i la font de l'aigua utilitzada. Es van trobar valors una mica més elevats de clorats en els vegetals regats mitjançant degoteig (Taula 15). De la mateixa manera, la procedència de l'aigua utilitzada per al reg ha resultat ser determinant per a la quantitat de clorat present en els vegetals. Els productes hortícoles cultivats amb aigües de l'Estació de filtrat i de l'Assarb de la Vila contenen una major quantitat de clorat (Taula 16). Aquesta major presència de clorats en els vegetals regats per degoteig podria succeir, ja que alguns autors (Calderón et al., 2017) esmenten que és d'esperar un augment dels perclorats després d'usar tècniques de reg per degoteig degut a les impureses dels fertilitzants i l'augment de mobilitat dels ions que provoca aquesta humitat constant, alguna cosa que sembla poder extrapolar-se als clorats. També podria succeir que la menor concentració de clorats en els regs a manta es dega al fet que mitjançant aquesta tècnica de reg es lixivien aquells ions presents en el sòl, mentre que la humitat constant aplicada mitjançant el reg per degoteig pugui no ser suficient per a fer-lo abans que les plantes aconseguisquen absorbir-los.

No obstant això, el fet que l'aigua de degoteig es corresponga amb la tipologia d'aigua d'estació de filtrat o aigua depurada i siga precisament aquesta la que presenta menors nivells de clorat front a la resta de tipologies ens genera incertesa en aquesta conclusió, incloent-hi la variable addicional específica per verificar respecte a que si el maneig en sistemes de reg localitzat és més intensiu i potencialment apliquen alguna tècnica de maneig diferencial que pugui suposar l'entrada de clorats al sistema vegetal.

Taula 15. Estadística de la presència de clorats en vegetals per a cada tipus de reg. Sig. :F<0,05; :F<0,005; : F<0,001.

Tipus Reg	Mitjana clorats (mg/kg)	Subconjunt
1. Reg a manta	0,016	a
2. Reg per degoteig	0,052	b
F-ANOVA/Sig.	19,77	

Taula 16. Estadística de la influència de la font de l'aigua en la concentració de clorats dels vegetals. Sig. :F<0,05; :F<0,005; : F<0,001.

Font aigua	Mitjana clorats (mg/kg)	Subconjunt
1. Estació de filtrat	0,047	b
2. Séquia Alcúdia	0,014	a
3. Séquia Els Horts	0,010	a
4. Assarb La Reina	0,010	a
5. Assarb de la Vila	0,049	b
6. Assarb de la Comuna	0,010	a
F-ANOVA/Sig.	4,717	

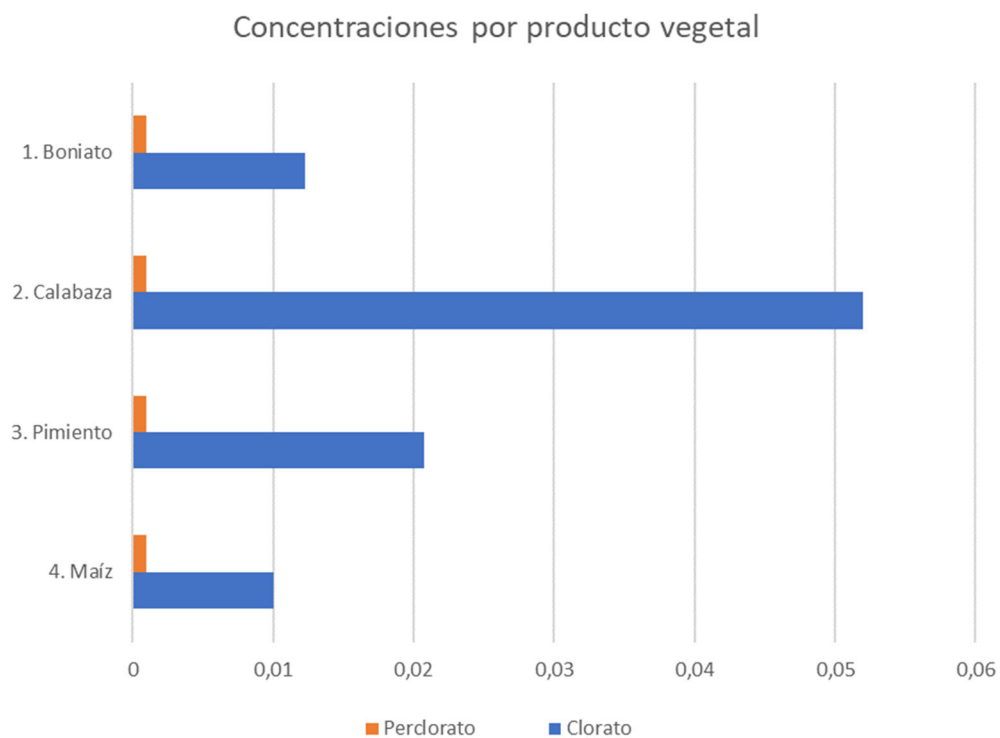
De nou existeix una vinculació clara entre clorats i els vegetals regats per l'estació de filtrat, que és la que presenta menors nivells de clorat front a la resta de tipologies. Ens reconfirma en la necessitat d'ampliar l'estudi i comprovar de nou les tècniques culturals amb els propietaris.

Taula 17. Estadística de la influència del tipus de cultiu en la concentració de clorats en els vegetals. Sig. :F<0,05; :F<0,005; : F<0,001.

Tipus de cultiu	Mitjana clorats (mg/kg)	Subconjunt
1. Moniato	0,012	a
2. Carabassa	0,052	b
3. Pimentó	0,022	a
4. Dacsa	0,010	a
5. Taronja Navel	0,010	a
F-ANOVA/Sig.	0,933	-

Segons s'observa en la Taula 17, només existeixen diferències estadístiques entre la concentració de clorat en els cultius per a la carabassa enfront de la resta. És molt destacable la major presència de clorats en els cultius de carabassa enfront d'uns altres, això pot ser degut a la seua pròpia fisiologia vegetal o que coincidentment, aquests cultius hagen sigut manejats de manera específica. Pel fet que l'absorció dels clorats de l'aigua és a través de les arrels en mitjans humits i que aquests s'acumulen especialment en les fulles és possible que, donat que els cultius estudiats no són de fulla verda per a alimentació, la tècnica utilitzada no ens haja permès quantificar correctament la concentració real de clorats. Això també pot

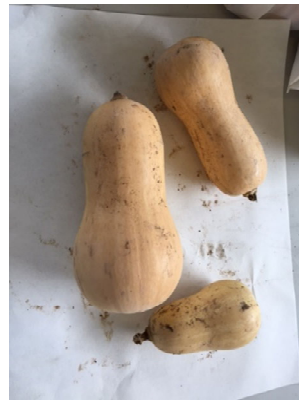
indicar que la procedència dels clorats podria no estar relacionada amb un contacte radicular. Cap dels valors va ser superior als legalment permesos.



Gràfica 12. Concentracions de clorats i perclorats en cada tipus de producte vegetal. Les concentracions de perclorat inferiors a 0,01 es van establir com 0,001 mg/kg.



Moniato
0,012 mg/kg



Carabassa
0,052 mg/kg



Pimentó / Pimentó nyora
0,022 mg/kg



Dacsa
0,010 mg/kg



Taronja Navel
0,010 mg/kg

Figura 13. Cultius i les seues concentracions mitjanes de clorats.

5. Discussió general, conclusions i full de ruta

Perclorat:

No es van trobar concentracions significatives de perclorats ni en l'aigua ni en els sòls mostrejats ni en els productes vegetals analitzats. Considerant que aquest ió es considera natural, mòbil i no està vinculat a cap input d'utilització en maneig agronòmic podem concloure que no existeix un risc potencial vinculat a perclorats a la zona d'estudi.

Clorat:

Aquest ió sí que es va trobar present en les mostres d'aigua analitzades, encara que per davall dels nivells considerats com a perillosos (0,5 mg/L). La presència de clorats va ser màxima en séquies i mínima en l'estació de filtrat en el període d'estudi, octubre va ser el mes punta d'aquests continguts. Aquest últim fet ha de tindre's en consideració respecte a la potencial transferència als cultius en aquesta època.

No es va detectar clorats en sòls, analitzats en dues campanyes diferents de mostreig. Podem concloure que tant l'aigua de reg utilitzada com les pràctiques de maneig aplicades en aquestes parcel·les no han influït en el contingut de clorats i perclorats en el sòl. Aquest resultat ens permet afirmar únicament que els clorats que es van mesurar en sòls van ser inferiors a 0,01 mg/kg de mostra, i estan per davall del límit de detecció. Això pot induir la següent reflexió; a pesar que hem detectat clorats en les aigües de reg utilitzades en alguns punt i mostres temporals, això no sembla transcriure's en una presència o potencial acumulació en el sòl i, de forma derivada, en la seua potencial presència en els productes vegetals cultivats en aquests sòls. No podem descartar el vector d'entrada via reg, però hem d'explorar a la llum d'aquests resultats que potencialment altres pràctiques de maneig dels cultius poden induir la potencial presència en fruits. Així mateix com alguns autors asseguren (Torres, 2016) els clorats a penes són presents en la superfície dels sòls, la qual cosa pot ser un motiu perquè no apareguen en els resultats que s'han obtingut en la capa analitzada (0-30 cm). Més estudis han de ser realitzats per a poder ampliar la discussió i les conclusions obtingudes d'aquest estudi.

De fet, es van detectar clorats per damunt dels nivells de detecció en la majoria dels productes vegetals analitzats, encara que mai superaven els nivells establits a nivell normatiu. El fet que els vegetals cultivats usant degoteig es corresponga amb la tipologia d'aigua d'aigua d'estació de filtrat o aigua depurada i siga precisament aquesta la que presenta menors nivells de clorat front a la resta de tipologies ens genera incertesa, incloent de nou la variable addicional específica respecte a que si el maneig en sistemes de reg localitzat és més intensiu i potencialment apliquen alguna tècnica de maneig diferencial que pugui suposar l'entrada de clorats al sistema vegetal.

És molt destacable la major presència de clorats en els cultius de carabassa enfront d'uns altres, això pot ser degut a la seua pròpia fisiologia vegetal o que coincidentment, aquests cultius hagen sigut manejats de manera específica. Cap dels valors mitjanes obtingudes per a cada tipologia vegetal va ser superior als legalment permesos.

Com a conclusió final hem d'establir que amb les dades obtingudes existeix un vector identificat de presència de clorats via aigua de reg que no sembla suposar una presència en el sòl detectable ni acumulable en el temps i es veu necessari aprofundir en la detecció en les capes més profundes del sòl. També considerem, a causa de la presència de clorats en productes vegetals, absolutament necessari ampliar aquest estudi, avançant en la identificació de les potencials tècniques culturals aplicades per cada agricultor de cara a poder incloure o excloure la potencial entrada de clorats en el sistema sòl-planta de la zona d'estudi. Aquest aspecte implica la intensificació en la col·laboració de cooperatives i agricultors (ja iniciada) per a poder generar una solució a llarg termini a aquest potencial risc ambiental que a més pot perjudicar la viabilitat econòmica de la zona. Aquest estudi és pioner quant a la seua ambició i caràcter proactiu i preventiu respecte a una problemàtica que sembla anar fent-se més freqüent en el sud-est espanyol.

6. Agraïments

Gràcies al Jutjat Privatiu d'Aigües de Guardamar del Segura per facilitar les dades i al seu encarregat d'infraestructura de reg Sr. Manuel Andreu per la seua disponibilitat i el seu acompanyament al llarg d'aquest estudi.

7. Bibliografia

- Acevedo-Barrios, R.; Sabater-Marco, C., Olivero-Verbel, J. 2018. Ecotoxicological assessment of perchlorate using in vitro and in vivo assays. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 12697-13708.
- Agència Catalana de Seguretat Alimentària. 2020. La problemàtica del perclorato y el clorato. ACSA brief 2020.
- Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición. 2020. Presencia de residuos de Clorato en alimentos. Ministerio de Consumo.
- Agromeliana. 2016. Los Percloratos en la Agricultura. Agromeliana.es.
<http://www.agromeliana.es/2016/11/22/21239/>
- Ali, S. N.; Ahmad, M. K.; Mahmood, R. 2016. Sodium chlorate, a herbicide and major water disinfectant byproduct, generates reactive oxygen species and induces oxidative damage in human erythrocytes.. *Environmental Science and Pollution Research*, 24: 1898-1909.
- Anastassiades, M.; Wachtler, A.-K.; Kolberg, D. I.; Eichhorn, E.; Marks, H.; Benkenstein, A.; Zechmann, S.; Mack, D.; Wildgrube, C.; Barth, A.; Sigalov, I.; Görlich, S.; Dörk, D.; Cerchia, G. 2019. Highly Polar Pesticides in Foods of Plant Origin via LC- /MS Involving Simultaneous Extraction with Methanol (QuPpe-Method). www.quppe.eu.
- Anastassiades, M.; Wachtler, A.-K.; Kolberg, D. I.; Eichhorn, E.; Marks, H.; Benkenstein, A.; Zechmann, S.; Mack, D.; Wildgrube, C.; Barth, A.; Sigalov, I.; Görlich, S.; Dörk, D.; Cerchia, G. 2021. Quick Method for the Analysis of Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC- or IC-MS/MS Measurement. www.quppe.eu.
- Bluegold. 2021. La problemàtica de los cloratos y percloratos en la agricultura y la industria. Bluegold.es/la-problematica-de-los-cloratos-y-percloratos-en-la-agricultura-y-la-industria
- Bremner, J., & Britebeck, G. (1983). A simple method for determination of ammonium in semimicro-Kjeldahl analysis of soils and plant materials using a block digester. *Commun. Soil Sci. Plan*, 905-913.
- Calderón, R; Godoy, F.; Escudey, M.; Palma, P. 2017. A review on perchlorate (ClO₄⁻) occurrence in fruits and vegetables. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189: 82.
- Comunicado de ALLIMPO sobre la detección de residuos de Clorato. (2017, December 22). Decco Ibérica. <https://www.deccoiberica.es/comunicado-de-ailimpo-sus-asociados-en-relacion-con-la-deteccion-de-residuos-de-clorato-en-frutas-y-hortalizas/>
- Devesa, D. R. 2022. Pregunta parlamentaria. El valor estratégico de la Vega Baja del Segura. E-002451/2022. Parlamento europeo. Unión Europea, 2022.
https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/E-9-2022-002451_ES.html
- ELIKA Seguridad Alimentaria. 2022. Percloratos. <https://seguridadalimentaria.elika.eus/fichas-de-peligros/percloratos/>
- Juzgado Privativo de Aguas de Orihuela. 2016. Reseña Histórica. <https://www.jpao.es/historia/>
- Loomis, W.E.; Smith, E. V.; Bissey, R.; Arnold, L. E. 1933. *Journal of the American Society of Agronomy*, 0002-1962.
- MAPA. 1994. Métodos oficiales de análisis. Volúmen III. Madrid: Secretaría Técnica General.
- National Toxicology Program. 2005. Toxicology and carcinogenesis studies of sodium chlorate (Cas No. 7775-09-9) in F344/N rats and B6C3F1 mice (drinking water studies). National Toxicology Program Technical Report Series, 517, 1-255.
- Reglamento (UE) 2020/685 de la Comisión de 20 de mayo de 2020. 2020.
- Reglamento (UE) 2020/749 de la Comisión de 4 de junio de 2020. 2020.
- Siddiqui, M.S. 1996. Chlorine-ozone interactions: formation of chlorate. *Wat. Res.* Vol. 30, No. 9, pp. 21W2170, 1996

- Simal, J., Lage, M., & Iglesias, I. 1985. Second derivate ultraviolet spectroscopy and
Stauber, J. L. 1998. Toxicity of chlorate to marine microalgae. *Aquatic Toxicology*, 41, 213-227.
sulfamic acid method determination of nitrates in water. *J. Assoc Off. Anal. Chem*, 962- 964
Torres, JM. 2016. Implicaciones de la presencia de cloratos y percloratos en la producción de alimentos ecológicos.
- Trapote Jaume, A.; Roca Roca, J.R.; Melgarejo Moreno, J. 2015. Azudes y acueductos del sistema de riego tradicional. *Investigaciones Geográficas* Nº 63, pp. 143-160.
- Vanwijk, D., Hutchinson, T. 1995. The ecotoxicity of Chlorate to Aquatic organisms: A critical review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 32, 244-253.