

**CLOR: Acompañamiento científico-técnico integral en el estudio del clorato y perclorato en los sistemas Agrícolas de la Vega Baja con el fin de prevenir potenciales acumulaciones en parte comestible de cultivos hortícolas**

# Informe científico-técnico

*(fecha revisión 28 noviembre de 2022)*

**Fdo: Javier Andreu Rodríguez (IP proyecto, GIAAMA-CIAGRO UMH)**

*El Presupuesto ejecutado ha sido acorde a la subvención concedida por la Consellería de Agricultura, Desarrollo Rural, Emergencia Climática y Transición Ecológica*



**CLOR: Acompañamiento científico-técnico integral en el estudio del clorato y perclorato en los sistemas Agrícolas de la Vega Baja con el fin de prevenir potenciales acumulaciones en parte comestible de cultivos hortícolas**

## INDICE

- 1. Introducción**
  - a.
  - b. Cloratos y percloratos: definición y significación
  - c. Presencia de cloratos y percloratos en agricultura: fuentes potenciales
  - d. Dinámica de cloratos y percloratos en el sistema suelo-planta
  - e. Riesgos potenciales de la presencia de cloratos y percloratos en agricultura
  - f. Efectos de los cloratos y percloratos sobre la salud
  - g. Ecotoxicología de los cloratos y percloratos
  - h. Marco legal
- 2. Objetivos del estudio**
- 3. Material y métodos**
  - a. Zona de estudio y toma de muestras
  - b. Técnicas utilizadas
- 4. Resultados y discusión**
  - a. Análisis del sistema de riego, procedencia de las aguas empleadas y presencia de cloratos y percloratos
  - b. Análisis de suelos y presencia de cloratos y percloratos
  - c. Análisis de los diferentes productos hortícolas producidos y presencia de cloratos y percloratos
- 5. Discusión general, conclusiones y hoja de ruta**
- 6. Bibliografía**



## 1. Introducción

La comarca de la Vega Baja del Segura es un territorio situado en el extremo sur de la Comunidad Valenciana, en la provincia de Alicante. La actividad agrícola es muy intensa en este territorio, por lo que es de especial interés mantener un control de los niveles de los potenciales contaminantes químicos capaces de afectar a los cultivos. Es en este contexto donde se enmarca el presente estudio específico de los contaminantes clorato y perclorato. Para ello se ha configurado un estudio práctico tomando como referencia representativa la comarca de Guardamar del Segura, por su actividad agrícola y por ser la confluencia de diferentes tipologías de irrigación y manejo agrícola que nos aportan una visión más amplia.

El **clorato** y el **perclorato** son aniones de sales de cloro derivadas del ácido clórico y el ácido perclórico. Estas pueden estar presentes en alimentos en forma de contaminantes. Su presencia es parcialmente coincidente entre ellos; el perclorato es un contaminante con posible origen natural, estando presente en suelos y aguas, o antropogénico, al poder provenir de distintos fertilizantes y de otros contaminantes ambientales provenientes de distintas industrias; y el clorato está asociado siempre a un origen antrópico debido a sus usos como plaguicida y como subproducto en la potabilización del agua de tratamiento en industria alimentaria y la desinfección de alimentos de origen vegetal.

Su presencia en los alimentos vegetales está relacionada con su presencia en el medio. Los percloratos pueden estar presentes, debido a su solubilidad, de manera natural en el suelo, y también se utilizan en distintos procesos industriales y farmacéuticos que pueden provocar la contaminación de la superficie terrestre. El uso de algunos desinfectantes clorados puede provocar su liberación al medio por oxidación de sus compuestos activos, y su volatilidad y presencia en fertilizantes agrícolas facilita su presencia en muchos productos vegetales, con especial incidencia en las hortalizas de hoja debido al tropismo del perclorato hacia las reacciones químicas del proceso de respiración vegetal. Por otro lado, los cloratos tienen distintos usos industriales, por lo que su presencia siempre se considera antropogénica. Además, en el pasado, la Unión Europea aceptó su uso como sustancia activa en productos fitosanitarios, pero actualmente se niega todo uso con ese propósito (Agència Catalana de Seguretat Alimentària, 2020).

La presencia natural del perclorato en aguas y suelos dificulta establecer unos criterios de contaminación. Sin embargo, **en relación con el clorato, la OMS establece recomendaciones de menos de 0,7 mg/L de cloratos en agua (Comunicado de AIIIMPO sobre la Detección de Residuos de Clorato, 2017)**

#### a. La Vega Baja: perfil agronómico y medioambiental

La Vega Baja se caracteriza por sus grandes activos ambientales y paisajísticos sobresalientes, destacando por su variedad los ecosistemas dunares litorales, las sierras interiores, zonas húmedas, paisajes culturales agrarios y especialmente el río Segura como gran elemento aglutinador de la identidad del territorio.

En este apartado citamos literalmente una pregunta del D. Domènec Ruiz Devesa parlamentario europeo dentro unas preguntas realizadas con solicitud de respuesta escrita (E-002451/2022) a la Comisión Europea realizada (06/07/2022), donde resumen breve y acertadamente la Vega Baja, y que citamos literalmente dice:

“El valor estratégico de la Vega Baja del Segura: La Vega Baja del Segura, llamada la «huerta de Europa», ocupa un 26 % de la superficie agrícola de Alicante y genera un 45 % del valor económico del sector. También representa un 50 % de la agricultura y la ganadería a escala provincial. Además, el 15 % del empleo, el 20 % del PIB y el 45 % de la exportación proviene del sector agrícola. El potencial del sector es inmenso, gracias a las 2800 horas de sol, lo que permite una alta competitividad. Sin embargo, la falta de recursos hídricos lastra este potencial, lo que se ha compensado con aportaciones hídricas de otras cuencas, desaladoras y la mejora de la eficacia en el riego, entre otras intervenciones.

En 2020, la Unión recibió el 93,5 % de las exportaciones hortofrutícolas españolas y la Comunidad Valenciana fue la tercera comunidad autónoma en volumen de exportaciones. De estas exportaciones, aproximadamente el 12,5 % provenía de la Vega Baja”.

#### 1. ¿Qué valoración hace la Comisión del valor estratégico del sector agrícola en la Vega Baja y de su potencial de crecimiento?

La respuesta en nombre de la Comisión la realiza el Sr. Wojciechowski (16/08/2022)

*1. Los servicios de la Comisión son conscientes de la importancia del sector agrícola en la Comunidad Valenciana, especialmente en la Vega Baja. En consonancia con los objetivos del Pacto Verde Europeo, la Comisión ha adoptado la Estrategia «De la Granja a la Mesa», cuyo objetivo es promover sistemas alimentarios sostenibles y estudiar las oportunidades brindadas por la transición y los nuevos modelos de negocio vinculados a la producción sostenible que podrían aprovechar los agricultores europeos. Para lograrlo, la política agrícola común (PAC) seguirá siendo una herramienta clave de apoyo a los agricultores, sobre todo a través de los planes estratégicos de la PAC. También podrían utilizarse con este fin otros fondos estructurales y de inversión de la UE, así como el Mecanismo de Recuperación y Resiliencia (Devesa, 2022).*

La importancia no sólo a nivel nacional sino europeo, de la Vega Baja queda totalmente reflejada en esa pregunta y en la respuesta, no sólo agronómicamente sino ambientalmente.

Por todo ello es de vital importancia tanto el mantenimiento de la agricultura no solo como valor identitario de la Vega Baja sino también ser capaces de desarrollar una agricultura sostenible que preserve la calidad ambiental de nuestro entorno agrario

## b. Cloratos y percloratos: definición y significación

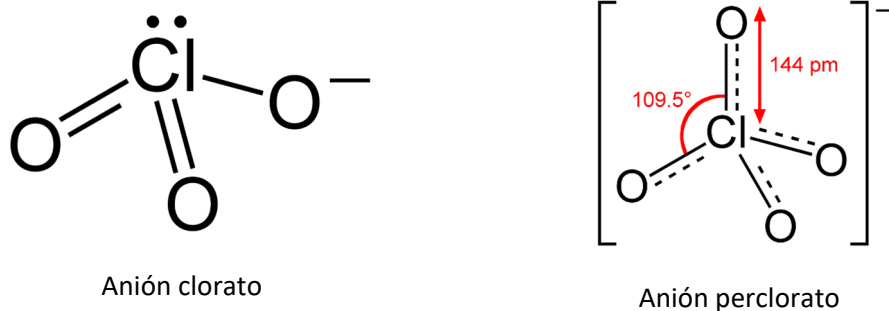


Figura 1. Estructura química de los aniones clorato y perclorato.

Los **cloratos** son aquellos compuestos químicos que contienen el anión clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ). Estos compuestos tienen una estructura trigonal piramidal. Por otro lado, los **percloratos** son químicos con el anión perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ). Ambos son aniones inorgánicos de sales de cloro, incoloros e inodoros, procedentes respectivamente del ácido clórico y del ácido perclórico. Son muy estables a temperatura ambiente y muy solubles en agua dulce.

Los cloratos aparecen en fitosanitarios desde 2008, siendo ésta la principal vía de contacto del anión con los productos vegetales, ya que su presencia en el medio siempre tiene origen antrópico, apareciendo también como subproductos de la desinfección del agua. Por otro lado, los percloratos pueden producirse a partir de depósitos de nitrato y potasa, formados en la atmósfera y asimilados en el suelo y en el agua, ya que son unas sales muy solubles en el medio.

Los cultivos son capaces de absorber tanto clorato como perclorato del suelo a través de las raíces, acumulándose en los tejidos y siendo imposibles de eliminar. Este es el motivo por el cual su mayor concentración detectada se encuentra en las hojas, por lo que es especialmente significativo en los cultivos vegetales de hoja verde (ELIKA Seguridad Alimentaria, 2022; (Bluegold, 2021; Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición, 2020).

En 2013 se detectó repetidamente clorato y perclorato en ciertos alimentos, lo que llevó a una serie de actuaciones por parte de los estados de la Unión Europea. De este modo, se instauró el Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de febrero de 2015, limitando así su presencia en productos vegetales y siendo catalogados como residuos de plaguicidas ilegales. La potencial presencia de perclorato en el medio de forma natural impidió el establecimiento de una normativa específica, por lo que se aplicó el artículo 2 del Reglamento (CEE) nº 315/93, de 8 de febrero de 1993, que prohíbe comercializar aquellos productos que contengan contaminantes en proporciones inaceptables, y el artículo 14 del Reglamento (CE) nº 178/2002 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 28 de enero de 2002, que establece que los alimentos comercializados deben

estar libres de materias extrañas. Actualmente, se establecieron el Reglamento (UE) 2020/685, fijando el contenido de perclorato en alimentos (Agència Catalana de Seguretat Alimentària, 2020).

### c. Presencia de cloratos y percloratos en la agricultura: fuentes potenciales

Como es menciona anteriormente, los cloratos en el medio son siempre de origen antrópico, mientras que los percloratos tienen un origen natural además de la exposición producida por medios antrópicos. El uso de desinfectantes como el hipoclorito o el cloro produce tanto cloratos como percloratos entre otros compuestos, mientras que el uso de dióxido de cloro para la desinfección produce cloritos y cloratos en el agua (Bluegold, 2021). Se han establecido detección de cloratos en aguas depuradas y de riego como consecuencia del uso de desinfectantes y en algunos casos esta presencia está influida por el uso de ozono en estos procesos. El ion clorato es uno de los contaminantes que se están considerando para la regulación en el agua potable. Además de su presencia en el agua como resultado del uso de dióxido de cloro, el clorato puede formarse durante la ozonización intermedia si hay cloro residual. La mayoría del clorato se forma a través de una ruta que involucra radicales libres en aguas de origen natural por encima de las vías de formación relacionadas con el ozono molecular y radicales libres en aguas con bajo contenido de DOC (Siddiqui, 1996).

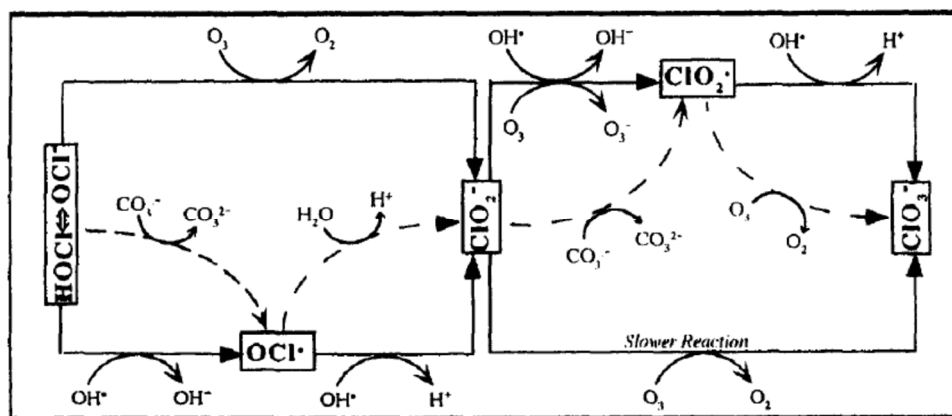


Figura 2. Vías de formación del clorato (Siddiqui, 1996)

Se ha observado una sinergia muy fuerte entre la presencia de OH (hidróxidos, alcalinidad) y el aumento de cloratos, por lo que el pH del suelo alcalino y especialmente la conjunción de aguas con bajo contenido de materia orgánica, presencia de cloro residual y pH alcalino favorece la formación de cloratos:



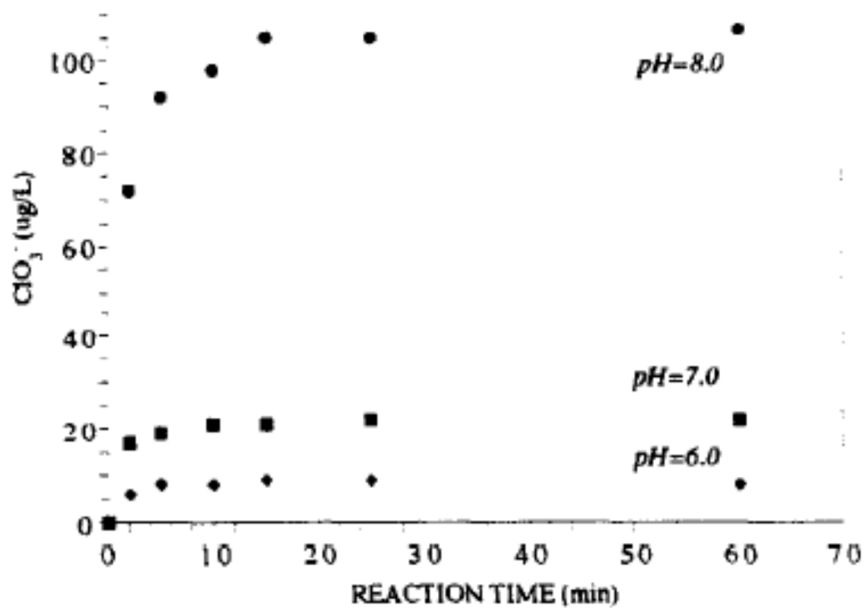


Figura 3. Efecto del pH sobre la formación de clorato en contexto de ozonización (Saddiqui, 1996)

Por ello la OMS establece recomendaciones de menos de 0,7 mg/L de cloratos en agua (Comunicado de AIIIMPO sobre la Detección de Residuos de Clorato, 2017).

Aquellos percloratos presentes en el medio por motivos antrópicos provienen de su uso para la fabricación de explosivos, pirotecnia y como combustibles, además de la producción de pegamentos, baterías, bolsas de aires y agentes de limpieza y blanqueo entre otros. Es debido a su gran solubilidad en agua que pequeñas emisiones de estos compuestos se incorporan con rapidez al suelo en forma iónica, siendo muy poco reactivos y manteniéndose por mucho tiempo (Agromeliana, 2016).

#### d. Dinámica de cloratos y percloratos en el sistema suelo-planta

Pocos estudios han afrontado la problemática de la movilidad del perclorato en suelos debido a la complejidad de sus características químicas. Algunos muestran una baja absorción en medios ácidos, y en general, demuestra una baja movilidad en el suelo por sí mismo, estando determinada principalmente por las características hidrológicas y factores biológicos del medio. El riego por goteo y su aporte constante de humedad, junto con la presencia de perclorato en el agua como impurezas de los fertilizantes, aumentan la movilidad de estos iones en el suelo justo en el lugar de la planta, por lo que es esperable un aumento de percloratos durante el uso de esta práctica (Calderón et al., 2017).

Respecto a las dinámicas del clorato, el clorato de sodio aparentemente es capaz de penetrar todas las superficies externas de las plantas excepto las inusualmente gruesas o con cutícula. Es esperable que su absorción se produzca principalmente a través de rizomas, raíces, tallos

herbáceos y, cuando se aplica sobre las hojas, a través de ellas si no tienen algún tipo de protección (Loomis, 1933).

El Clorato de sodio se ha utilizado como herbicida no selectivo y defoliante. El clorato de sodio se absorbe a través de las raíces y es fitotóxico para todas las partes de la planta. Su uso para hacer dióxido de cloro, que se usa en desinfección de aguas, produciendo percloratos (Ali et al., 2016) es una fuente de este otro anión que, aun presente de forma natural, en altas concentraciones tiene efectos nocivos al igual que el clorato.

#### **e. Riesgos potenciales de la presencia de cloratos y percloratos en la agricultura**

Los cultivos son capaces de absorber tanto clorato como perclorato del suelo a través de las raíces, acumulándose en los tejidos y siendo imposibles de eliminar. Este es el motivo por el cual su mayor concentración detectada se encuentra en las hojas, por lo que es especialmente significativo en los cultivos vegetales de hoja verde (ELIKA Seguridad Alimentaria, 2022; (Bluegold, 2021; Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición, 2020).

En 2013 se detectó repetidamente clorato y perclorato en ciertos alimentos, lo que llevó a una serie de actuaciones por parte de los estados de la Unión Europea. De este modo, se instauró el Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de febrero de 2015, limitando así su presencia en productos vegetales y siendo catalogados como residuos de plaguicidas ilegales. La potencial presencia de perclorato en el medio de forma natural impidió el establecimiento de una normativa específica, por lo que se aplicó el artículo 2 del Reglamento (CEE) nº 315/93, de 8 de febrero de 1993, que prohíbe comercializar aquellos productos que contengan contaminantes en proporciones inaceptables, y el artículo 14 del Reglamento (CE) nº 178/2002 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 28 de enero de 2002, que establece que los alimentos comercializados deben estar libres de materias extrañas. Actualmente, se establecieron el Reglamento (UE) 2020/685, fijando el contenido de perclorato en alimentos (Agència Catalana de Seguretat Alimentària, 2020).

#### **f. Efectos de los cloratos y percloratos sobre la salud**

Los estudios indican que la dosis letal 50 (DL<sub>50</sub>) oral de clorato de sodio en ratones es de 8.350 mg/kg, 1.350 mg/kg en ratas, 1.350 mg/kg en gatos, 7.200 mg/kg en conejos y 700 mg/kg en perros. Estudios de exposición subcrónica al clorato de sodio en ratas mostraron que, tras ser expuestas durante 90 días por vía oral en agua en dosis de 30 a 512 mg/kg por día en machos y de 42 a 801 mg/kg al día en hembras, el peso corporal de machos y hembras del grupo de mayor exposición sufrió una disminución significativa del 76% y el 84% respectivamente. Se observaron disminuciones en el peso relativo del corazón, los riñones y el hígado en los machos y una disminución en el peso relativo de las glándulas adrenales, el timo y el bazo en hembras. Se produjo una disminución en el recuento de eritrocitos y el porcentaje de hematocrito. También se produjeron cambios en las glándulas tiroideas y pituitaria. No se observaron efectos adversos en dosis de menos de 30 mg/kg al día en machos ni 42 mg/kg al

día en hembras. Estudios de dos años en ratas (en dosis elevadas) mostraron carcinomas foliculares en machos y adenomas y carcinomas foliculares en machos y hembras, así como cambios en los niveles de las hormonas tiroideas.

El perclorato es químicamente similar al clorato, ambos son tóxicos para la glándula tiroides y oxidantes químicos. El principal tejido diana del perclorato es la glándula tiroides, mostrando perturbaciones en la T3, T4 y TSH e histopatología. Se reportaron tumores benignos y carcinomas foliculares en las glándulas tiroides de machos de rata y hembras de ratón tras altas exposiciones durante dos años de perclorato de potasio en agua (1.339 mg/kg por día y 2.147 mg/kg por día respectivamente). Este actúa inhibiendo la toma de aniones yoduro, inhibiendo la síntesis de hormona tiroidea y causando una proliferación de las células tiroideas. (National Toxicology Program, 2005).

#### g. Ecotoxicología de los cloratos y percloratos

A pesar de que el ion perclorato está muy presente en el medio, en parte debido a la actividad contaminante humana, hay pocas muestras de su ecotoxicología e impacto sobre la vida salvaje. Aun así, el estudio del perclorato de potasio sobre organismos modelo que sirven como biomarcadores, tales como *Vibrio fischeri*, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* y *Eisenia fetida*, muestran ciertos niveles de toxicidad. Sobre *V. fischeri*, se produjo una reducción en la bioluminiscencia ( $EC_{50} = 715 \text{ mM}$ ); la supervivencia de *P.subcapitata* se redujo en concentraciones de 144 mM ( $DL_{50} = 72 \text{ mM}$ ); *D. magna* mostró una  $DL_{50}$  de 5 mM y una NOAEL y LOAEL de 3 y 7 mM respectivamente; y la exposición aguda de *E. fetida* alcanzó una mortalidad del 80% con concentraciones de 81 mM y una  $DL_{50}$  de 56 mM, lo que nos ofrece una  $DL_{50}$  por concentración en suelo de aproximadamente 3.100  $\mu\text{g/g}$ . (Acevedo-Barrios et al., 2018).

Los cloratos no han mostrado ser tóxicos para peces de agua dulce ni invertebrados, pero ha demostrado ser muy tóxico para las algas pardas marinas ( $EC_{50}$  de 0,105 mg  $\text{ClO}_3^-$  litro<sup>-1</sup>). Respecto a los microorganismos marinos, la toxicidad de los cloratos en estos es algo controversial, ya que parece que numerosos grupos de bacterias son capaces de crecer en ellos, a pesar de haber reportes anteriores de toxicidad (Vanwijk y Hutchinson, 1995). Los cloratos han mostrado especial toxicidad sobre microalgas marinas, especialmente en aquellas aguas con limitaciones de nitratos, aunque su toxicidad difiere entre especies. En concreto, los cloratos han mostrado toxicidad sobre *Nitzschia closterium* y *Dunaliella tertiolecta*, inhibiendo notablemente el crecimiento tras 72 horas de exposición a concentraciones de 0,5 y 5 mg/L respectivamente. Los cloratos también mostraron efectos negativos sobre la motilidad de *Nitzschia closterium* tras una exposición de 3 a 7 días en concentraciones de entre 0,4 y 8,4 mg/l. En contraposición, las microalgas de agua dulce muestran mayor sensibilidad a los cloratos en condiciones altas en nitrato (Stauber, 1998).

#### h. Marco legal

Tal como se indica en el Reglamento (UE) 2020/749 de la Comisión de 4 de junio de 2020, que modifica el Anexo III del Reglamento (CE) 396/2005 del Parlamento Europeo y del

Consejo, los límites máximos de residuos (LMR) del clorato para las verduras de las cuales se han tomado muestras se presentan en la Tabla 1.

*Tabla 1. Límites máximos de residuos del clorato.*

<b>Hortaliza</b>	<b>Contenido máximo Clorato (mg/Kg)</b>
Cítricos	0,05
Frutos de cáscara	0,1
Frutas de pepita	0,05
Bayas y frutos pequeños	0,05
Dátiles	0,30
Higos	0,30
Aceitunas de mesa	0,70
Kumquats	0,30
Carambolas	0,30
Caquis o palosantos	0,30
Yambolanas	0,30
Otras frutas de piel comestible	0,30
Frutas pequeñas de piel no comestible	0,30
Frutas grandes de piel no comestible	0,30
Patatas	0,05
Raíces y tubérculos tropicales (Batatas y boniatos)	0,05
Raíces y tubérculos excluyendo la remolacha azucarera	0,15
Ajos	0,70
Cebollas	0,50
Chalotes	0,50
Cebolletas y cebollinos	0,50
Otros bulbos	0,05
Tomates	0,10
Pimientos	0,30
Berenjenas	0,40
Okras	0,10
Otras solanáceas y malváceas	0,10
Cucurbitáceas de piel comestible	0,20
Cucurbitáceas de piel no comestible (Calabaza)	0,08
Maíz Dulce	0,10
Otros frutos y pepónides	0,10
Brécoles	0,40
Coliflores	0,06
Otras inflorescencias	0,06
Cogollos	0,07
Col china	0,06
Berza	0,20

Colirrábanos	0,06
Hortalizas de hoja, hierbas aromáticas y flores comestibles	0,70
Leguminosas	0,35
Tallos	0,25
Setas cultivadas	0,70
Setas silvestres	0,70
Musgos y líquenes	0,05
Algas y organismos procariontas	0,05
Leguminosas secas	0,35
Semillas oleaginosas	0,05
Frutos oleaginosos	0,70
Cereales (Maíz)	0,05
Té, café, infusiones, cacao y algarrobas	0,05
Lúpulo	0,05
Espicias de semillas	0,07
Espicias de frutos	0,07
Espicias de corteza	0,07
Regaliz y jengibre	0,07
Cúrcuma y rábanos rusticanos	0,07
Otras especias de raíces y rizomas	0,07
Espicias de yemas	0,07
Espicias del estigma de las flores	0,07
Espicias de arilo	0,07
Plantas azucareras	0,05

Respecto a los LMR para el perclorato, el Reglamento (UE) 2020/685 de la Comisión de 20 de mayo de 2020 modifica el Reglamento (CE) 1881/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, estableciéndose para frutas y hortalizas los mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Límites máximos de residuos del perclorato.

<b>Producto alimenticio</b>	<b>Contenido máximo Perclorato (mg/Kg)</b>
Frutas y hortalizas (excepto posteriores)	0,05
Cucurbitaceae y col rizada	0,10
Hortalizas de hoja y hierbas	0,50
Té ( <i>Camellia sinensis</i> ), seco	0,75
Infusiones de hierbas y de frutas, desecadas	0,75
Preparados para lactantes, preparados de continuación y alimentos para usos médicos especiales destinados a los lactantes y niños de corta edad, y preparados para niños de corta edad.	0,01
Alimentos infantiles	0,02
Alimentos elaborados a base de cereales	0,01



## 2. Objeto

El objeto de la subvención es establecer las bases para colaborar económicamente en la financiación de los grupos de investigación, departamentos e institutos de investigación de la Universidad Miguel Hernández para el desarrollo del Proyecto de investigación aplicada que figura en el anexo, de **“CLOR: Acompañamiento científico-técnico integral en el estudio del clorato y perclorato en los sistemas Agrícolas de la Vega Baja con el fin de prevenir potenciales acumulaciones en parte comestible de cultivos hortícolas”**, (en adelante el Proyecto) relacionado con:

1. Caracterización de la situación e identificación de la zona del estudio y análisis de los suelos
2. Análisis del sistema de riego, procedencia de las aguas empleadas y su análisis
3. Estudio comparado de los diferentes insumos (abonos y herbicidas) que declaren los participantes en el estudio
4. Análisis de los diferentes productos hortícolas producidos en las fincas objeto del estudio





### 3. Materiales y métodos

La metodología y el plan de trabajo se organiza en una serie de actividades a realizar:

Caracterización de la situación: Recopilación bibliográfica de conocimiento respecto al uso de clorato en la agricultura y sus precursores entrevista con actores hortofrutícolas para identificar prácticas potencialmente impacten en esta presencia en alimentos.

Identificación de la zona del estudio y análisis sistemático de los suelos: se establecerán muestreos mensuales (al menos durante tres meses) para conocer la evolución de estos elementos y su interacción con las prácticas de manejo (riego, fertilización, etc.). Los puntos de muestreo se georreferenciarán (permitiendo transformar las coordenadas en coordenadas de mapa). Este proceso de selección y muestreo se realizará mayoritariamente en el campo de Guardamar, de acuerdo a los actores representativos de la zona.

Número de parcelas monitorizadas: En un número representativo de la zona de estudio, implicando diferentes cultivos (calabaza, brócoli, alcachofa) y tipologías de manejo a nivel de riego, fertilización etc., se realizarán muestreos sistemáticos y periódicos, para conseguir obtener un mapa evolutivo de la potencial presencia de cloratos/percloratos en suelos en el último semestre del año 2022. Posteriormente este estudio se puede ampliar para el primer semestre de 2023, con lo que conseguiríamos una foto evolutiva de la presencia estacional potencial de clorato y perclorato (presencia y concentración) en un año agrícola.

Análisis del sistema de riego, procedencia de las aguas empleadas y su análisis: se realizará un estudio del sistema de riego, su procedencia y se analizarán mensualmente las aguas de riego (riego tradicional o aguas) que se utilicen en la zona de estudio.

Análisis de los diferentes insumos (abonos y herbicidas) que declaren los participantes en el estudio: el objetivo es identificar potenciales entradas de estos precursores que pueden generar clorato y perclorato.

Análisis de los diferentes productos hortícolas producidos en las fincas objeto del estudio: se realizarán muestreos y análisis de los productos hortícolas, así como su seguimiento en la cadena de producción, realizando un muestreo y análisis del producto al finalizar su proceso en la industria en el momento de su comercialización, permitiéndonos analizar el posible efecto acumulador (presencia potencial del clorato y perclorato) del producto hortofrutícola a lo largo de su ciclo.

Análisis de resultados y desarrollo de conclusiones: Análisis individual y global de la situación, elaborando una propuesta de soluciones una vez identificados todos los vectores y la información relevante de los apartados anteriores. Desarrollando unas líneas de estrategias de prevención de la presencia de clorato y perclorato en la Vega Baja, así como unas recomendaciones que puedan ser útiles para los agricultores de la zona.

La técnica empleada para el análisis de agua, suelo y alimentos se realizará mediante cromatografía de líquidos con detector de espectrometría de masas (LC-MS/MS), con los siguientes límites de cuantificación:

- En verduras: 0'002 mg/Kg
- Agua y suelos: 0'01 mg/Kg

Evaluación a nivel normativo:

Reglamento (UE) 2020/749 de la Comisión de 4 de junio de 2020, que modifica el Anexo III del Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de clorato en determinados productos.

Reglamento (UE) 2020/685 de la Comisión de 20 de mayo de 2020, que modifica el Reglamento(CE) nº 1881/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta al contenido máximo de perclorato en determinados productos.

**a. Zona de estudio y toma de muestras**

La Vega Baja del Segura es una comarca con una marcada tradición agrícola gracias a la fertilidad de sus tierras, la bondad del clima y la presencia del río Segura. Durante siglos, el río Segura ha venido proporcionando el agua necesaria para poder desarrollar una agricultura de regadío.

El regadío en la Vega del Segura se inició en tiempo de los Romanos, pero es durante la dominación árabe cuando se implanta el regadío, se crea la infraestructura, gran parte de la cual todavía conserva los nombres de aquella época.

En la Comarca de la Vega Baja hay 15 Juzgado privativos de Agua y Sindicatos de Riego que forman el Regadío Tradicional con unas 20.000 has. (Juzgado Privativo de Aguas de Orihuela, 2016).

Cuando hablamos del regadío tradicional o por superficie, no podemos olvidar la gran infraestructura hidráulica que conlleva, con grandes conducciones de agua que la transporta por gravedad; las acequias son las encargadas de transportar el agua tomándola directamente del río (el agua procedente directamente del río se le denomina aguas vivas), a partir de estas surgen otras conducciones que denominadas arrobas y brazales.

Existe otra red de infraestructura hidráulica (denominadas escorredores, azarbetes y azarbes), que son las encargadas de recoger y conducir toda el agua sobrante y de drenaje (a este tipo de aguas se le denomina aguas muertas), volviéndola a utilizar en el regadío de los cultivos (Figura 4).

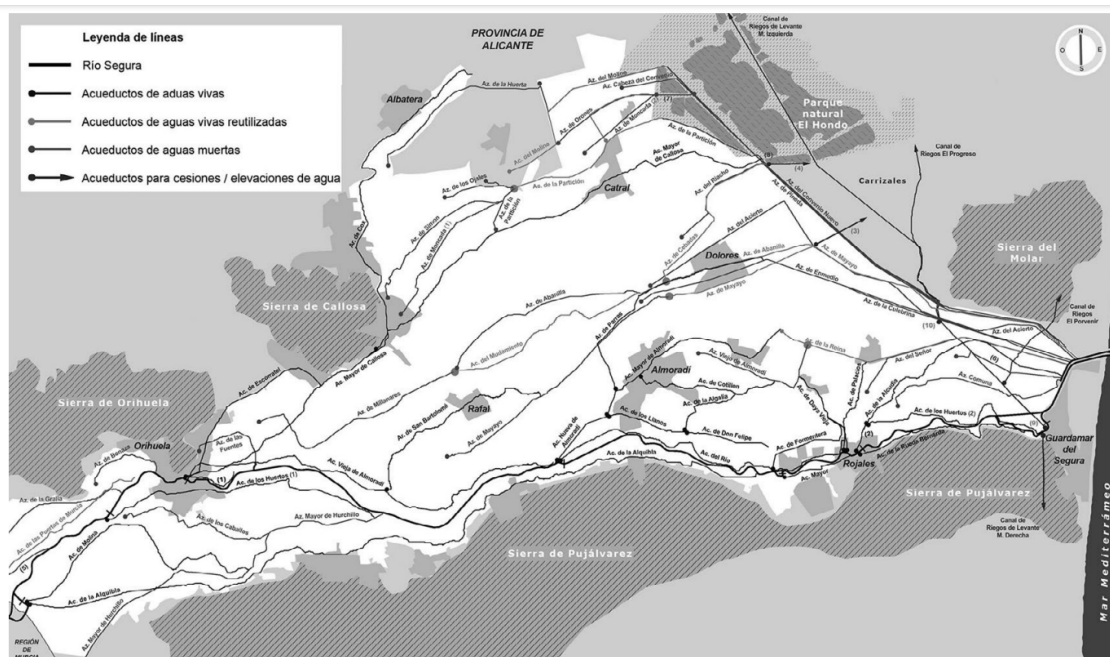


Figura 4. Mapa general del sistema de riegos tradicionales de la Vega Baja del Segura. (Fuente: Trapote Jaume, A. et al. 2015)

La gestión de los recursos hídricos en las explotaciones agrarias de la Vega Baja del Segura (Alicante, Sureste español) está muy condicionada por su escasez, y el agua es un bien con un aprovechamiento muy intensivo.

La modernización de los regadíos basados fundamentalmente en su eficiencia, ahorro de agua y mayor productividad ha potenciado cambio del regadío tradicional o a manta por el riego por goteo.

Por otro lado, debido al gran déficit hídrico y a la gran demanda que se ha experimentado en las últimas décadas (doméstico, industrial y agrario), ha planteado la necesidad de utilizar las aguas regeneradas procedentes de las aguas urbanas y aguas procedentes de las desaladoras.

El presente estudio se centra dentro la superficie regable del Juzgado Privativo de Aguas de Guardamar del Segura (Figura 5).

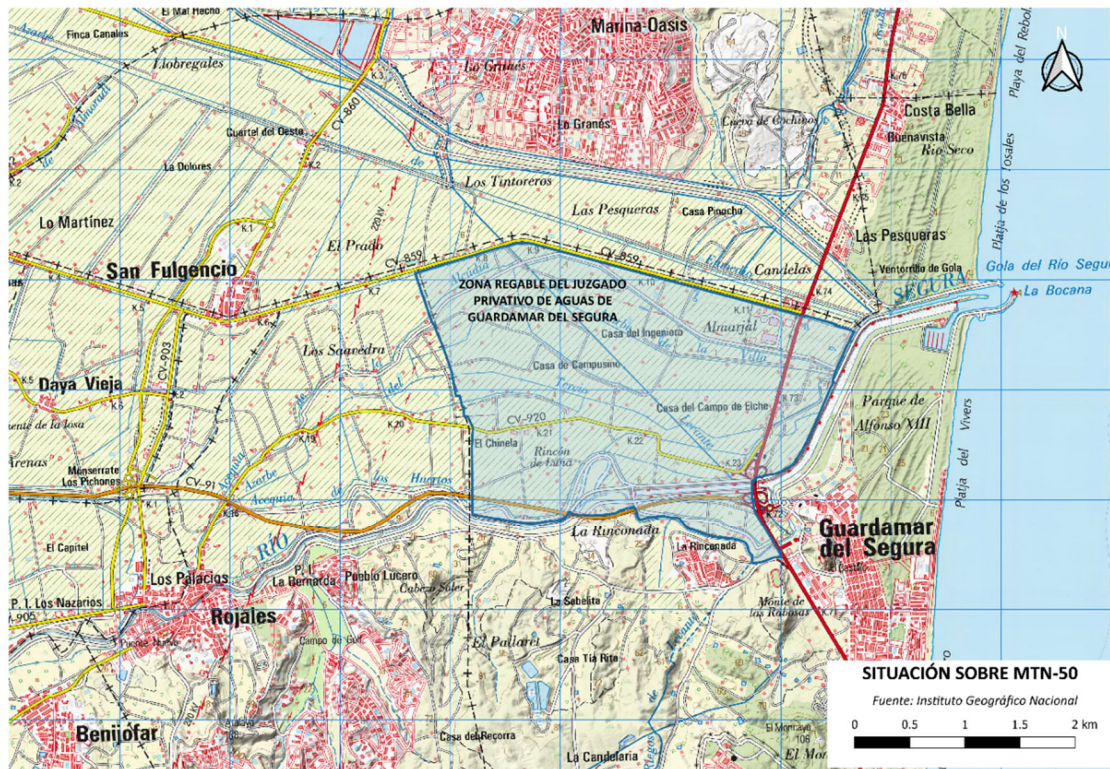


Figura 5. Superficie regable del Juzgado Privativo de Aguas de Guardamar del Segura.

La superficie regable es de aproximadamente 525 hectáreas con unas 1200 parcelas agrarias, con unas dimensiones medias entre 4000-4500 m<sup>2</sup>; en definitiva, parcelas agrarias de pequeñas superficies (una estructura de propiedad de la tierra cada vez más minifundista), característica endogámica de la huerta de la Vega Baja.

Principalmente, la infraestructura hidráulica del regadío tradicional de Guardamar del Segura está formada por dos acequias (aguas vivas), la acequia Alcudia y de los Huertos; por tres azarbes (aguas muertas) de la Reina, de la Villa y de la Comuna (Figura 6).

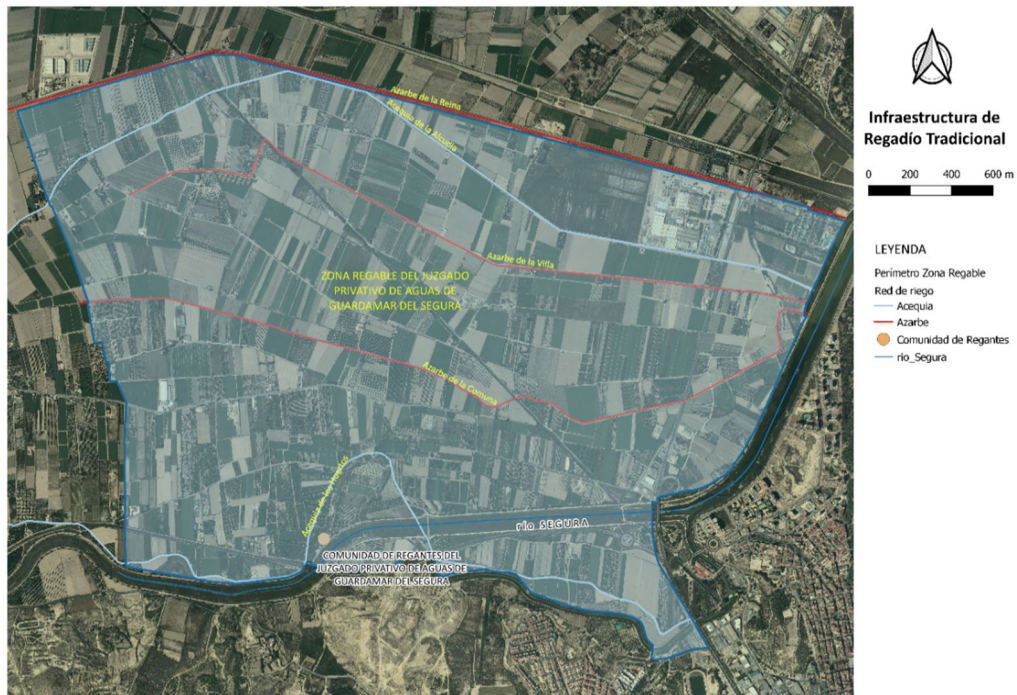


Figura 6. Infraestructura hidráulica del regadío tradicional del Juzgado Privativo de Aguas de Guardamar del Segura

En la siguiente figura (Figura 7), aparecen sombreados con diferentes colores las zonas de regadío tradicional según su infraestructura hidráulica.

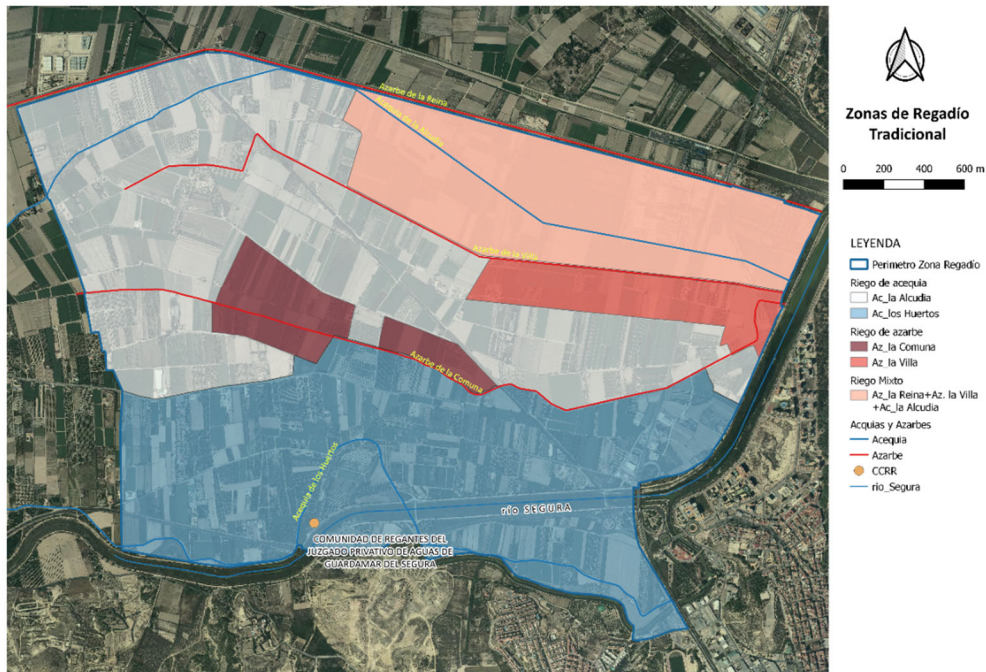


Figura 7. Zonas de regadío tradicional según su infraestructura hidráulica.

Ante la situación grave de sequía que se estaba produciendo hace unas décadas, y con la ayuda de la Generalitat Valenciana se creó toda una infraestructura hidráulica para poner en funcionamiento una Comunidad de Regantes que pudiera modernizar toda la superficie de riego tradicional del Juzgado Privativo de Aguas de Guardamar del Segura reutilizando las aguas regeneradas procedentes de las aguas urbanas del municipio de Guardamar del Segura.

La superficie regable de esta Comunidad de regantes es la superficie ocupada por el regadío tradicional, en la actualidad se riegan aproximadamente unas 300 parcelas que equivalen aproximadamente unas 50 has, algunas de ellas se riegan conjuntamente y dependiendo de la época del año con el agua de regadío tradicional).

- i. Análisis del sistema de riego, procedencia de las aguas empleadas en su análisis

En las acequias, azarbes y Comunidad de Regante, se determinaron las diferentes procedencias de agua de riego, para ello se identificaron por un lado las acequias (aguas vivas), con las que se riega el campo de Guardamar del Segura que toman directamente sus aguas del río Segura.

Estas acequias son la acequia de la Alcudia y la acequia de los Huertos, las muestras de agua se tomaron siempre en un mismo punto en diferentes tiempos (desde junio a noviembre), en la siguiente figura (Figura 8) aparecen fotografías de las tomas de muestras de agua, así como sus coordenadas UTM.



Acequia Alcudia  
X: 699.954,853  
Y: 4.218.960,378



Acequia de los Huertos  
X: 699.939,042  
Y: 4.218.850,280

*Figura 8. Coordenadas UTM de los puntos de toma de agua de las acequias Alcudia y de los huertos, y fotografías.*

Por otro lado, se identificaron los azarbes (aguas muertas) con las que también se riega parte del campo de Guardamar. Se tomaron muestras durante el periodo del estudio (junio a noviembre) en un mismo punto, al final de cada azarbe. Los azarbes son azarbe de la Reina, azarbe de la Villa y azarbe la Comuna (Figuras 9, 10 y 11).

En las siguientes figuras, aparecen fotografías de las tomas de muestras de agua en los azarbes, así como sus coordenadas UTM.



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



Figura 9. Coordenadas UTM del punto de toma de agua del azarbe de la Reina y fotografías.



Azarbe de la Villa  
X: 705.445,972  
Y: 4.220.164,636

Figura 10. Coordenadas UTM del punto de toma de agua del azarbe de la Villa y fotografías.



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

Figura 11. Coordenadas UTM del punto de toma de agua del azarbe de la Comuna y fotografías.

Por último, se tomaron muestras de agua (durante el periodo del estudio) en el cabezal de filtrado de la comunidad de regantes Juzgado Privativo de Aguas de Guardamar del Segura.



La comunidad de regantes distribuye el agua a presión y la lleva a pie de parcela, donde el agricultor se conecta a su hidrante correspondiente y a partir de allí realiza su instalación de riego por goteo.

En la siguiente figura (Figura 12) aparecen fotografías de las tomas de muestras de agua, así como sus coordenadas UTM.



Estación de filtrado

X: 703.133,933

Y: 4.219.004,792

Figura 12. Coordenadas UTM del punto de toma de agua en el cabezal de filtrado de la comunidad de regantes y fotografías

Todas las muestras de agua se recogieron en material plástico inerte. Estos recipientes estaban limpios y se enjuagaron varias veces con el agua que se quiere analizar.

El volumen de muestra recogido fue de aproximadamente 1 litro; el agua procedente de la Estación de Filtrado se dejó correr al menos durante 15 minutos antes de tomar la muestra.

En aguas superficiales en movimiento (acequia y azarbes) se tomaron en lugares donde la corriente era normal, evitando tomar el agua en zonas estancadas o de remolinos. La profundidad fue intermedia entre la superficie del agua y el fondo, y en el centro de la corriente. Dirigiendo la boca del recipiente en sentido contrario a la corriente, evitando que en la muestra entren materias flotantes extrañas (algas, plantas, etc.).

Las muestras se guardaron en recipientes herméticos con hielo hasta el laboratorio, los análisis no superaron nunca las 24 horas tras el muestreo.

Las muestras de agua se categorizaron como sigue:

Tipo de agua
1. Estación de filtrado
2. Acequia Alcudia
3. Acequia Los Huertos
4. Azarbe La Reina
5. Azarbe de La Villa
6. Azarbe de la Comuna

## ii. Toma de muestras de suelo y su análisis:

Se tomaron muestras de suelo al azar en 11 parcelas, basándonos en la procedencia del agua, tipo de riego (localizado o a manta) y en los cultivos más representativo de la zona. Indicar que hay parcelas con dotación de agua de acequias que se suplementan con dotaciones de diferentes azarbes. Durante este periodo de estudio, nos indican que la mayoría de la superficie regable con riego tradicional la realizaron con las dotaciones aportadas por las acequias. De estas 11 parcelas, se tomaron muestras para su análisis al inicio del estudio y a su término.

En la siguiente tabla (Tabla 3), aparecen el número de parcelas muestreadas y procedencia de su riego.

*Tabla 3. Número de parcelas muestreadas, procedencia y tipo de riego.*

<b>Procedencia del agua del riego</b>	<b>Número parcelas muestreadas</b>	<b>Tipo de riego</b>
Comunidad de regantes Juzgado Privativo de Aguas de Guardamar del Segura	3	Riego por goteo
Acequia Alcudia	3	Riego a manta
Acequia de los Huertos	3	Riego a manta
Azarbe de la Comuna	2	Riego a manta

Se recogió suelo (Figura 13) de los primeros 15-20 cm con ayuda del muestrador de suelo y azada, tomando muestras en cinco zonas de esa parcela, depositándolas en una capaza, donde se mezcló adecuadamente para homogeneizarlas y se metieron en una bolsa de plástico debidamente etiquetada, para su preparación y análisis en laboratorio. Una vez en laboratorio, se extendió en bandejas para su secado al aire, y posterior tamizado a través del tamiz de 2 mm, separando los elementos más gruesos de los más fino para proceder a su análisis.



Figura 13. Toma de muestras de suelos.

Por tanto las muestras de suelo se vincularon claramente con la fuente principal de agua de la que se suministran.

iii. Toma de muestras de hortalizas y frutos:

Basándonos en el Banco de Datos Territorial, *Estimaciones de superficies de cultivo por municipios de la Generalitat Valenciana* según grupo de cultivo y tipo de riego (Tabla 4), en las diferentes visitas iniciales que realizamos a la zona de estudio con entrevista con agricultores y exportadores, en la información facilitada por el Juzgado Privativo de Aguas de Guardamar del Segura, y en la época del estudio se eligieron los cultivos de calabaza, boniato, pimiento, naranja y maíz (éste último se seleccionó por la procedencia del agua de donde se regaba).

Tabla 4. *Estimaciones de superficies de cultivo por municipios de la Generalitat Valenciana año 2021. Fuente: Conselleria de Agricultura, Desarrollo Rural, Emergencia Climática y Transición Ecológica ([https://bdt.gva.es/bdt/res\\_optimo.php](https://bdt.gva.es/bdt/res_optimo.php))*

Cultivo	Regadío	Hectáreas
Cereales para grano	Sí	15
Leguminosas para grano		0
Tubérculos de consumo humano	Sí	89
Flores y plantas ornamentales		0
Cultivos industriales	Sí	10
Cultivos forrajeros	Sí	3
Hortalizas	Sí	241
Cítricos	Sí	435
Frutales no cítricos		0
Viña		0
Olivar	Sí	4
Otros cultivos leñosos		0
Viveros	Sí	4

Hay que añadir, otro parámetro fundamental de estudio que tuvimos en cuenta una vez seleccionado los diferentes cultivos, fue la procedencia de su riego, intentando buscar para el mismo cultivo diferentes procedencias del riego (Tabla 5), siempre con el condicionante de la época donde se realizó el estudio y disponibilidad del cultivo.

*Tabla 5. Cultivo y procedencia del agua.*

<b>Cultivo</b>	<b>Procedencia del agua de riego</b>
Calabaza	Estación de filtrado. C.R. Juzgado Privativo de Agua de Guardamar del Segura Acequia Alcudia
Boniato	Acequia Alcudia Acequia de los Huertos
Pimiento	Estación de filtrado. C.R. Juzgado Privativo de Agua de Guardamar del Segura Acequia de los Huertos Azarbe de la Comuna Azarbe de la Villa
Naranja	Estación de filtrado. C.R. Juzgado Privativo de Agua de Guardamar del Segura Acequia de los Huertos
Maíz	Azarbe de la Reina

Se tomaron muestras de diferentes hortalizas y frutos, que se disponían en la época de estudio y de las diferentes procedencias de agua de riego. Se escogieron al azar por toda la parcela, con una media de 6 piezas/parcela. Se introdujeron en bolsas de plástico debidamente etiquetada hasta el laboratorio. Una vez allí se partieron aproximadamente por la mitad, se seleccionaron al azar una parte de ella, se volvieron a introducir en unas bolsas de plástico perfectamente identificadas y posteriormente se realizó su análisis.

En la siguiente figura (Figura 14), se observan algunas muestras analizadas.



*Figura 24. Imágenes de las muestras de vegetales analizadas.*

Por tanto, cada producto agrícola se muestra de forma representativa en cada parcela y se establece una ficha documental incluyendo información de riego-manejo-georeferenciación, que permite el agrupamiento en función de:

- a. Si el riego de la parcela es a manta o por goteo
- b. La fuente de agua
- c. Tipo de cultivo

#### b. Técnicas utilizadas

A continuación, se muestran los parámetros analizados, seguidos de las técnicas analíticas utilizadas para determinarlos.

##### i. Cloratos y Percloratos

Para la determinación de cloratos y percloratos en todas las muestras, se siguió una metodología basada en QuPpe-PO Method 1.3 y QuPpe-AO Method 1.3 (Anastassiades, 2021) (Anastassiades, 2019). La técnica utilizada fue cromatografía líquida HPLC-MS/MS.

##### ii. pH

La medida con el pH -metro, en la suspensión suelo-agua, desionizada obtenida por agitación mecánica durante 10 minutos con una relación de 1:2,5 (p/v) (MAPA, 1994).

En muestras de agua se tomó directamente el dato sumergiendo el electrodo del pH-metro.

##### iii. CE

Medida con conductímetro en una suspensión suelo-agua desionizada, obtenida por agitación mecánica durante 30 minutos y por centrifugación con una relación 1:5 (p/v) (MAPA, 1994).

En las muestras de aguas se tomó la medida directamente introduciendo el electrodo del conductímetro.

##### iv. $\text{NO}_3^-$

Medido con espectrofotómetro, en una disolución filtrada, proveniente de una suspensión suelo agua. (Simal, Lage, & Iglesias, 1985).

##### v. NTK

Método Kjeldahl: transformación del nitrógeno orgánico en amoniacal mediante digestión de la muestra. (Bremmer & Britenbeck, 1983)

##### vi. Cox

Oxidación parcial del carbono con dicromato de potasio en medio ácido sulfúrico (Yeomans y Bremmer, 1989).

##### vii. Potencial redox

El potencial redox se midió únicamente sobre las muestras de agua. Para ello se introdujo un electrodo de potencial redox en la muestra y se tomó la medida directamente.

#### 4. Resultados y Discusión

##### a. Análisis del sistema de riego, procedencia de las aguas empleadas y presencia de cloratos y percloratos

La Tabla 6 muestra los valores medios obtenidos a lo largo de los muestreos de agua de cada una de las fuentes. Mientras que se observaron valores de cloratos muy distintos entre los diferentes tipos de agua del estudio, los de los percloratos fueron siempre inferiores al límite de detección. Por otro lado, los valores de pH fueron muy similares, siendo algo menores en las aguas de la Estación de Filtrado. La CE también fue muy similar en todos los casos, aunque destacablemente más elevada en las aguas del Azarbe de La Villa y algo inferior en las de la Estación de Filtrado.

Es destacable que, tal como muestra la Tabla 7, las concentraciones de cloratos de cada fuente fueron significativamente distintas respecto a las de las demás, siendo más elevadas en la Acequia de los Huertos, seguidas de cerca por las de la Acequia Alcudia; y más bajas en la Estación de Filtrado. Los parámetros de pH, CE y Potencial Redox también fueron estadísticamente distintos entre las aguas, corroborando las diferencias mencionadas anteriormente.

*Tabla 6. Promedio de los parámetros mensuales de cada fuente de agua muestreada.*

Tipo de agua	pH	Desv pH	CE dS/m	Desv CE	Pot Redox (mV)	Desv Redox	Clorato mg/L	Desv Clorato	Perclor. mg/L	Desv Perclor.
1. Estación de filtrado	7,10	0,11	2,29	0,22	252,6	4,72	0,018	0,01	<0,01	0
2. Acequia Alcudia	7,85	0,23	2,68	0,17	239,4	15,03	0,056	0,05	<0,01	0
3. Acequia Los Huertos	7,86	0,19	2,62	0,16	230,6	17,88	0,046	0,06	<0,01	0
4. Azarbe La Reina	7,83	0,17	2,70	0,21	228	17,36	0,015	0,00	<0,01	0
5. Azarbe de La Villa	7,84	0,28	3,17	0,43	224	16,42	0,030	0,03	<0,01	0
6. Azarbe de la Comuna	7,75	0,20	2,83	0,44	222	16,46	0,037	0,03	<0,01	0

Después de realizar campañas mensuales de muestreo en los diferentes puntos vinculados a los diferentes tipos de aguas y usando su información matricial de riego—georeferenciación-temporal se clasificaron los resultados para cada parámetro analizado utilizando una metodología estadística GLM, donde se usaron como variables de agrupamiento principales:

- La fuente de agua (incluyendo 6 tipos distintos)
- El tiempo (incluyendo 6 meses, jun-oct 2022)

Tabla 7. Diferencias entre los parámetros de las distintas fuentes de agua. Sig. \*:F<0,05; \*\*:F<0,005; \*\*\*: F<0,001.

Tipo de agua	pH	CE	Redox	Clorato (mg/L)	Perclorato (mg/L)
1. Estación filtrado	7,10 a	2,29 a	253 a	0,012 a	<0,01
2. Acequia Alcudia	7,85 bc	2,68 c	239 c	0,044 f	<0,01
3. Acequia los Huertos	7,86 c	2,62 b	231 b	0,054 e	<0,01
4. Azarbe La Reina	7,83 bc	2,70 c	228 b	0,016 b	<0,01
5. Azarbe de La Villa	7,84 bc	3,17 e	224 a	0,029 c	<0,01
6. Azarbe la Comuna	7,75 b	2,83 d	222 a	0,037 d	<0,01
<b>F-ANOVA</b>	<b>140,0 ***</b>	<b>1068 ***</b>	<b>221,9 ***</b>	<b>1781,3 ***</b>	-

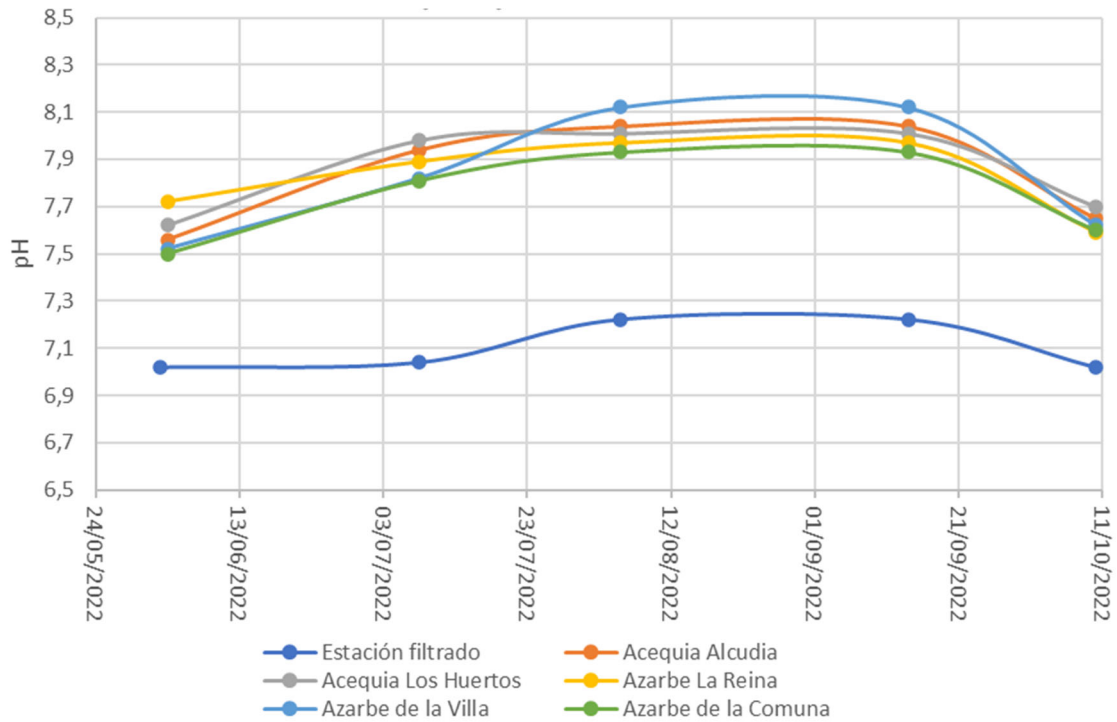
La tabla 7 nos indica que la presencia de cloratos fue máxima en la Acequia los Huertos y mínima en la estación de filtrado en el periodo de estudio. También se obtiene una presencia por debajo del nivel de detección en todos los tipos de agua para percloratos. Podemos ver que las acequias presentan mayores concentraciones promedio que los azarbes, a pesar de tener menor salinidad (factor influyente junto a pH altos)

Tabla 8. Diferencia entre parámetros del agua dependiendo del mes de muestreo. Sig. \*:F<0,05; \*\*:F<0,005; \*\*\*: F<0,001.

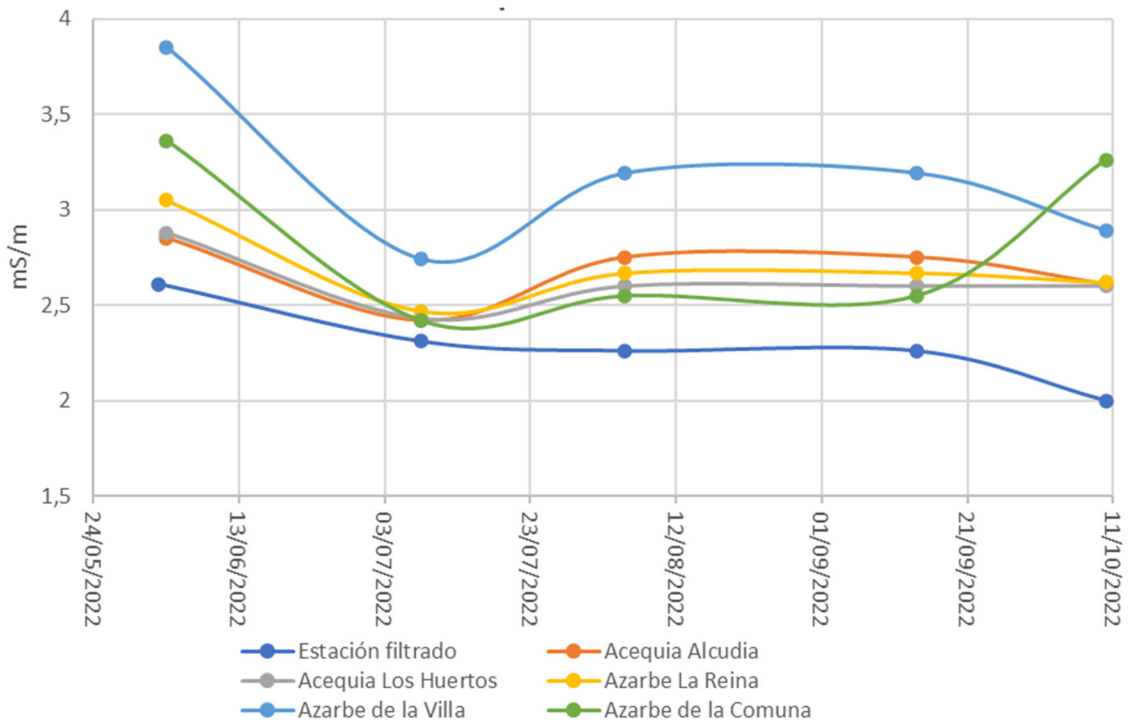
Mes	pH	CE	Redox	Clorato (mg/L)	Perclorato (mg/L)
6. Junio	7,49 a	3,10 c	249 d	0,029 c	<0,01
7. Julio	7,7 b	2,46 a	244 c	0,018 a	<0,01
8. Agosto	7,88 c	2,67 b	227 b	0,023 b	<0,01
9. Septiembre	7,88 c	2,67 b	227 b	0,033 d	<0,01
10. Octubre	7,53 a	2,66 b	216 a	0,057 e	<0,01
<b>F-ANOVA</b>	<b>68,14 ***</b>	<b>841,9 ***</b>	<b>373,2 ***</b>	<b>1799,3 ***</b>	-

La Tabla 8 nos muestra notables diferencias entre las características del agua dependiendo de la fecha de muestreo. Los pH más altos se encontraron en los meses de agosto y septiembre y las CE más elevadas fueron en el mes de junio, junto con el mayor Potencial Redox. Lo más notable es el aumento de la concentración de cloratos en el agua en el mes de octubre, significativamente más altos que en el mes anterior, este hecho debe tenerse en consideración respecto a la potencial transferencia a los cultivos en esta época.





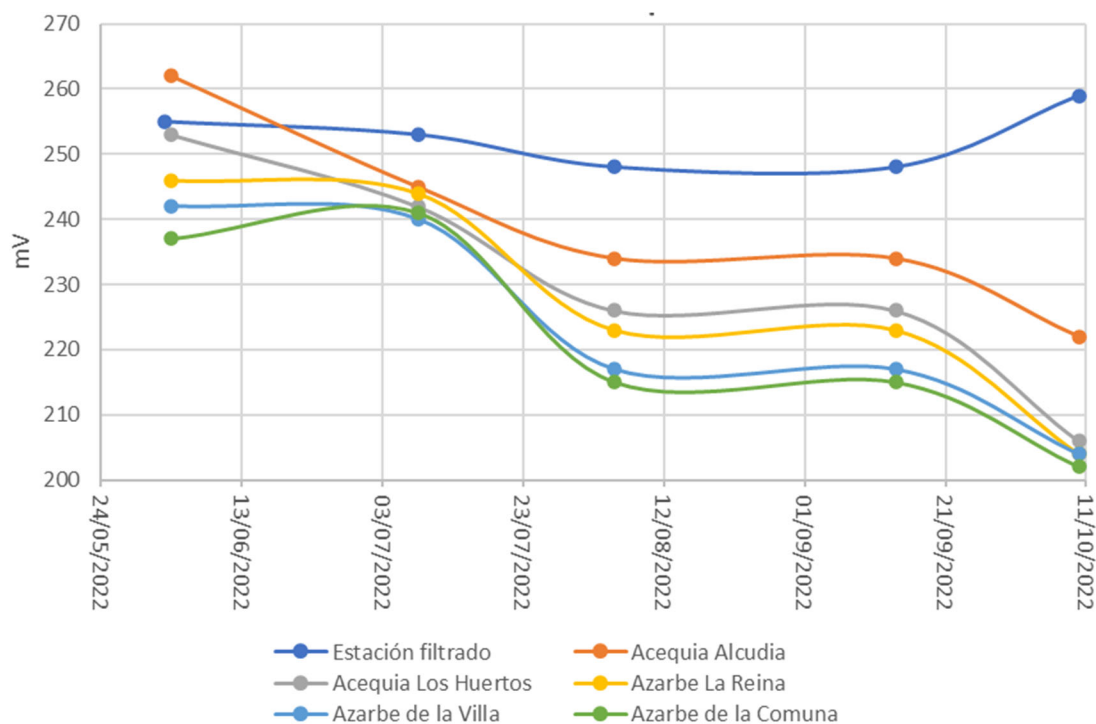
Gráfica 1. Evolución del pH a lo largo de los muestreos.



Gráfica 2. Conductividad Eléctrica de cada una de las aguas en función de la fecha de muestreo.

Analizando parámetro a parámetro, podemos observar la evolución de cada uno a lo largo de los meses de muestreo. Comenzando por el pH, los valores de la estación de filtrado fueron muy inferiores a lo largo de los muestreos en comparación con los del resto de las muestras. También se observa un aumento paulatino del pH desde el primer muestreo, en junio de 2022, hasta el tercero, en agosto, tras lo cual se mantiene hasta finales de septiembre, tras lo cual disminuye (Gráfica 1).

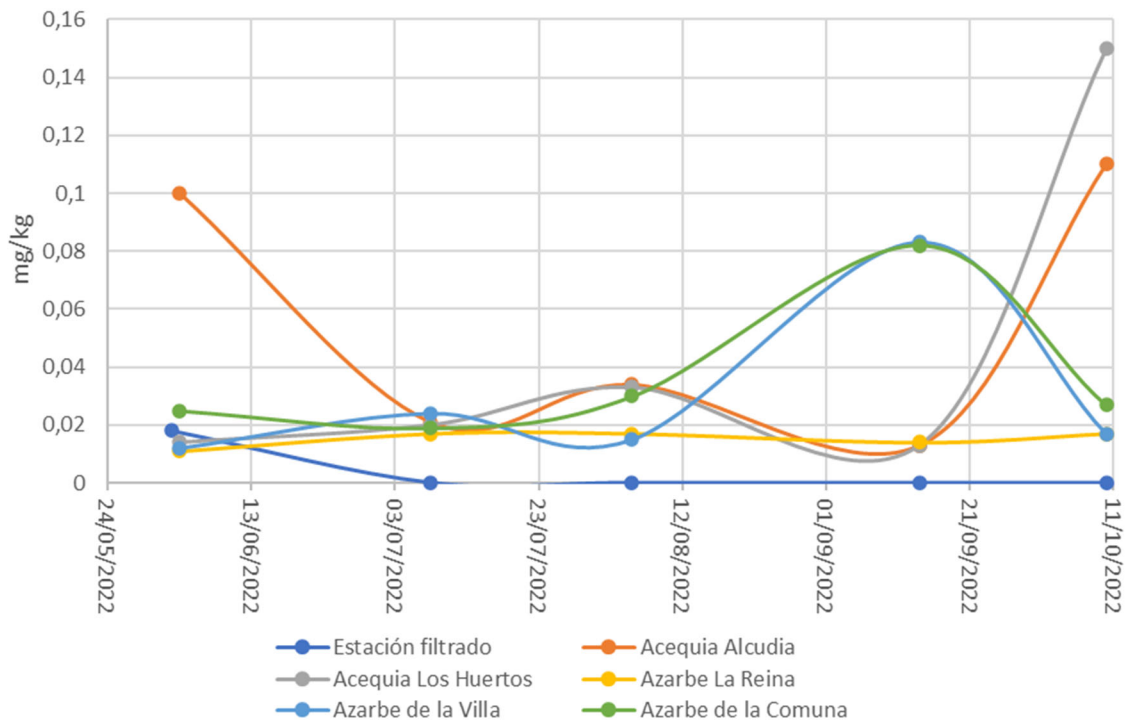
La CE (Gráfica 2) muestra un comportamiento similar a lo largo de los meses en todas las aguas. Comienza algo más alta en junio, tras lo cual disminuye el siguiente mes y en agosto alcanza un valor un poco superior, nunca mayor al de junio, para finalmente estabilizarse. Es destacable el aumento de CE en las aguas del Azarbe de la Comuna en octubre (3,260 mS/m) (Tabla 11), así como la poca variación que observamos entre meses en la Estación de Filtrado. Las mayores CE las encontramos en el Azarbe de La Villa (mínimo de 2,737 mS/m en julio) (Tabla 10), mientras que las menores fueron siempre en la Estación de Filtrado (mínimo de 1,997 mS/m en octubre) (Tabla 9).



Gráfica 3. Valores de Potencial Redox de cada fuente de agua según las fechas de toma de la muestra.

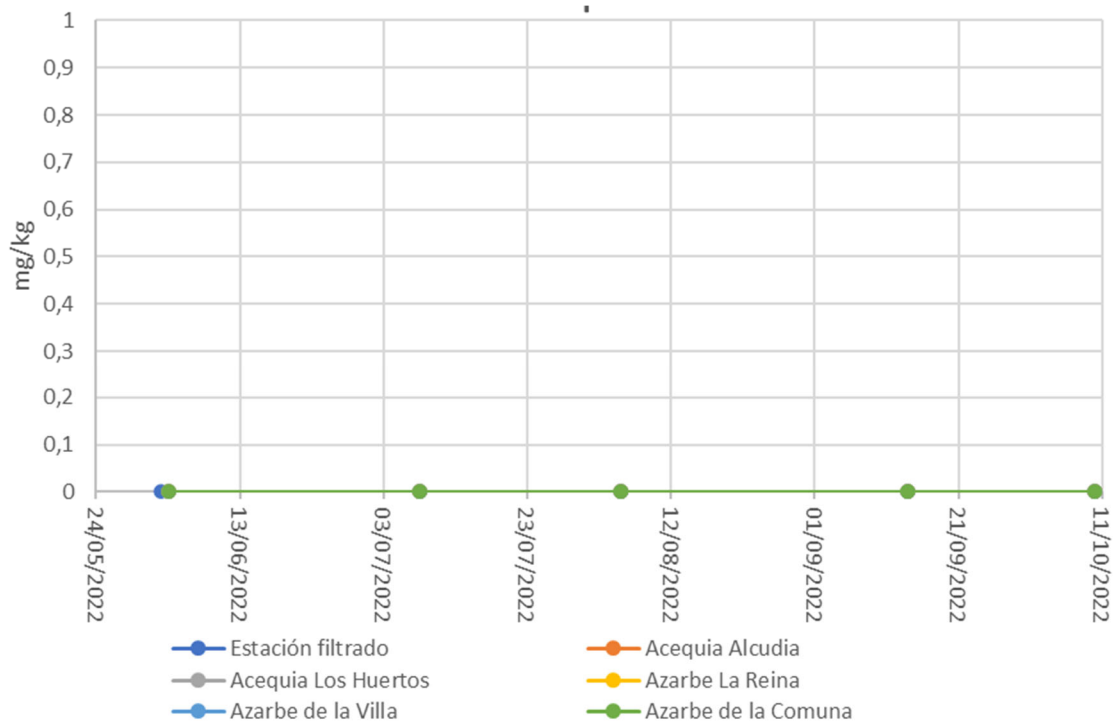
Respecto al Potencial Redox de las aguas, parece disminuir con el paso de los meses desde la fecha de muestreo. Las aguas de la Estación de Filtrado son la excepción a esta norma, ya que su potencial se mantiene similar en los 4 primeros meses, hasta que en octubre aparece un aumento significativo. En el caso de las demás fuentes, tras el muestreo inicial todas ellas se mantuvieron similares hasta el siguiente mes, tras lo cual disminuyeron significativamente,

estabilizándose durante un mes más y, por último, realizando un último descenso en octubre. Las aguas de la Acequia Alcudia y la Acequia Los Huertos tuvieron un potencial redox superior al resto en junio, aunque su descenso es similar al del resto, excepto por una pendiente de descenso inicial más pronunciada. Por último, la Acequia Alcudia mostró para octubre el Potencial Redox más elevado (222 mV) de entre todas las acequias y azarbes, con excepción de la Estación de Filtrado (Gráfica 3).



Gráfica 4. Concentración de cloratos en el agua de cada fuente en función de la fecha de toma de la muestra.

Las aguas provenientes de la Estación de Filtrado fueron inferiores al límite de detección, con excepción del primer muestreo que no fue superior a 0,02 mg/Kg. Por otro lado, aunque la mayoría de las fuentes de agua mostraron una concentración de en torno a 0,02 mg/kg de cloratos en el primer muestreo, se vio un notable incremento en el Azarbe de La Villa y el Azarbe de la Comuna a mediados de septiembre (hasta 0,083 mg/Kg). Por último, la Acequia Alcudia mostró una concentración de cloratos de 0,1 mg/Kg a principios de junio, para después disminuir al mes siguiente y volver a aumentar considerablemente, junto a la Acequia de Los Huertos, a principios de octubre (0,11 y 0,15 mg/kg respectivamente) (Gráfica 4).



Gráfica 5. Concentración de percloratos en las distintas aguas. Se observa como todas ellas fueron inferiores al límite de detección.

La Gráfica 5 muestra como los niveles de perclorato en aguas fueron tan bajos en todos los muestreos que no fueron cuantificables en ninguno, permitiéndonos descartar su presencia en la zona de trabajo.

Las Tablas de la 9 a la 14 muestran la confirmación estadística de las gráficas anteriores. En todas ellas se ha suprimido la estadística de los percloratos, ya que todos los valores fueron inferiores a 0,01 mg/kg, por lo que no pudieron cuantificarse.

Tabla 9. Estadística de los parámetros de la Estación de Filtrado a lo largo de los meses. Sig. \*:  $F < 0,05$ ; \*\*:  $F < 0,005$ ; \*\*\*:  $F < 0,001$ .

1. Estación filtrado					
Mes	pH	CE	Redox	Clorato (mg/kg)	Perclorato (mg/kg)
6. Junio	7,020 a	2,610 a	255 ab	0,018 b	<0,01
7. Julio	7,040 a	2,310 b	253 ab	0,010 a	<0,01
8. Agosto	7,220 a	2,260 b	248 a	0,010 a	<0,01
9. Septiembre	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 ***	-

Tabla 10. Estadística de los parámetros de la Acequia Alcudia a lo largo de los meses. Sig. \*:F<0,05; \*\*:F<0,005; \*\*\*: F<0,001.

2. Acequia Alcudia					
Mes	pH	CE	Redox	Clorato (mg/kg)	Perclorato (mg/kg)
6. Junio	7,557 a	2,850 d	262 d	0,100 a	<0,01
7. Julio	7,940 b	2,420 a	245 c	0,021 b	<0,01
8. Agosto	8,040 b	2,747 c	234 b	0,034 c	<0,01
9. Septiembre	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
<b>F-ANOVA</b>	<b>16,19 ***</b>	<b>70,41 ***</b>	<b>75,27 ***</b>	<b>67,000 ***</b>	-

Tabla 11. Estadística de los parámetros de la Acequia los Huertos a lo largo de los meses. Sig. \*:F<0,05; \*\*:F<0,005; \*\*\*: F<0,001.

3. Acequia los Huertos					
Mes	pH	CE	Redox	Clorato (mg/kg)	Perclorato (mg/kg)
6. Junio	7,617 a	2,880 c	253 d	0,014 ab	<0,01
7. Julio	7,980 b	2,430 a	242 c	0,020 b	<0,01
8. Agosto	8,010 b	2,600 b	226 b	0,033 c	<0,01
9. Septiembre	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
<b>F-ANOVA</b>	<b>11,33 ***</b>	<b>75,64 ***</b>	<b>106,6 ***</b>	<b>96 ***</b>	-

Tabla 12. Estadística de los parámetros del Azarbe La Reina a lo largo de los meses. Sig. \*:F<0,05; \*\*:F<0,005; \*\*\*: F<0,001.

4. Azarbe La Reina					
Mes	pH	CE	Redox	Clorato (mg/kg)	Perclorato (mg/kg)
6. Junio	7,717 ab	3,050 c	244 c	0,011 a	<0,01
7. Julio	7,890 b	2,470 a	246 c	0,017 c	<0,01
8. Agosto	7,970 b	2,620 b	233 b	0,017 c	<0,01
9. Septiembre	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
<b>F-ANOVA</b>	<b>8,956 **</b>	<b>132,4 ***</b>	<b>100,5 ***</b>	<b>45 ***</b>	-

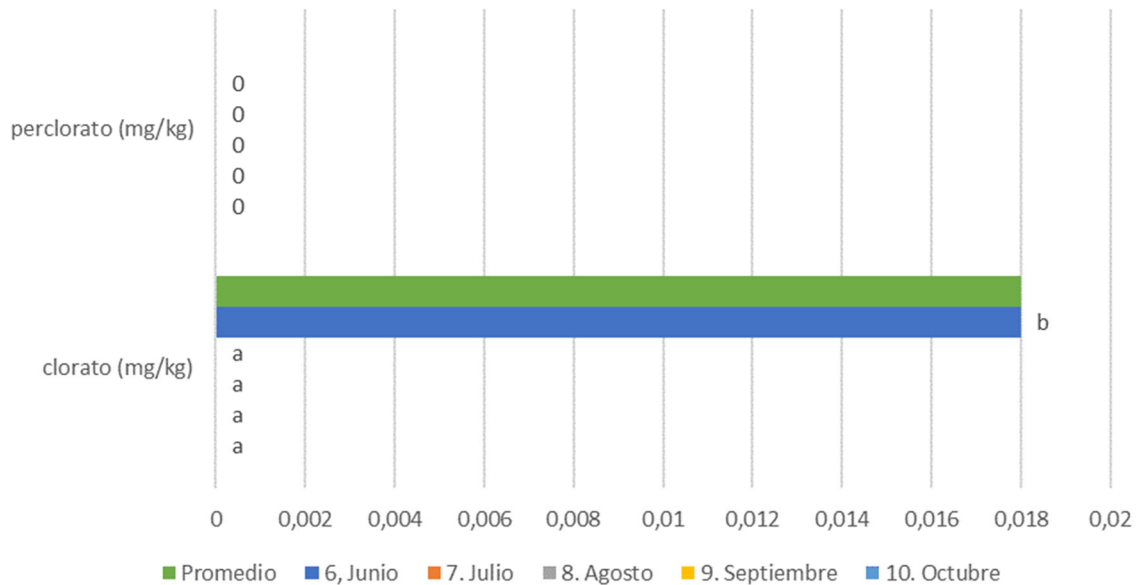
Tabla 13. Estadística de los parámetros del Azarbe de La Villa a lo largo de los meses. Sig. \*:F<0,05; \*\*:F<0,005; \*\*\*: F<0,001.

5. Azarbe de La Villa					
Mes	pH	CE	Redox	Clorato (mg/kg)	Perclorato (mg/kg)
6. Junio	7,517 a	3,850 d	242 c	0,010 a	<0,01
7. Julio	7,820 b	2,737 a	240 c	0,020 b	<0,01
8. Agosto	8,117 c	3,190 c	217 b	0,017 b	<0,01
9. Septiembre	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
<b>F-ANOVA</b>	<b>23,03 ***</b>	<b>320,5 ***</b>	<b>89,83 ***</b>	<b>368,5 ***</b>	-

Tabla 14. Estadística de los parámetros del Azarbe de la Comuna a lo largo de los meses. Sig. \*:F<0,05; \*\*:F<0,005; \*\*\*: F<0,001.

6. Azarbe de la Comuna					
Mes	pH	CE	Redox	Clorato (mg/kg)	Perclorato (mg/kg)
6. Junio	7,497 a	3,360 d	237,0 c	0,027 b	<0,01
7. Julio	7,810 bc	2,420 a	241,0 c	0,020 a	<0,01
8. Agosto	7,930 c	2,550 b	215,0 b	0,030 b	<0,01
9. Septiembre	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
<b>F-ANOVA</b>	<b>12,18 ***</b>	<b>502,6 ***</b>	<b>97,21 ***</b>	<b>263,5 ***</b>	-

### 1. Estación de Filtrado

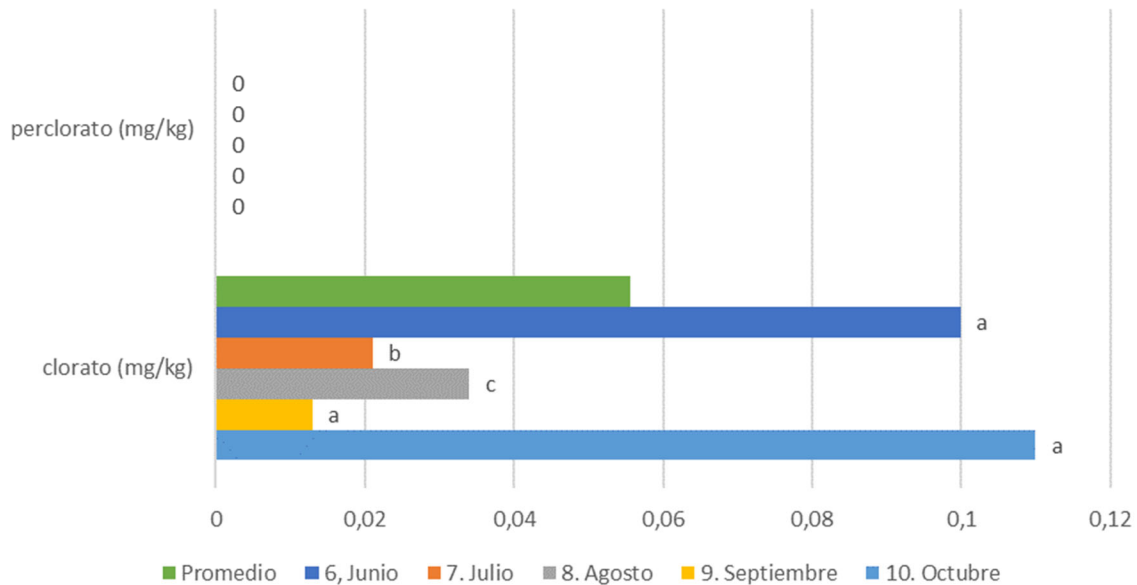


Gráfica 6. Cloratos y percloratos de la Estación de Filtrado en cada uno de los meses y media comparativa.

En la Gráfica 6 se muestra la única concentración de cloratos presente en la Estación de Filtrado: la de junio de 2022. El resto de los muestreos no mostraron ninguna concentración, igual que con los percloratos.

Tal y como muestra la Tabla 9, esta diferencia es muy notable a nivel estadístico, ya que las concentraciones de todos los meses salvo junio fueron iguales o inferiores a 0,01 mg/kg, el límite de detección planteado, por lo que un valor no demasiado elevado como es 0,018 mg/kg, destaca notablemente. Aun así, no parece ser un valor demasiado preocupante, siendo solo relevante debido a la ínfima concentración presente en el resto de los muestreos.

## 2. Acequia Alcudia



Gráfica 7. Cloratos y percloratos de la Acequia Alcudia en cada uno de los meses y media comparativa.

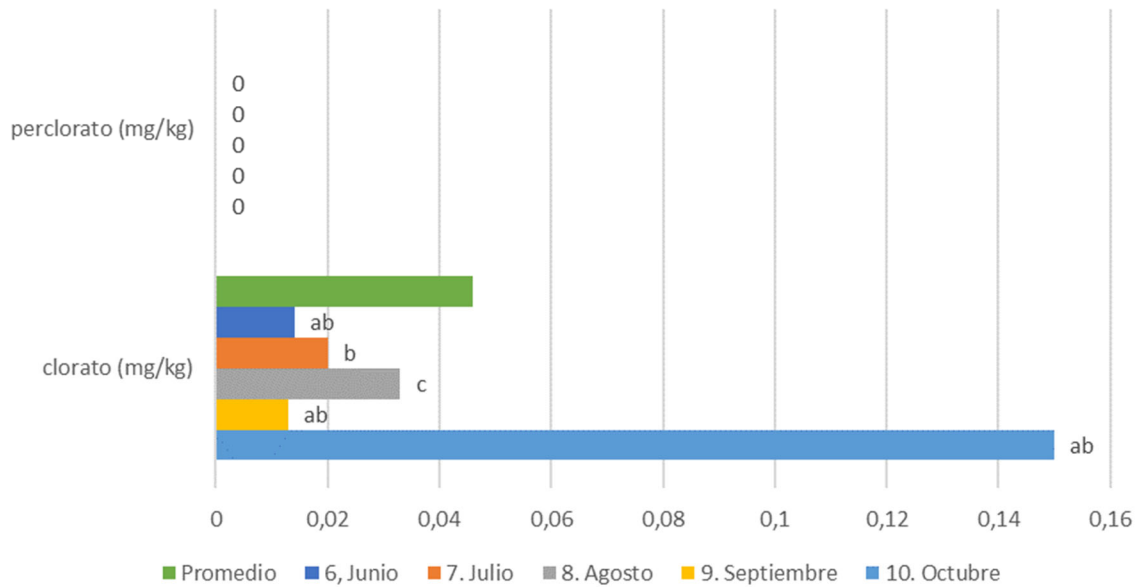
La Gráfica 7 muestra las elevadas concentraciones de cloratos en junio y octubre. Esta última también se corresponde con el incremento observado en la Gráfica 8. Es posible que esto se deba a un vertido puntual de una fuente desconocida en un punto cercano entre ambas acequias, pero requeriría un estudio al respecto para determinarlo.

La Tabla 10 indica diferencias estadísticas entre julio, agosto y el resto de meses en lo que respecta a cloratos. Estos meses, incluyendo septiembre, fueron los más bajos en concentraciones (0,021, 0,034 y 0,013 mg/kg para julio, agosto y septiembre respectivamente), y fueron superados por junio y octubre ampliamente (0,100 y 0,110 mg/kg respectivamente). Esto puede estar relacionado con algún evento ocurrido durante los tres meses de más baja concentración que, de algún modo, elimine temporalmente los posibles cloratos presentes; o por otro lado, dos apariciones puntuales en los meses de mayor concentración debidas a alguna posible actuación externa.

La Tabla 11 muestra numéricamente las diferencias claras entre la concentración obtenida en octubre (0,150 mg/kg) frente al resto de las concentraciones medidas en el periodo del estudio, siendo la segunda más alta de 0,033 mg/kg en agosto. Esto es un indicativo claro de un posible fallo en la técnica de análisis, o en un incremento repentino y puntual de la concentración del contaminante en un único mes del periodo de muestreo. Cabe mencionar que la Figura 4 muestra una importante distancia entre ambos cursos de agua, por lo que un vertido simultáneo en un mismo punto no debería ser la causante de esta contaminación puntual.

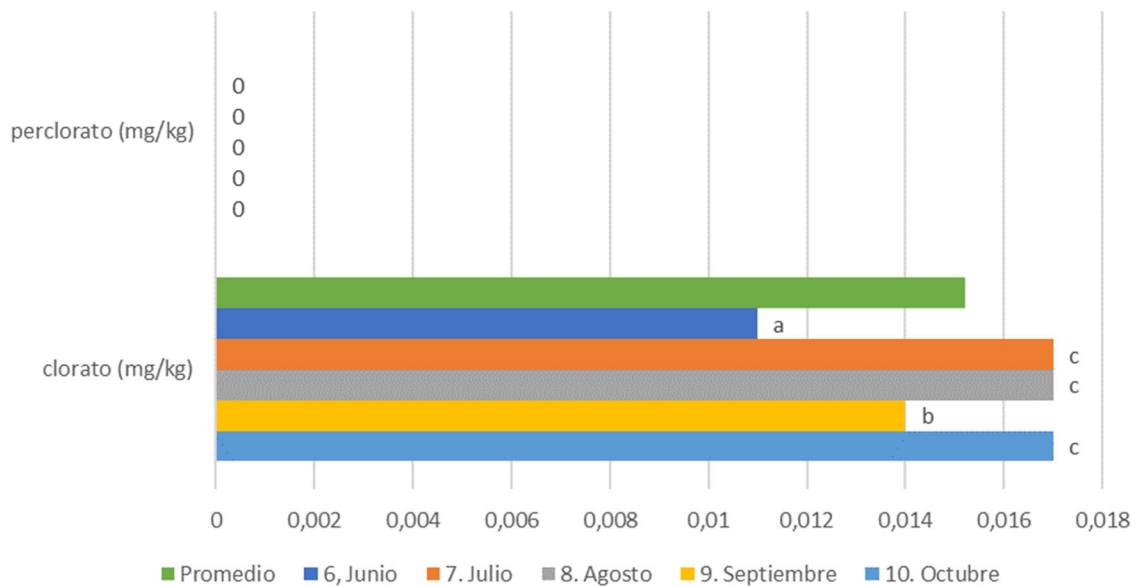


### 3. Acequia Los Huertos



Gráfica 8. Cloratos y percloratos de la Acequia Los Huertos en cada uno de los meses y media comparativa.

### 4. Azarbe La Reina

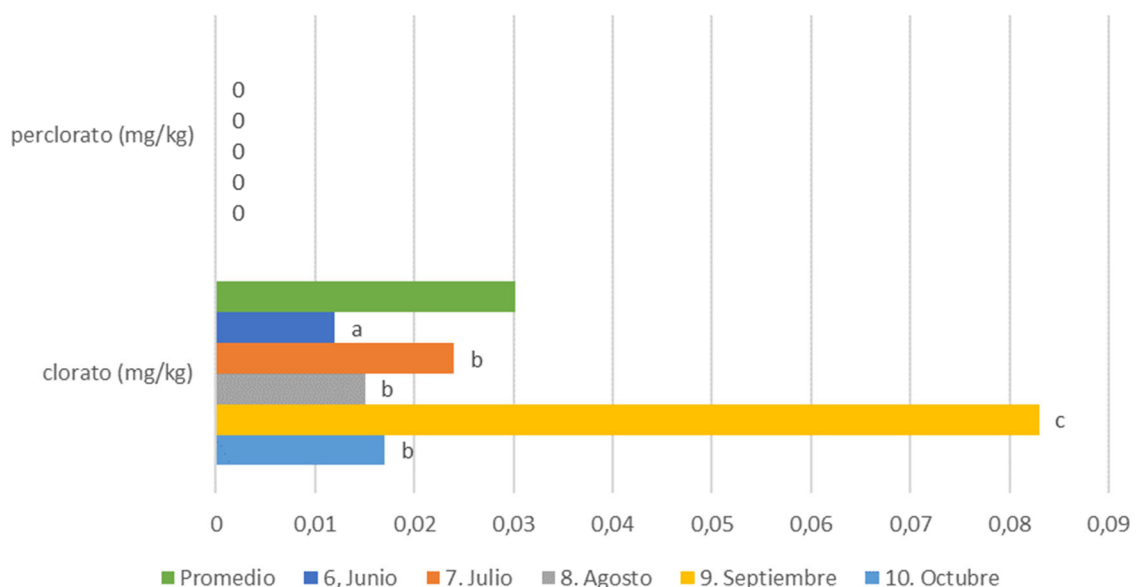


Gráfica 9. Cloratos y percloratos del Azarbe La Reina en cada uno de los meses y media comparativa.

En la Gráfica 9 se observan valores muy similares de cloratos a lo largo de todos los muestreos, lo que puede significar que pueda existir un aporte constante de cloratos en distintas formas a lo largo del año. Sin embargo, y tal y como se muestra en la Tabla 12, estas concentraciones nunca son superiores a 0,020 mg/kg. Además, los pequeños incrementos de julio, agosto y octubre parecen estar relacionados, ya que forman parte del mismo subgrupo estadístico. Esta fuente de agua es la más estable en concentración de cloratos a lo largo del año, ya que la mayoría de los valores obtenidos no se desvían demasiado de la media de las mediciones.

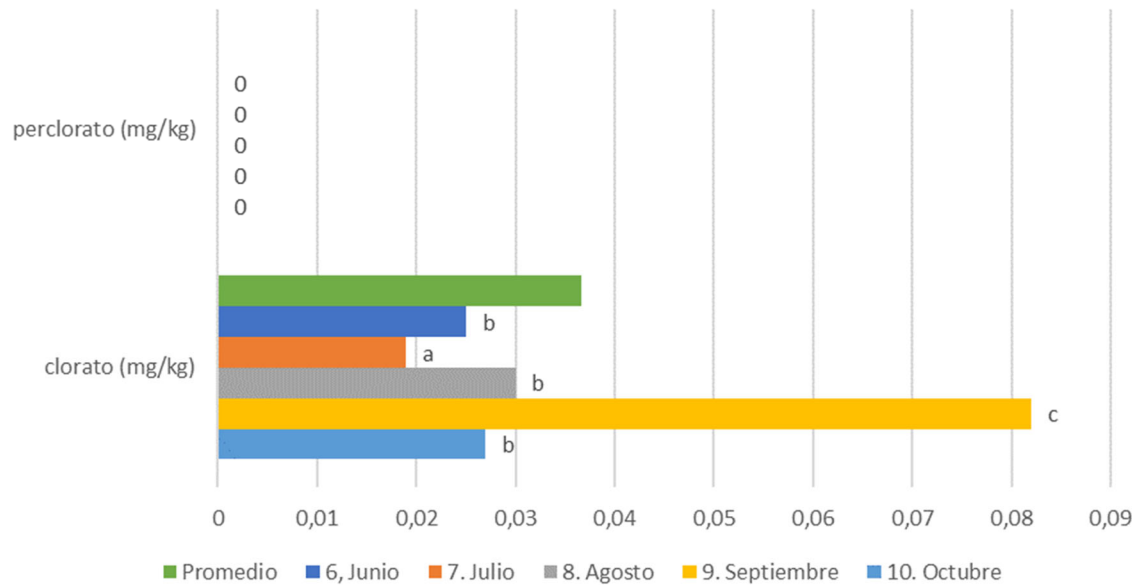
Por último, se observan lo que parecen similitudes entre los incrementos y decrecimientos de cloratos en las Gráficas 10 y 11. Esto puede significar que podría existir una relación entre el incremento de los cloratos en septiembre en ambas fuentes, especialmente debido al similar valor obtenido en ambas fuentes de agua en septiembre. La media durante los muestreos de ambas fuentes fue de entorno a 0,030 mg/kg, mientras que dicho pico en septiembre fue muy cercano a 0,080 mg/kg en ambos casos. Además, las Tablas 13 y 14 muestran una relación similar entre la concentración de septiembre y el resto de las concentraciones del periodo de muestreo en ambos casos. Por último, cabe mencionar que las concentraciones del resto de meses fueron ligeramente más elevadas para las muestras del Azarbe de la Comuna.

## 5. Azarbe de La Villa



Gráfica 10. Cloratos y percloratos del Azarbe La Villa en cada uno de los meses y media comparativa.

## 6. Azarbe de la Comuna



Gráfica 11. Cloratos y percloratos del Azarbe de la Comuna en cada uno de los meses y media comparativa.

### b. Análisis de suelos y presencia de cloratos y percloratos

Se realizaron dos campañas de muestreo exhaustivas y representativas de todas las zonas a estudiar, vinculadas a los tipos de aguas utilizadas, incluyendo una ficha de manejo de finca, para incluir aspectos referentes a los insumos y prácticas de manejo de las parcelas, que será de utilidad luego en la discusión general.

Podemos concluir que tanto el agua de riego utilizada como las prácticas de manejo aplicadas en estas parcelas no han influido en el contenido de cloratos y percloratos en el suelo. Este resultado nos permite afirmar únicamente que tanto los cloratos como los percloratos que se midieron en suelos fueron inferiores a 0,01 mg/kg de muestra, y están por debajo del límite de detección. Debido a que los percloratos no tienen una afinidad por el suelo seco, como se menciona anteriormente (Calderón et al., 2017), las técnicas utilizadas en suelos secos no nos hayan permitido encontrar las concentraciones de este ion que realmente se dan en el lugar de estudio, en presencia de su hidrología particular. La movilidad de estos compuestos, por un lado, así como su labilidad (descomposición o migración entre los diferentes compartimentos ambientales) hace que en las condiciones y momentos de muestreo de los suelos la presencia en el suelo de estas especies sea menor que el límite de detección. Esto puede inducir la siguiente reflexión; a pesar de que hemos detectado cloratos en las aguas de riego utilizadas en algunos puntos y muestreos temporales, esto no parece transcribirse en una presencia o potencial acumulación en el suelo y derivadamente en su potencial presencia en los productos vegetales cultivados en dichos suelos. No podemos descartar el vector de entrada vía riego, pero debemos explorar a la luz de estos resultados que potencialmente

otras prácticas de manejo de los cultivos pueden inducir la potencial presencia en frutos. Así mismo como algunos autores aseguran (Torres, 2016) los cloratos apenas están presentes en la superficie de los suelos, lo cual puede ser un motivo para que no aparezcan en los resultados que se han obtenido en la capa analizada (0-30 cm). Más estudios deben de ser realizados para poder ampliar la discusión y las conclusiones obtenidas de este estudio.

### c. Análisis de los diferentes productos hortícolas producidos y presencia de cloratos y percloratos

Después de analizar una significativa cantidad de productos hortícolas y usando su información matricial de riego-manejo-georeferenciación, se clasificaron los resultados utilizando una metodología estadística GLM, donde se usaron como variables de agrupamiento principales:

- c. Si el riego de la parcela es a manta o por goteo
- d. La fuente de agua
- e. Tipo de cultivo

Respecto a los cloratos presentes en los vegetales muestreados, la comparación estadística entre sus concentraciones demostró ser significativa dependiendo del tipo de riego utilizado y la fuente del agua utilizada. Se encontraron valores algo más elevados de cloratos en los vegetales regados mediante goteo (Tabla 15). Del mismo modo, la procedencia del agua utilizada para el riego ha resultado ser determinante para la cantidad de clorato presente en los vegetales. Los productos hortícolas cultivados con aguas de la Estación de filtrado y del Azarbe de La villa contenían una mayor cantidad de clorato (Tabla 16). Esta mayor presencia de cloratos en los vegetales regados por goteo podría suceder, ya que algunos autores (Calderón et al., 2017) mencionan que es de esperar un aumento de los percloratos tras usar técnicas de riego por goteo debido a las impurezas de los fertilizantes y el aumento de movilidad de los iones que provoca esta humedad constante, algo que parece poder extrapolarse a los cloratos. También podría suceder que la menor concentración de cloratos en los riegos a manta se deba a que mediante esta técnica de riego se lixivien esos iones presentes en el suelo, mientras que la humedad constante aplicada mediante el riego por goteo pueda no ser suficiente para hacerlo antes de que las plantas consigan absorberlos.

Sin embargo, el hecho de que el agua de goteo se corresponda con la tipología de agua de agua de estación de filtrado o agua depurada y sea precisamente ésta la que presenta menores niveles de clorato frente al resto de tipologías nos genera incertidumbre en esta conclusión, incluyendo la variable adicional específica a verificar respecto a que si el manejo en sistemas de riego localizado es más intensivo y potencialmente aplican alguna técnica de manejo diferencial que pueda suponer la entrada de cloratos al sistema vegetal.

Tabla 15. Estadística de la presencia de cloratos en vegetales para cada tipo de riego. Sig. \*:F<0,05; \*\*:F<0,005; \*\*\*: F<0,001.

Tipo Riego	Media cloratos (mg/kg)	Subconjunto
1. Riego a manta	0,016	a
2. Riego por goteo	0,052	b
<b>F-ANOVA/Sig.</b>	<b>19,77</b>	<b>***</b>

Tabla 16. Estadística de la influencia de la fuente del agua en la concentración de cloratos de los vegetales Sig. \*:F<0,05; \*\*:F<0,005; \*\*\*: F<0,001.

Fuente agua	Media cloratos (mg/kg)	Subconjunto
1. Estación filtrado	0,047	b
2. Acequia Alcutia	0,014	a
3. Acequia los Huertos	0,010	a
4. Azarbe La Reina	0,010	a
5. Azarbe de La Villa	0,049	b
6. Azarbe de la Comuna	0,010	a
<b>F-ANOVA/Sig.</b>	<b>4,717</b>	<b>**</b>

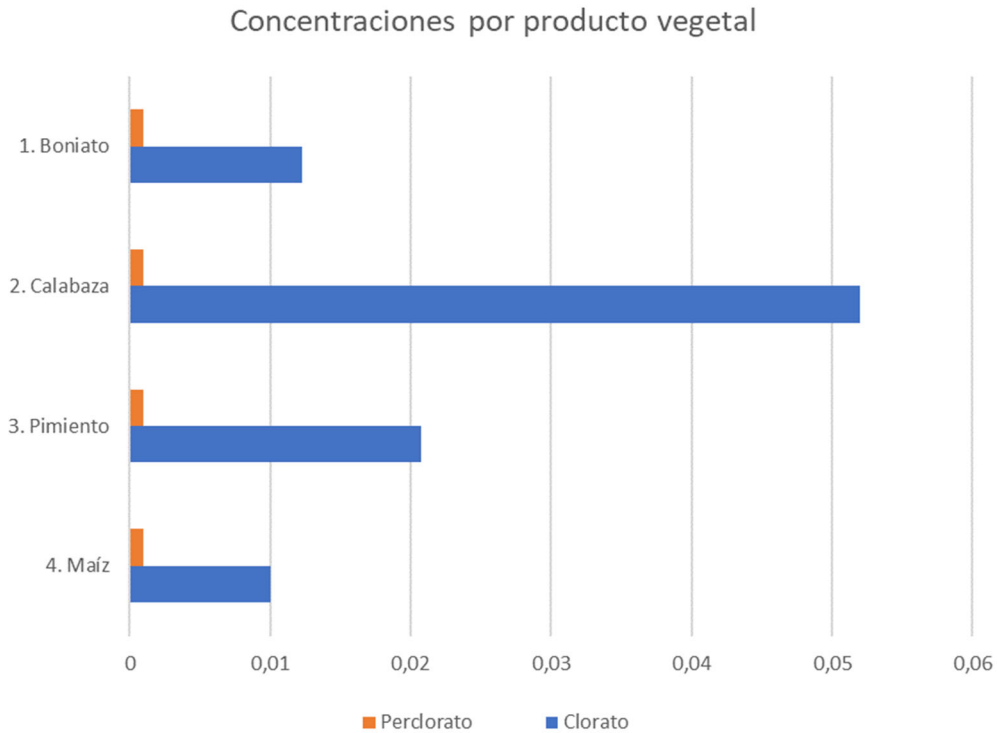
De nuevo existe una vinculación clara entre cloratos y los vegetales regados por la estación de filtrado, que es la que presenta menores niveles de clorato frente al resto de tipologías. Nos reconfirma en la necesidad de ampliar el estudio y comprobar de nuevo las técnicas culturales con los propietarios.

Tabla 17. Estadística de la influencia del tipo de cultivo en la concentración de cloratos en los vegetales. Sig. \*:F<0,05; \*\*:F<0,005; \*\*\*: F<0,001.

Tipo de cultivo	Media cloratos (mg/kg)	Subconjunto
1. Boniato	0,012	a
2. Calabaza	0,052	b
3. Pimiento	0,022	a
4. Maíz	0,010	a
5. Naranja Navel	0,010	a
<b>F-ANOVA/Sig.</b>	<b>0,933</b>	<b>-</b>

Tal y como se observa en la Tabla 17, solo existen diferencias estadísticas entre la concentración de clorato en los cultivos para la calabaza frente al resto. Es muy destacable la mayor presencia de cloratos en los cultivos de calabaza frente a otros, pudiendo ser debido a su propia fisiología vegetal o que coincidentemente, estos cultivos hayan sido manejados de forma específica. Debido a que la absorción de los cloratos del agua es a través de las raíces en medios húmedos y que estos se acumulan especialmente en las hojas es posible que, debido a que los cultivos estudiados no son de hoja verde para alimentación, la técnica utilizada no nos haya permitido cuantificar correctamente la concentración real de cloratos.

Esto también puede indicar que la procedencia de los cloratos podría no estar relacionada con un contacto radicular. Ninguno de los valores fue superior a los legalmente permitidos.



Gráfica 12. Concentraciones de cloratos y percloratos en cada tipo de producto vegetal. Las concentraciones de perclorato inferiores a 0,01 se establecieron como 0,001 mg/kg.



Boniato  
**0,012 mg/kg**



Calabaza  
**0,052 mg/kg**



Pimiento / Pimiento ñora  
**0,022 mg/kg**



Maíz  
**0,010 mg/kg**



Naranja Navel  
**0,010 mg/kg**

Figura 3. Cultivos y sus concentraciones medias de cloratos.





## 5. Discusión general, Conclusiones y Hoja de ruta

### Perclorato:

No se encontraron concentraciones significativas de percloratos ni en el agua ni en los suelos muestreados ni en los productos vegetales analizados. Considerando que este ion se considera natural, móvil y no está vinculado a ningún insumo de utilización en manejo agronómico podemos concluir que **no existe un riesgo potencial vinculado a percloratos en la zona de estudio.**

### Clorato:

Este ión sí se encontró presente en las muestras de agua analizadas, aunque por debajo de los niveles considerados como peligrosos (0,5 mg/L). La presencia de cloratos fue máxima en acequias y mínima en la estación de filtrado en el periodo de estudio, siendo octubre el mes punta de dichos contenidos. Este último hecho debe tenerse en consideración respecto a la potencial transferencia a los cultivos en esta época.

No se detectó cloratos en suelos, analizados en dos campañas distintas de muestreo. Podemos concluir que tanto el agua de riego utilizada como las prácticas de manejo aplicadas en estas parcelas no han influido en el contenido de cloratos y percloratos en el suelo. Este resultado nos permite afirmar únicamente que los cloratos que se midieron en suelos fueron inferiores a 0,01 mg/kg de muestra, y están por debajo del límite de detección. Esto puede inducir la siguiente reflexión; a pesar de que hemos detectado cloratos en las aguas de riego utilizadas en algunos puntos y muestreos temporales, esto no parece transcribirse en una presencia o potencial acumulación en el suelo y derivadamente en su potencial presencia en los productos vegetales cultivados en dichos suelos. No podemos descartar el vector de entrada vía riego, pero debemos explorar a la luz de estos resultados que potencialmente otras prácticas de manejo de los cultivos pueden inducir la potencial presencia en frutos. Así mismo como algunos autores aseguran (Torres, 2016) los cloratos apenas están presentes en la superficie de los suelos, lo cual puede ser un motivo para que no aparezcan en los resultados que se han obtenido en la capa analizada (0-30 cm). Más estudios deben de ser realizados para poder ampliar la discusión y las conclusiones obtenidas de este estudio.

De hecho, se detectaron cloratos por encima de los niveles de detección en la mayoría de los productos vegetales analizados, aunque nunca superando los niveles establecido a nivel normativo. El hecho de que los vegetales cultivados usando goteo se corresponda con la tipología de agua de estación de filtrado o agua depurada y sea precisamente ésta la que presenta menores niveles de clorato frente al resto de tipologías nos genera incertidumbre, incluyendo de nuevo la variable adicional específica respecto a que si el manejo en sistemas de riego localizado es más intensivo y potencialmente aplican alguna técnica de manejo diferencial que pueda suponer la entrada de cloratos al sistema vegetal.

Es muy destacable la mayor presencia de cloratos en los cultivos de calabaza frente a otros, pudiendo ser debido a su propia fisiología vegetal o que coincidentemente, estos cultivos

hayan sido manejados de forma específica. Ninguno de los valores promedios obtenidos para cada tipología vegetal fue superior a los legalmente permitidos.

***Como conclusión final debemos de establecer que con los datos obtenidos existe un vector identificado de presencia de cloratos vía agua de riego que no parece suponer una presencia en el suelo detectable ni acumulable en el tiempo siendo necesario profundizar en la detección en las capas más profundas del suelo. También consideramos debido a la presencia de cloratos en productos vegetales absolutamente necesario ampliar este estudio, avanzando en la identificación de las potenciales técnicas culturales aplicadas por cada agricultor de cara a poder incluir o excluir la potencial entrada de cloratos en el sistema suelo-planta de la zona de estudio. Este aspecto implica la intensificación en la colaboración de cooperativas y agricultores (ya iniciada) para poder generar una solución a largo plazo a este potencial riesgo ambiental que además puede perjudicar la viabilidad económica de la zona. Este estudio es pionero en cuanto a su ambición y carácter proactivo y preventivo respecto a una problemática que parece ir haciéndose más frecuente en el sureste español.***

## 6. Agradecimientos

Gracias al Juzgado Privativo de Aguas de Guardamar del Segura, por facilitar los datos y a su encargado de infraestructura de riego D. Manuel Andreu por su disponibilidad y su acompañamiento a lo largo de este estudio.



## 7. Bibliografía

- 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](http://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](http://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](http://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 (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 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](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 derivative 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.