

CONTENIDO, DISTRIBUCIÓN Y TRANSPORTE DE α , β , γ Y δ - HEXA-CLOROCICLOHEXANO EN SUELOS AFECTADOS POR VERTIDOS DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS

F.A. Vega; M.L. Andrade; E.F. Covelo

Departamento de Biología Vegetal y Ciencia del Suelo. Las Lagoas. Marcosende. 36310 Vigo. España. e-mail: mandrade@uvigo.es

RESUMEN: En una zona, donde aproximadamente 1000 toneladas de residuos de pesticidas fueron vertidos en 1960, se estudiaron y determinaron las concentraciones de hexaclorociclohexano en suelos muestreados en puntos situados a intervalos de 50 metros entre el lugar de vertido y un río cercano. Las mayores concentraciones se encontraron en las capas superficiales del suelo de la zona de vertido, especialmente α y β -hexaclorociclohexano (25120 y 15120 $\mu\text{ kg}^{-1}$, respectivamente), seguido de γ -HCH. En todos los suelos la concentración de cualquiera de los isómeros es aproximadamente cinco veces superior al límite máximo permitido por la legislación vigente. Se ha establecido estrecha correlación negativa y altamente significativa entre los contenidos de $\alpha + \beta + \gamma + \delta$ -HCH y la distancia al lugar de vertido, así como entre los contenidos de HCH (todos los isómeros y cada uno de ellos) y la profundidad. Todos se correlacionan positivamente con el pH y con el contenido de materia orgánica, lo cual indica mayor estabilidad en condiciones próximas a la neutralidad, así como la lipofilia de estos isómeros, sobre todo el β y δ . La relación α -HCH/ γ -HCH en todos los suelos disminuye con la profundidad y la distancia a la zona de vertido y es superior a la de la mezcla comercial, indicando la degradación del lindano. La presencia de concentraciones elevadas de hexaclorociclohexano, sobre todo en la capa superficial, a lo largo de toda zona de estudio confirma el transporte desde el lugar de vertido.

Palabras clave: contaminación, suelos, hexaclorociclohexano, lindano, pH, materia orgánica.

ABSTRACT: Approximately 1000 tonnes of pesticide residues were spilled in 1960 in Torneiros (Pontevedra, Spain). Soils were sampled at intervals of 50 meters between the point of discharge and a nearby river. Soil samples were characterized and hexachlorocyclohexane soil contents were determined. The highest concentrations were found in soil surface layers from the spill area, especially α and β -hexachlorocyclohexane (25120 and 15120 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectively) followed by γ -HCH. In all soils the concentration of many of the isomers is about five times higher than the maximum allowed by the current legislation. It has established close, and highly significant, negative correlation between $\alpha + \beta + \gamma + \delta$ -HCH content and spill zone distance, as well as HCH (all isomers and each of them) content and depth. Each of the isomers content are positively correlated with pH and organic matter content, which indicates that their stability increases in conditions close to neutrality, and reflects the isomers lipophilicity especially β and δ -HCH. α -HCH/ γ -HCH ratio in soils decreases with depth and distance to landfill area and is higher than the commercial mixture, which indicates lindane degradation. Hexachlorocyclohexane high concentrations, especially in the surface layer along the study area, confirm the transport from the spill zone.

Key words: soil, pollution, hexachlorocyclohexane, lindane, pH, organic matter.

INTRODUCCIÓN

A finales de 1950, se comenzaron a utilizar los productos organoclorados como pesticidas. Uno de los más utilizados fue el lindano que es uno de los ocho isómeros (el γ) del hexaclorociclohexano (HCH), pesticida muy tóxico y persistente que ha dado lugar graves problemas medioambientales desde que comenzó a fabricarse, a principios de la década de 1940 (Turnbull, 1996, Calvelo Pereira, 2006). Ha sido utilizado en agricultura, veterinaria e incluso en el ámbito de la salud humana por ser de amplio espectro. Dada su toxicidad ha sido prohibido internacionalmente, aunque las consecuencias de su fabricación persisten actualmente (Jones y de Voogt, 1999; Miglioranza et al., 1999; Plimmer 2001, Zhu et al., 2005). Aunque de todos los isómeros del HCH, solamente el lindano tiene actividad insecticida (Willet et al., 1998; Walker et al., 1999), en el proceso de fabricación se obtiene un producto, del cual entre un 65 y 70% es α -HCH, de un 7 a un 10% β -HCH, un 7% δ -HCH, entre el 1 y el 2% ϵ -HCH, y $<2\%$ η - y θ -HCH (Willet et al., 1998), isómeros carentes de actividad insecticida y que durante mucho tiempo fueron vertidos incontroladamente en las zonas cercanas a las fábricas de estos productos (Hernández et al., 1991; Crespo González, 2001).

Hay dos formulaciones del HCH, el técnico que es la mezcla comercial de los isómeros principales y el lindano que se obtiene mediante purificación del técnico, cuya composición es de aproximadamente un 99% de γ -HCH (Li y Vijgen, 2006). Los riesgos de los vertidos de HCH proceden de su toxicidad y acumulación en los seres vivos y sus efectos dependen de la cantidad y proporción de isómeros que lo formen, principalmente de la de isómero γ que contenga.

Desde el punto de vista ambiental, al ser un compuesto apolar, el HCH es lipofílico,

se biodegrada lentamente y es muy estable en condiciones ambientales normales. El HCH en el medio ambiente se degrada casi exclusivamente mediante bacterias anaerobias, por lo que en condiciones aerobias el HCH puede permanecer muchos años en el entorno. A pesar de todo esto, durante muchos años no se consideraron los peligros que podía acarrear el uso del HCH y ha sido vertido al medio ambiente sin ningún tipo de control.

Su persistencia en los suelos depende de la naturaleza del suelo y de sus propiedades fisicoquímicas, por lo que los suelos con alto contenido de materia orgánica tienden a retener, tanto los pesticidas más solubles (debido a su alta capacidad de almacenamiento de agua), como los más hidrófobos (debido a su alta superficie específica y otras propiedades que favorecen la capacidad de adsorción) (Letey y Farmer, 1974; Weed y Weber, 1974; Chassin y Calvet, 1984, Walker et al., 1999).

Como ya se ha indicado, debido al peligro que suponen para los organismos no objetivo, diversos pesticidas organoclorados están prohibidos internacionalmente, al menos para uso agrícola. Sin embargo, debido a su resistencia a los procesos de degradación y a su inmovilidad, todavía se encuentran en altas concentraciones en los suelos a los que se han aplicado, o en los que se depositaron los residuos de fabricación, donde constituyen una reserva capaz de contaminar las aguas, la vida silvestre y los cultivos (Harner et al. 1999; Gong et al., 2004, Andrade et al., 2005, Zhu et al., 2005, Wang et al., 2006, Vega et al., 2007).

En 1947 se inició la producción de lindano en una fábrica de productos químicos cerca de la localidad de Porriño (Galicia, España) (Figura 1) y en 1964 cesó esta actividad. Los residuos de la fabricación de lindano fueron vertidos sin control durante décadas en terrenos del Polígono de Torneiros, en Porriño

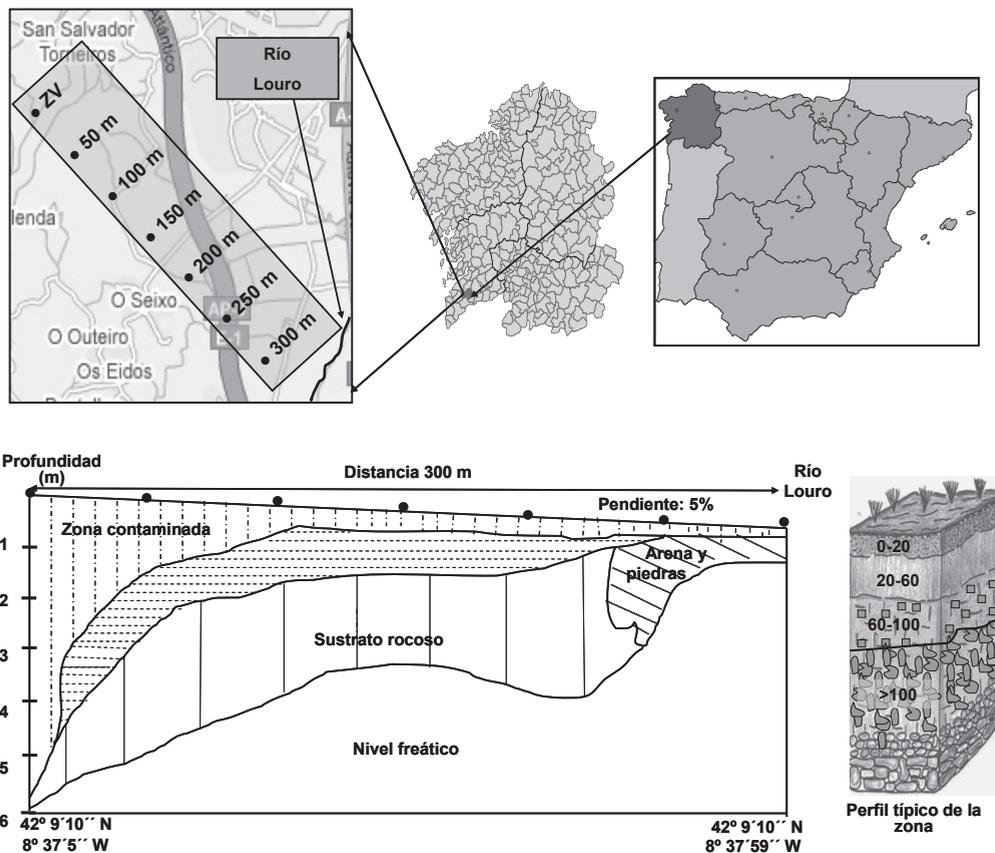


Figura 1. Zona de estudio.

(Pontevedra), depósitos que fueron efectuados al menos durante veinte años. Además, tras el cierre de fábrica a mediados de los años 1960, se realizó un allanamiento del terreno para la ampliación de la zona industrial y la construcción de una pequeña urbanización adyacente, utilizando el suelo y los escombros de demolición de la antigua fábrica, incluido el suelo de las zonas que se habían utilizado para verter el HCH. Años más tarde, un estudio para delimitar la zona contaminada detectó altos niveles de HCH en el suelo y los manantiales en un área de 136.000 m² en torno a una superficie de 41.000 m², identificada como principal receptora del vertido (Crespo et al., 2001). No obstante, la distribución de

HCH sólo se determinó en la zona, a pesar de la gran contaminación superficial, y no se realizó ninguna investigación específica acerca de si el HCH lixivió hacia el río Louro, situado a 300 metros del lugar del vertido, aunque diversos estudios demostraron que contiene altos niveles de HCH (Xunta de Galicia, 2000).

En este trabajo, se trata de evaluar la migración del HCH hacia el río Louro. Así pues, el objetivo de este trabajo fue determinar el contenido de los isómeros de hexaclorociclohexano más abundantes en condiciones ambientales (en superficie y en varias profundidades), no sólo en la zona afectada sino en su entorno porque pudo ser

dispersado durante 40 años a partir de su vertido en los lugares de relleno utilizados.

MATERIAL Y MÉTODOS

En una zona con una pendiente del 5% entre el lugar del vertido y el río Louro, se tomaron muestras de suelos en siete puntos situados a intervalos de 50 m (Figura 1). Los suelos de la zona son Tecnosoles úrbicos y/ o Regosoles técnicos (WRBSR, 2006) derivados de sedimentos aluvio coluviales de textura heterogénea, con abundantes fracciones gruesas y de permeabilidad muy variable. Todos, pero principalmente los suelos de la zona de vertido, son muy heterogéneos ya que el lugar ha sido rellenado en diversas ocasiones (Calvelo Pereira et al., 2006 y 2008).

El área de muestreo figura dentro de la zona de 136.000 m² identificada como contaminada por Crespo et al. (2001). Con un muestreador Eijkelkamp Mod.04.20.SA., se tomaron cinco muestras de cada una de las tres capas del suelo: 0-20, 20-60 y 60-100 cm en cada punto de muestreo. La elección de estas profundidades fue debida a las claras discontinuidades que aparecían separando cada una de ellas (Figura 1) y ocasionadas por los rellenos y las mezclas con distintos materiales que se realizaron allí en el pasado.

Las muestras se introdujeron en frascos de vidrio y se transportaron al laboratorio en oscuridad a 4 °C. Allí, se secaron al aire, se tamizaron a través de una malla de 2 mm, y con las cinco muestras de cada sitio y profundidad se formó una muestra compuesta, mediante homogeneización con un homogeneizador vibratorio Fritsch Laborette 27. Todos los análisis se realizaron en cinco submuestras de cada una de las muestras compuestas de cada uno de los sitios y profundidades.

El pH del suelo se midió utilizando la relación suelo: agua de 1:10 y un período de equilibrio de 10 min (Guitián y Carballas, 1976). El análisis granulométrico se realizó

mediante la oxidación de materia orgánica con peróxido de hidrógeno; la fracción > 50 micras, se separó por tamizado, y la inferior fue fraccionada según el método internacional (Day, 1965). El contenido de carbono orgánico se determinó según Walkley y Black (1934). La capacidad de intercambio catiónico (CIC) y el contenido en cationes intercambiables se determinaron según Hendershot y Duquette (1986). Los cationes intercambiables Al, Ca, K, Mg y Na, se extrajeron con 0,1 M BaCl₂ y se determinaron por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado (ICP-OES) en un equipo Perkin Elmer Optima 4300 DV.

Para determinar el contenido de hexaclorociclohexano (isómeros α , β , δ y γ) se utilizó el procedimiento 8081A de la USEPA (1996). Las muestras de suelo (20 g), se extrajeron tres veces con 50 mL de hexano/acetona 1:1 mediante ultrasonidos, se mezclaron los extractos, y, para eliminar las interferencias, se concentraron, lavaron y purificaron por Cromatografía de permeación de gel (GPC) o de exclusión (SEC), utilizando tolueno como eluyente (DFG Pesticide Commission, 1987). El extracto purificado se analizó por cromatografía gaseosa en un equipo Thermo Electron TRACE 2000 provisto de un detector de iones POLARIS-Q, utilizando inyección sin división de flujo (275°C, 1 min) y helio como gas portador (1,5 mL min⁻¹). El límite de cuantificación en estas condiciones es de 0,1 μ g kg⁻¹.

La significación estadística de las diferencias entre las medias se estimó mediante análisis de varianza (ANOVA), con los consiguientes tests de mínima diferencia significativa (LSD). La relación entre los contenidos de HCH y las propiedades de los suelos por análisis de correlación y regresión (Neter et al., 1996). Todos los análisis estadísticos se realizaron mediante el programa estadístico SPSS 16.0 para Windows.

Tabla 1. Características generalers de los suelos estudiados (Medias de 15 análisis:tres determinaciones de cada una de las cinco submuestras de cada punto de muestreo y profundidad).

Distancia ZV [†] (m)	Profundidad (cm)	pH _{H2O}	Materia orgánica (g kg ⁻¹)	CICE ^{††} (cmol kg ⁻¹)	Arena (%)	Limo (%)	Arcillas (%)
0	20	6.4bc	5.5k	3.4g	79a	15de	7h
	60	7.0a	26.9f	9.6bc	65b	23bc	12g
	100	6.6b	34.9de	9.2bc	67b	26b	7h
50	20	6.2bc	32.9de	5.7ef	76a	12e	12g
	60	6.6b	39.9d	7.1d	65b	22bc	12g
	100	6.5bc	44.9c	9.1bc	52cd	32a	16f
100	20	6.3bc	41.7cd	5.8ef	65b	5f	30c
	60	6.5b	23.2g	6.5e	56c	12e	32bc
	100	6.6b	31.3e	10.1b	51cd	15de	34b
150	20	5.2d	45c	6.1e	56c	29ab	21e
	60	6.0c	27.2f	7.8cd	51cd	15de	34b
	100	6.6b	33.1de	11.2b	54c	17d	39ab
200	20	4.6e	52.7b	6.2e	67b	17d	16f
	60	6.2bc	12.3i	8.3c	47d	19c	34b
	100	6.5b	16.1k	12.4ab	40e	22bc	38ab
250	20	5.0d	55a	7.6cd	71ab	2g	27d
	60	6.0c	10i	8.4c	56c	20c	34b
	100	6.3bc	11i	12.3ab	53c	19c	38ab
300	20	5.1d	56a	8.2c	48d	14de	38ab
	60	6.2bc	8j	8.8c	47d	15de	38ab
	100	6.5b	9i	13.1a	42e	17d	41a

†: Zona de vertido..†† Capacidad de intercambio catiónico efectiva. En cada columna, valores seguidos de diferentes letras difieren significativamente (p<0.05).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el lugar de vertido y a 50 m a lo largo de la zona de muestreo (punto de muestreo 50 m) el contenido de materia orgánica aumenta con la profundidad (Tabla 1). En los demás puntos de muestreo, el contenido de materia orgánica es mayor en la capa superficial, pero fue ligeramente superior en la comprendida entre 60 y 100 cm que en la de 20 a 60 cm. Esta distribución, al igual que con otras irregularidades en los datos de la Tabla 1, es coherente con que los puntos de muestreo ZV-0 y 50 están situados en la zona donde tuvo lugar el vertido y en un lugar muy próximo, ambas anomalías reflejan los sucesivos aportes y rellenos con diferentes materiales.

El contenido total de HCH total en los primeros 20 cm de suelo osciló entre 42 y 6 mg kg⁻¹, correspondiendo el máximo valor a la zona de vertido y el menor a la más alejada. Dicha concentración disminuye con la profundidad. La reducción con la distancia es mayor en las capas mas profundas que en la superficial, lo cual indica que en ésta existe transporte a lo largo de la pendiente. En la zona comprendida entre 20 y 60 cm de profundidad los contenidos varían entre 13,6 mg kg⁻¹ en el lugar de relleno y depósito y 2 mg kg⁻¹ en la orilla del río y en la capa más profunda los valores son de 10,7 y 2,1 mg kg⁻¹, respectivamente. Todos estos valores superan los límites recogidos en la legislación de la Comunidad autónoma de Galicia que

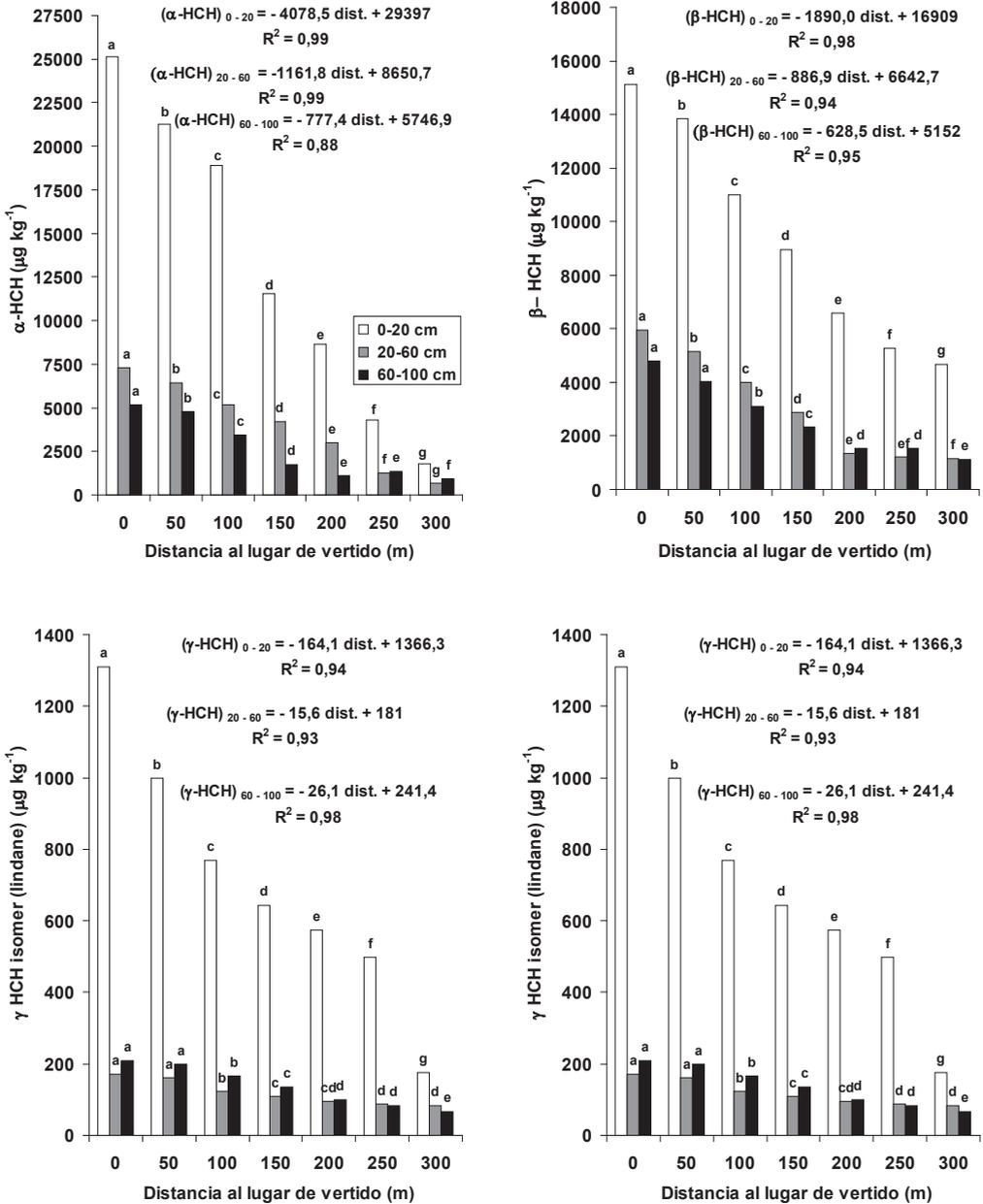


Figura 2. Contenidos de los isómeros del HCH en las profundidades de 0-20, 20-60 y 60-100 cm en toda la zona. (Para cada profundidad, barras con distintas letras indican diferencias significativas para $p < 0,05$).

indica la necesidad de intervención en suelos que sobrepasen 2 mg kg⁻¹ de de HCH total (definido como suma de α+β+γ+δ-HCH), sea cual fuere el uso al que se dediquen (Decreto 263/1999).

Los isómeros más abundantes en todas las muestras analizadas son α y β (Figura 2), coincidiendo con los resultados de Walker et al. (1999) y Calvelo-Pereira et al. (2006).

En la capa superficial de los suelos estudiados, el γ -HCH disminuyó desde una concentración de alrededor de 1,3 mg kg⁻¹ en el lugar del vertido a, aproximadamente, 0,2 mg kg⁻¹ en la zona contigua al río. Asimismo, el contenido de α-HCH se redujo de 25 a 2,5 mg kg⁻¹ (Fig. 2), el de β-HCH disminuyó desde 15 a 5 mg kg⁻¹, y el de δ- HCH de 0,5 a 0,2 mg kg⁻¹.

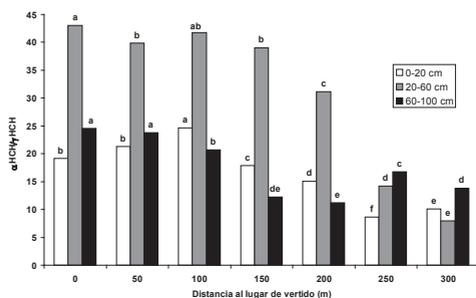


Figura 3. Relación α-HCH/γ-HCH en las profundidades de 0-20, 20-60 y 60-100 cm en toda la zona de estudio. (Para cada profundidad, barras con distintas letras indican diferencias significativas para p<0,05).

En la comprendida entre 20 y 60 cm los contenidos de los diferentes isómeros de HCH disminuyeron con la distancia al lugar de vertido entre 7,3 y 0,6 mg kg⁻¹ (α-HCH), 5,9 y 1,2 mg kg⁻¹ (β-HCH), 0,14 y 0,06 mg kg⁻¹ (δ- HCH) y 0,17 y 0,08 mg kg⁻¹ (γ -HCH). Por ultimo, en la zona más profunda los contenidos de los diferentes isómeros de HCH también variaron con la distancia al lugar de vertido entre 5,9 y 1,2 mg kg⁻¹ (α -HCH), 4,8

y 1,1 mg kg⁻¹ (β -HCH), 0,5 y 0,05 mg kg⁻¹ (δ -HCH) y 0,21 y 0,07 mg kg⁻¹ (γ -HCH) (Figura 2). Cabe destacar que en todas las muestras la concentración de cualquiera de los isómeros es aproximadamente cinco veces superior al límite máximo permitido (0,01 mg kg⁻¹) en la legislación española (BOE, 2005).

Se ha establecido estrecha correlación negativa y altamente significativa entre los contenidos de α+β+γ+δ- HCH y la distancia al lugar de vertido (R² = 0,99, 0,98 y 0,93, para las profundidades 0-20, 20-60 y 60-100 cm, respectivamente).

Asimismo se ha establecido correlación negativa entre los contenidos de HCH (todos los isómeros y cada uno de ellos) y la profundidad, así como con la distancia al punto de vertido para todas las muestras estudiadas (Tabla 2).

Tabla 2. Relación entre los contenidos de α+β+γ+δ-HCH y las de cada uno de sus isómeros con la distancia y la profundidad.

	Distancia	Prof.
α+β+γ+δ-HCH	-0,578**	-0,654**
α-HCH	-0,587**	-0,624**
β-HCH	-0,569**	-0,686**
γ-HCH	-0,405*	-0,690**
δ-HCH	-0,443*	-0,703**

** . La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* . La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

Para cada una de las profundidades estudiadas, se ha analizado la relación existente entre cada uno de los isómeros de HCH y las características del suelo (Tabla 3), encontrando que todos ellos presentan correlación positiva con el pH, lo cual indica mayor estabilidad de los isómeros en condiciones próximas a la neutralidad. También es positiva la correlación con el contenido de materia orgánica, lo cual

Tabla 3. Relación entre los contenidos de cada uno de los isómeros del HCH y las características del suelo en las distintas profundidades estudiadas

Profundidad (cm): 0-20				
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
pH	0,885**	0,888**	0,777*	0,879**
M.O.	0,887**	0,929**	0,935**	0,949**
Profundidad (cm): 20-60				
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
pH	0,813*	0,874*	0,889**	0,921**
M.O.	0,569*	0,854*	0,748*	0,851*
Profundidad (cm): 60-100				
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
pH	0,428*	0,506*	0,587*	0,449*
M.O.	0,540*	0,962*	0,742**	0,886*

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral)

muestra la lipofilidad de estos isómeros. Además, los coeficientes de correlación entre los contenidos de β o δ -HCH y el de materia orgánica son los más elevados, lo cual indica la mayor hidrofobicidad de β - y δ -HCH, concordando con los resultados de diversos autores (Walker et al., 1999) quienes demostraron que los isómeros de mas frecuentes en el medioambiente son α -, β -, γ -HCH; pero que el isómero β , es el más hidrofóbico y estable de todos y se encuentra en mayor abundancia en los suelos porque, aunque todos los isómeros llegan a degradarse, el β -HCH es el de mayor persistencia (Johri et al., 1998; Calvelo Pereira et al., 2006) y el que más afinidad tiene por la materia orgánica (Horstmann y McLachlan, 1996 y Calvelo-Pereira et al., 2006).

Los pesticidas a base de HCH producidos en la antigua fábrica contenían un 13 % de γ -HCH y un 67 % de la mezcla de α , β , y δ -HCH, cifras concordantes con las de diversos autores que indican que la relación α / γ -HCH en el lindano comercial varía entre 4 y 7 (Kim et al., 2002 y Zhang et al., 2005). En los suelos estudiados, estas relaciones varían entre 8, en la capa de 20-60 cm de las

muestras situadas en la orilla del río, y 43 para las de la misma profundidad en el lugar del vertido (Figura 4) y por lo tanto sugieren que el γ -HCH del lindano comercial vertido se ha degradado a otros isómeros, en gran parte a α -HCH en la zona estudiada.

En las muestras de las dos capas superiores, y en las zonas más próximas al lugar de vertido, hasta 200 m de distancia, el α -HCH es el isómero contenido en mayor proporción, entre un 52 y un 68 %, con respecto al total de HCH (Figura 4), seguido del β - HCH que es el más persistente y es el que predomina en la zona más alejada, llegando a alcanzar un 66,6% del total a la orilla del río. El isómero γ varía, en esta profundidad, entre un 2,5 y un 4,6 % y el δ entre 1,2 y 2,8 %. Estos son valores similares a los del residuo vertido en la zona (α = 77%, β = 16%, γ = 5% y δ = 2%) según se indica en Calvelo Pereira et al. (2006) pero con mayor proporción del β y menor del α . En las muestras de la zona más profunda las proporciones son similares, pero es aún mayor la de β - HCH (entre 43 y 53%), el más persistente, y menor la de α - HCH (entre 39 y 47 %). Estos resultados son similares a los obtenidos por Calvelo-Pereira (2006) en la

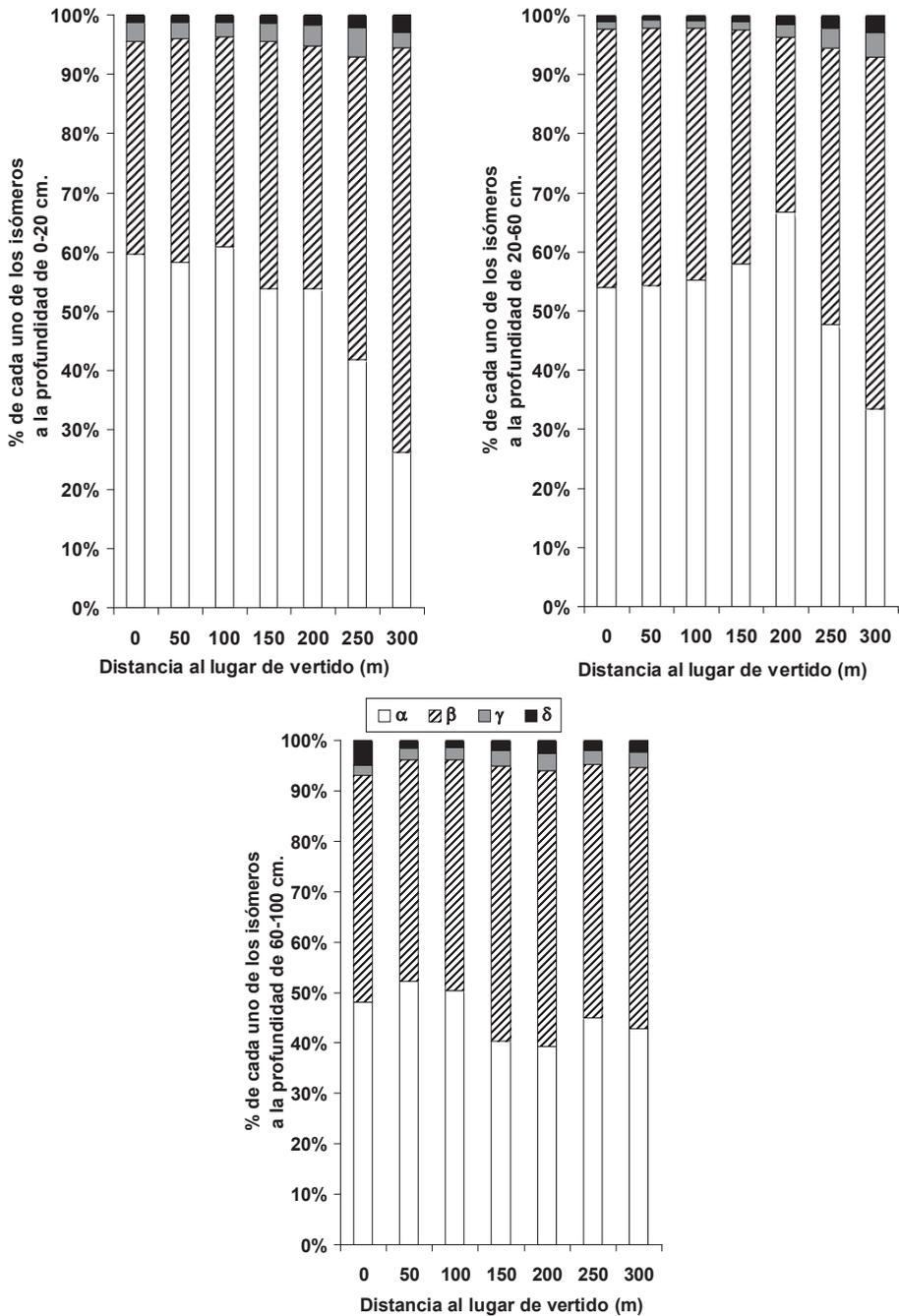


Figura 4. Proporción de cada uno de los isómeros con relación al total de HCH en cada una de las profundidades estudiadas

superficie que se ha utilizado para depositar los residuos (Torreiros, Porriño), resultados que atribuye a que los isómeros β y δ son más hidrofóbicos y estables y a la degradación de los isómeros γ y α -HCH aumentan la proporción de β -HCH.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran una clara evidencia de la contaminación por todos los isómeros del hexaclorociclohexano en los suelos estudiados porque los contenidos en todos los suelos superan los límites oficiales establecidos por la legislación vigente.

Las irregularidades en la distribución horizontal y vertical de la materia orgánica, y de los pesticidas sugieren la existencia de varios episodios de vertido.

La relación α -HCH/ γ -HCH en los suelos disminuye con la profundidad y la distancia a la zona de vertido y es mayor que en los productos comerciales indicando la degradación del lindano a α -HCH.

Se ha establecido estrecha correlación negativa, altamente significativa, entre los contenidos de HCH y la distancia al lugar de vertido, así como con la profundidad.

Todos los isómeros se correlacionan positivamente con el pH y con el contenido de materia orgánica, indicando mayor estabilidad en condiciones próximas a la neutralidad y la lipofilidad, sobre todo del β y δ -HCH.

La presencia de concentraciones elevadas de hexaclorociclohexano, sobre todo en la capa superficial, a lo largo de toda zona de estudio confirma el transporte desde el lugar de vertido y que la contaminación del río Louro procede de estos suelos.

BIBLIOGRAFÍA

Andrade M.L., Reyzábal, M.L., Covelo, E.F., Vega, E.F. (2005): Organochlorine Pesticides Content in Soils from Bahía

Blanca Horticultural Belt (Argentina). Can. J. Soil Sci. 85, 273-282.

BOE (2005): Real Decreto 9/2005 de 14 de Enero. Criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Boletín Oficial del Estado, España, 15,1833-1842.

Calvelo Pereira, R., Camps-Arbestain, M., Rodríguez Garrido, B., Macías, F., Monterroso, C. (2006): Behaviour of α -, β -, γ -, and δ -hexachlorocyclohexane in the soil-plant system of a contaminated site. Environm. Pollut. 144, 210-217.

_____, Monterroso, C., Macías, F., Camps-Arbestain, M. (2008): Distribution pathways of hexachlorocyclohexane isomers in a soil-plant-air system. A case study with *Cynara scolymus* L. and *Erica* sp. plants grown in a contaminated site. Environm. Pollut. 155, 350-358.

Chassin, P., Calvet, R. (1985): Retention of herbicide molecules in soils. Reflections on the role of organic matter. En: Hascoet, M., Schuepp, H., Steen, E. (Eds). Behaviour and side effects of pesticides in soil, INRA, Serial Colloques de l'INRA 31, Paris, France, pp. 125-133.

Crespo N., Pan-Montojo, F., Rega, J., Casas, J.L. (2001): HCH-polluted soils in highly populated areas in «O Porriño», (Galicia, Northwest Spain). En: Vijgen, J., Pruszyński, S., Stobiecki, S., Sliwinski, W. (Eds.), 6th International HCH and Pesticides Forum, 20-22 March 2001, Poznan, Poland, Forum pp. 175-181.

Day, P.R. (1965): Particle size analysis. En: Black C.A. (Ed). Methods of soil analysis, American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, USA, pp. 545-567.

- Decreto 263/1999 (1999) Decreto do 30 de setembro, polo que se fixa a concentración límite en solos afectados por vertidos de residuos de HCH. Corrección de erros (29 outubro).-Decreto 263/1999, do 30 de setembro, polo que se fixa a concentración).
- DFG Pesticide Commission (1987): Manual of pesticide residue analysis, Method S19, VCH, Weinheim, Germany.
- Gong Z.M., Tao, S., Xu, F.L., Dawsob, R., Liu, W.X., Cui, Y.H., Cao, J., Wang, X.J., Shen, W.R., Zhang, W.J., Quing, B.P., Sun, R. (2004): Level and distribution of DDT in surface soils from Tianjin, China. *Chemosphere* 54,1247-1253.
- Guitián, F., Carballas T. (1976): Técnicas de análisis de suelos. Pico Sacro Santiago de Compostela. España.
- Harner T., Wideman, J.L., Jantunen, L.M.M., Bidleman, T.F., Parkhurst, W.J. (1999): Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils. *Environm. Pollut.* 106, 323-332.
- Hendershot W.H., Duquette, M.A. (1986): A simple barium chloride method for determining cation exchangeable cations. *Soil Sci. Soc. Am.* 50, 605-608.
- Hernández, L.M., Fernandez, M.A., Gonzalez. M.J. (1991): Lindane pollution near an industrial source in northeast Spain. *Bull. Environm. Cont. Toxicol.* 46, 9-13.
- Horstmann, M., McLachlan, M.S. (1996): Evidence of a novel mechanism of semi-volatile organic compound deposition in coniferous forests. *Environm. Sci. Technol.* 30, 1794-1796.
- Johri, A.K., Dua, M., Tuteja, D., Saxena, R., Saxena, D.M., Lal, R. (1998): Degradation of alpha, beta, gamma and delta-hexachlorocyclohexanes by sphingomonas paucimobilis. *Biotechnol. Letters* 20, 885-887.
- Jones K.C., de Voogt, P. (1999): Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environ. Pollut.* 100, 209-221
- Kim, S.K., Oh, J.R., Shim, W.J., Lee, D.H., Yim, U.H., Hong, S.H., Shin, Y.B., Lee, D.S. (2002): Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea. *Mar. Pol. Bull.* 45, 268-279.
- Letey J., Farmer, W.J. (1974). Movement of pesticides in soil. En: Guelzi, W.D. (Ed). *Pesticides in soil and water*, SSSA, Madison, WI, USA, pp. 67-97
- Li, Y., Virgen, J. (2006): Global lindane usage. En: J. Vijgen (Ed), *The legacy of lindane HCH isomer production*, IHPA, Holte Denmark, pp. 35-60.
- Miglioranza, K.S.B., Aizpun de Moreno, J.E., Moreno, V.J., Osterrieth, M.L., Escalante, A.H. (1999): Fate of organochlorine pesticides in soils and terrestrial biota of Los Padres pond watershed, Argentina. *Environm. Pollut.* 105, 91-99.
- Neter J., Wasserman, W., Kutner, M.H., Nachtsheim, C.J. (1996): *Applied Linear Statistical Models*. 4th Edition, McGraw-Hill Professional Publishing, Irwin, Chicago, USA.
- Plimmer J.R. (2001): *Chemistry of pesticides*. En: R.I. Krieger (Ed). *Handbook of Pesticide Toxicology*. Academic Press, New York. pp. 95-107
- Turnbull, A. (1996): Chlorinated pesticides. En: Hester RE, Harrison RM (Eds). *Chlorinated organic micropollutants, Issues in environmental science and technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 113-135
- USEPA (Environmental Protection Agency). (1996): Methods 8081A, 5550 and 3640 A. *Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography*, 1.0 Scope and Application. Cd-Rom 8081a, Revision

- 1, Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L. (2007): Accidental Organochlorine Pesticide Contamination of Soil in Porriño, Spain. *J. Environm. Qual.* 36, 272-279.
- Walker A., Turner, I.J., Cullington, J.E., Welch, S.J. (1999): Aspects of the adsorption and degradation of isoproturon in a heavy clay soil. *Soil Use Man.* 15, 9-13.
- Walkley, A.; Black, I.A. (1934): An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic titration method. *Soil Sci.* 34, 29-38.
- Wang F., Bian, Y.R., Jiang, X., Gao, H.J., Yu, G.F., Deng, J.C. (2006): Residual Characteristics of Organochlorine Pesticides in Lou Soils with Different Fertilization Modes. *Pedosphere* 16, 161-168,
- Weed S.B., Weber, J.B. (1974): Pesticide-organic matter interactions. En: W.D. Guelzi (ed.). *Pesticides in soil and water*. SSSA, Madison, WI, USA, pp. 39-44.
- Willet, K.L., Ulrich, E.M., Hites, R.A. (1998): Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environm. Sci.Technol.* 32, 2197-2207.
- WRBSR. (2006): World reference base for soil resources, A framework for international classification, correlation and communication. IUSS-ISRIC-FAO, World Soil Resources Reports 103, Rome, 146 pp.
- Xunta de Galicia. (2000): Informe sobre zonas de actuación no Polígono de Torneiros. Dirección Xeral de Calidade y Avaliación Ambiental, Santiago de Compostela, España.
- Zhang H., Lu, Y., Dawson, R.W., Shi, Y., Wang, T. (2005): Classification and ordination of DDT and HCH in soil samples from the Guanting Reservoir, China. *Chemosphere* 60, 762-769.
- Zhu Y., Liu, H., Xi, Z., Cheng, X., Xu, X. (2005) : Organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in soils from the outskirts of Beijing, China. *Chemosphere* 60, 770-778.