

EL HEXACLOROCICLOHEXANO EN GALICIA: ALGUNOS DATOS SOBRE PRODUCCIÓN, USO Y CONTAMINACIÓN.

R. Calvelo Pereira, M. C. Monterroso Martínez, F. Macías.

Laboratorio de Tecnología Ambiental. Instituto de Investigaciones Tecnológicas. Universidad de Santiago de Compostela, 15782-Santiago de Compostela, Spain

E-mail contacto: roberto.calvelo@usc.es

Resumen. El hexaclorociclohexano (HCH) es un pesticida organoclorado muy utilizado en el pasado en actividades agrícolas, forestales o bien uso doméstico. Las formulaciones se caracterizan por poseer un HCH constituido en esencia por γ -HCH (99%: lindano). Este compuesto y sus isómeros son persistentes en los diversos compartimentos biogeoquímicos, dado que por sus propiedades fisicoquímicas son susceptibles de bioacumulación y biomagnificación en las redes tróficas (presencia de residuos de HCH y lindano en suelos, sedimentos, vegetación, aguas...) y de persistencia en suelos y aguas. La toxicidad del HCH lo convierte en una sustancia peligrosa en última instancia para el ser humano, lo que ha originado que la producción y uso del HCH y el lindano se someta a una normativa muy restrictiva. A lo largo de las décadas se han generado una gran cantidad de residuos (mezclas heterogéneas de los diferentes isómeros de HCH), vertidos sin control en el medio. En Galicia se ha detectado un problema de contaminación por residuos de HCH en el Polígono Industrial de Torneiros (O Porriño, Pontevedra).

Palabras clave: lindano, suelos, Galicia.

Abstract. The hexachlorocyclohexane (HCH) is an organochlorine pesticide widely used in agriculture, forestry or domestic activities. Such formulations are characterized by the presence of an enriched HCH (99% of γ -HCH, lindane). These kind of compounds are persistent in the different environments based on their peculiar physico-chemical properties providing a characteristic bioaccumulation and biomagnification in food webs (there exists residues of HCH and lindane either in soils, sediments, plants, water ...). The different HCH isomers are toxic compounds, dangerous in the end for the humans; this had implied a very conservative legislation regarding production and use of HCH and lindane. A large quantity of residues has been produced after decades (heterogeneous mixtures of the different isomers of HCH), dumped without control in the environment. In Galicia (NW of Spain), there has been detected a problem of pollution due the presence of HCH wastes in the industrial area of Torneiros (O Porriño, Pontevedra), that has been characterized.

Key words: lindane, soils, Galicia

EL HEXACLOROCICLOHEXANO (HCH)

QUÉ ES EL HEXACLOROCICLOHEXANO

El hexaclorociclohexano (HCH) es una sustancia artificial sintetizada por primera vez por Faraday, descubridor del benceno, en el siglo XIX, al hacer reaccionar cloro y benceno en presencia de luz (Vijgen, 2006; Tabla 1; Figura 1). El resultado inicial es una mezcla heterogénea de diferentes isómeros que responden a una única fórmula molecular (1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-hexaclorociclohexano).

Los ocho isómeros principales son el α -, que presenta una pareja de estereoisómeros, β -, γ -, δ -, ϵ -, η -m y θ -HCH (Figura 1a). Se obtiene un sólido amorfo de color grisáceo-marrón, con un olor característico a humedad, que empieza a fundirse a 65°C. Este producto está constituido por una mezcla heterogénea de isómeros de HCH, heptaclorociclohexano y octoclorociclohexano, resultado de cloración aditiva de monocloro- y diclorobencenos formados durante la reacción (Metcalf, 1955) (Figura 1b). El isómero γ -HCH puro, aislado

TABLA 1. Resumen de los acontecimientos relevantes relacionados con la historia del hexaclorociclohexano (Metcalf, 1955; Matolcsy *et al.*, 1988; Amadori, 1993).

Año	Incidencia
1825	Síntesis del hexaclorociclohexano por Faraday (benceno+cloro+luz)
1912	Van der Linden consigue aislar el isómero γ -HCH de la mezcla inicial
1933-36	Investigaciones sobre el potencial insecticida del HCH en Estados Unidos (Bender)
1940-1941	Dupire investiga en detalle la capacidad insecticida del HCH
1942	Se confirma que el isómero γ -HCH es el único responsable de la actividad insecticida (Slade)
1943	el isómero γ -HCH es identificado como el "principio activo"; se denomina lindano
1947	Comienzo de la comercialización del HCH; producción orientada a consumo agrícola
Década 1950	En general, gran aumento de la producción a gran escala en todo el mundo de HCH técnico y lindano Empiezan a evidenciarse impactos negativos de los pesticidas en el ambiente
Década 1960	Alarma por los efectos negativos de algunos pesticidas en la salud humana
Década 1970	Restricciones sobre la producción y el consumo del HCH
1977	La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) comienza a restringir el registro de productos que contienen lindano
1979	Regulación del HCH técnico en Europa
1983	La EPA anuncia la intención de cancelar los productos que contengan lindano
1985	El CIEL (Centre International d'Etudes du Lindane) es el encargado de la coordinación de los estudios sobre lindano que la EPA solicita
1998	Acuerdo de Aarhus sobre Compuestos Orgánicos Persistentes
2000	Convención de Estocolmo sobre Compuestos Orgánicos Persistentes (no considera HCH ni lindano)
2003	Resolución final de la EPA sobre lindano
2004	Reglamento (CE) n° 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre contaminantes orgánicos persistentes (regula específicamente el uso del HCH y el lindano, entre otros compuestos)



FOTO 1. Aspecto general de la antigua zona de vertido de residuos de la fabricación de HCH: a), antes del cierre; b) zona una vez sellada.

a partir de ésta mezcla, es un sólido cristalino de gran densidad, muy estable a la acción de la luz, el calor o la oxidación.

La estructura básica del hexaclorociclohexano consiste en una cadena cerrada de seis átomos de carbono (hidrocarburo clorado monocíclico: $C_6H_6Cl_6$). La estabilidad térmica es alta al contener enlaces C-C, C-H y C-Cl sin que exista polaridad en la molécula. Las combinaciones de la orientación espacial de los átomos de cloro e hidrógeno de cada átomo de carbono originan los diferentes isómeros y las diferencias fisicoquímicas entre ellos. Cada uno de los sustituyentes, si forma un plano paralelo al “ecuador” de la molécula, se dice que este átomo está en posición ecuatorial,

mientras que si el átomo es paralelo al “eje” de la molécula, se dice que está en posición axial (Figura 1a). En todo caso, el mayor tamaño de los átomos de cloro impide o reduce la posible rotación de los átomos de carbono. (Metcalf, 1955; WHO, 1992). Por otro lado, el ciclohexano como molécula, puede presentar dos configuraciones espaciales, tipo “silla” o tipo “barco”/”bote”, siendo la más estable la tipo silla (Metcalf, 1955; Matolcsy *et al.*, 1988). En teoría, hasta 17 isómeros de HCH son posibles, pero debido a incompatibilidades espaciales y a cierta inestabilidad termodinámica, sólo se han detectado ocho isómeros relacionados con la configuración tipo silla (Figura 1).

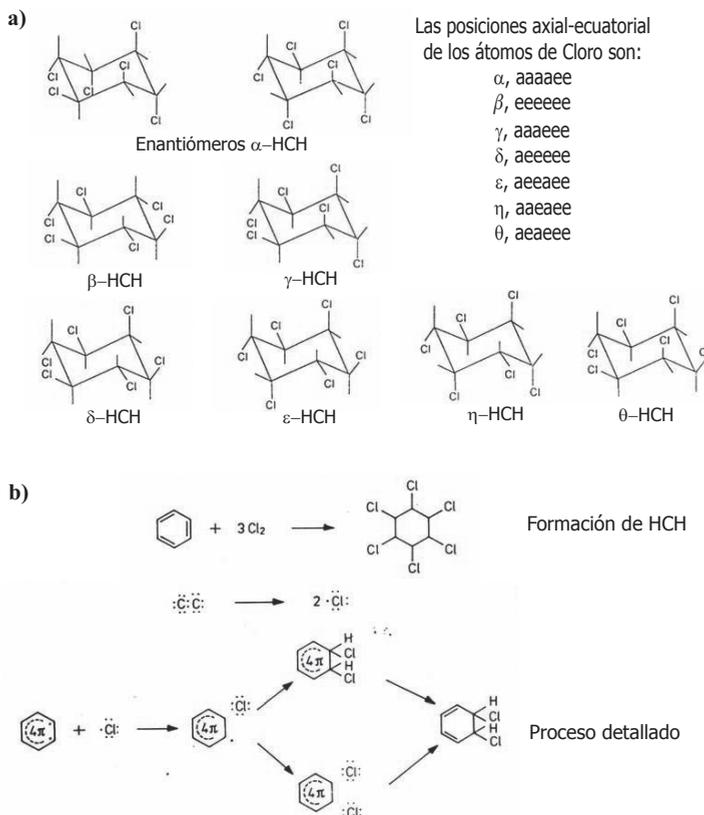


FIGURA 1. a) Isómeros de hexaclorociclohexano; posición de los átomos de cloro; b) formación del hexaclorociclohexano y desarrollo de la reacción (ver texto).

En 1936, Bender descubrió las propiedades insecticidas del HCH, obteniendo una patente que no despertó gran interés (Matolcsy *et al.*, 1988) (Tabla 1). En la década de 1940, el HCH cobró importancia como producto insecticida, tras el impacto que tuvieron los estudios sobre el DDT y su eficacia (Metcalf, 1955; Amadori, 1993). El isómero responsable de la actividad insecticida del HCH es el γ -HCH; desde su aislamiento en altas concentraciones, una gran parte del esfuerzo del estudio del HCH ha derivado en el aumento de su contenido en la producción del HCH (Metcalf, 1955; Matolcsy *et al.*, 1988)

PROPIEDADES DEL HEXACLOROCICLOHEXANO

La masa molecular de los isómeros de HCH es de 290.8 g mol⁻¹ (Tabla 2). El punto de ebullición es variable; a presión atmosférica, el punto de fusión es alto, destacando los elevados valores en el caso de β -HCH (309-310°C), mientras que el isómero γ -HCH presenta los valores más bajos (112-113°C). La presión de vapor de saturación (Pa, 20°C) es relativamente alta en el caso del γ -HCH (el isómero más volátil), de un orden similar en α -, y δ -HCH, y dos órdenes de magnitud

TABLA 2. Principales propiedades físico-químicas de los isómeros de HCH.

Propiedad	Isómero				Referencias
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	
Peso molecular	290.8	290.8	290.8	290.8	Prager, 1995.
Densidad (Kg L ⁻¹)	1.87	1.89	1.85	- ¹	Prager, 1995.
Punto de ebullición (°C)	288	60	323	60	Prager, 1995.
Punto de fusión (°C)	157-160	309-310	112.5	138-139	Suntio <i>et al.</i> , 1988.
Presión de vapor (Pa, 20°C)	5.3 10 ⁻³	4.3 10 ⁻⁵	2.9 10 ⁻³	2.3 10 ⁻³	Manz <i>et al.</i> , 2001.
Constante de la Ley de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)	0.870	0.120	0.130	0.073	Suntio <i>et al.</i> , 1988.
Solubilidad					
En agua (mg L ⁻¹)	10	5	7.3	10	Prager, 1995.
	1.6	0.32	6.2	9.0	Manz <i>et al.</i> , 2001.
En disolventes orgánicos (g L ⁻¹)					
Acetona	139	103	435	711	Fabre <i>et al.</i> , 2005.
Éter	62	18	208	354	Fabre <i>et al.</i> , 2005.
Metanol	23	16	74	273	Fabre <i>et al.</i> , 2005.
Tolueno	90	21	276	416	Fabre <i>et al.</i> , 2005.
Coeficientes de reparto					
			3.61-		
Log K _{ow} ²	3.8	3.78	3.72	4.14	Prager, 1995.
	3.81	3.80	3.80	4.10	Suntio <i>et al.</i> , 1988.
Log K _{oc} ³	3.0-3.57	3.57	3.57	3.8	U.S. D. H. H. S., 2005.
			7.88-		
Log K _{oa} ⁴	7.25	8.09	7.99	8.66	Calculado ⁴
Factores de bioconcentración (FBC)					
FBC (tejidos grasos humanos)	20±8	527±14	19±9	8.5	Willet <i>et al.</i> , 1998.
FBC (animales acuáticos)	2.6±0.5	2.9±0.3	2.5±0.4	- ¹	Willet <i>et al.</i> , 1998.

¹ no hay dato; ² coeficiente de reparto octanol-agua; ³ coeficiente de reparto octanol-carbono orgánico; ⁴ coeficiente de reparto octanol-aire, calculado a partir de Suntio *et al.*, (1988), Bacci *et al.*, (1990) y Paterson *et al.*, (1991).

más baja para el isómero β -HCH. El isómero γ -HCH es moderadamente soluble en el agua (en torno a 6 mg L⁻¹, dependiendo de los autores), α -HCH es relativamente soluble en agua (aprox., 2 mg L⁻¹), mientras que β -HCH es el menos soluble en agua (aprox., 0.32 mg L⁻¹; Tabla 2). La solubilidad de todos los isómeros de HCH aumenta notablemente al utilizar un disolvente orgánico. Los isómeros de HCH muestran una gran afinidad tanto por la fase lipídica de los organismos (coeficiente de reparto octanol-agua, K_{ow} ; valores entre 3.7 y 4.1), como por la materia orgánica (coeficiente de reparto octanol-carbono orgánico, K_{oc} ; valores entre 3.0-3.8).

Las diferencias en las propiedades físico-químicas entre los isómeros de HCH se relacionan con la **estructura molecular**. El isómero β -HCH, tiene todos los cloros de la molécula en posiciones ecuatoriales, lo que reduce su volumen molecular (Figura 1). Esta molécula densa y pequeña se empaqueta muy bien entre los lípidos de origen animal (Willet *et al.*, 1998). Esto le confiere una estabilidad física y metabólica muy elevada, favoreciendo su persistencia en el ambiente y su capacidad de bioacumulación. Por otro lado, el isómero γ -HCH presenta tres átomos de cloro en posición axial, creando con ello lugares en los que el HCl podría ser eliminado por una dehidrohalogenación, convirtiendo a esta molécula en menos estable en los organismos animales (Willet *et al.*, 1998).

PRODUCCIÓN, COMERCIALIZACIÓN Y USO DEL HEXAFLOROCICLOHEXANO

La reacción directa del benceno con cloro en presencia de luz ultravioleta produce la mezcla de diferentes isómeros de C₆H₆Cl₆ como **HCH** y productos relacionados (clorobenceno; Amadori, 1993). Los radicales libres formados en la ruptura de compuestos inestables (hipoclorito de sodio, tricloruro de boro, peróxidos orgánicos) pueden servir como activadores químicos,

que junto con la luz ultravioleta desplazan la reacción de un proceso de sustitución a una adición, al aportar la energía necesaria para la homólisis de la molécula de cloro. El átomo de cloro que se forma afecta al sexteto de electrones de la molécula de benceno y se crea un orbital común (Figura 1b). Esto produce un radical libre de clorofenilo, que o bien colisiona con otro átomo de cloro o bien inicia una cadena de reacciones de homólisis de otras moléculas de cloro. Al formarse el diclorociclohexadieno, el proceso de cloración aditiva continúa siguiendo las reacciones descritas, aumentando la velocidad (Amadori, 1993; Matolcsy *et al.*, 1988).

A **nivel industrial**, el cloro se disuelve primero en benceno; ésta disolución pasa por un tubo de iluminación (con alto contenido de radiación ultravioleta), con un control de temperatura (Figura 2). El benceno se utiliza como disolvente y reactivo, así que el proceso finaliza cuando la cantidad suficiente de cloro ha reaccionado. Asimismo, se evita el contacto con materiales susceptibles de impedir la sustitución (hierro, por ejemplo; Vijgen, 2006). Posteriormente se retira el disolvente en exceso y se obtiene un producto más o menos solidificado, mezcla de los diferentes isómeros de composición variable (**HCH técnico**: 55-80% de α -HCH, 5-14% de β -HCH, 8-15% de γ -HCH, 2-16% δ -HCH y 1-5% del resto de isómeros; Breivik *et al.*, 1999). El HCH técnico se puede purificar para concentrar el isómero gamma. La mezcla de HCH técnico, caliente, se refrigera para cristalizar parte de los isómeros inactivos (sobre todo α -HCH), retirándose. El producto resultante es HCH fundido con un contenido medio de 40% del isómero gamma (**HCH enriquecido - BHC refinado** en Estados Unidos; Galván López, 1998). A través de pasos sucesivos de cristalización fraccionada en metanol a 15-25° C; el residuo no disuelto se filtra. El metanol, enriquecido en γ -HCH, se destila cada vez a 80-100° C;

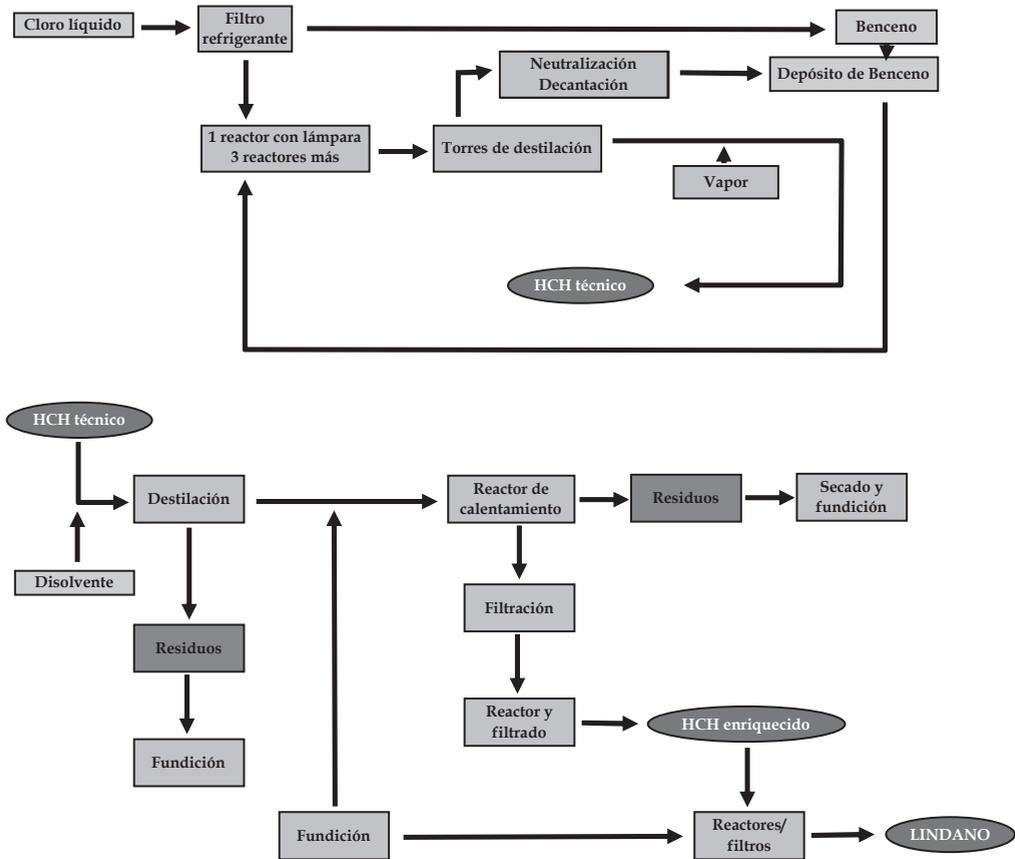


FIGURA 2. Esquema de la producción industrial de HCH técnico (a) y lindano (b).

tras el enfriamiento, se obtienen cristales del isómero gamma. El proceso se repite varias veces, reciclando constantemente los líquidos, lo que conduce a la obtención de un sólido constituido casi exclusivamente por γ -HCH (**lindano**; pureza mínima, 99% de isómero gamma; WHO, 1991). Esto provoca la existencia de, al menos, un 80% del material residual no efectivo (mezcla heterogénea de isómeros de HCH) más o menos contaminado con los disolventes empleados (Amadori, 1993; Galván López, 1998; Vijgen, 2006).

El lindano puede presentarse en distintas **formulaciones** comerciales (líquidas, sólidas, gaseosas) con ingredientes adicionales actuando como agentes humectantes,

surfactantes, etc., que ayudan en la actividad insecticida (Galván López, 1998). Se puede encontrar como polvo humedecido (90% del ingrediente activo), emulsión concentrada (20% de ingrediente activo), suspensiones en agua, disoluciones en disolventes orgánicos (50% del ingrediente activo); en polvo (0.5-2% del ingrediente activo), cebos preparados para utilizar, aerosoles, formulaciones especialmente preparadas para su uso en humanos o medicina veterinaria (WHO, 1991). El lindano disuelto en compuestos orgánicos se ha utilizado en invernaderos o atomizado en zonas abiertas; dichas disoluciones son adecuadas para aplicación aérea (5-10 litros ha⁻¹; 5-10% de ingrediente activo). Se han comercializado

productos para la fumigación en el interior de las casas, incluyendo tiras, tabletas y generadores de humo. A causa de su versatilidad solía utilizarse mezclado con otros insecticidas y fungicidas (WHO, 1991; WHO, 1992).

Li y Breivik y colaboradores ofrecen cifras respecto a la producción global del **HCH técnico** (Li, 1999; Breivik *et al.*, 1999; Figura 3). En el período 1948 a 1997 se utilizaron a nivel mundial hasta 9.8 millones de toneladas, con varios picos de intensidad (Figura 3). La curva de producción fue creciente durante el período 1955-1972. A partir de 1973 (prohibición en Japón), hay un descenso notable tras el que la producción se recupera; a partir del año 1983 (prohibición en China) el descenso es permanente hasta niveles muy bajos en 1995 (Li, 1999). La mayor producción histórica corresponde a China e India, países con gran peso de la agricultura (WHO, 1992). Regiones industriales como América del Norte, Europa y la antigua Unión Soviética han sido zonas de gran producción de HCH técnico. En el continente africano y parte de América del Sur (excluyendo Brasil), lugares tradicionalmente

sin producción, el consumo de pesticidas ha sido notable (Breivik *et al.*, 1999).

Respecto al **lindano**, las cifras indican un consumo global de 455 Kilotoneladas (Kt) con destino agrícola, con picos anuales no mayores de 24 Kt, es decir, hasta 10 veces inferior a la producción de HCH técnico (Li y Vijgen, 2006). Los mayores niveles de producción de este tipo de compuestos se produjeron entre 1961-1964, y luego en el período 1966-1972, coincidiendo con la prohibición del HCH técnico. Entre 1979-1982 se incremento la producción, debido a la prohibición en Estados Unidos del HCH técnico. A partir de este momento la curva de producción desciende paulatinamente, lo que se corresponde con la época de regulación generalizada. Esta estimación concede una gran importancia a la producción en Europa (>60% del total; Figura 3). Asimismo, se incluye el lindano de consumo agrícola; para una aproximación más veraz se debería considerar el lindano de uso en ganadería, tratamientos forestales, salud humana, uso doméstico, etc., lo que podría aumentar la estimación hasta las 600 kt (Li y Vijgen, 2006).

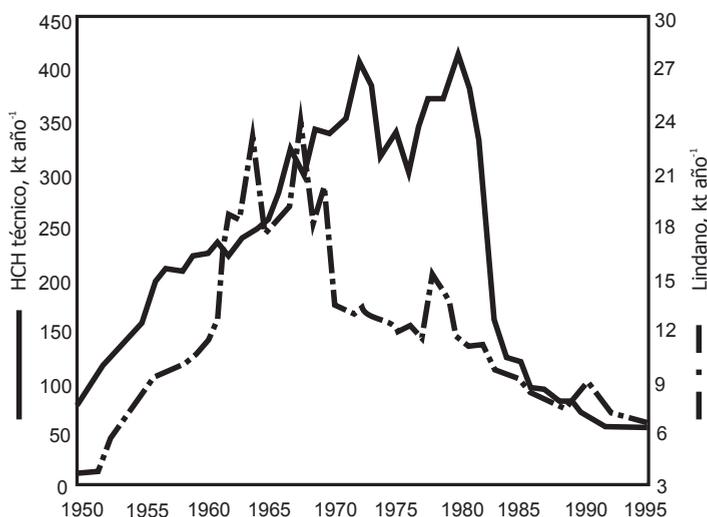


FIGURA 3. Uso histórico de HCH técnico y lindano entre 1950 y 1995. Modificado de Li (1999) y Li y Vijgen (2006).

TOXICIDAD; LEGISLACIÓN

Toxicidad de los diferentes isómeros de hexaclorociclohexano

El isómero γ -HCH es un insecticida de amplio espectro que actúa por contacto e ingestión, provocando temblores, espasmos y parálisis que detienen la respiración (Busvine, 1946; Metcalf, 1955;). El HCH se traslada hacia la hemolinfa y finalmente a los tejidos nerviosos. Si se utiliza como spray o polvo, el efecto del lindano, dada su gran volatilidad, es casi inmediato, de corta duración; de hecho, al incorporarse al suelo, actúa también tras ocupar el aire entre las partículas del suelo (Matolcsy *et al.*, 1988).

Los diferentes isómeros de HCH han sido detectados sistemáticamente en tejidos humanos, con el consiguiente riesgo para la salud (Willett *et al.*, 1998). Las principales rutas de exposición son tres: *inhalación* (vapores contaminados); *oral* (ingestión accidental o intencionada de productos con HCH; alimentos contaminados); *dérmica* (incorporación a través de la piel: deposición de partículas, sorción de vapores) (U. S. D. H. H. S., 2005). La **toxicidad aguda** detectada en seres humanos tras un accidente provoca diarreas fuertes y convulsiones que pueden conducir a la muerte. La **toxicidad crónica** detectada en obreros en las fábricas de producción, agricultores, etc., se manifiesta como problemas relacionados con el sueño y estrés, vómitos y sensibilización general.

El lindano y el HCH técnico presentan **efectos neurológicos** en animales y en el ser humano. Esto se puede manifestar como pérdida de sensibilidad facial y en las extremidades, dolor de cabeza, vértigo, patrón anormal del electrocardiograma, convulsiones y ataques en el ser humano. En animales, el γ -HCH y el β -HCH ocasionan desordenes del comportamiento, cambios neuroquímicos, convulsiones, ataques, coma, en función del isómero. Esto es debido a una alteración

de las propiedades electrofisiológicas y enzimáticas de las membranas plasmáticas de las células nerviosas, afectando a la cinética de intercambio de iones a través de membrana (U. S. D. H. H. S., 2005). También se han descrito **efectos hepáticos** (incremento en las enzimas o el citocromo P-450, aumento de la actividad de los microsomas y del peso del hígado, necrosis de los tejidos, degeneración de las grasas, cáncer de hígado), **efectos inmunológicos** (aumento de la inmunoglobulina M en los seres humanos; inmunodepresión y reducción de los folículos linfoides, descenso de la población de linfocitos y del tamaño de los cordones medulares, o necrosis en zonas de la médula en animales), y **efectos en el sistema reproductor** (aumento en niveles hormonales - hormona luteinizante - en trabajadores; descenso en el recuento de esperma, atrofia de ovarios, aumento del ciclo estrogénico y descenso de la tasa de ovulación en animales) (U. S. D. H. H. S., 2005).

Existen evidencias de **carcinogenicidad** en animales, aunque los datos son poco concluyentes. La agencia norteamericana EPA clasifica tanto al isómero α -HCH como al HCH técnico como carcinógenos B2 (carcinógeno humano probable), el β -HCH como C (carcinógeno humano posible) y el isómero δ -HCH como carcinógeno D (no clasificado); el isómero γ -HCH se considera B2/C (existen evidencias que sugieren su carcinogenicidad pero no es suficiente como para establecer el potencial cancerígeno) (Willett *et al.*, 1998). Dado que el HCH es capaz de cruzar los tejidos de la placenta animal, hay **efectos teratogénicos**, aunque no existe evidencia en embriones humanos. Las propiedades cancerígenas del HCH están en discusión, dado que no aparecen sistemáticamente (Fabre *et al.*, 2005).

Se ha constatado que el HCH es un compuesto con al menos una moderada **toxicidad para las plantas**, describiéndose

efectos negativos en la germinación, crecimiento y desarrollo inicial de diferentes especies (Kostoff, 1948; Salazar y Paulsen, 1971; Bidlan *et al.*, 2004). Generalmente es el isómero γ -HCH (con diferencia, el más estudiado) el que manifiesta estos efectos, muy variables.

LEGISLACIÓN

A **nivel mundial**, la fabricación y el uso del lindano y el HCH técnico han sido sometidos a legislación desde la década de 1970. En un principio la tendencia fue a restringir o prohibir el uso del HCH técnico, con lo que el lindano fue reemplazando al HCH técnico progresivamente (Li, 1999; Li y Vijgen, 2006).

A **nivel europeo**, la legislación sobre plaguicidas ha evolucionado desde su introducción en 1979 (Directiva 79/117/CEE¹), culminando en dos directivas que obligan a la evaluación y autorización de plaguicidas (91/414/CEE²; 98/8/CE³). La Directiva 91/414/CEE, actualizada en enero de 2008, considera al **lindano** como una sustancia insecticida y rodenticida que no se debe incluir en el anexo I de dicha directiva, con lo cual su uso no se autoriza (Decisión 2000/801/CE⁴). Asimismo, existe un Reglamento que establece los Límites Máximos de Residuos (LMR) de sustancias activas (incluyendo los isómeros de HCH y

el HCH total) en alimentos y piensos para limitar la exposición de los consumidores de la cadena alimenticia que inician los cultivos (Reglamento CE nº 396/2005⁵).

En **España**, en 1998 se adopta la Ley 10/98⁶, sobre suelos contaminados; el Real Decreto 9/2005⁷, establece las actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares que la Ley considera para evaluar la contaminación: **Niveles Genéricos de Referencia**, NGR. Se recogen los valores de **NGR** para los isómeros α -, β -, y γ -HCH, como riesgo para la salud humana (considerando el uso del suelo) y para los ecosistemas (anexos V y VI; RD 9/2005). Finalmente, en **Galicia** existe una legislación particular para suelos afectados por vertidos de residuos de HCH que permite la intervención cuando se supere la concentración límite de HCH total ($\alpha+\beta+\gamma$ -HCH; 2 mg kg⁻¹; Decreto 263/1999⁸).

Algunos pesticidas, entre ellos el HCH y el lindano, son considerados **Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs)** dado que: (i) son persistentes, (ii) son liposolubles (bioacumulación), (iii) son volátiles (facilitando el transporte a grandes distancias), y (iv) presentan elevada toxicidad, afectando al ser humano. La Comunidad Internacional ha alcanzado acuerdos en la regulación y control

1 Directiva 79/117/CEE del Consejo, de 21 de diciembre de 1978, relativa a la prohibición de salida al mercado y de utilización de productos fitosanitarios que contengan determinadas sustancias activas.

2 Directiva 91/414/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1991, relativa a la comercialización de productos fitosanitarios.

3 Directiva 98/8/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de febrero de 1998, relativa a la comercialización de biocidas.

4 Decisión (2000/801/CE) de la Comisión de 20 de diciembre de 2000 relativa a la no inclusión del lindano en el anexo I de la Directiva 91/414/CEE del Consejo y a la retirada de las autorizaciones de los productos fitosanitarios que contengan esta sustancia activa.

5 Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de febrero de 2005, relativo a los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos de origen vegetal y animal y que modifica la Directiva 91/414/CEE del Consejo.

6 Ley 10/98, de 21 de abril, de Residuos.

7 Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.

8 Decreto 263/1999, 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 límite en solos afectados por vertidos de residuos de HCH.

de los COPs, resumidos en el **Convenio de Estocolmo**, cuyo objetivo es proteger la salud humana y el medio ambiente eliminando o bien reduciendo estos compuestos (PNUMA, 2005⁹). Este Convenio se firmó en mayo de 2001 y entró en vigor el 17 de mayo de 2004; es un instrumento internacional jurídicamente vinculante. El 20 de mayo de 2004 entró en vigor en los países de la UE el Reglamento 850/2004¹⁰ sobre COP, que establece el marco jurídico común para desarrollar las disposiciones del Convenio de Estocolmo y del Protocolo de Aarhus sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (UNECE, 1998¹¹); este Reglamento incluye al lindano como COP.

EL HEXACLOROCICLOHEXANO EN EL MEDIO

Tanto el HCH técnico como el lindano, a través de multitud de productos comerciales, se han utilizado en los **suelos agrícolas** durante prácticamente cinco décadas en todo el mundo. Estas sustancias han sido aplicadas para combatir diferentes plagas, si bien la fracción activa es pequeña (dependiendo del modo de aplicación y de las condiciones ambientales; Cheng, 1990). Adicionalmente, los **residuos** de la producción industrial de HCH técnico y lindano se consideraban inofensivos e insolubles en el agua, por lo que su vertido no necesitaba autorización previa. En función del método de almacenamiento, los residuos podrían sufrir dispersión en el medio a causa del viento, infiltración hacia

la capa freática, lavado con las aguas de escorrentía o manipulaciones antrópicas. Por ejemplo, las propiedades adherentes de estos residuos favorecieron su uso como materiales de construcción (Amadori, 1993; Eptisa, 1999). Otros problemas pueden derivar de contaminación directa por emisiones de la planta de producción o por contaminación del agua utilizada en el procesamiento de las sustancias (vertido directo en ríos o en sistemas de alcantarillado) (Amadori, 1993).

La persistencia de los isómeros de HCH explica su presencia en los diferentes compartimentos de un ecosistema (agua, sedimentos, aire, suelo, biota). Los isómeros de HCH presentan mayor facilidad que otros pesticidas organoclorados para movilizarse entre los compartimentos, lo que favorece su bioacumulación a lo largo de las redes tróficas (Figura 4). En relación con otros compuestos organoclorados, los isómeros de HCH tienden a encontrarse más en disolución acuosa o fase gaseosa, con gran capacidad de adsorberse a diferentes partículas de los suelos y sedimentos (Bidleman, 1988; Walker *et al.*, 1999). El HCH es un producto susceptible de ser transportado a larga distancia, por lo que la contaminación se ha convertido en un problema de dimensiones globales: contaminación transfronteriza; se ha detectado HCH en lugares tan alejados como el Ártico, zonas de alta montaña o en los océanos (Wania y Mackay, 1993; Li y Macdonald, 2005).

Una vez que el HCH se introduce en el ambiente, los diferentes isómeros se ven sometidos a procesos de transporte, de advección y dispersión hidrodinámica (Fabre *et al.*, 2005). Asimismo, la adsorción, la desorción, la volatilización, biodegradación o la degradación abiótica pueden afectar al destino del HCH (Figura 4) (Weber y Miller, 1989; Cheng, 1990). El **comportamiento** del HCH en un suelo dependerá de las propiedades físico-químicas del isómero en

9 PNUMA. 2005. Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Ginebra.

10 Reglamento 850/2004, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril de 2004, sobre contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la Directiva 79/117/CE.

11 UNECE, 1998. Protocolo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs). United Nations Economic Commission for Europe. Aarhus.

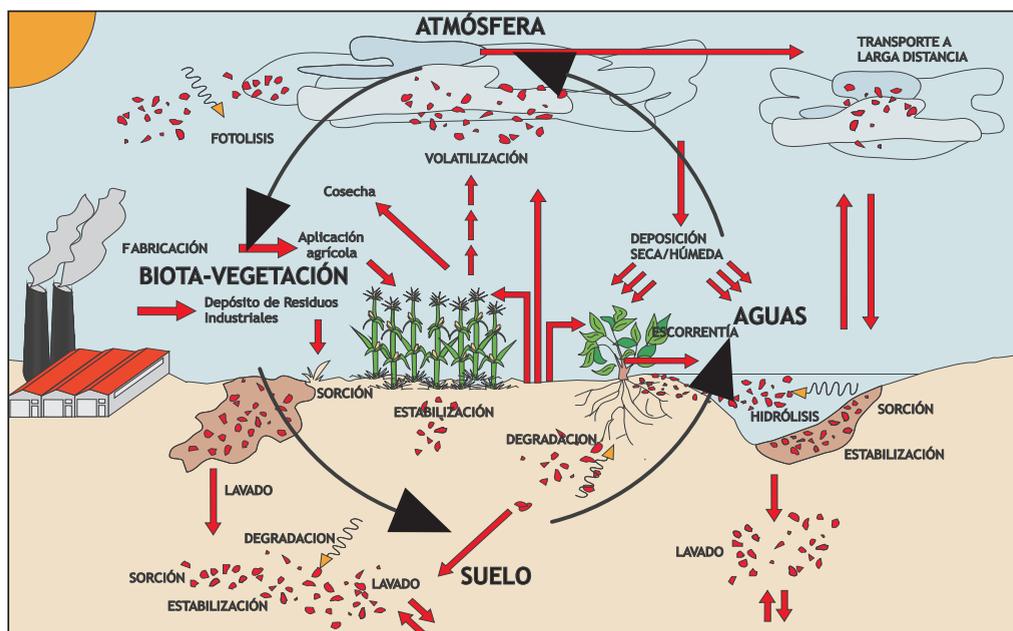


FIGURA 4. Procesos relacionados con la transferencia, transporte y transformación del hexaclorociclohexano en el medio. Modificado de Weber y Miller (1989) y Fabre *et al.*, 2005.

cuestión, pero también de las propiedades del suelo (y disolución del suelo), así como de las condiciones climáticas. Las propiedades más importantes del suelo son aquellas que afectan a la estructura (presencia de panes y fragipanes, porcentaje de arcilla-limo-arena; presencia de vegetación y penetración de raíces) y por tanto facilitando el desplazamiento del agua, el contenido y tipo de arcilla, el contenido y características de la materia orgánica, el contenido en oxihidroxidos de hierro y aluminio o la humedad del suelo. La precipitación, evaporación, transpiración y temperatura, teniendo en cuenta la intensidad, duración y frecuencia, son características climáticas a tener muy en cuenta. En el caso de los isómeros de HCH, la persistencia depende fundamentalmente de: (i) presencia de oxígeno, (ii) condiciones hidromorfas, (iii) tipo de suelo (materia orgánica, actividad biológica), (iv) pH, (v) potencial redox (WHO, 1991; Fabre *et al.*, 2005).

La **vegetación** juega un papel importante

en la distribución de los compuestos organoclorados en el ambiente, dado que puede **acumular** contaminantes orgánicos (sumidero), modificar los procesos de intercambio suelo-aire e introducir dichos contaminantes en la red trófica (Muir *et al.*, 1993; Powell, 1997) (Figura 4). En el caso del HCH, se han detectado residuos de este pesticida tanto en raíces como en los tejidos aéreos de diversas especies vegetales (Simonich y Hites, 1995; USC, 2003; Calvelo Pereira, 2008).

Se ha detectado HCH y otros pesticidas en animales; existe un reparto en los tejidos biológicos y bioacumulación a través de las redes tróficas (Ramesh *et al.*, 1992; Turnbull, 1996; Wania, 2003). Las grandes rutas de entrada en las redes tróficas son: (i) la microfauna acuática (o edáfica) que puede consumir partículas contaminadas con pesticidas y, (ii) el reparto preferente sobre los tejidos de plancton/algas o bien vegetales terrestres (en tejidos aéreos o subterráneos).

Con el tiempo, una contaminación de bajo nivel en las especies inferiores puede acabar por provocar un efecto de **magnificación** en los animales superiores, reflejando la vulnerabilidad de los ecosistemas (Macdonald *et al.*, 2002).

CONTAMINACIÓN POR HEXACLO- ROCICLOHEXANO EN GALICIA

Producción de HCH técnico y lindano en Galicia

Desde el inicio de la investigación y desarrollo de pesticidas, Galicia ha representado un papel de interés. Desde la década de 1940, diferentes industrias químicas internacionales centralizaron su actividad en el Polígono Industrial de Torneiros, O Porriño (Pontevedra) (Figura 5). La **historia** de la investigación, desarrollo,

fabricación y comercialización de los plaguicidas es compleja y ligada a la actividad de diversas compañías. El inicio del siglo XX marcó el despegue de la experimentación, desde la orientación farmacéutica (agentes bactericidas, 1916), hasta la mejora de la agricultura (estaciones agrícolas, 1928). La compañía de origen inglés **Imperial Chemical Industries (ICI)** fue pionera en diversas investigaciones, promocionando pronto la expansión a España (a través de ICI España S.A.). Por otro lado, ha existido una iniciativa local, representada por la compañía **Zeltia S.A.**, fundada el 3 de Agosto de 1939, en Vigo (Zeltia, 2008). Desde los años 50, la historia de estas dos grandes empresas se entremezcló (colaboración/fusión/creación de nuevas empresas).

En los terrenos de O Porriño, la compañía Zeltia inició sus actividades en

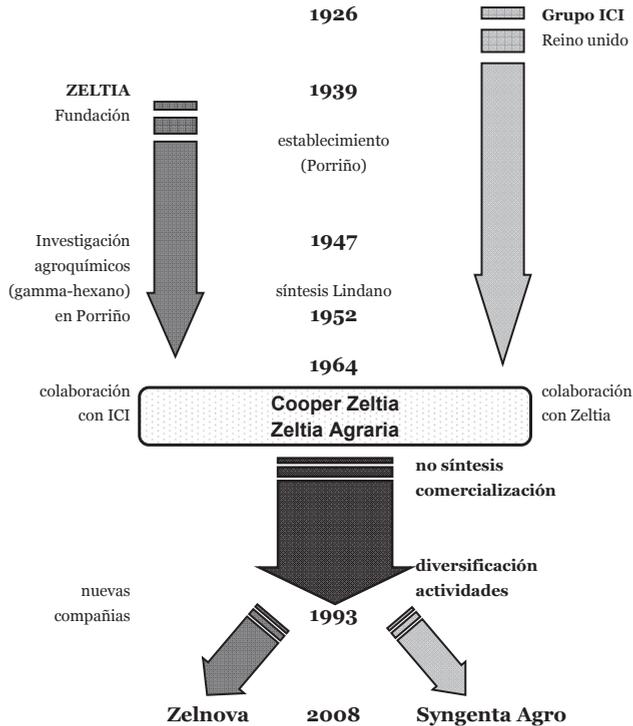


FIGURA 5. Historia de la producción y comercialización del hexaclorociclohexano en Galicia.

el año 1939, dedicándose en un principio al aprovechamiento farmacéutico y veterinario de la flora y fauna de Galicia. Aproximadamente en 1947, Zeltia inicia las etapas de síntesis y formulación de productos agroquímicos. Uno de los productos principales es el **lindano**, denominado entonces “Gamma-hexano” (del Cañizo y Urquijo, 1946). En 1952, Zeltia emprende una renovación del equipo técnico, ampliando la gama de productos, e iniciando la colaboración internacional con ICI (División de Agroquímicos). En 1964 Zeltia e ICI crean nuevas compañías, reorientando sus actividades. Así nacen, constituidas al 50%, ICI Farma, S.A. (con ICI-Pharmaceuticals; dedicada al sector farmacéutico), Cooper Zeltia, S.A. (con Cooper McDougall-Robertson Ltd.; dedicada a productos químicos de uso doméstico), y Zeltia Agraria (con Plant Protection-ICI; productos de uso agrícola). Se asume que es en este momento cuando se paraliza la síntesis de los compuestos agroquímicos, quedando como única actividad la formulación y envasado. Desde 1975 Zeltia constituye una nueva compañía, Xylazel, S.A., dedicada a los productos protectores y decorativos de la madera (una de las posibles aplicaciones del HCH).

En 1991, Cooper Zeltia se escinde y nace **Zelnova S.A.**, empresa dedicada a los insecticidas de uso doméstico e industrial. Esta empresa mantiene actualmente su actividad en O Porriño, y es la responsable de la comercialización de productos de carácter insecticida. Por otro lado, en 1993 la División de Farmacéuticos y Agroquímicos de ICI se escinde, formándose diversas compañías, entre ellas Zeneca, que ese mismo año adquiere el 50% del capital de Zeltia en Zelta Agraria (Figura 5). Hasta el año 2001, no obstante, no se establece claramente la entidad de esta nueva compañía, cuando se fusionan las divisiones agroquímicas de Zeneca (denominada AstraZeneca) y Novartis (compañía líder

mundial formada por la fusión previa de dos gigantes de la investigación agroquímica y farmacéutica - Sandoz y Ciba - en 1996). Así nace Syngenta, grupo global orientado a aplicaciones agrícolas. A nivel local, es en este momento cuando nace **Syngenta Agro S.A.**, compañía que actualmente mantiene los mismos terrenos heredados de Zeltia Agraria en el Polígono Industrial de Torneiros; su actividad se relaciona, entre otros productos, con insecticidas agrícolas. La factoría de Syngenta Agro se localiza en terrenos del Ayuntamiento de O Porriño que con anterioridad fueron utilizados en la síntesis de principios activos relacionados con el lindano (1940 – 1950). Los terrenos, actualmente, presentan índices de contaminación de origen “histórico”, y se han sometido a control, limpieza y seguimiento, regulado por la Consellería de Medio Ambiente de la Xunta de Galicia (USC, 2003).

El problema de la contaminación en el Polígono Industrial de Torneiros, O Porriño, Pontevedra

Resultados iniciales

Los residuos de la fabricación de **lindano** (isómero γ -HCH) fueron vertidos sin control durante décadas en terrenos localizados en el Polígono de Torneiros, en O Porriño (Pontevedra). El inicio de estos vertidos tuvo lugar entorno a los años 1948-1954 y es probable que se prolongaran hasta 1964. Con posterioridad tuvo lugar un esparcimiento por todo el terreno de los residuos depositados como consecuencia de traslado de tierras y allanamiento (Eptisa, 1999), por lo que es imposible conocer con precisión su composición, cantidad, distribución espacial o el grado de transformación que han experimentado por acción de la intemperie y la actividad biológica de los suelos.

La zona afectada presentaba una extensión considerable (4.3 ha aproximadamente)

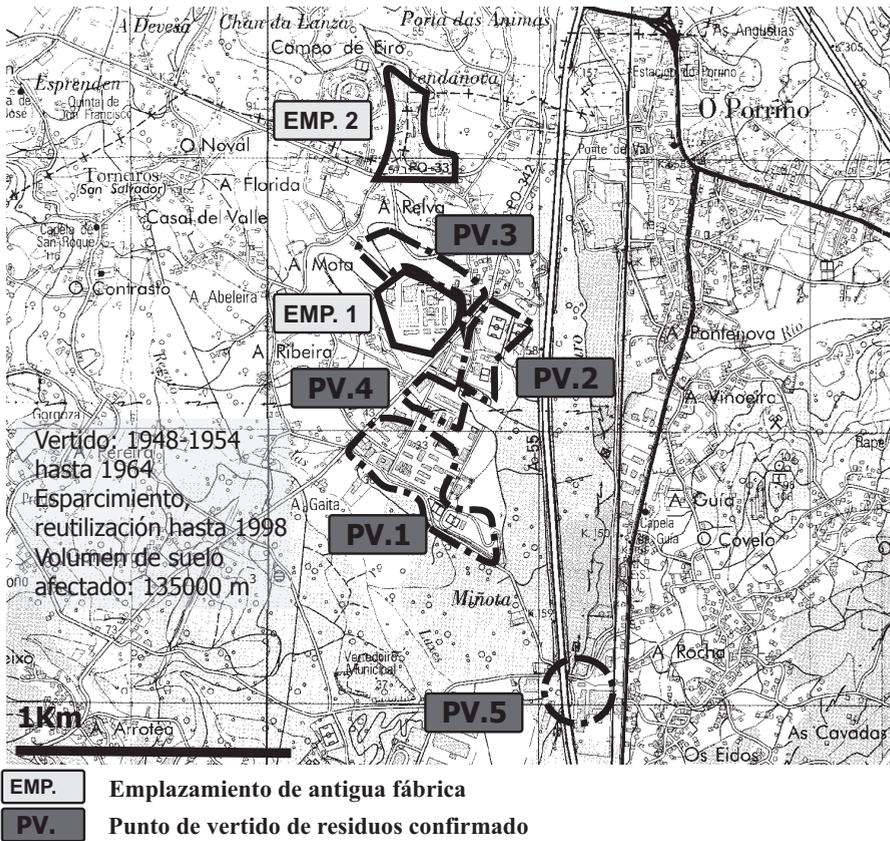


FIGURA 6. Cartografía de la contaminación en el entorno del Polígono Industrial de Torneiros, O Porriño (Pontevedra).

(Figura 6), cuyos terrenos presentaban unos contenidos de HCH totales en suelo muy superiores a los 2 mg kg^{-1} que la normativa de la Xunta de Galicia admite como valor de intervención; los acuíferos también presentaban contaminación (Decreto 263/1999¹²; Eptisa, 1999). La contaminación alcanzaba profundidades de más de 6 metros, con un volumen de tierras contaminadas

superior a los $130\,000 \text{ m}^3$. Era una zona de aspecto muy heterogéneo, con superficies casi planas y poca vegetación, en terrenos pobres en materia orgánica, lugares de topografía más irregular, con presencia de una vegetación densa de árboles (pinos, robles, eucaliptos) y helechos, así como pequeñas parcelas dedicadas al pasto. Se detectaron indicios de trabajos de allanamiento y eliminación de montículos de rellenos de origen antrópico, así como lugares dispersos de vertidos de residuos sólidos urbanos.

La alternativa que se escogió para el control del foco principal de la contaminación consistió en el **confinamiento en una celda de seguridad *in situ*** de los suelos (ver

¹²Decreto 263/1999, 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 límite en solos afectados por vertidos de residuos de HCH.

Varela Castejón et al., en este número). El área de mayor contaminación se clausuró y encapsuló mediante obra de ingeniería en el año 2001, según un proyecto promovido por la Xunta de Galicia, mediante una pantalla perimetral (900 m), impermeabilizando la parte superficial (Foto 1) (Crespo González *et al.*, 2001).

La zona contaminada: estudio del medio

La zona de estudio es el entorno cercano del Polígono Industrial de Torneiros, que se incluye en la zona central de la cuenca del río Louro. Las rocas **graníticas** (granitos y granodioritas), ricas en silicio y aluminio, minerales resistentes a la alteración, ocupan la zona este y sur de la cuenca (Serra do Galleiro, Faro Budiño, Monte Aloia). Las rocas **metamórficas** dominan en la zona oeste de la cuenca del río Louro; se trata de gneises formados por el metamorfismo regional de alta temperatura y baja presión de restos de rocas ígneas y sedimentarias. Los **depósitos** recientes, terciarios y cuaternarios, son el resultado de la fuerte meteorización de rocas graníticas y gneises, posterior transporte y depósito en las zonas deprimidas del valle; su composición es similar a la de las rocas graníticas (Otero Pérez, 1993).

La **morfología** del área se relaciona con la morfología de la cuenca del río. O Porriño se asienta en un valle atavesado de norte a sur por una fractura central (Depresión Meridiana, O Porriño-Tui). Sus bordes son escarpados y rocosos, pronunciados, con un fondo plano que permite encontrar abanicos y terrazas fluviales. Las alturas que circundan O Porriño son marcadamente diferentes, dado que las sierras que limitan el valle del Louro presentan laderas con un desnivel de aproximadamente 300 m. Dentro del valle existen sistemas de fallas más pequeños y zonas con gran cantidad de sedimentos en los niveles bajos. Durante el Cuaternario se han producido únicamente cambios de detalle al

entrar en funcionamiento el sistema fluvial (Otero Pérez, 1993; Pérez Alberti y Valcárcel Díaz, 2000).

El **clima** local se ve afectado por esta morfología (Martínez Cortizas y Pérez Alberti, 1999; Pérez Iglesias y Romaní Barrientos, 2000). Los sistemas predominantes de la región son de componente Oeste, SurOeste y NorOeste, crando condiciones contrastadas a lo largo del año: veranos calurosos y secos (temperatura media, 20.2°C; precipitación media, 139 mm.), inviernos fríos y húmedos (temperatura media, 9.5°C; precipitación media, 580 mm.) (Martínez Cortizas y Pérez Alberti, 1999). Las clasificaciones bioclimáticas clásicas consideran que O Porriño debe considerarse zona de tipo climático Mediterráneo clásico (clasificación de Papadakis); según la clasificación de Zonas Agroecológicas, se considera Subtrópico fresco con lluvias de verano, apta para el cultivo (Otero Pérez, 1993).

Los **suelos** presentan una variedad originada por la litología y el grado de alteración, la posición topográfica, las diferencias en el tiempo de evolución, la influencia de la erosión, la tendencia acidificante general que puede enmascarar dicha variabilidad; la influencia humana también es considerable (Macías, 2000). En función de todos estos factores, pero teniendo en cuenta la importancia intrínseca de la litología dominante, es posible encontrar en la zona de O Porriño una amplia variedad de suelos: Leptosoles, Regosoles, Fluvisoles y Umbrisoles como los más abundantes (Otero Pérez, 1993, Macías y Calvo de Anta, 2001).

La zona contaminada: estudio de detalle

En el momento del inicio de los trabajos de campo por parte del personal del Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Santiago de Compostela (2001) la parcela experimental escogida (aprox. 3560 m²) presentaba un



FOTO 2. Aspecto general de la parcela de estudio localizada en el Polígono Industrial de Torneiros, en O Porriño, Pontevedra.

aspecto muy heterogéneo respecto a la vegetación, los materiales superficiales (suelos y desechos de diverso origen), la topografía y las condiciones hídricas (Foto 2). Antes de su preparación para el desarrollo de los trabajos experimentales se realizaron una serie de tareas: identificación de las especies vegetales existentes y cuantificación del grado de cobertura, toma de muestras de raíz para la identificación de micorrizas, trampas para la caracterización de fauna del suelo (artrópodos), y muestreo de suelos para la caracterización fisicoquímica y microbiológica, en cinco puntos localizados a lo largo de tres transectos (USC, 2003).

Tras estas actuaciones preliminares, se desbrozó la vegetación y se allanó la superficie de la parcela experimental. A continuación, en abril de 2001 se hizo una apertura de 8 calicatas de 1,5 m de profundidad para la descripción del suelo, tomando muestras de los diferentes horizontes (Foto 3; Tabla 3). Durante la observación de los perfiles se confirmó la distribución heterogénea del HCH, tanto vertical como horizontalmente, presente como un sólido blanco de consistencia dura, con un olor a humedad muy característico.

Los **suelos** originales de la parcela derivan de sedimentos aluvio-coluviales de textura

Calicata 3



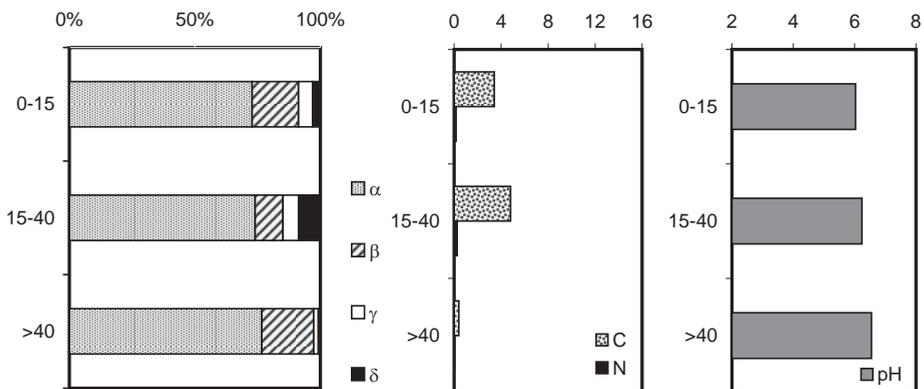
Calicata 6



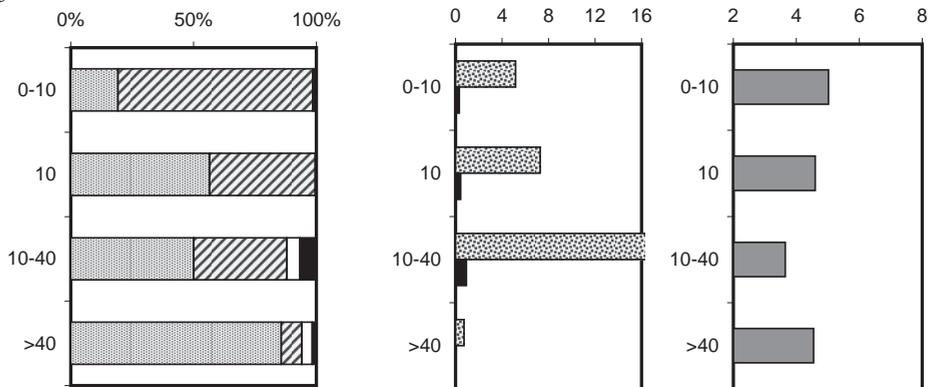
FOTO 3. Calicatas en la parcela de estudio. Perfiles característicos de los suelos más comunes.

heterogénea con abundancia de fragmentos gruesos. Se trata de **Tecnosoles Úrbicos y/o Regosoles Técnicos** (WRB, 2006). Son suelos con pH variable (3.6 – 7.45) pero generalmente bajo, baja capacidad de cambio (CICE < 12, llegando a <1 en los horizontes profundos), una alta saturación de aluminio (hasta un 90%). Los contenidos en carbono son altos en los horizontes superficiales (hasta un máximo del 16.7%) (Tabla 3; Figura 7). El perfil tipo es ABC, con horizontes bien diferenciados y de profundidad variable (Foto 3). La permeabilidad, aunque muy variable, está limitada en profundidad, ocasionando encharcamientos. El drenaje lateral se favorece a través de las zonas con mayor abundancia de fragmentos gruesos. Estos suelos aparecían ocasionalmente en superficie pero, habitualmente, se encuentran enterrados por un horizonte A alóctono y otros materiales. En la zona de contacto entre los dos horizontes A (antigua superficie de la parcela) aparecieron indicios de incendio, residuos de distinta naturaleza (plásticos, cristales, etc.) y una capa variable (en potencia y profundidad) de residuos visibles de HCH (USC, 2003). Esto sugiere que sobre la superficie original de la parcela fue vertido heterogéneamente un residuo de fabricación

CONTROL



C3



C6

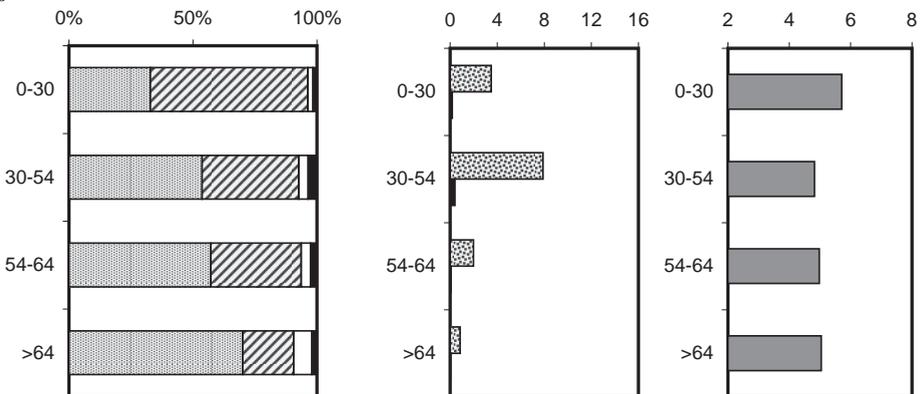


FIGURA 7. Datos fisicoquímicos característicos de dos perfiles representativos de los suelos de la parcela de estudio.

TABLA 3. Datos físicoquímicos más relevantes y valores de concentración de los diferentes isómeros de HCH (mg kg⁻¹) analizados en los suelos de la parcela experimental de Torneiros (USC, 2003).

Calicata	Hor.	Profundidad (cm)	pH		CIC _c		Al (%)	C (%)	N (%)	C/N	P _{absen} mg kg ⁻¹	α mg kg ⁻¹	β	γ	δ	HCH total
			H ₂ O	KCl	cmol _c kg ⁻¹	(%)										
Control	I	0-15	6.0	5.5	11.12	0.45	3.4	0.17	20.1	5.6	15.4	3.9	1.2	0.7	21.1	
	II	15-40	6.2	5.6	11.75	0.17	4.8	0.26	18.5	4.4	10.9	1.6	0.9	1.3	14.7	
	III	>40	6.6	5.8	1.40	0.71	0.4	0.03	13.3	1.0	147.0	39.6	3.7	1.4	191.7	
C1	I	0-20*	5.0	4.0	5.48	61.31	1.1	0.03	37.3	1.0	7.7	8.2	0.4	0.2	16.5	
	II	20-40*	4.8	4.3	4.76	85.50	6.4	0.32	19.9	0.3	4.5	0.8	0.4	0.5	6.2	
	III	40-60*	5.2	4.5	2.19	64.38	1.7	0.04	41.5	0.4	6.7	1.4	1.9	0.5	10.4	
	IV	>60	4.9	4.2	2.27	83.70	0.2	0.02	12.0	1.5	12.3	2.0	1.2	0.4	15.9	
C3	I	0-10	5.0	4.6	5.85	22.39	5.2	0.33	15.7	12.0	67.9	280.0	2.6	2.5	353.0	
	II	10	4.6	4.4	3.91	89.77	7.3	0.44	16.5	0.5	45814.0	34830.0	-	343.0	80987.0	
	XL	10-40**	3.7	3.2	8.94	67.67	16.7	0.93	18.0	0.2	28.3	21.5	3.0	3.8	56.6	
	III	>40	4.6	4.5	1.31	87.02	0.7	0.04	18.3	0.3	56.0	5.5	2.7	1.1	65.3	
C4	0	0	5.0	4.3	6.20	51.77	6.6	0.32	20.6	-	22.4	66.2	6.5	13.0	108.1	
	I	0-10	5.5	4.9	10.17	3.93	4.4	0.29	15.1	37.0	4.3	1.3	0.4	0.2	6.1	
	II	10-20	5.6	4.8	8.16	6.62	3.7	0.26	14.3	-	3.1	1.0	0.5	0.4	5.0	
	III	20-36	5.9	5.0	9.66	4.55	3.5	0.22	15.8	-	1.9	0.5	-	-	2.4	
	IV	36-46	5.9	5.2	10.71	1.12	3.3	0.24	13.7	-	2377.0	187.0	-	17.1	2581.1	
	XL	46-48	4.3	4.0	7.27	43.47	7.2	0.29	24.8	16.8	11760.0	8251.0	-	-	20011.0	
	V	48-57	4.8	4.3	4.33	74.60	5.5	0.25	22.2	-	17.5	29.6	3.9	7.3	58.4	
	VI	57-67	5.0	4.4	3.52	73.58	4.5	0.20	22.6	-	9.7	14.1	4.1	5.0	32.8	
	VII	67-75	4.9	4.5	1.66	78.92	1.6	0.02	78.5	-	9.6	20.0	1.3	1.2	32.1	
	VIII	75-85	5.1	4.6	0.87	54.02	0.6	0.02	31.0	-	3.5	1.9	0.2	-	5.5	
IX	85-95	5.0	4.6	0.65	38.46	0.3	0.02	16.0	-	2.1	0.6	-	-	2.7		
C7	I	0-20	5.4	4.4	4.06	40.15	2.1	0.09	23.7	6.8	1.4	2.1	0.8	0.3	4.6	
	II	20-35	5.1	4.4	1.82	14.84	6.8	0.39	17.5	2.0	9.0	27.5	1.8	0.7	38.9	
	III	35-45	4.9	4.2	1.87	90.91	0.4	0.02	20.5	2.5	4.5	26.5	0.4	1.2	32.6	

- sin dato; * profundidad variable; ** horizonte discontinuo

de lindano en el que dominaba generalmente el isómero α-HCH; la distribución porcentual de los isómeros principales era: α, 77%, β, 16%, γ, 5% y δ, 2% (USC, 2003). Este residuo fue recubierto posteriormente con restos de horizonte A alóctono que también presentaba concentraciones variables de residuos de los diferentes isómeros de HCH, pero en este caso con abundancia de α- y β-HCH, en ocasiones en porcentajes similares (Figura 7).

A pesar de la baja solubilidad acuosa del residuo, se detectó su presencia en los horizontes profundos del suelo, sobre todo en las partes bajas de la parcela, si bien en concentraciones variables (Tabla 3; Figura 7). El isómero β-HCH se concentraba en profundidad, aumentando el % con respecto al HCH total (suma de α+β+γ+δ). Esta contaminación profunda podría derivar de un proceso repetido de drenaje lateral y encharcamiento de la zona, siendo diferente para cada isómero considerado (USC, 2003).

BIBLIOGRAFÍA

Amadori, E. (1993): The production and use

of HCH. En: *HCH and halogenated pesticides. State of art for risk assessment and technology development*, IWU (Ed). Magdeburg, 11-13

- Bacci, E., Calamari, D., Gaggi, C., Vighi, M. (1990): Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves: experimental measurements and correlation. *Environmental Science and Technology* 24, 885-889.
- Bidlan, R., Afsar, M., Manonmani, H. K. (2004): Bioremediation of HCH-contaminated soil: elimination of inhibitory effects of the insecticide on radish and green gram seed germination. *Chemosphere* 56, 803-811.
- Bidleman, T. F. (1988): Atmospheric processes. *Environmental Science and Technology* 22, 361-367.
- Brevik, K., Pacyna, J. M., Munch, J. (1999): Use of α-, β- and γ-hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996. *The Science of The Total Environment* 239, 151-163.

- Busvine, J. R. (1946): New synthetic contact insecticides. *Nature* 158, 22.
- Calvelo Pereira, R. (2008): Estudio del comportamiento del hexaclorociclohexano en el sistema suelo-planta para su aplicación en técnicas de fitocorrección. Tesis, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España.
- Cheng, H. H. (1990): Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modelling. Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 530 p.
- Crespo González, N., Pan-Montojo González, F., Rega Piñeiro, J., Casas, J. L. (2001): HCH-polluted soils in highly contaminated areas in "O Porriño" (Galicia, Northwest Spain). En: *6th International HCH and Pesticides Forum Book*, J. Vijgen, S. Pruszyński, S. Sobiecki, W. Silwinski (Ed). Plant Protection Institute, Poznan, 175-180.
- del Cañizo, J. y Urquijo, P. (1946): Experiencias sobre la eficacia insecticida del Gamma-hexano (γ -666) contra los pulgones (Afidos). *Boletín de Patología Vegetal y Entomología Agrícola* XIV, 181-188.
- Eptisa (1999): Informe-Resumen de los trabajos realizados con relación a la investigación de detalle de la contaminación por HCH en el entorno del Polígono de Torneiros-O Porriño-(Pontevedra). Informe Técnico, 46 p.
- Fabre, B., Roth, E., Heintz, V. (2005): Les isomeres de l'hexachlorocyclohexane. UHA-ADEME, Mulhouse, Francia, 126 p.
- Galván López, V. (1998): HCH and lindane: differences and similarities. 5th International HCH and Pesticides Forum, Bilbao. Forum Book, 55-62
- Kostoff, D. (1948): Atypical growth, abnormal mitosis, polyploidy and chromosome fragmentation induced by hexachlorocyclohexane. *Nature* 162, 845-846.
- Li, Y. F. (1999): Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948 to 1997. *The Science of The Total Environment* 232, 121-158.
- Li, Y. F. y Macdonald, R. W. (2005): Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of The Total Environment* 342, 87-106.
- Li, Y. y Vijgen, J. (2006): Global lindane usage. En: *The legacy of Lindane HCH isomer production*, J. Vijgen (Ed). IHPA, 35-60.
- Macdonald, R., Mackay, D., Hickie, B. (2002): Contaminant amplification in the environment. *Environmental Science and Technology* 36, 456A-462A.
- Macías, F. (2000): Los Suelos. En: *Geografía de Galicia*, M. P. Torres Luna (Ed). Faro de Vigo, 265-298.
- Macías, F. y Calvo de Anta, R. (2001): Los Suelos. En: *Atlas de Galicia. Xunta de Galicia*, (Ed). Consellería de Presidencia, 265-298.
- Manz, M., Wenzel, K. D., Dietze, U., Schuurmann, G. (2001): Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany. *The Science of The Total Environment* 277, 187-198.
- Martinez Cortizas, A. y Pérez Alberti, A. (1999): Atlas Climático de Galicia. 207 p.
- Matolcsy, G., Nádasy, M., Andriška, V. (1988): Pesticide chemistry. Elsevier, Amsterdam, 808 p.
- Metcalf, R. L. (1955): Benzene Hexachloride. En: *Organic insecticides: their chemistry and mode of action*, (Ed). Interscience Publishers New York, 213-231.
- Muir, D. C. G., Segstro, M. D., Welbourn,

- P. M., Toom, D., Eisenreich, S. J., Macdonald, C. R., Whelpdale, D. M. (1993): Patterns of accumulation of airborne organochlorine contaminants in lichens from the Upper Great Lakes Region of Ontario. *Environmental Science and Technology* 27, 1201-1210.
- Otero Perez, X. L. (1993): Contribución a la ordenación de los suelos y aguas en la cuenca del río Louro (Pontevedra). USC, Santiago, 154 p.
- Paterson, S., Mackay, D., Bacci, E., Calamari, D. (1991): Correlation of the equilibrium and kinetics of leaf-air exchange of hydrophobic organic chemicals. *Environmental Science and Technology* 25, 866-871.
- Pérez Alberti, A. y Valcárcel Díaz, M. (2000): El relieve. En: *Geografía de Galicia*, M. P. Torres Luna (Ed). Faro de Vigo, 7-108.
- Pérez Iglesias, M. L. y Romani Barrientos, R. G. (2000): El Clima. En: *Geografía de Galicia*, M. P. Torres Luna (Ed). Faro de Vigo, 109-192.
- Powell, R. L. (1997): The use of vascular plants as "field" biomonitors. En: *Plants for Environmental Studies*, W. Wang, J. W. Gorsuch, J. S. Hughes (Ed). CRC Press, 335-366.
- Prager, J. C. (1995): Environmental Contaminant Reference Databook Volume 1. Van Nostrand Reinhold, New York, 1264 p.
- Ramesh, A., Tanabe, S., Kannan, K., Subramanian, A. N., Kumaran, P. L., Tatsukawa, R. (1992): Characteristic trend of persistent organochlorine contamination in wildlife from a tropical agricultural watershed, South India. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 23, 26-36.
- Salazar, A. G. y Paulsen, G. M. (1971): Physiological responses of *Sorghum bicolor* to benzene hexachloride. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 19, 1005-1007.
- Simonich, S. L. y Hites, R. A. (1995): Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science* 269, 1851-1854.
- Suntio, L. R., Shiu, W. Y., Mackay, D., Seiber, J. N., Glotfelty, D. (1988): Critical review of Henry's law constants for pesticides. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 103, 1-59.
- Turnbull, A. (1996): Chlorinated Pesticides. En: *Issues in Environmental Science and Technology. Chlorinated Organic Micropollutants*, R. E. Hester (Ed). RSC Publishing, 113-135.
- U.S.D.H.H.S (2005): Toxicological profile for Alpha-, Beta-, Gamma-, and Delta-Hexachlorocyclohexane. Atlanta, Georgia, 354 p.
- USC (2003): Evaluación y bioremediación de suelos contaminados con isómeros de HCH en el Polígono de Torneiros, Porriño (Pontevedra). Santiago de Compostela, 176 p.
- Vijgen, J. (2006): The legacy of Lindane HCH isomer production. IHPA, www.ihpa.info/libraryaccess.php, 81 p.
- Walker, K., Vallero, D. A., Lewis, R. G. (1999): Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment. *Environmental Science and Technology* 33, 4373-4378.
- Wania, F. (2003): Assessing the potential of persistent organic chemicals for Long-Range Transport and accumulation in Polar regions. *Environmental Science and Technology* 37, 1344-1351.
- Wania, F. y Mackay, D. (1993): Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio* 22, 10-18.
- Weber, J. B. y Miller, C. T. (1989): Organic

- chemical movement over and through soil. En: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, B. L. Sawhney and K. W. Brown (Ed). Soil Science Society of America: American Society of Agronomy, 305-334.
- WHO (1991): Environmental Health Criteria 124. Lindane. World Health Organization, Ginebra, 117 p.
- WHO (1992): Environmental Health Criteria 123. Alpha and Beta-Hexachlorocyclohexane. World Health Organization, Ginebra, 77 p.
- Willett, K. L., Ulrich, E. M., Hites, R. A. (1998): Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environmental Science and Technology* 32, 2197-2207.
- WRB (2006): World Reference Base for Soil Resources. FAO, Rome, 128 p.
- Zeltia (2008): <http://www.zeltia.es/>.