

Problemática del cadmio (Cd) en los cultivos de cacao



Introducción

El cadmio (Cd) es un metal traza altamente tóxico para los seres vivos (Hernández-Baranda et al., 2019) que se distribuye en los suelos del mundo (McLaughlin & Singh, 1999). El Cd está presente en el suelo desde hace millones de años y su presencia depende de la roca (volcánica y sedimentaria) que dio origen a la cordillera o al suelo (origen geológico o geogénesis). En la corteza terrestre, la concentración promedio de cadmio es de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (He et al., 2015). Según Alloway (2013), las concentraciones de origen geogénico en suelos, generalmente, no superan 1 mg kg^{-1} de Cd. En suelos no contaminados, la concentración de Cd está condicionada por su presencia en el material parental, por los procesos de meteorización y por el transporte y deposición de sedimentos provenientes del agua de los ríos. En relación con el material parental que forma el suelo, los provenientes de rocas ígneas suelen presentar bajos contenidos de Cd. Por su parte, los derivados de rocas metamórficas tienen un contenido intermedio y los de rocas sedimentarias, una alta concentración (He et al., 2015), lo que las convierte en una fuente importante de este contaminante en el suelo.

Cabe destacar que la presencia de Cd en los suelos, las aguas y el aire se debe también a las actividades humanas (origen antropogénico). Así pues, actividades agrícolas, industriales y mineras cercanas al cultivo de cacao pueden ser las principales fuentes de contaminación. A este respecto, dentro de las principales fuentes se identificaron los fertilizantes fosfatados provenientes de material sedimentario, el agua de riego con altos contenidos de Cd, la actividad volcánica, la actividad minera y la quema de combustibles fósiles (figura 4.1).

Los fertilizantes fosfatados son los principales contaminantes de los suelos agrícolas debido a que las rocas fosfatadas de origen sedimentario con que se fabrican presentan concentraciones de Cd entre 150 a 300 mg kg^{-1} (Chaney, 2012; Roberts, 2014). Por otro lado, las fuentes hídricas que pasan por áreas donde hay altas concentraciones de Cd pueden aportar este elemento a las áreas agrícolas a través de las aguas superficiales o subterráneas (Chavez et al., 2015). Asimismo, el Cd puede proceder del proceso de meteorización del lecho rocoso del río (Sun et al., 2010). Además, investigaciones recientes

han demostrado que la deposición de sedimentos originada por el desbordamiento de los ríos es una fuente de Cd en la capa superior del suelo (Gramlich et al., 2018). Finalmente, las emisiones de Cd a la atmósfera provienen principalmente de las industrias de petróleo y gas, de la incineración de desechos, de la producción de acero, cemento y hierro y de los procesos industriales de la minería (Sanchez, 2016). Adicionalmente, se ha mencionado que el Cd proveniente de la deposición atmosférica se acumula en el humus del suelo. Sin embargo, hasta la fecha no hay evidencia científica que soporte que las emisiones atmosféricas provenientes de las actividades industriales generen una alta concentración de Cd en los granos de cacao habida cuenta de que la mayoría de las plantaciones de este cultivo en el mundo no se establecen cerca de zonas industriales.



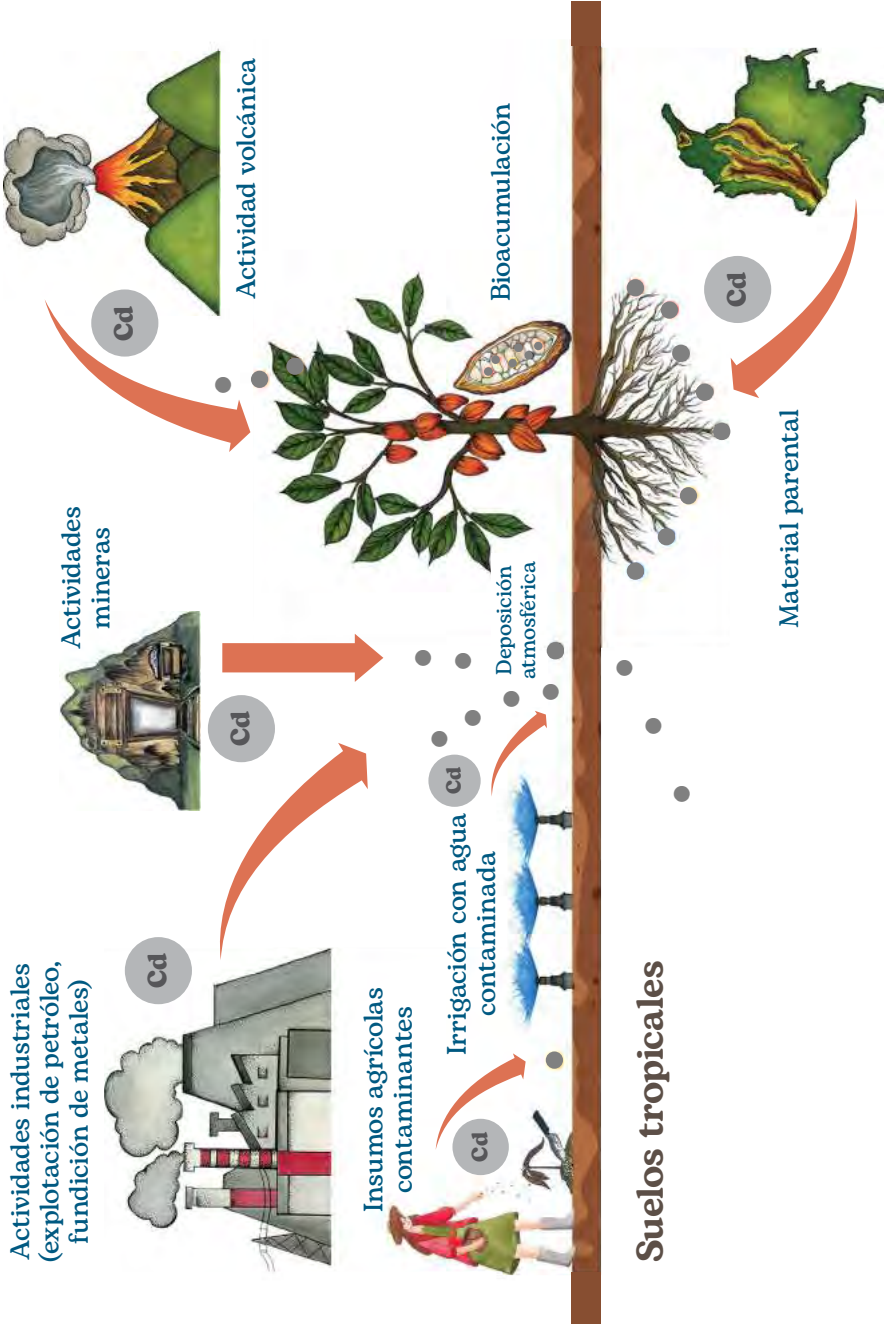


Figura 4.1. Posibles fuentes de cadmio.

Fuente: Elaboración propia

En los últimos años, las investigaciones sobre la presencia de Cd en suelos destinados a la agricultura ha tomado gran importancia, debido a que este elemento puede transferirse del suelo o del ambiente circundante al cultivo y de ahí al ser humano (McLaughlin & Singh, 1999), lo cual puede ocasionar graves enfermedades (Harrison, 2001). De acuerdo con la Agencia Estadounidense para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades, el Cd se encuentra en la lista de los metales pesados más peligrosos dado el grado de intoxicación que origina. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha calificado al Cd como agente carcinógeno de tipo I, lo cual implica que existe suficiente evidencia de los efectos carcinogénicos en humanos. Este elemento se acumula principalmente en los riñones, y su tiempo de vida medio biológico en humanos es de 10 a 35 años (Unión Europea, 2014).

Estudios realizados por Dahiya et al. (2005) y Jalbani et al. (2009) arrojaron evidencia significativa sobre la presencia de elementos traza de metales pesados como el Cd en productos derivados como el chocolate, lo cual implica que la materia prima (granos de cacao, sólidos de cacao y manteca de cacao) estaba contaminada con este elemento. Así las cosas, el consumo de estos alimentos puede afectar la salud de los consumidores, en particular la de los niños.

En los árboles de cacao, el Cd es absorbido y bioacumulado, lo que da como resultado niveles inaceptablemente altos en los granos de cacao que requieren medidas para reducir su concentración. Diferentes estudios desarrollados en suelos con cultivos de cacao en América Latina y el Caribe demuestran que las mayores concentraciones de Cd se presentan en las capas superiores del suelo y disminuyen conforme aumenta la profundidad (Barraza et al., 2017; Gramlich et al., 2017; Rodríguez-Albarracín et al., 2019). Algunas investigaciones realizadas en suelos agrícolas muestran que la aplicación de fertilizantes fosfatados es una posible fuente de contaminación por Cd, por lo que reducir la utilización de este tipo de fuentes puede limitar el impacto de esta sobre las plantaciones de *T. cacao* (Gramlich et al., 2018). En otras investigaciones se determinó que la concentración de Cd en los suelos con plantaciones de cacao varía significativamente a lo largo de diferentes sustratos geológicos: es más alto en suelos aluviales originados por material sedimentario. Adicionalmente, otros factores que influyen en el contenido

de Cd en el suelo son la actividad volcánica, los incendios forestales y las partículas del suelo arrastradas por el viento (Argüello et al., 2019; Gramlich et al., 2018). Finalmente, en Colombia también hay estudios que demuestran la presencia de este contaminante y que llegan a conclusiones similares a las de los trabajos previamente citados (Bravo et al., 2021; Joya- Barrero 2021; Rodríguez-Albarracín, 2019).

Debido a la problemática que ocasiona la presencia de Cd en el cacao, a partir de 2019 entró en vigor la reglamentación de la Unión Europea (2014) que establece los niveles máximos permisibles de Cd en diferentes productos de cacao. Dicha reglamentación impactó el mercado cacaotero y aumentó la preocupación del gremio por las posibles restricciones de comercialización del cacao colombiano en el mercado internacional por exceder los niveles de Cd; no puede perderse de vista que la presencia de este metal pesado en los granos de cacao limita las exportaciones de este producto.

En el mundo existen diferentes entes reguladores de la concentración de este tipo de contaminantes que, en general, definen los niveles máximos (NM). Este parámetro —basado en datos derivados de las Buenas Prácticas Agrícolas— da cuenta de los niveles máximos de contaminantes expresados en mg kg^{-1} . Además, como su nombre lo indica, establece las concentraciones máximas permitidas legalmente en los alimentos (Comisión del Codex Alimentarius 2019). Los alimentos derivados de fuentes contaminadas que cumplen con los NM establecidos se consideran toxicológicamente aceptables. Esto significa que cualquier producto que cumpla con esos niveles puede ser consumido por una persona toda su vida sin que ello le cause ningún daño.

Cabe destacar que los NM pueden variar por país o región, ya que son varios los factores que influyen en la determinación de estos niveles. Dentro de dichos factores destacan la concentración y acumulación de estos elementos tóxicos, que depende de la ingesta del consumo de los alimentos en una población dada, en suma, un mayor consumo de alimentos con altas concentraciones de contaminantes provoca una mayor acumulación en los seres vivos. Así, por ejemplo, mientras que los colombianos consumen entre 0,3 y 0,8 kilos de chocolate por persona, los franceses consumen 7 kilos en promedio, lo cual ha repercutido en que estos países tengan niveles máximos permisibles más bajos para Cd que disminuyen el riesgo de acumulación.

Teniendo en cuenta que los niveles están definidos para el chocolate y los derivados del cacao y que aún no existe una normatividad específica para los granos, los compradores aplican los mismos niveles para la materia prima con el fin de cumplir con la normatividad. Esta situación pone en riesgo las exportaciones de granos de cacao de países como Colombia y afecta al gremio de los productores, que en su mayoría son pequeños. Asimismo, restringe el uso del cacao como plantación sustitutiva de cultivos ilícitos, lo que implica su subutilización como alternativa para los agricultores víctimas del conflicto armado.

A pesar de lo anterior, se debe tener en cuenta que la biodisponibilidad del Cd depende de las características químicas, biológicas y físicas del suelo, así como de los factores agronómicos, las condiciones edafoclimáticas y los cultivares. Estas variables son ventajosas para Colombia debido a su gran biodiversidad de suelos (IGAC, 2016), de materiales genéticos (Osorio-Guarín et al., 2017) y de zonas productivas (León-Moreno et. al., 2019). Por ello, es imperativo realizar estudios en los que se tomen muestras y se construyan mapas en zonas específicas para determinar la presencia de este contaminante: tanto en suelos como en los granos de cacao y sus productos derivados. No puede perderse de vista que, en el caso de las exportaciones, determinar los niveles de Cd en el grano es un requisito básico e indispensable para comercializar el cacao y sus derivados en el exterior.

Delimitación de la problemática del cadmio en fincas de cacao

Para determinar si el Cd constituye un factor a contemplar en la producción de cacao en fincas de un área específica, se debe diseñar una estrategia de muestreo adecuada que permita evaluar la presencia de este contaminante. En el proyecto “Desarrollo de un modelo productivo de cacao bajo en cadmio para la subregión de La Cordillera nariñense” se recurrió a la secuencia presentada en la figura 4.2.

Se realizó un censo de productores de la zona gracias al cual se caracterizó rápidamente el sistema productivo. El cuestionario incluyó aspectos como el tamaño de la producción, la localización geográfica, la altitud, la edad de la plantación, el tipo de materiales, el manejo de

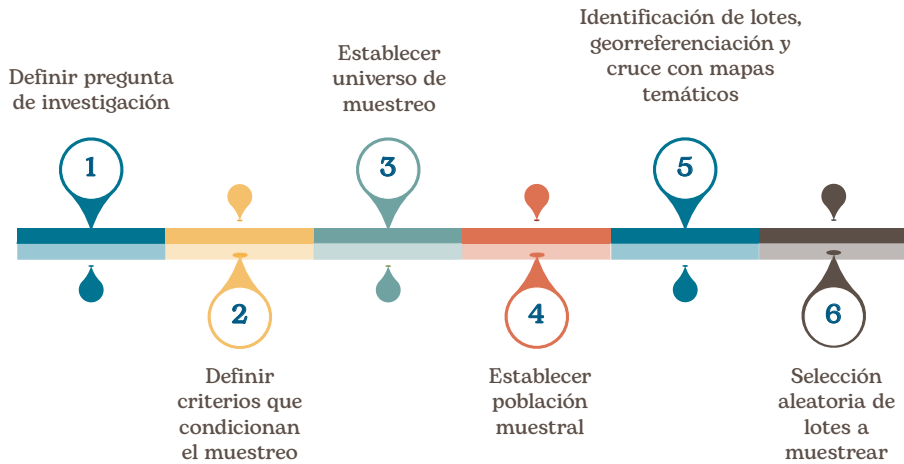


Figura 4.2. Secuencia de pasos que se usaron para el diseño de la estrategia en el proyecto de La Cordillera.

Fuente: Elaboración propia

la fertilización, el tipo de riego y rendimiento, entre otras variables. Estos aspectos fueron empleados en la formulación conjunta de la pregunta de investigación.

Para definir la pregunta de investigación, se tuvo en cuenta que la bioacumulación de Cd en los granos de cacao depende de múltiples factores que interactúan entre sí: la capacidad de bioacumulación del material genético de cacao, el tipo de material parental, la cercanía a fuentes de contaminación, la adición de enmiendas, la edad de la plantación, entre otros (Barraza et al., 2017). Por ello, es necesario plantear una pregunta de investigación en función de los actores involucrados y del objetivo y alcance de esta. La medición de Cd en el sistema productivo de cacao puede responder a interrogantes como: ¿Cuál es la incidencia de la contaminación por Cd en granos de cacao en un área geográfica? ¿Cuál es la dinámica de la contaminación por Cd en cacao? ¿Cuáles son las fuentes del contaminante? ¿Cuánto se transloca desde el suelo a las diferentes estructuras de la planta? ¿Cuál es la respuesta de diferentes materiales genéticos a la contaminación geogénica y antropogénica con Cd? ¿Qué estrategias de manejo del cultivo son efectivas para mitigar la contaminación con Cd?

Para definir la población sobre la que se realizará el muestreo, se deben establecer condiciones para incluir o excluir un lote de cacao del análisis. Estas condiciones dependen de las preguntas que se quieren responder, así como de otras restricciones logísticas para la definición de la población, por ejemplo, los criterios de inclusión de beneficiarios en un proyecto (solo se incluyen productores con lotes de al menos 400 árboles de cacao). En el caso de La Cordillera nariñense, la producción de cacao tiene lugar en zonas de piedemonte y ladera, en alturas comprendidas entre los 200 y 1.400 m s. n. m., por lo que lo ideal sería estratificar el muestreo por franja altitudinal (de 0 a 400; de 401 a 800 y de 801 a 1.400 m s. n. m.). Adicionalmente, se debería considerar el material parental de los suelos, ya que se ha determinado que dependiendo de su origen puede haber concentraciones más altas de Cd (McLaughlin & Singh, 1999).

También es necesario definir el universo de muestreo, el cual corresponde a todos los lotes de producción de cacao establecidos en un área geográfica determinada. Como insumo inicial se debe consultar la información de las evaluaciones agropecuarias y esta se debe verificar con los funcionarios de las Secretarías de Agricultura Municipal y las oficinas con esta función en cada uno de los municipios. Algunos proyectos han efectuado censos de productores cuyo criterio ha sido el número total de beneficiarios incluidos dentro de las actividades de una propuesta específica. Para este caso, el universo de muestreo corresponde a los productores de cacao beneficiarios del proyecto que lidera Ayuda en Acción de cacao en la subregión de La Cordillera.

De todos los lotes que conforman el universo de muestreo, se seleccionarán aquellos que cumplan con los criterios establecidos como condicionantes. A partir de allí, se consolidará una base de datos que contenga toda la información de cada lote y que puede ser utilizada para indexar la información en el futuro.

Para facilitar la identificación de los lotes que cumplen con los criterios, es necesario contar con la georreferenciación y su visualización en un Sistema de Información Geográfica (SIG). Esto permite cruzar la localización de los lotes con mapas temáticos de unidades de suelo, franjas altitudinales y distribución espacial de los materiales de siembra. Además, se pueden considerar criterios adicionales, como, por

ejemplo, la edad de la plantación o el tipo de material genético. En todo caso, si se tiene en cuenta la estratificación del muestreo, se debe contemplar un mayor número de muestras para garantizar su representatividad. Para el caso del proyecto de La Cordillera, la información que se consolidó contempló la identificación del lote, el municipio, las coordenadas geográficas, la unidad de suelos, la altitud y el rango altitudinal. En la figura 4.3 se muestra el mapa del área de estudio.

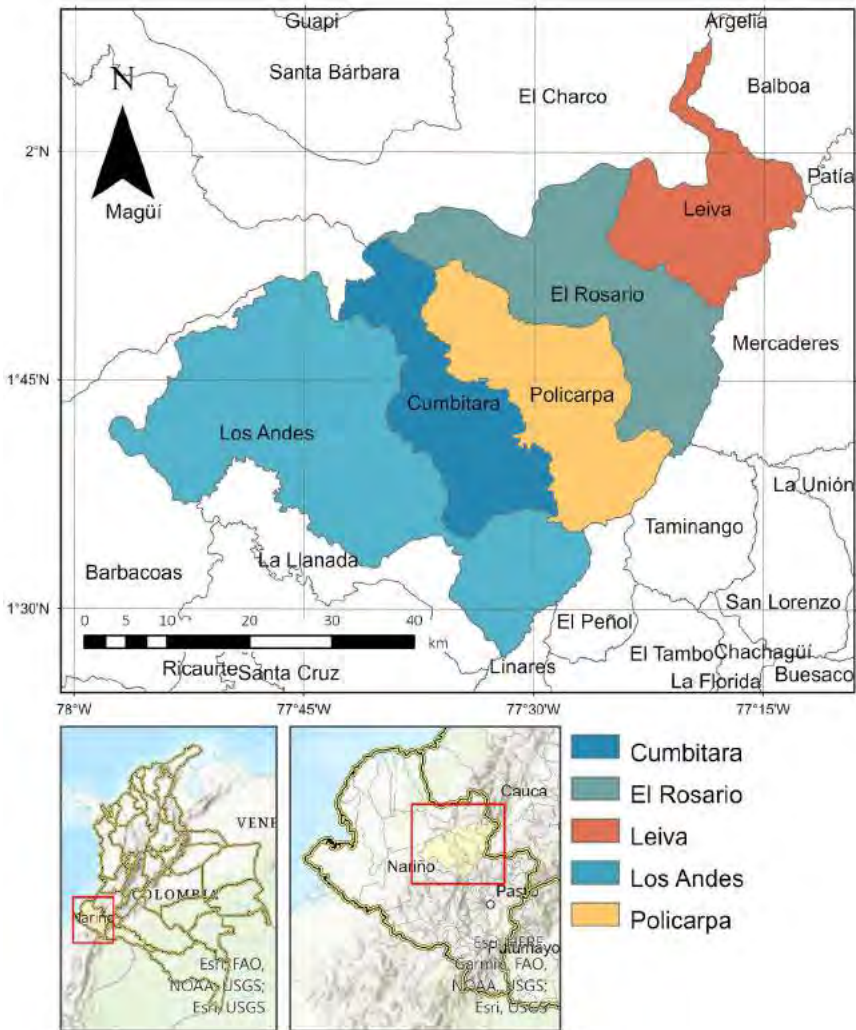


Figura 4.3. Mapa del área de estudio.

Fuente: Elaboración propia

El interés de este muestreo fue tomar una muestra aleatoria que permitiera cuantificar la proporción de cacaoteros beneficiarios del programa Ayuda en Acción que se incluirían en La Cordillera y determinar los niveles de Cd en sus suelos y en los granos de cacao que puedan estar por encima de los estándares internacionales aceptados para la producción de cacao. Para esto se puede determinar un tamaño de muestra n usando la ecuación 4.1:

$$n \geq \frac{Z^2 \times N_B \times P \times (1 - P)}{[\epsilon^2 \times (N_B - 1)] + [Z^2 \times N_B \times P \times (1 - P)]}$$

Ecuación 4.1. Fórmula para determinar el tamaño de muestra donde Z es el valor crítico absoluto de una distribución normal estándar, con un nivel de significancia estadística de $100 \times (1 - \alpha)\%$, N_B es el total de beneficiarios, ϵ es el margen de error a tolerar en la medición, y P es la proporción esperada de las fincas que tendrán niveles de cadmio por encima del nivel de tolerancia para seguridad alimentaria.

Dada la ausencia de estudios representativos con información sobre la proporción de fincas con tal condición, al momento de hacer este muestreo orientado a medir una proporción, se asumirá un $P = 0,5$, con lo que se supone un máximo nivel de varianza ($P \times (1 - P)$). Con esto, se garantiza que la muestra cumpla con el tamaño para detectar apropiadamente la proporción real de afectados (esté por encima o por debajo de ese umbral del 50 %) (Levy & Lemeshow, 2011).

Por ejemplo, si se considera necesario establecer una muestra aleatoria de lotes en una zona en la que interesa conocer las diferencias entre dos materiales, que a su vez se encuentran establecidos en dos unidades de suelos, por cada combinación de factores se debe establecer el número total de lotes y, posteriormente, aplicar la ecuación 4.1 para definir el tamaño de muestra.

Para el muestreo de Cd en cuatro de los municipios de La Cordillera, se contó con un total de 211 productores con la georreferenciación de los lotes y en la medida de lo posible la identificación de los materiales genéticos. Esta población se tomó como el universo de muestreo. Además, cuando se condicionó el muestreo a los dos materiales de uso

común en la región (CCN51 e ICS95) y a los dos órdenes de suelo predominantes (andisoles e inceptisoles), la población se redujo a 195 lotes que cumplieran con las condiciones establecidas en la etapa de diseño del muestreo. Sobre esta población se realizó la inferencia estadística a partir de 117 muestras aleatorias, con una confianza del 95 % y un error del 5 % (tabla 4.1).

Tabla 4.1. Población estadística y número de muestras para la región de La Cordillera nariñense

Combinación de factores	Población	No. de muestras
Andisoles + CCN51	44	28
Andisoles + ICS95	38	25
Inceptisoles + CCN51	69	36
Inceptisoles + ICS95	44	28
Total	195	117

Fuente: Elaboración propia con base en Ayuda en Acción (2020)

Una vez definidos los lotes que se incluyeron en el muestreo, se contactó telefónicamente a los productores y se concertó una visita al predio para obtener el permiso del productor para la toma de la muestra. Cada entidad puede tener un formato preestablecido para este permiso.

Materiales para el muestreo

Las herramientas que se deben usar en una medición de Cd en suelos, hojas y granos de cacao deben ser de acero inoxidable o plástico para evitar la contaminación de estas. Por ello, se sugiere comprar barrenos, palas y cuchillos de estos materiales. Adicionalmente, se debe tener

en cuenta la siguiente lista de chequeo en la que se deben incluir los siguientes materiales:

- » Guantes: XL/M- de látex o de nitrilo
- » Toallas de papel
- » Atomizadores (500 ml)
- » Alcohol industrial al 95 %
- » Neveras de icopor para trasladar las muestras
- » Cinta de embalaje
- » Marcadores
- » Balde plástico
- » Palas plásticas, barreno y bolsas de papel con capacidad de 1 kg para homogeneizar las muestras de suelo
- » Bolsas plásticas con capacidad de 1 kg
- » Marcador indeleble
- » Formato de rotulación
- » Libreta de campo
- » Bolsa plástica delgada para embolsar muestras
- » Lápiz o rapidógrafo

Durante el muestreo

En esta etapa, se debe tener claro el objetivo y alcance del muestreo, así como la población de muestreo y el tamaño de muestra. Para dicho fin se deben resolver las siguientes preguntas: ¿A qué profundidad se va a tomar la muestra del suelo? ¿Cuántas muestras se deben tomar para que sean representativas del cultivo? ¿Qué variedades de cacao se muestrearán? ¿Qué tipo de tejidos (raíces, tallos, mazorcas u hojas) se tomarán? También es importante socializar este tipo de acciones con los productores y las autoridades locales y así obtener su consentimiento para la toma de las muestras de suelos y material vegetal.

En cuanto a los aspectos logísticos, se debe revisar la lista de chequeo para verificar que todos los equipos y materiales necesarios estén disponibles para el trabajo en campo. Se debe llevar a campo un mapa y la posible ruta de muestreo junto con un directorio de los productores a visitar, con quienes previamente se debieron realizar acuerdos sobre la fecha y hora del muestreo. Finalmente, es recomendable realizar todo el muestreo en una misma época del año.

A continuación se describe la secuencia de pasos para realizar el muestreo:

a) Obtención de información sobre el productor y el manejo agronómico del lote de cacao

Antes de iniciar el muestreo es necesario verificar si el lote cumple con los requisitos de material y edad definidos en el diseño del muestreo y que no haya sido fertilizado en los últimos meses. El equipo de trabajo llevará un formato de caracterización del lote que deberá ser diligenciado con el consentimiento previo del productor y que servirá como guía para el rotulado de muestras. Los campos básicos deben incluir:

- » **Localidad:** país, departamento, municipio, corregimiento, vereda, nombre del predio, altitud (m s. n. m.) y coordenadas geográficas.
- » **Fecha del muestreo:** dd/mm/aaaa
- » **Identificador de muestra:** ID_0001
- » **Descripción del lote:** debe incluir área del lote, número de árboles, edad de la plantación, arreglo de materiales, estado fenológico, rendimiento estimado, tipo de fertilización, pendiente del terreno, manejo de plagas y enfermedades, disponibilidad de riego, especies acompañantes y tipo de fermentación, entre otras.
- » **Datos de contacto del productor:** nombre completo, cédula y número telefónico.

Es necesario recorrer el lote con el productor con el fin de seleccionar los árboles a muestrear. Estos deben ser representativos del cultivo, es decir, estar en un área con condiciones relativamente homogéneas en cuanto a topografía, sombra y manejo agronómico. Se deberán escoger árboles que tengan las hojas sanas, los frutos maduros y que, además, estén ubicados lejos del borde del cultivo y de caminos, charcos o quebradas.

b) Protocolo para la toma de muestras de suelos alrededor de los árboles seleccionados

Una vez seleccionados los árboles a muestrear, se deben seguir los siguientes pasos para asegurar una correcta identificación, etiquetado y embalaje de las muestras:

- » Preparar los implementos necesarios para realizar el muestreo.
- » Recorrer el lote y seleccionar los árboles a muestrear.
- » Estimar la altura del árbol y dividirla entre dos para definir la gotera.
- » Ponerse los guantes.
- » Limpiar la hojarasca del suelo.
- » Limpiar el barreno, los baldes y las palas plásticas.
- » Tomar una muestra superficial con el barreno de 0 a 35 cm.
- » Desechar los primeros 5 cm de la parte superior del barreno y poner el resto en el interior del balde.
- » Repetir el proceso de toma de muestra superficial para garantizar al menos tres submuestras de suelo por árbol.
- » Homogeneizar, cuartear y embolsar la muestra.
- » Poner el rótulo de la muestra.
- » Completar la ficha técnica del muestreo con observaciones del lote.

En esta parte es importante conocer e identificar lo que puede encontrarse a diferentes profundidades en los suelos con cultivos de cacao:

- » 0 - 5 cm: materia orgánica en descomposición.
- » 5 - 20 cm: raíces más jóvenes de los árboles de cacao.
- » 20 - 60 cm (20-40 cm; 40-60 cm): raíces jóvenes de los árboles de cacao.
- » 60 - 80 cm: raíces más viejas.
- » >80 cm: fondo geoquímico natural.

c) Protocolo para la toma de muestras de hojas de los árboles seleccionados

En el mismo árbol en el que se muestreó el suelo alrededor de la gotera, se deberán tomar las muestras de las hojas, para ello se deben seguir los siguientes pasos:

- » Preparar los implementos necesarios para realizar el muestreo, incluido el diligenciamiento del rótulo de muestra.
- » Ponerse los guantes.
- » Identificar los árboles a muestrear: se recomienda escoger árboles que se encuentren bajo las mismas condiciones de edad, etapa fenológica, manejo, sombrío, suelo y relieve.

- » Realizar el muestreo en una misma época del año.
- » Tomar una muestra conformada en promedio por 6 hojas adultas y maduras del tercio medio del árbol distribuidas en los cuatro puntos cardinales de la planta.
- » Poner la muestra dentro de una bolsa de papel previamente rotulada evitando que se moje y enviarla al laboratorio.

d) Protocolo para el muestreo de los frutos

Para el muestreo de los frutos se seguirán las siguientes indicaciones:

- » Limpiar los implementos necesarios para el muestreo.
- » Diligenciar el rótulo de la muestra.
- » Ponerse los guantes.
- » El fruto debe escogerse del mismo árbol seleccionado para el muestreo de suelos y hojas. Debe ser un fruto totalmente formado, sin presencia de enfermedades y en un adecuado estado de madurez fisiológica. Teniendo en cuenta el tipo de clon muestreado, hay que determinar a través de la coloración de la mazorca su estado de madurez.
- » Seleccionar entre 3 y 5 frutos del mismo árbol o de varios árboles (dependiendo de la superficie).
- » En caso de necesitar trazabilidad de las muestras para el proceso de fermentación se pueden llevar a cabo los siguientes pasos:
 - Abrir las mazorcas con ayuda de guantes y un cuchillo de acero inoxidable y extraer los granos de cacao eliminando la placenta.
 - Retirar los granos de cacao y ponerlos en una malla plástica tejida previamente rotulada.
 - Poner la muestra en el fermentador de la finca para que siga el proceso de fermentación que realiza el productor.
 - Recomendar al productor el almacenamiento de la muestra en la bolsa previamente rotulada.
 - Recoger la muestra una vez concluido el proceso de fermentación y secado.
- » Otra alternativa es llevar directamente las mazorcas al laboratorio para su análisis

e) Muestreo de granos fermentados

Finalmente, también se puede llevar a cabo el muestreo del total de granos del lote de producción que cumplen con el proceso total de fermentación, para lo cual se deben realizar métodos de cuarteo adecuados que garanticen la representatividad de la muestra (Aguilar, 2016). Así se obtendrán resultados confiables de los análisis realizados.

f) Despacho de muestras al laboratorio

Para esta etapa se debe tener en cuenta:

- » Lista de chequeo.
- » Llenar formato de recepción de muestras.
- » Asignación de códigos en laboratorio.
- » Ingreso de muestras.

Análisis de las muestras en laboratorio

Etapa preoperativa

En la figura 4.4 se resumen los diferentes pasos de la etapa preoperativa:



Figura 4.4. Diagrama de la etapa preoperativa del análisis de muestras.

Fuente: Elaboración propia

Etapa operativa

Una vez recibidas las muestras en el laboratorio, se deben mantener en un lugar seco, fresco y protegido de la luz natural. Asimismo, la muestra debe permanecer sellada hasta que se proceda al análisis en la etapa operativa (figura 4.5).

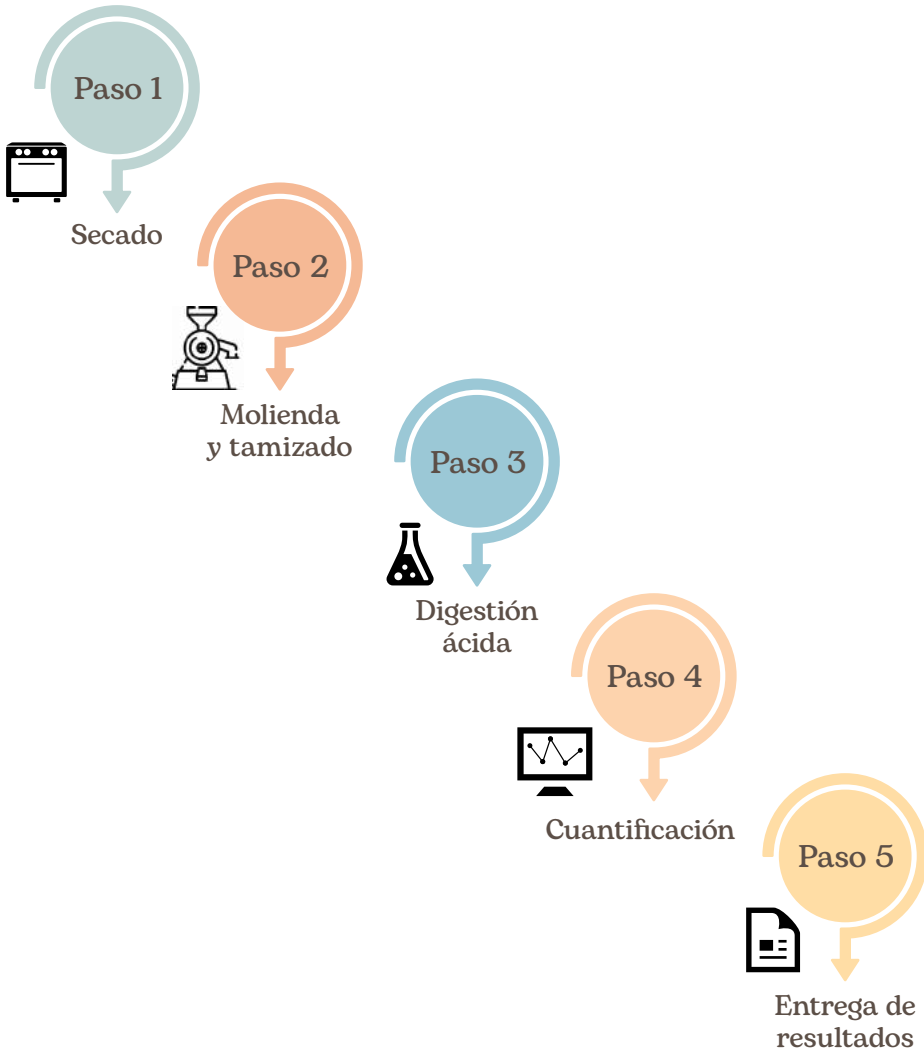


Figura 4.5. Diagrama de la etapa operativa del análisis de muestras.

Fuente: Elaboración propia

El pretratamiento comprende todas las operaciones físicas (figuras 4.6 y 4.7) que se realizan sobre las muestras con el fin de homogeneizarlas y obtener el mejor proceso de digestión posible. Asimismo, la determinación de la humedad es un paso fundamental para controlar la calidad en esta etapa de la medición.

El primer paso de la etapa operativa es el secado de la muestra (figura 4.6).



Figura 4.6. Paso 1. Secado de muestras.

Fuente: Elaboración propia

Fotos: Andrea Montenegro

El segundo paso de la etapa operativa es la molienda y el tamizado de la muestra. Para el caso de los granos de cacao, es necesario pasar por una etapa inicial de descascarillado. Surtido este paso se procede con la molienda de la muestra (figura 4.7).



Figura 4.7. Paso 2. Molienda y tamizado. **a.** Granos fermentados de cacao. **b.** Separación en cascarilla y almendra, y muestra molida y tamizada.

Fuente: Elaboración propia

Fotos: Andrea Montenegro

Los métodos desarrollados para el análisis químico en suelos, tejidos, granos y productos derivados de cacao requieren procesos de digestión que pueden ser:

- a.** Abierta por plancha
- b.** Secado por cenizas
- c.** Asistida por microondas

Para la digestión de las muestras, inicialmente se pesa una cantidad exacta de estas, lo que se realiza en una balanza analítica previamente calibrada, pues sobre esta operación se establece trazabilidad. Luego, se agrega un agente oxidante. Los agentes oxidantes más utilizados en la digestión ácida son: el ácido nítrico (HNO_3) concentrado o mezclado con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30 %, el ácido clorhídrico (HCl), el ácido fosfórico (H_3PO_4), el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido perclórico (HClO_4) concentrados, y, finalmente,

el agua regia - $\text{HNO}_3 + 3 \text{HCl}$ - (U.S. Environmental Protection Agency [US EPA], 2014; International Organization for Standardization [ISO], 1995). En la figura 4.8 se muestra el paso 3, correspondiente a la digestión ácida realizada con un equipo microondas en el laboratorio de química analítica de AGROSAVIA.

Después de esto, se obtienen los extractos que contienen el cadmio que va a ser cuantificado, la dilución de extractos puede realizarse gravimétrica o volumétricamente, en cuyo caso se establece trazabilidad a la magnitud de volumen a partir del uso de material volumétrico calibrado. En esta etapa para control de calidad se usan estándares internos o externos, blancos de digestión y de materiales de referencia certificados (MRC). Todos estos procesos se realizan antes de la cuantificación (Codex Stan, 1995).



Figura 4.8. Paso 3. Digestión ácida de las muestras en un equipo microondas.

Fuente: Elaboración propia

Foto: Andrea Montenegro

Las principales metodologías para cuantificar Cd se basan en técnicas instrumentales como absorción atómica (AAS), de llama (FAAS) y de horno de grafito (GF-AAS). Asimismo, se cuantifica en plasma acoplado inductivamente (ICP) a través de detección óptica (ICP-OES) o detección con espectrometría de masas (ICP-MS). Cabe mencionar que en el laboratorio de química analítica de AGROSAVIA se cuenta actualmente con todos estos equipos, que se usan dependiendo de la sensibilidad requerida. Las figuras 4.9 y 4.10 presentan fotos del proceso de cuantificación de las muestras y del equipo ICP-MS, respectivamente.



Figura 4.9. Paso 4. Cuantificación de Cd en las muestras por ICP-MS.

Fuente: Elaboración propia

Foto: Andrea Montenegro



Figura 4.10. Equipo de medición ICP-MS.

Fuente: Elaboración propia

Foto: Andrea Montenegro

En la etapa de medición, la trazabilidad a la medida puede lograrse usando material de referencia certificado (MRC) y usando parámetros de validación como la precisión y la veracidad. En este caso, los parámetros y el MRC comprenden: estándares de Cd en HNO_3 diluido, materiales de suelos y tejido vegetal trazables y MRC para Cd en matriz de chocolate. Los estándares suelen ser utilizados para construir curvas de calibración en solvente y para preparar materiales de referencia internos de extractos de cacao enriquecidos con Cd. Mientras que los materiales de referencia certificados pueden ser usados en las matrices de aguas, de suelos, de tejido vegetal y de chocolate; estos son más usados para estudios de veracidad y como control de calidad en la medición de muestras de rutina.

De la misma manera, el uso de blancos de curva de calibración y de cartas de control durante esta etapa debe considerarse como una medida de control de calidad para seguir el valor certificado del MRC en condiciones de precisión intermedia.

Finalmente, debe realizarse la estimación de la incertidumbre, que es un aspecto fundamental para el control de la calidad de estas mediciones. Debe tenerse en cuenta que todas las operaciones, tanto de medición como de control de calidad y estimación de la incertidumbre, deben realizarse cumpliendo los requerimientos de la ISO/IEC 17025:2017. Una vez obtenidos los resultados, el laboratorio revisa los controles y finalmente entrega el informe correspondiente (figura 4.11).

La medición de Cd en suelos, material vegetal, granos o productos derivados de cacao tiene que ver con la movilidad de este metal desde el suelo hacia la planta. Este fenómeno se ve favorecido por: el pH del suelo, la cantidad de materia orgánica y el potencial redox, entre otros (Sanchez, 2016). Por tal motivo, el Cd puede estar presente en una o en varias de las matrices del cultivo de cacao en función del ambiente químico. De ahí la importancia de desarrollar metodologías para detectar Cd en estas matrices.

En este punto es muy importante mencionar que los laboratorios de química analítica de AGROSAVIA miden el cadmio en diferentes matrices: agua, suelo y tejido vegetal (hojas, tallo, frutos y raíz). Asimismo, no puede perderse de vista que, actualmente, dichos laboratorios cuentan con acreditación ONAC ISO IEC 17027: 2017 para cuantificar el cadmio en granos de cacao con reconocimiento y validez internacional. La metodología analítica se publicó en una revista de acceso abierto, con el título “Desarrollo de métodos de validación para determinar el cadmio en la almendra de cacao a partir de los granos por ICP-MS e ICP-OES” (Rodríguez-Giraldo et al., 2022).

Reporte de resultados Laboratorio de química		
1. Información del cliente	# de solicitud:	Código de laboratorio:
Nombre y Apellido:		
Cédula o NIT:		
Dirección:		
Dpto.:		
Municipio:		
Tel. fijo/Celular:		
Tipo de análisis: Metal pesado cadmio.		

[Continúa]

[Continuación]

2. Información de la muestra suministrada por el cliente

Identificación:
 Matriz: Tejido
 Finca:
 Cultivo: Cacao
 Tiempo de establecido:
 Parte de la planta para análisis: Almendra
 Sintomatología:
 Fecha de recepción:
 Fecha(s) de análisis:
 Fecha de reporte:

Coordinador Técnico de Laboratorio

Determinación analítica	Unidad	Método	Valor
Cadmio (Cd)	mg kg ⁻¹	AOAC 2013.06 Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead in Foods. 21st 2019	

Observaciones:

Código:

Versión:

Fecha de aprobación y publicación del cambio:

Figura 4.11. Formato de entrega de resultados de un laboratorio de química analítica.

Fuente: Elaboración propia



Propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo que condicionan la biodisponibilidad de Cd en el cultivo de cacao

La biodisponibilidad de Cd en las plantas de *T. cacao* está afectada por diversas propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo entre las que se encuentran la textura, la mineralogía del suelo, la capacidad de intercambio catiónico, la conductividad eléctrica, la materia orgánica, el contenido de macro y micronutrientes del suelo, el pH y los microorganismos (Hamid et al., 2019).

La textura es una propiedad física del suelo que incide en la concentración de Cd y su biodisponibilidad en el suelo como consecuencia de las diferentes capacidades de intercambio catiónico asociadas a esta propiedad. Así pues, la concentración de Cd y su biodisponibilidad en el suelo es mayor en suelos de textura franca que en suelos de textura arenosa (Kabata-Pendias, 2010). No obstante, este comportamiento no es claro dado que la capacidad de adsorción de las arcillas está asociada a su estructura mineral, es decir, las arcillas tipo 2:1 presentan una mayor capacidad de intercambio catiónico que el tipo 1:1 (Rieuwerts, 2007).

La conductividad eléctrica es una propiedad química del suelo que mide la capacidad que tiene este de transmitir una corriente eléctrica a través del agua al aprovechar las sales presentes en el suelo. Valores altos de conductividad eléctrica indican la presencia de un gran número de nutrientes en los lugares de intercambio catiónico de este, en suma, los valores altos de conductividad eléctrica son indicadores de suelos fértiles. No obstante, los suelos con alta conductividad eléctrica tienen exceso de iones de sodio (Na^+) y magnesio (Mg^{+2}), los cuales pueden incrementar la biodisponibilidad de Cd en el suelo (Ahmad et al., 2017). Generalmente, la conductividad eléctrica suele ser un problema en los cultivos de *T. cacao* que son regados con aguas salinas o que se encuentran en zonas de inundaciones y sequías, esto se debe a que el cloro (Cl^-) forma complejos con el Cd en la fracción intercambiable que está asociada a las partículas de los suelos hasta estar disponible en solución (Grant et al., 1998). Actualmente, son pocas las investigaciones desarrolladas que logran relacionar la conductividad eléctrica con la biodisponibilidad del Cd.

Chávez et al. (2015) encontraron que en Ecuador el contenido de Cd en granos de cacao se puede pronosticar mejor por la conductividad eléctrica en los horizontes superficiales del suelo y el contenido de Cd biodisponible. Mientras que Argüello et al. (2019) determinaron que las concentraciones de cloro en el suelo superiores a 500 ppm en una conductividad eléctrica de $350 \mu\text{S cm}^{-1}$ aumentan considerablemente la biodisponibilidad de Cd en el suelo.

Varios elementos presentes en el suelo pueden influir en la absorción de Cd por parte del cultivo de *T. cacao* (Shahid et al., 2017). Por ejemplo, el nitrógeno (N) presente en el suelo influye sobre la biodisponibilidad de Cd dependiendo de la forma mineral que presente: ya sea en forma de amonio (NH_4^+) o nitrato (NO_3^-) (He et al., 2015). Entonces, por su contenido de nitrógeno amoniacal (NH_4^+), la aplicación excesiva de fertilizantes como el fosfato diamónico (DAP) puede acidificar el suelo y aumentar la biodisponibilidad de Cd. En este sentido, se ha reportado que el uso de fertilizantes nitrogenados incrementa drásticamente la concentración de Cd en los granos secos de cacao (Zug et al., 2019).

Por otra parte, en lo concerniente al fósforo (P), los autores He et al. (2015) y Mahar et al. (2015) mencionan que la aplicación de fertilizantes fosfatados puede disminuir el pH del suelo y, con ello, aumentar la biodisponibilidad de Cd. En una investigación desarrollada en Venezuela por Sánchez, Rivero y Martínez (2011), se menciona que la aplicación de 150 mg kg^{-1} de P por árbol de cacao en forma de dihidrógeno fosfato de potasio (K_2HPO_4) disminuye la concentración de Cd biodisponible en el suelo. Asimismo, Zug et al. (2019) afirma que el uso de fertilizantes fosfatados contaminados con Cd presenta una correlación positiva con el Cd biodisponible en el suelo. No obstante, Huamaní-Yupanqui et al. (2012) determinaron que las concentraciones de Cd en el suelo se correlacionan positivamente ($r > 0$) con las concentraciones de P presentes en las hojas de cacao. Mientras que en Bolivia, Gramlich et al. (2017) determinaron que las concentraciones de P en el suelo se correlacionan negativamente ($r < 0$) con el Cd presente en la cáscara de la mazorca del cacao.

Otros elementos como el zinc (Zn) presentan propiedades químicas semejantes al Cd y esto ha generado que se lleguen a conclusiones como que a una menor concentración de este elemento en el suelo el cultivo de *T. cacao* absorberá más Cd (Chaney, 2012). En relación

con el manganeso (Mn), Argüello et al. (2019) reportaron que el Mn extraído con oxalato explicó el 8 % del contenido de Cd en los granos de cacao en un modelo de regresión que contenía las variables Cd total del suelo, pH y carbono orgánico total.

Estos estudios muestran que la dinámica del Cd depende de diferentes condiciones y factores que pueden interactuar entre ellos, razón por la cual se deben buscar soluciones que contemplen distintas estrategias y que se adapten mejor a las necesidades de los agricultores.

Posibles estrategias de manejo de la contaminación por cadmio en cacao

La variación en las concentraciones de Cd en los granos de cacao de diferentes zonas productoras de cacao se ha atribuido a diferentes materiales parentales del suelo y las entradas de Cd por otras fuentes (agua, enmiendas, fertilizantes, deposiciones atmosféricas, entre otras). Además, el tipo de variedades y cultivares, la edad de estos y, finalmente, las propiedades fisicoquímicas del suelo también influyen en la disponibilidad de Cd. Por ello, existen diferentes estrategias que se pueden aplicar para el manejo de la contaminación por Cd en el cultivo de cacao. Al aplicarse en un cultivo perenne, dichas estrategias se pueden plantear a corto, mediano y largo plazo. Entre ellas se encuentran:

1. Control de las principales fuentes de ingreso de Cd

El uso de aguas y suelos contaminados con Cd es una de las principales fuentes de este contaminante. Además, las enmiendas de origen natural inorgánico (obtenidas de la roca madre) u orgánico (de materiales compostados) pueden tener trazas de este contaminante y entrar al cultivo de cacao.

Una vez el contaminante ingresa al cultivo, otra fuente que participa en el ciclaje de este elemento es la descomposición de la hojarasca. La identificación de huellas isotópicas en fertilizantes, plaguicidas, aguas, suelos, plantas, hojas, mazorcas, granos y en el mucílago, entre otros (Barraza et al., 2019), permite identificar las fuentes de Cd y diseñar estrategias para controlar su entrada en el cultivo.

2. Control de la biodisponibilidad del cadmio en los suelos

De acuerdo con diferentes autores (Argüello et al., 2019; Gramlich et al., 2018; Smolders & Mertens, 2013) la concentración de cadmio en los cultivos depende de la disponibilidad de este elemento en el suelo, el cual incrementa con la acidez, cuando la concentración total de este contaminante es mayor y con la disminución de la materia orgánica en los suelos. A continuación se muestran algunas estrategias que ayudan a controlar la biodisponibilidad del cadmio.

a. Tratamientos biológicos (biorremediación)

- » Utilizar las actividades metabólicas de ciertos microorganismos (hongos o bacterias) para inmovilizar el cadmio (bioproductos).
- » Sembrar plantas hiperacumuladoras que compitan con el cacao por la absorción de cadmio.

Actualmente, los estudios con microrganismos en suelos muestran resultados positivos y negativos, ya que varían en función de la variedad de organismos y de sus interacciones dentro de la comunidad de suelo. Por ende, antes de aplicar estos tratamientos, se deben llevar a cabo los estudios correspondientes para verificar cuál es el efecto específico en la zona o área de estudio. Por ejemplo, un estudio con micorrizas (Jiang et al., 2016) mostró que las plantas absorbían menos Cd y toleraban altas concentraciones de este elemento. Sin embargo, otros estudios muestran que estos hongos aumentan la absorción de Cd (Gaur & Adholeya, 2004).

En AGROSAVIA se han adelantado estudios sobre el uso de bacterias remediadoras de Cd que presentan potenciales mecanismos de inmovilización de este metal (Bravo et al., 2021; Bravo et al., 2018). Finalmente, en el ámbito de fitorremediación, se muestra que la *Heliconia psittacorum* se ha utilizado para remediar suelos contaminados con Cd por su capacidad de acumularlo en las raíces (Aguillon-Almario, 2018).

b. Tratamientos químicos (enmiendas orgánicas e inorgánicas)

La aplicación de enmiendas orgánicas e inorgánicas es una práctica común en la agricultura tradicional que se ejecuta con el fin de mejorar la nutrición de las plantas. Sin embargo, esta estrategia puede ser

también usada para controlar la biodisponibilidad de Cd en los suelos. Entre las principales enmiendas usadas se destacan: la cal, el compost, la roca fosfórica, los biocarbones, entre otros (Chávez et al., 2016; Meter, 2019; Ramtahal et al., 2019).

3. Estudios genéticos

La selección de variedades y cultivares clasificados por sus porcentajes de bioacumulación de Cd –proceso que involucró la identificación de genes responsables de la bioacumulación–, fue el objeto del estudio realizado por investigadores de AGROSAVIA y la Universidad Nacional de Colombia (Fernández-Paz et al., 2021). Los científicos trabajaron con genotipos IMC67 y PA12, los cuales se utilizaron como portainjertos en injertos con dos clones comerciales (ICS95 y CCN51) comúnmente cultivados en Colombia. El estudio mostró que hay una triple interacción (portainjerto × copa × suelo) en lo referente a la absorción de Cd y nutrientes, el crecimiento temprano y el proceso fotosintético en plantas de cacao juveniles, hallazgo que debe ser profundizado para aprovechar los esquemas de mejoramiento genético.

4. Estrategias de disminución de Cd en procesos de poscosecha

A continuación se enumeran las posibles estrategias a utilizar durante los procesos de poscosecha, procesamiento y obtención de productos derivados de cacao.

- » Procesos usados para remover el Cd durante la fermentación de cacao o durante el proceso de elaboración de licor de cacao o productos derivados.
- » Mezcla de granos de cacao de altas concentraciones con granos de cacao de bajas concentraciones para cumplir con los niveles máximos permisibles en cacao y productos derivados.

En el sector privado se ha trabajado con microbiología en granos y nanotecnología en masa de cacao, sin embargo, aún no hay estudios detallados sobre el tema (Meter, 2019).

En la figura 4.12 se presenta un resumen de las posibles alternativas para controlar la contaminación de cadmio en cultivos de cacao.

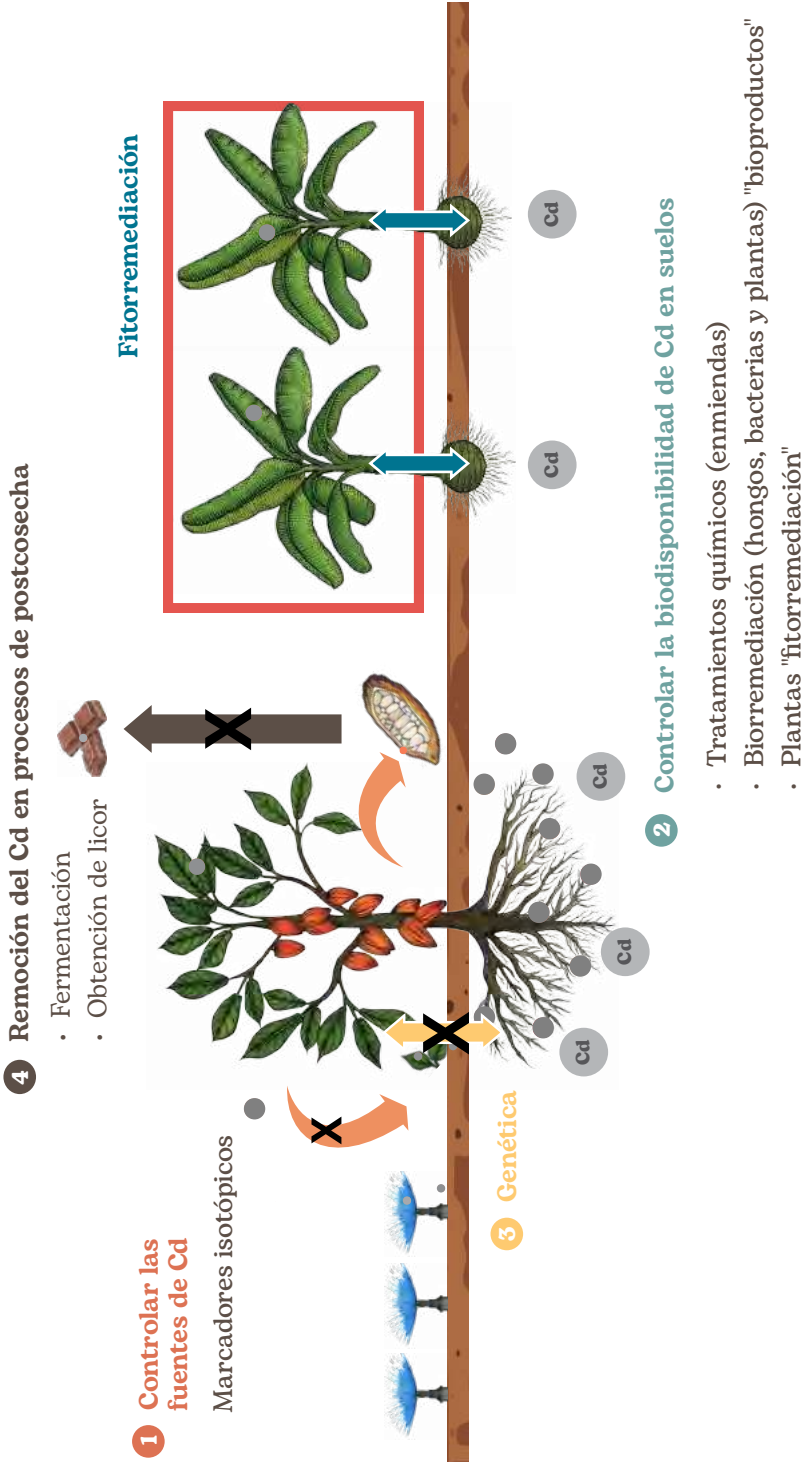


Figura 4.12. Estrategias para el manejo de Cd en cultivos de cacao.

Fuente: Elaboración propia

Resultados relevantes del proyecto en granos de cacao

En el contexto específico del proyecto “Desarrollo de un modelo productivo de cacao bajo en cadmio para la subregión de La Cordillera nariñense”, se observó que la prevalencia de Cd en los granos de cacao es baja comparada con otras regiones del mundo (figura 4.13).

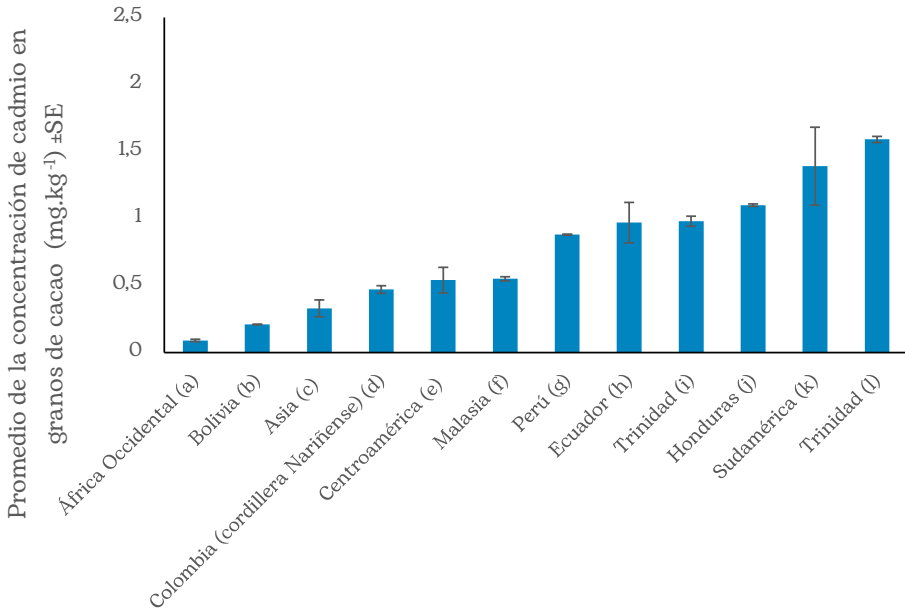


Figura 4.13. Niveles de Cd en granos de cacao para diferentes países del mundo. **a,c,e,k.** (Bertoldi et al., 2016); **b.** (Gramlich et al., 2017); **d.** (Meneses et al., 2022); **f.** (Fauziah et al., 2001); **g.** (Arévalo-Gardini et al., 2017); **h.** (Barraza et al., 2017); **i,l.** (Ramtahal et al., 2016; Ramtahal et al., 2015); **j.** (Gramlich et al., 2018).

Fuente: Elaboración propia

En el análisis de los datos de La Cordillera se encontró que la mediana de la concentración de Cd en granos de cacao es de $0,406 \text{ mg kg}^{-1}$, lo que indica que en el 50 % de los lotes las concentraciones de Cd en granos son menores a este valor. La concentración varió desde un mínimo de $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ hasta un máximo de $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$, con un recorrido intercuartílico de $0,342 \text{ mg kg}^{-1}$.

La distribución de los valores de Cd está sesgada a la izquierda (figura 4.14), lo que significa que la mayoría de los datos están por debajo del promedio ($0,4708 \text{ mg kg}^{-1}$). Cerca del 75 % de los valores están por debajo de $0,58 \text{ mg kg}^{-1}$ y un 93 % de los lotes evaluados presentaron granos con concentraciones de Cd por debajo de 1 mg kg^{-1} .

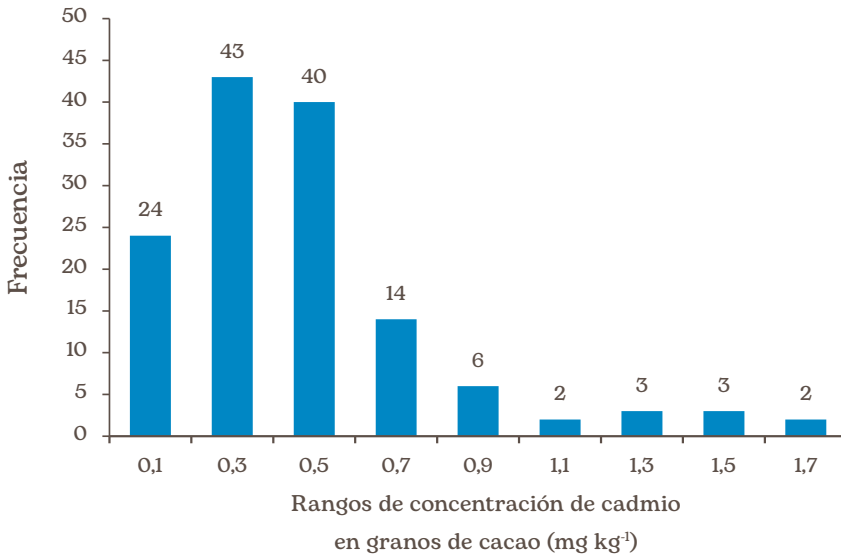


Figura 4.14. Distribución de los datos de la concentración de Cd (mg kg^{-1}) en almendra de muestras de cacao tomadas en La Cordillera ($n=137$).

Fuente: Elaboración propia

Los resultados de la medición de Cd en cacao cultivado en La Cordillera permiten concluir que la prevalencia del problema de contaminación por este metal pesado es baja en la zona muestreada. La solución costo-efectiva más eficiente que se puede plantear en este caso es el acopio y la mezcla del grano de cacao por núcleo productivo. Esta estrategia se conoce como *blending* y permite mezclar los granos en los centros de acopio con diferentes concentraciones para llegar al valor requerido en el producto final. La estrategia de manejo en el lote individual implica incurrir en costos ya sea para la sustitución de cultivares, para el tratamiento de los suelos o de los granos durante el proceso de fermentación.

A manera de conclusión, se sugiere continuar con la medición periódica de Cd en granos de cacao en centros de acopio con el fin de monitorear la contaminación por este metal pesado y gestionar un valor agregado para el cacao de la región, lo cual es esencial para implementar una estrategia de *blending* en el país. Esta información puede ofrecérsele al comprador a través de códigos QR desarrollados para el sistema de trazabilidad de cacao en La Cordillera (Cañar et al., 2022).

