

Identificación y mitigación de cadmio en cacao: aporte de la academia al proyecto “Cadenas de Valor”

Eduardo Chávez, Eduardo Gutiérrez, Julia Flores, Ronald León y Byron Moyano

Laboratorio de Suelos y Nutrición Vegetal

Escuela Superior Politécnica del Litoral - ESPOL

fchavez@espol.edu.ec

Un tema sobre el cual el proyecto, a través de sus socios y aliados, ha trabajado mucho es la presencia de **cadmio en el cacao**. La Comisión del Codex Alimentarius del 12 al 16 de marzo de 2018 (FAO - OMS, 2018), definió un valor **de 0,9 mg kg-1 de cadmio (Cd) como nivel máximo permitido** para el chocolate con un porcentaje de sólidos totales de cacao en base a materia seca > 70. El cacao del Ecuador tiene en algunos lugares valores superiores a los



mencionados, con repercusiones negativas en cuanto a la comercialización del producto en el mercado internacional. CEFA, a nivel de proyecto, en colaboración con la GIZ de Alemania, el MAG, el INIAP, la ESPOL y otros actores nacionales e internacionales, además de las asociaciones de productores, ha apoyado la elaboración de la **Agenda**

Nacional de Cadmio, que incluye una serie de actividades de investigación y determinación de las medidas correctivas, para enfrentar de manera integral esta situación de la cadena de cacao. Entre los temas de investigación existe también la identificación de variedades de cacao con una reducción de la absorción de cadmio.

Actividades realizadas en esta colaboración

- 1) Identificación de sitios con alto, medio y bajo contenido cadmio (Cd) en almendras (principalmente)
- 2) Estudio de absorción de cadmio en diferentes variedades de cacao, incluida variedades no tradicionales (Amazónica)
- 3) Mitigación de Cd usando enmiendas de suelo
- 4) Mitigación de Cd en centros de acopio a través de mezclas físicas
- 5) Probabilidad de adopción de tecnologías de mitigación

Cadmio y producción de alimentos



- Metal pesado, presente en suelos en bajas cantidades
- A bajas concentraciones, las plantas no muestran ningún síntoma de toxicidad.
- Es un elemento fácilmente móvil, es decir, va del suelo a las plantas rápidamente.

Riesgo de exposición para los humanos, principalmente por el consumo de alimentos contaminados.

Para observar problemas de salud, los consumidores deben estar expuestos a alimentos contaminados durante mucho tiempo.

Los entes reguladores toman medidas implementando normativa para los alimentos

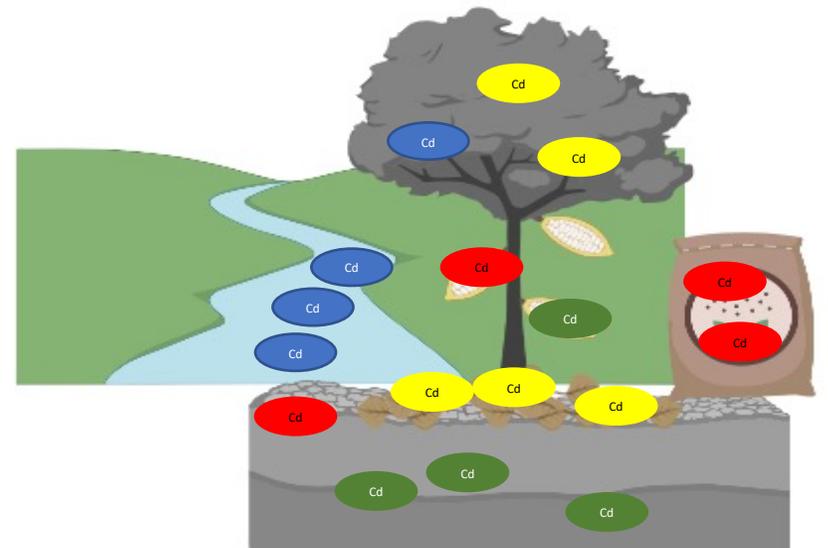
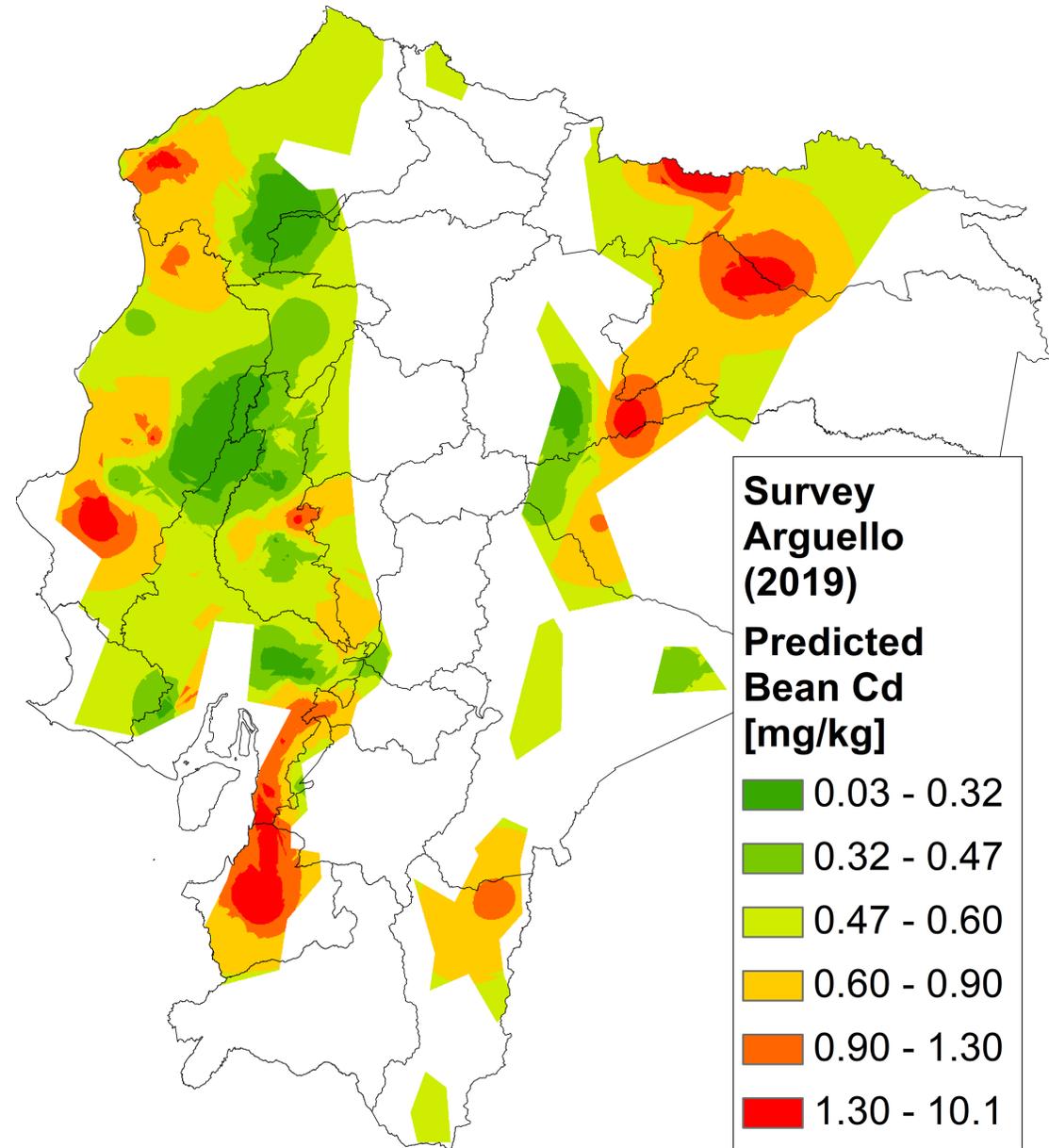


Table 1 A non-exhaustive list of Cd thresholds and limits in the environment.

Compartment	Unit	Limit	References
Body burden Urinary threshold	$\mu\text{g Cd g}^{-1}$ creatinine	2.0 ^a	Effect level (ECB, 2007)
		3.9 ^b	Effect level (EFSA, 2009b)
		5.2	Effect level (WHO/FAO/JECFA, 2011)
Diet Tolerable daily intake for 70 kg adult	$\mu\text{g Cd day}^{-1}$	25	EFSA opinion ^c (EFSA, 2009b)
		58	WHO/FAO/JECFA (2011) ^d
		70	WHO 1989–2009* (WHO, 1989)
Food limits (fresh wt. basis) Wheat grain	mg Cd kg^{-1}	0.10	China: GB 2762-2017 (CFDA, 2017)
		0.20	Codex Alimentarius (FAO, 2015)
		0.20	EC No. 1881/2006 (EU, 2006)
Rice	mg Cd kg^{-1}	0.20	EC No. 1881/2006 (EU, 2006)
		0.20	China: GB 2762-2017 (CFDA, 2017)
		0.40	Codex Alimentarius (FAO, 2015)
Potato	mg Cd kg^{-1}	0.05	Codex Alimentarius (FAO, 2015)
		0.05	China: GB 2762-2017 (CFDA, 2017)
		0.10	EC No. 1881/2006 (EU, 2006)

¿Qué controla la concentración de Cd en el producto cosechable?



Encuesta →

Propiedad suelo
30

Composición elemental de la hoja
19

Prácticas agronómicas
14

σ^2 explained →

65%

3%

2%

$$(Cd_{Grano}) = 1.66 + 0.94 \times (soil Cd_T) - 0.21 \times pH - 0.63 \times (\%OC)$$

($R^2 = 0.57$)

Asumiendo todos los valores promedio
 Cd Grano = 0.67 mg kg⁻¹

Aumento pH de 1 unidad

Cd Grano = 0.42 mg kg⁻¹

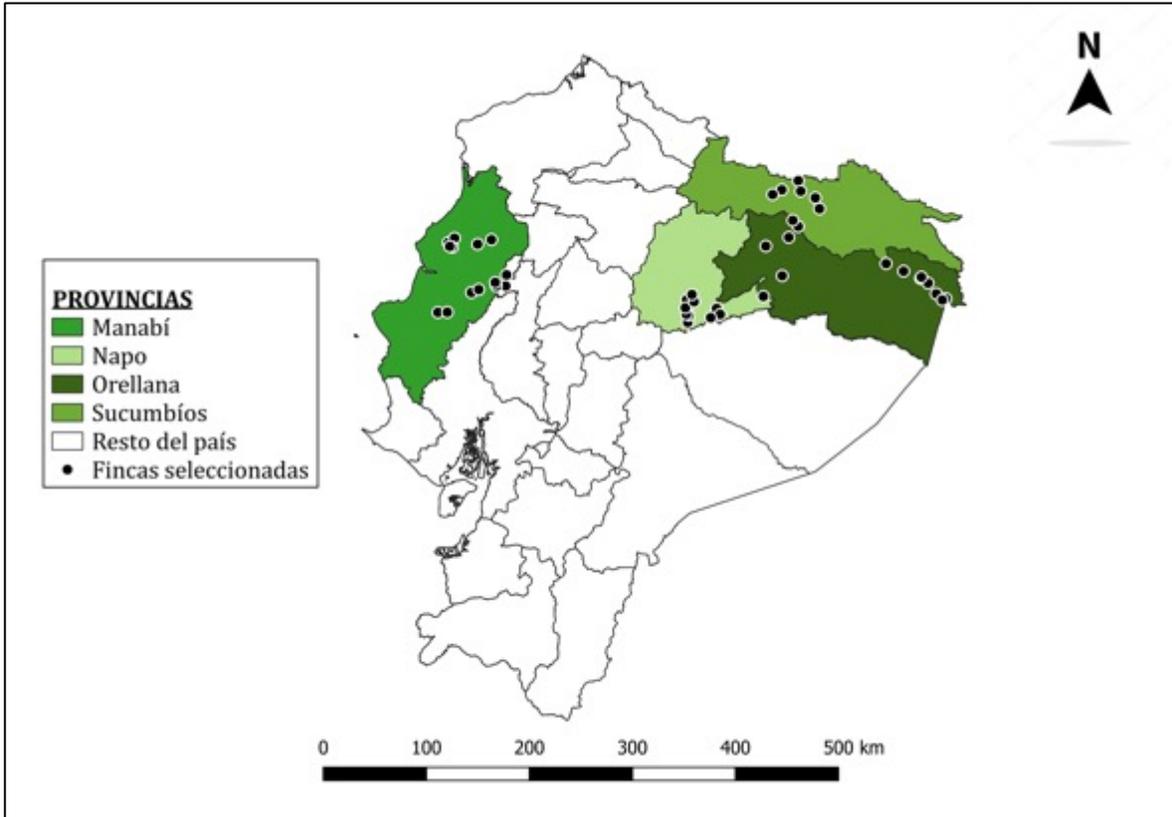
RF = 1.6

Double %OC

Cd Grano = 0.44 mg kg⁻¹

RF = 1.5

Toma de muestras y estadística descriptiva

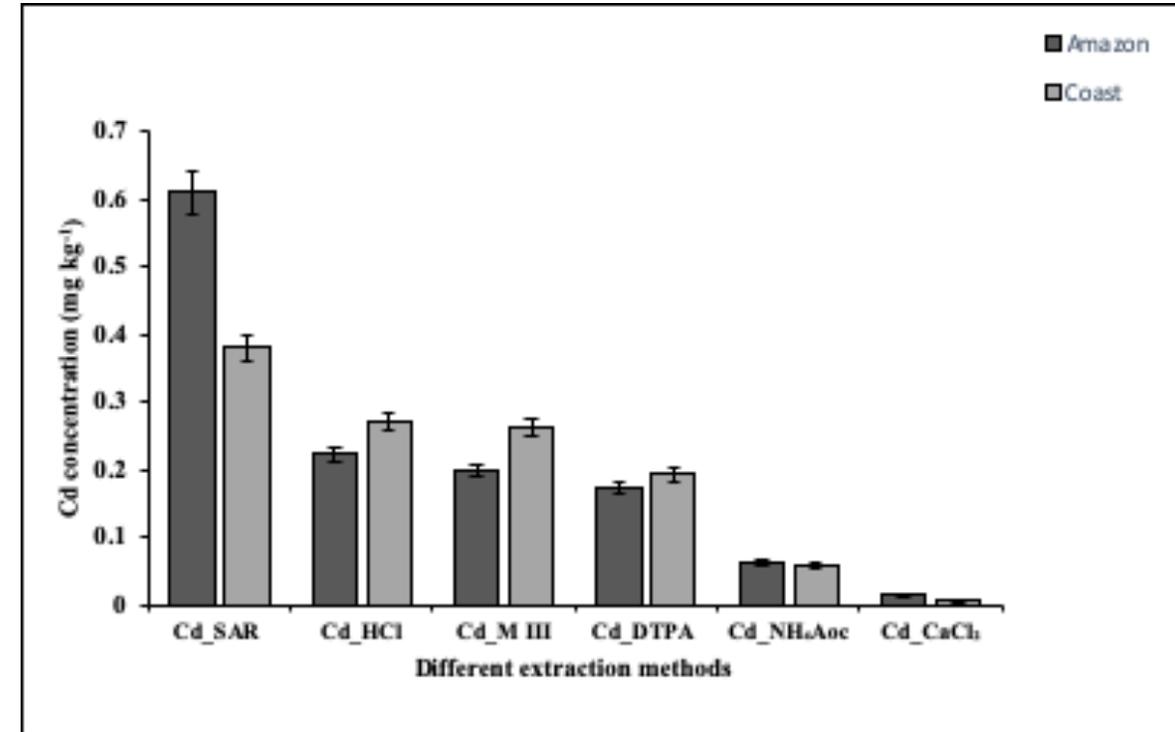
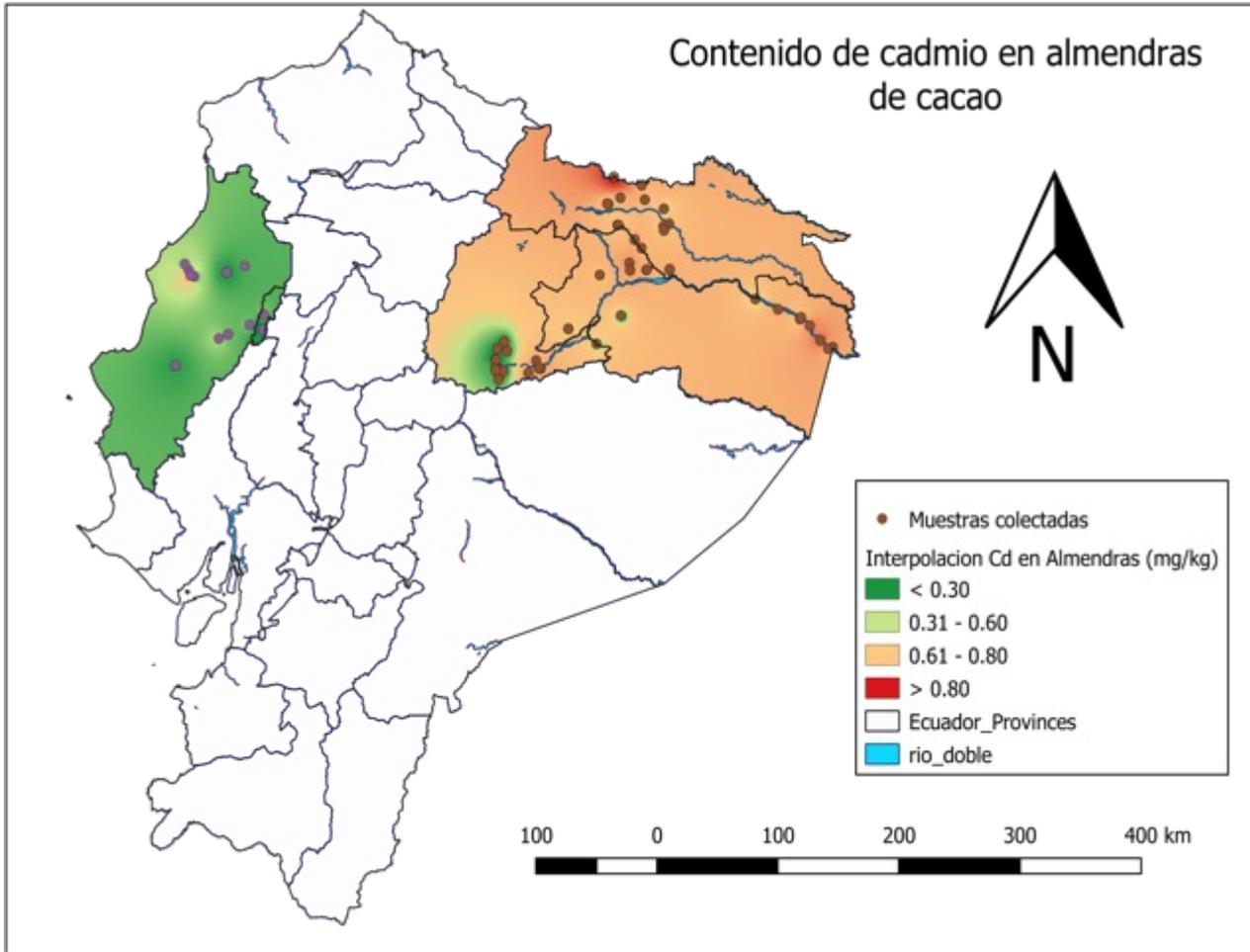


En total se analizaron muestras de 45 fincas en las cuatro provincias de influencia del proyecto.

Provincia	Variable	Media	Sd	CV	Mediana	Min	Max
Manabí	Suelo	0.29	0.43	148.3	0.17	0.03	1.71
	Hojas	0.82	0.47	57.3	0.66	0.25	1.83
	Almendras	0.44	0.33	75	0.4	0.06	1.56
Napo	Suelo	0.19	0.29	152.6	0.06	0.02	0.93
	Hojas	1.22	1.97	161.5	0.5	0.08	7.45
	Almendras	0.62	0.88	141.9	0.33	0.08	3.41
Orellana	Suelo	0.38	0.28	73.7	0.34	0.02	0.88
	Hojas	2.79	2.91	104.3	1.57	0.33	9.06
	Almendras	1.81	1.8	99.4	0.9	0.17	5.28
Sucumbíos	Suelo	0.12	0.12	100	0.06	0.02	0.35
	Hojas	1.77	1.53	86.4	1.21	0.17	4.23
	Almendras	0.95	0.71	74.7	0.82	0.17	2.41

Fincas en las provincias amazónicas tuvieron un nivel de Cd mucho mayor que las fincas en la provincial de Manabí. En Orellana el problema fue mucho mayor que en Sucumbios y Napo.

Zonas calientes y contenido de Cd en suelos



Algunos tipos de análisis de suelo fueron usados para estimar el contenido de Cd. El mejor método fue el NH₄AOC, detectado para suelos amazónicos.

Tabla 2. Modelos de predicción de Cd en almendra basados en Cd total o disponible del suelo y variables fisicoquímicas del suelo.

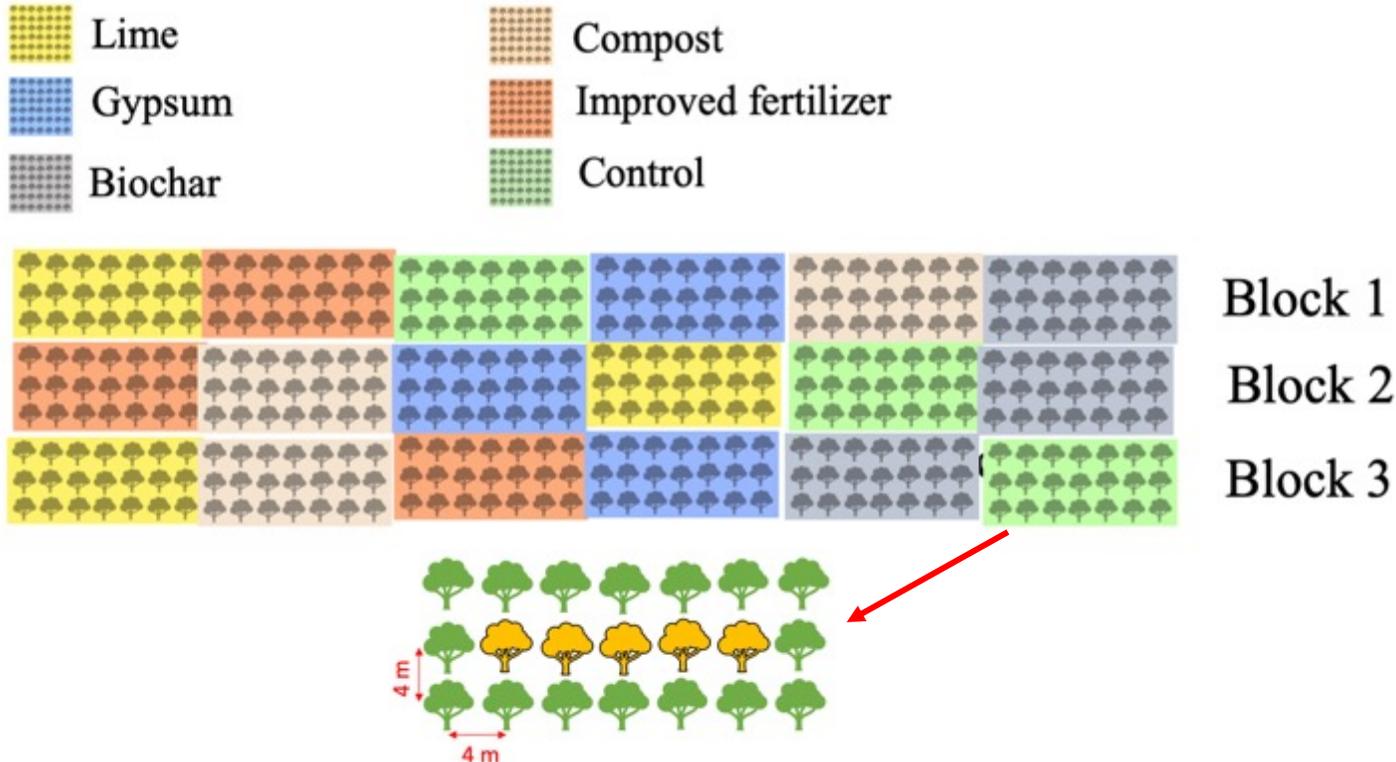
Region	Eq.	Predictors	r ²	BIC
Amazonía	1	Cd - Mehlich III + K + Mn,	0.75	15.08
	2	Cd – HCl + CIC	0.72	15.92
	3	Cd - CaCl ₂ + pH	0.63	25.3
	4	Cd – DTPA + CIC + Fe	0.75	14.9
	5	Cd - NH ₄ AOc*	0.80	0.66
Manabí	6	Total – Cd + SOC	0.33	15.7
	7	Cd - CaCl ₂ + K *	0.45	14.93

Las concentraciones de elementos son totales y la ecuación contempla la transformación (Log₁₀) al igual que la CIC. Nomenclatura: Criterio de Información Bayesiano (BIC), Ecuaciones (Eq), Mejores modelos ().*

Mitigación de cadmio en campo

Tratamiento 1 (T1): Control (sin aplicación de productos)
Tratamiento 2 (T2): Cal (2.8 kg por planta al año)
Tratamiento 3 (T3): Yeso agrícola (2.8 kg por planta al año)
Tratamiento 4 (T4): Materia orgánica (32 kg por planta al año)
Tratamiento 5 (T5): Materia orgánica (64 kg por planta al año)
Tratamiento 6 (T6): Fertilización (166 N, 110 P₂O₅, 180 K₂O, 78 Ca, 27 Mg. Todos los nutrientes en Kg por hectárea)

Estos tratamientos son aplicados en 4 fincas, una en Sucumbios, una en Tena y dos en Orellana



Muestreo de suelo, hojas y almendras



Muestreo de suelo

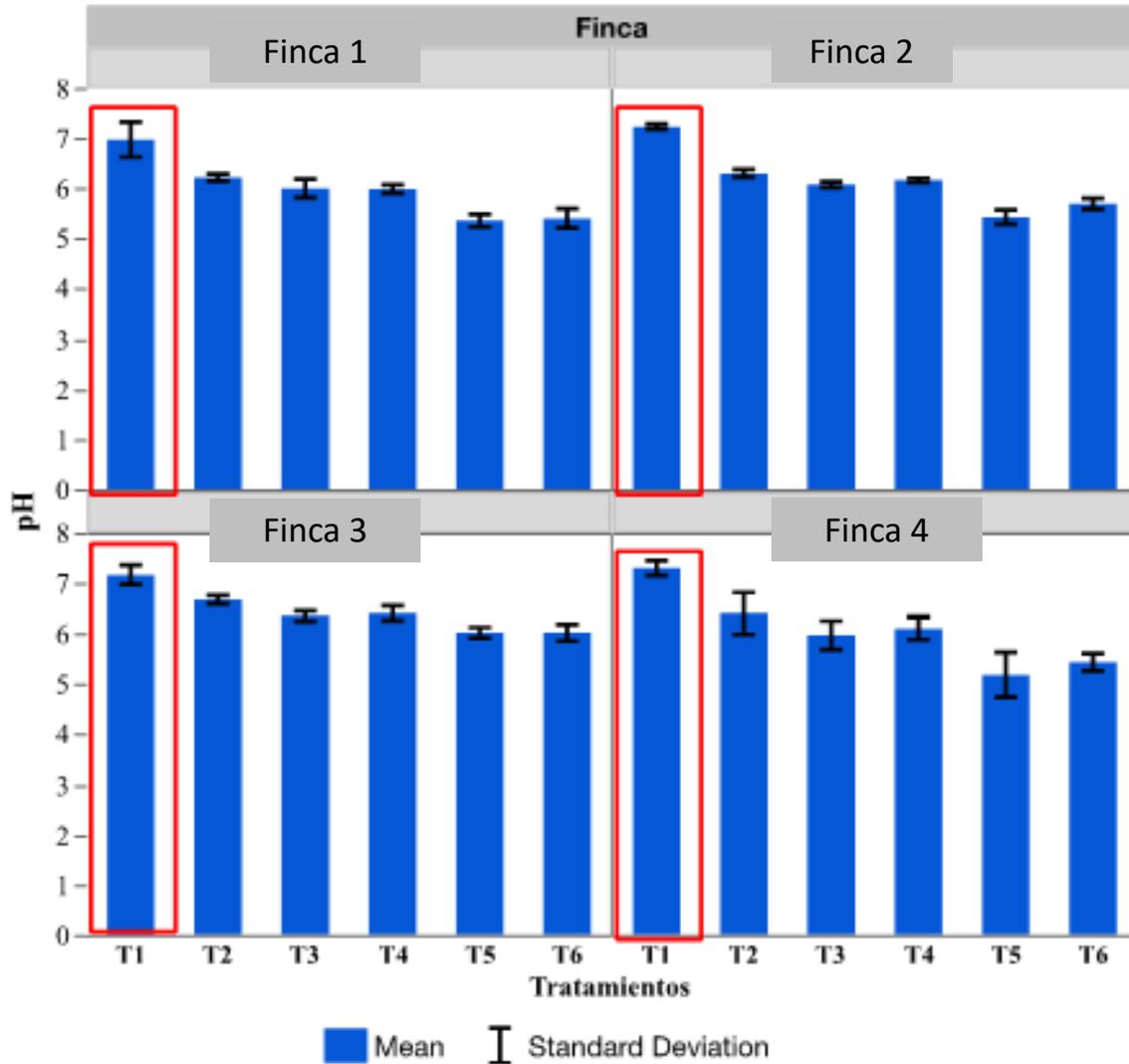


Muestreo de hojas



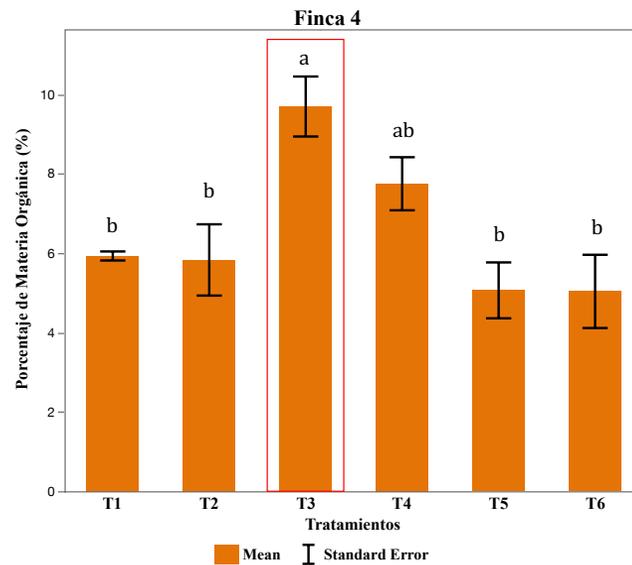
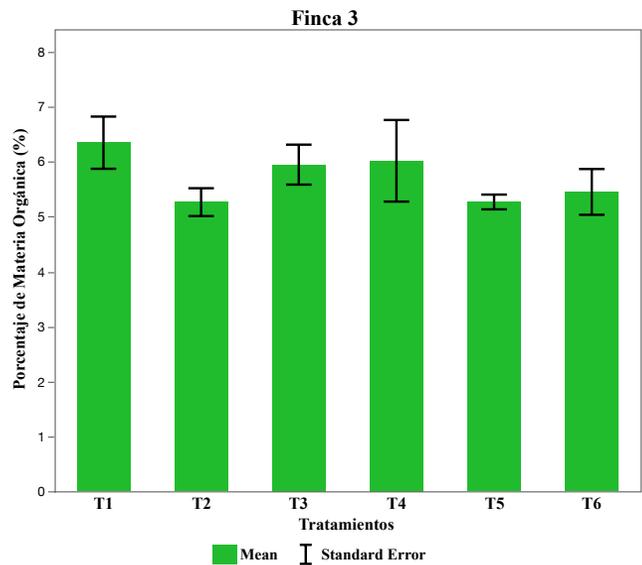
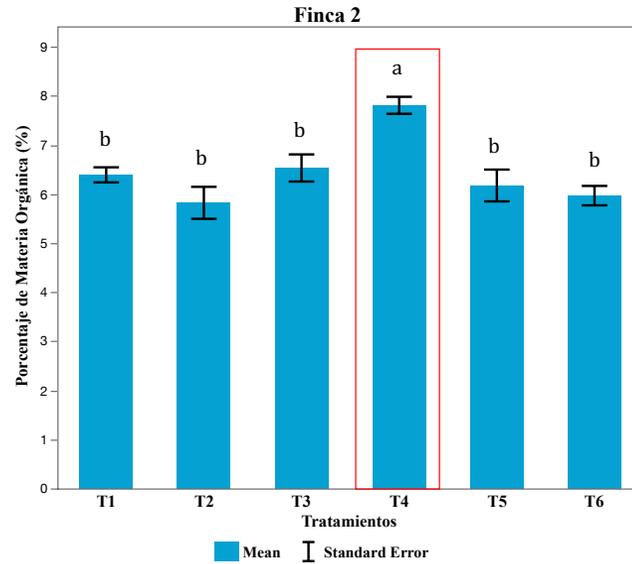
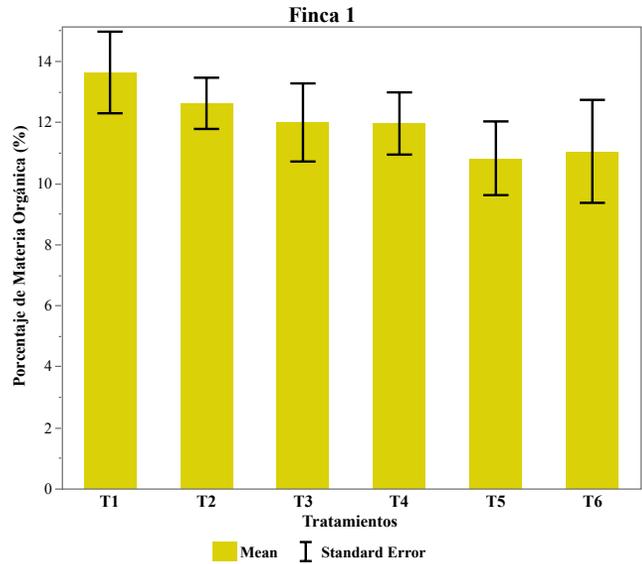
Muestreo de mazorcas

Efecto de los tratamamientos en parámetros de suelo



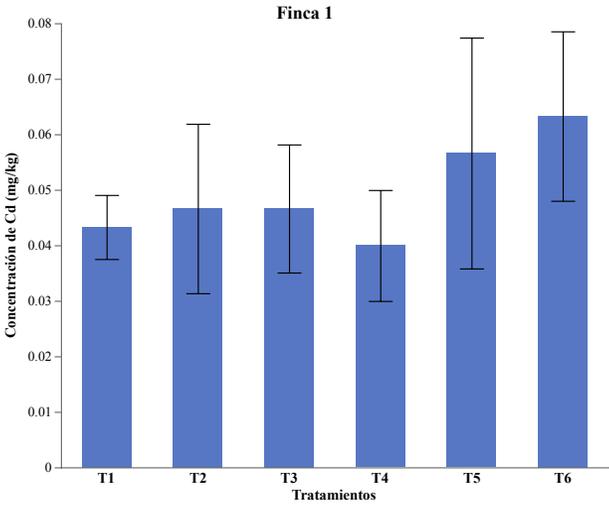
pH de suelo en las cuatro fincas experimentales a los 24 meses de evaluación. Barras enmarcadas con líneas rojas indican significancia estadística del tratamiento vs el control ($P < 0.05$). En todas las fincas se logró incrementar el pH a niveles superiores a 6.5 por lo que se espera que exista una menor concentración de Cd disponible

Materia orgánica

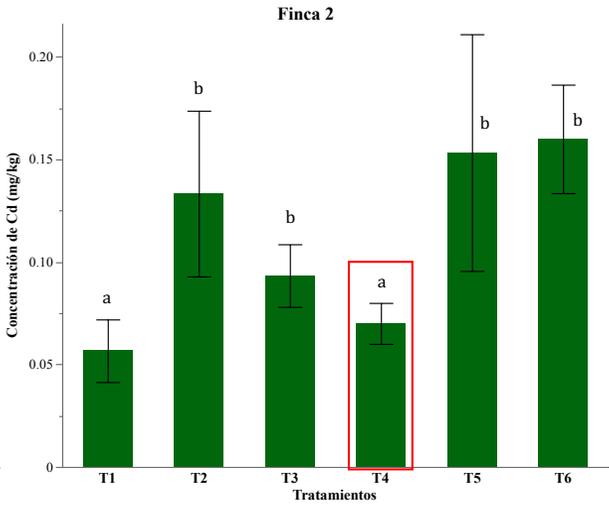


Porcentaje de Materia Orgánica de suelo en las cuatro fincas experimentales a los 24 meses de evaluación. Letras diferentes indican diferencias estadísticas ($P > 0.05$). Los tratamientos donde se aplicó dosis altas de compost, se incrementó considerablemente la materia orgánica, y de forma estadística en la finca 2 y 4.

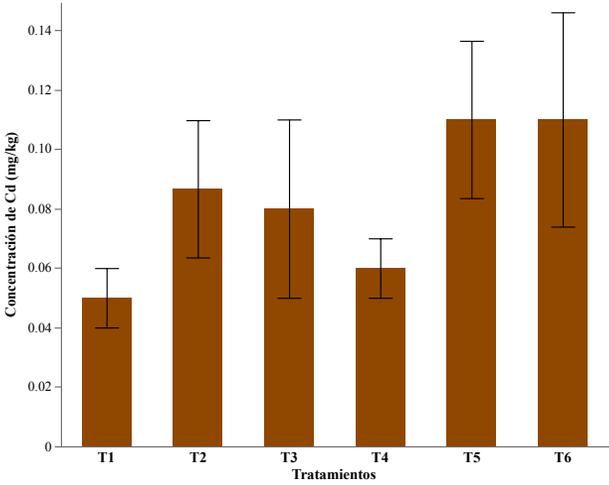
Cont.



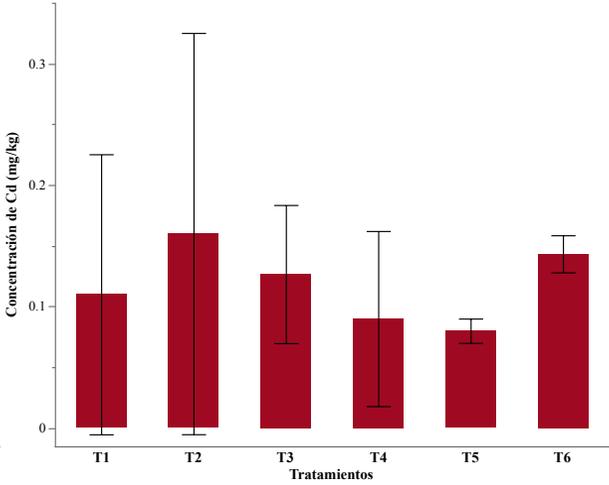
■ Mean | Standard Deviation
Finca 3



■ Mean | Standard Deviation
Finca 4



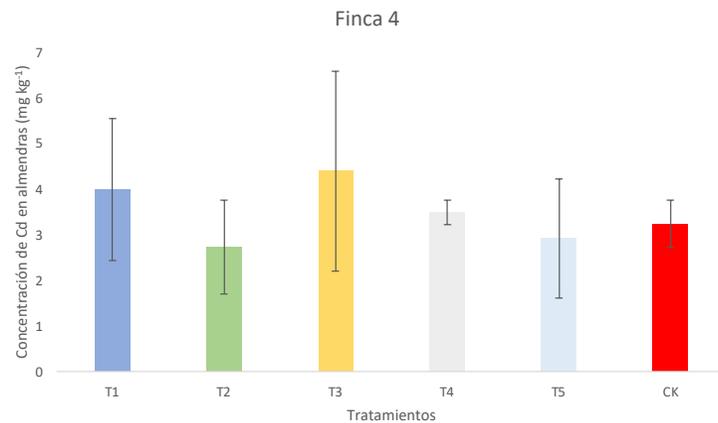
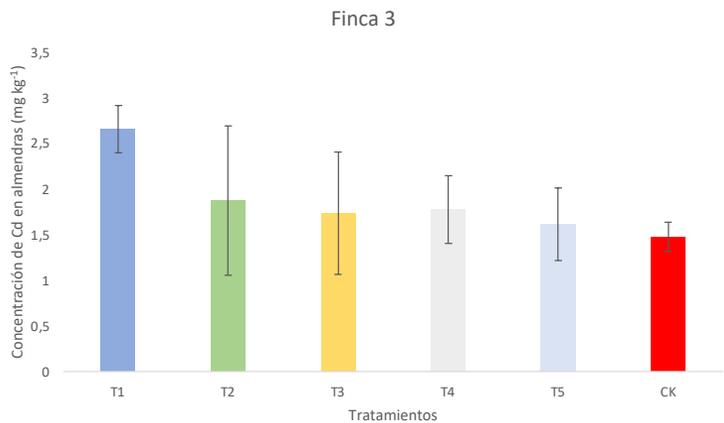
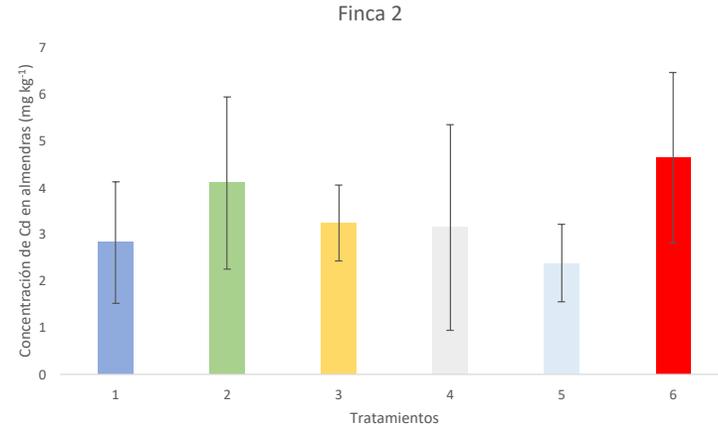
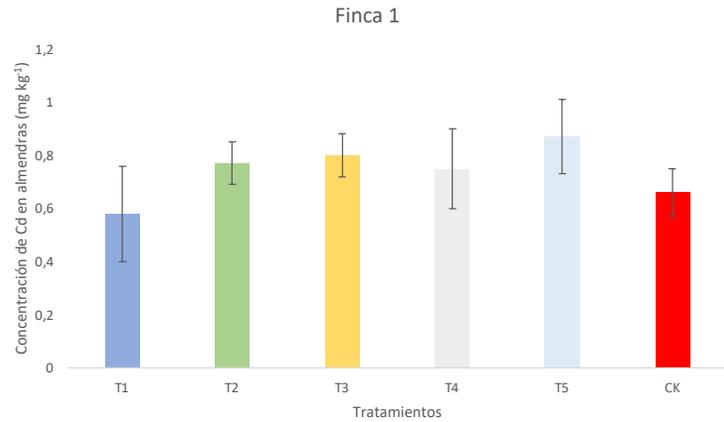
■ Mean | Standard Deviation



■ Mean | Standard Deviation

Concentración biodisponible de Cd (mg kg^{-1}) en 4 fincas experimentales ubicadas en la Amazonía Norte a los 24 meses de evaluación. En las fincas 2, 3 y 4, los tratamientos de aplicación de carbonato de calcio, y materia orgánica, redujeron considerablemente (y en la 2, estadísticamente), la concentración de Cd biodisponible

Cont.



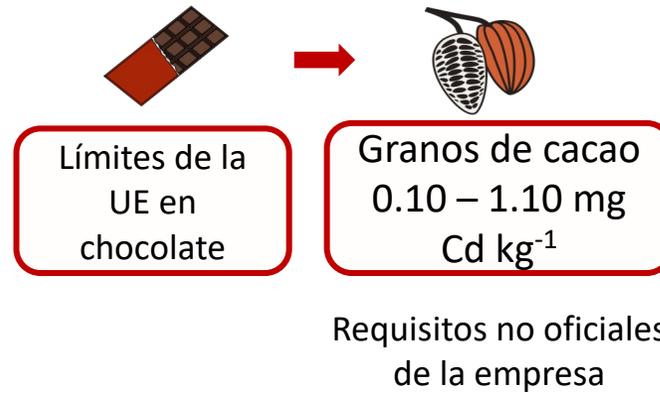
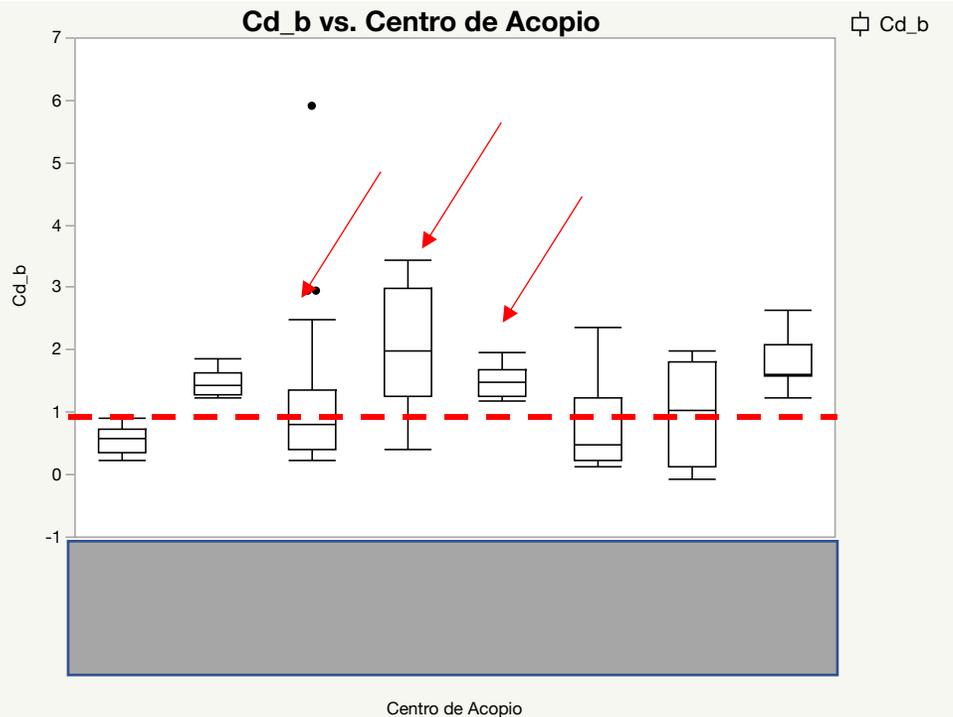
Concentración de Cd en almendras (mg kg^{-1}) en las cuatro fincas demostrativas a los 24 meses de evaluación. Se evidencia tendencias de reducción en tratamientos con fertilizantes (finca 2) y yeso (finca 4). Se seguirá monitoreando estas fincas por dos años adicionales.

Continuidad de las evaluaciones

- Las labores en las fincas demostrativas continuarán por al menos 2 años adicionales, con el proyecto Clima LoCa.
- Aplicaciones y toma de muestras semestrales para evaluar el efecto de los tratamientos, existe evidencia de un efecto en suelo.
- En otros experimentos, los primeros resultados positivos se observan entre los 22 a 30 meses, hay que seguir observando estos resultados en las fincas de la Amazonía.

Cadmio en centros de acopio

Se muestrearon 8 centros de acopio, en estos, se han analizado + 105 muestras de almendras. Existe gran variabilidad de la concentración de Cd en los diferentes centros de acopio. Con dos de los tres, se trabajó en mezclas físicas para determinar la potencial de esta estrategia



Ejemplo 1:
Dark chocolate con 70% cacao sólido
Límite EU en producto = 0.80 mg Cd kg⁻¹

Cd requerido en nibs de cacao:

$$\frac{0.80 \text{ mg Cd kg}^{-1}}{0.70} = 1.1 \text{ mg Cd kg}^{-1}$$

Vanderscueren R., 2022.

Identificación del lote	Centro de acopio - 1	
	Análisis mg kg ⁻¹	Réplicas mg kg ⁻¹
1,1	0,59	
1,2	0,1	0,34
1,3	0,51	
2,1	0,65	0,56
2,2	0,83	
2,3	0,82	
3,1	0,77	0,73
3,2	0,68	0,86
3,3	0,57	0,66
4,1	1,13	
4,2	1,72	1,70
4,3	1,03	
PROMEDIO	0,78	
MAXIMO	1,72	
MINIMO	0,10	
DESV ESTAND	0,39	

MEZCLA DE LOTES	Cd esperado 1	Cd esperado 2	Centro de acopio - 1			PROMEDIO	DESVIACION ESTANDAR	Coeficiente de Variacion
			Rep 1	Rep 2	Rep 3			
1,1 Y 3,2	0,64	0,73	0,45	0,47		0,46	0,01	2,42%
1,2 Y 4,1	0,62	0,73	0,70	0,80		0,75	0,07	9,59%
1,3 Y 4,2	1,12	1,10	0,77	0,79		0,78	0,01	1,50%
2,1 Y 4,3	0,84	0,79	1,08	0,94		1,01	0,10	9,64%
2,2 Y 4,2	1,28	1,26	1,16	1,22	1,11	1,16	0,05	4,68%
3,2 Y 4,2	1,20	1,28	1,17	1,39		1,28	0,15	12,11%
3,3 Y 4,1	0,85	0,89	0,69	0,60		0,64	0,06	9,45%
4,1 Y 4,3	1,08	1,08	1,56	1,58		1,57	0,01	0,82%

En el lote con mayor concentración (Cd=1,72 mg kg⁻¹; 4,2), la concentración se puede reducir a 0.75 mg kg⁻¹, si se mezcla con el lote 1,2 (Cd = 0,12 en promedio).

En este centro de acopio es muy viable que la concentración de Cd en lotes con elevados niveles se puedan reducir inmediatamente con mezcla física. Sin embargo, se debe de considerar las época de cosecha de ambos lotes (provenientes de dos sitios diferentes), para poder lograr la masa necesaria para la mezcla de granos

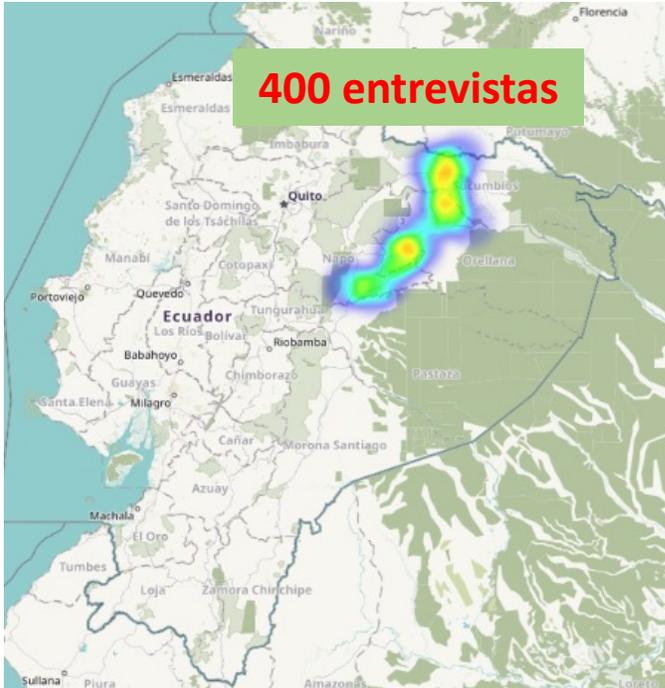
Centro de acopio - 2		
Identificación del lote	Análisis mg kg ⁻¹	Réplica mg kg ⁻¹
Balino 1 Rep.1	1,16	0,94
Balino 1 Rep.2	1,15	
Balino 2 Rep.1	2,59	
Balino 2 Rep.2	1,41	1,56
25 de Abril Rep 1	1,5	1,27
25 de Abril Rep 2	1,54	
15 de Nov Rep 1	1,74	1,44
15 de Nov Rep 2	1,69	
Loreto 1	2,74	1,99
Loreto 2	1,88	
San Rafael 1	2,51	2,12
San Rafael 2	3,26	2,79
San Rafael 2	3,3	
San Rafael 2	3,22	
PROMEDIO	2,09	
MAXIMO	3,26	
MINIMO	1,41	
DESV ESTAND	0,64	

Centro de acopio - 2							
MEZCLA DE LOTES	Cd esperado 1	Cd esperado 2	Rep 1	Rep 2	PROMEDIO	DESVIACIO N ESTANDAR	Coefficiente de Variacion
Balino 1 Rep 1 + Balino 1 rep 2	1,16	1,05	1,06	1,13	1,10	0,04	4,03%
Balino 1 Rep 1 + Balino 2 rep 2	1,29	1,25	1,46	1,31	1,38	0,11	7,77%
25 de Abril Rep2 + 15 de Nov Rep 2	1,62	1,62	1,47	1,55	1,51	0,06	3,83%
25 de Abril Rep2 + Loreto 1	2,14	1,76	1,32	1,24	1,28	0,05	3,96%
25 de Abril Rep2 + Loreto 2	1,71	1,71	1,12	1,10	1,11	0,01	0,92%
25 de Abril Rep2 + San Rafael 1	2,03	1,83	1,56	1,66	1,61	0,08	4,66%

Uno de los lotes con mayor concentración (Cd=2,51 mg kg⁻¹; San Rafael 1), puede reducir la concentración de Cd a un promedio de 1,61 mg kg⁻¹, si se mezcla con el lote 25 de abril replica 2 (Cd = 1,54 en promedio).

En este centro de acopio es poco probable que la concentración de Cd en lotes con elevados niveles se puedan reducir inmediatamente con mezcla física. Lo que podría funcionar es la compra de cacao de algún sector con menor nivel de Cd

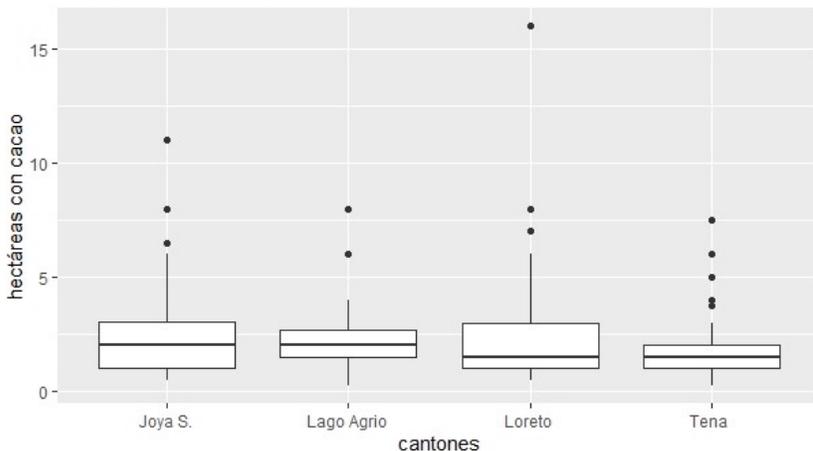
¿Que tan probable es la adopción de tecnologías de mitigación?



		Modelo 1 Fertilización		Modelo 2 Motoguadaña	
	df	AIC	BIC	AIC	BIC
LOGIT	11	356,1661	398,6034	339,4755	381,9127
PROBIT	11	357,1750	399,6122	339,3701	381,8074

Lo que importa....

- **Etnicidad - muy significativo – kichwas (-)**
- **Tamaño de la finca - significativo - más tierra(+)**
- **Acceso al crédito – significativo – (+)**
- **Acceso a celular inteligente – significativo - (+)**
- **Años de educación – significativo – (+)**
- **Edad – significativo – (-)**
- **Tamaño de la familia - significativo - +**



Apoyo a la investigación

- El proyecto “Cadenas de valor” ha apoyado fuertemente a la presentación de resultados del grupo de suelos de la ESPOC.
- Se publicaron dos artículos científicos con los resultados de este proyecto, ambos en revistas especializadas de primer nivel.
- Los resultados también se presentaron en el congreso de suelos de Estados Unidos (2019) en San Antonio, Texas.
- Uno de los profesionales que trabajó en el proyecto, cursa actualmente un programa de doctorado en Kansas State University.

MODELING CADMIUM TRANSFER FROM SOILS TO CACAO (*Theobroma cacao* L.) BEANS: A FIRST APPROACH IN TWO CONTRASTING EDAPHOCLIMATIC AREAS.

Eduardo Gutiérrez ^{a,*}; Eduardo Chávez ^a; David Arguello ^{ab}

^a Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Facultad de Ciencia de la vida, Ecuador.

^b KU Leuven, Division of Soil and Water Management, Belgium.



INTRODUCTION

Cadmium (Cd) concentration in cacao beans, from different producing areas in Ecuador, surpasses the maximum allowed level demanded by certain markets, e.g. European Union [1,2,3]. There is a growing demand for this commodity worldwide thus Ecuador is increasingly expanding cacao frontier to potential contaminated areas [4]. Information on soil modeling to predict bean-Cd concentrations is scarce and may serve as a powerful tool to explore new areas where low bean-Cd could be expected.

OBJECTIVES

The goal of this research was to determine a model to predicted Cd concentration in cacao beans, based on soil Cd concentration using single-step procedures for available Cd and *Aqua Regia* for total Cd. In two regions with contrasting soil pH of Ecuador. Amazon region it was conformed to Napo, Sucumbios and Orellana provinces with acids soils and the Coast region formed by Manabí province with alkaline soils pH.

THE JOURNAL OF
PHYSICAL CHEMISTRY C

pubs.acs.org/JPC

Article

Adsorption of Cadmium Using Biochars Produced from Agro-Residues

Julián E. López, Santiago Builes,^{*} Mario A. Heredia Salgado, Luís A. C. Tarelho, Catalina Arroyave, Adriana Aristizábal, and Eduardo Chavez

Heliyon

Reducing cadmium bioaccumulation in *Theobroma cacao* using biochar: basis for scaling-up to field
--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	HELIYON-D-22-00592R2
Article Type:	Original Research Article
Keywords:	soil pH, cocoa beans, potentially toxic element, soil remediation, bioavailable Cd.
Manuscript Classifications:	80.120: Agricultural Engineering; 90.130.110: Soil Chemistry; 90.130.140: Soil Health; 90.130.170: Soil Pollution; 90.180: Environmental Engineering
Corresponding Author:	Eduardo Chavez, Ph.D ECUADOR

Capacitaciones y transferencia tecnológica



Los resultados de estas actividades, sobre todo en términos de identificación del problema, de prevención y de mitigación han permitido elaborar, en colaboración con los actores que se han vinculado en el proceso de elaboración de la Agenda Nacional de Cadmio, varios productos como **guías, videos, cartillas y poster que han sido socializados en diferentes talleres y eventos y difundidos a través de paginas web y redes sociales**, a nivel nacional y regional, con la finalidad de informar, concientizar y sensibilizar a los actores de la cadena de valor del cacao y reducir los danos comerciales a los productores nacionales.

Información adicional descargable en

<https://cefaecuador.org/multimedia/> :

PRODUCCIÓN:

- Cadmio en el cacao (4 videos didácticos - identificación, prevención y mitigación)

En <https://cefaecuador.org/descargas/> :

CACAO:

- Agenda Nacional del Cadmio Ecuador (pdf)
- Caja de herramientas cadmio del MAG (13 guías-pdf)
- Pósteres cadmio (4 – png)
- Cartillas cadmio (4 – pdf)

Agradecimiento especial

- Pedro Ramírez – por su apoyo durante la primera parte de este trabajo
- Andrea Cianferoni – por su confianza, apoyo y consejos, durante todo el tiempo de trabajo
- Equipo técnico de CEFA – Rodrigo Rosillo y colegas de las asociaciones que nos permitieron muestrear y realizar las investigaciones en sus propiedades
- Centros de acopio por permitirnos muestrear y realizar mezclas físicas de sus productos
- Equipo técnico de ESPOL