

Evaluación del contenido de cadmio en suelos destinados al cultivo de cacao en la provincia de Guayas (Ecuador)

Jaramillo, Rusbel ^{a,b*} - Medina, Klever ^a - Recalde, Alejandra ^a
Pastás, Katty ^a - Bedoya, Daniel ^a - Ramírez, Verónica ^b

^a Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro, AGROCALIDAD, km 14 1/2
Vía Interoceánica Granja del MAGAP, Tumbaco, Ecuador

^b Universidad de las Fuerzas Armadas - ESPE, Departamento de Ciencias de la Vida y Agricultura, Sangolqui, Ecuador

Recibido: 08/12/2014

Revisado: 02/02/2015

Aceptado: 11/02/2015

RESUMEN

El cadmio es un metal pesado que provoca serios daños a la salud humana. Su presencia natural o antropogénica en agua y suelo es motivo de preocupación debido, en gran medida, a la posibilidad de acumularse en alimentos, entre ellos el cacao, uno de los principales productos de exportación ecuatorianos. Con el objetivo de encontrar la profundidad óptima de muestreo para la determinación de concentraciones de cadmio y nutrientes en cultivos de zonas cacaoteras, se muestrearon y analizaron suelos de terrenos agrícolas de seis organizaciones que conforman la asociación Unión de Organizaciones Campesinas Cacaoteras (UNOCACE), en la provincia de Guayas. Las características fisicoquímicas más relevantes de las muestras de suelo (a distintos rangos de profundidad) y su contenido de cadmio fueron determinadas. En total, se tomaron y analizaron 897 muestras compuestas de suelo. Casi la totalidad de las muestras presentaron concentraciones de cadmio total por debajo de 0,4 ppm, cumpliendo con el criterio establecido por la legislación ambiental ecuatoriana (0,5 ppm). Solo en una organización, ubicada en el cantón Naranjal, se observó un valor promedio por encima de aquel criterio legal (0,62 ppm). Se observó que las concentraciones más altas de cadmio estaban en las muestras en rango de profundidades más superficial (0-20 y 20-40 cm), lo que hace presumir que el metal se encuentra asociado a la materia orgánica. La información obtenida puede servir de base para futuros estudios, mismos que deberían además evaluar la biodisponibilidad del cadmio presente en el suelo.

Palabras clave: Biodisponibilidad, cadmio en suelos, Ecuador, metales pesados, producción de cacao.

ABSTRACT

Cadmium is a heavy metal that causes serious damage to human health. Its natural or anthropogenic occurrence in water and soil is subject of concern due to the possibility of accumulation in food, this includes cocoa, which is one of the main export products of Ecuador. In

order to find the optimum depth of sampling to determine the concentrations of cadmium and nutrients in crops of cocoa areas, samples were taken and analyzed soil from agricultural land of six organizations that conform "La Asociación de Unión de Organizaciones Campesinas Cacaoteras (UNOCACE)", in the province of Guayas. The most relevant physico-chemical characteristics of the soil samples (at different depth ranges) and their cadmium content were determined. In total, were taken and analyzed 897 composite soil samples. Almost all of the samples showed concentrations of total cadmium below 0,4 ppm, meeting the criteria established by the Ecuadorian environmental legislation (0,5 ppm); only in an organization located in the canton Naranjal, an average value above the legal standard (0,62 ppm) was determined. It was observed that the highest concentrations of cadmium in the samples were on a superficial depth range (0-20 and 20-40 cm), which seems to suggest that the metal is associated with the organic matter. The information obtained can provide a background for future studies that should assess the bioavailability of cadmium in the soil.

Keywords: Bioavailability, cadmium in soils, cocoa production, Ecuador, heavy metals.

I. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales productos de exportación del Ecuador es el cacao y, por tanto, es fundamental evaluar factores que puedan alterar la calidad de este producto. Existen varios trabajos reportados en los que se evalúa la presencia de cadmio en distintas partes de las plantas de cacao (incluidos los granos). (Lee & Low, 1985; Adeye et al., 2005; Félix et al., 2002) y esta acumulación puede tener serias implicaciones para países productores de cacao. Al igual que con otras plantas, la acumulación de cadmio y otros metales pesados en la planta y los frutos de cacao depende no solo del contenido de cadmio en el suelo, sino también de características fisicoquímicas del suelo y la especiación del cadmio (que determina su biodisponibilidad). (Aikpokpodion et al., 2012a)

* Correspondencia a: Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro, AGROCALIDAD, km 14 1/2. Vía Interoceánica Granja del MAGAP, Tumbaco, Ecuador. Teléfono: 593 2372845. Correo electrónico: rusbel.jaramillo@agrocalidad.gob.ec

El cadmio es uno de los metales pesados cuya presencia y concentración es ineludible cuando se considera como un contaminante inorgánico tanto en suelo como en agua. Se ha asociado al cadmio con un aumento en la incidencia de enfermedades cardíacas y cáncer, efectos negativos en el sistema inmunológico, disfunción renal, crecimiento de la próstata, debilitamiento de los huesos, anemia, osteoporosis, pérdida del sentido del olfato, entre otros. (Kirkham, 2006; Satarug et al., 2003; Von Sperling & De Lemos Chernicharo, 2005)

El contenido de cadmio tanto en suelo como en agua (subterránea o superficial) puede ser de origen natural o antropogénico (por ejemplo, debido a la minería). (Ogunlade et al., 2011) Desde el punto de vista de la producción agropecuaria, es necesario conocer la concentración del cadmio en suelo y agua, esto independientemente del origen del metal. Sin embargo hay que tomar en cuenta que el riesgo de absorción de cadmio en organismos vegetales depende de la disponibilidad de cadmio soluble ya sea en complejos químico-biológicos como partículas, humedad y microorganismos, de esta manera estos pueden acumularse en peligrosas concentraciones en organismos vegetales y animales, muchas veces sin observarse síntomas. (De Conto Cinier et al., 1997; Bingham et al., 1975; Moreno-Caselles et al., 2008)

En este trabajo se reportan resultados de análisis de muestras de suelo a diferentes profundidades de áreas agrícolas en la provincia del Guayas (Ecuador), en las que se cultiva cacao. Esta información es muy relevante porque permite no solo conocer las características de los suelos destinados a la producción del cacao en lo referido al contenido de cadmio total, sino también proporcionar datos que serían útiles con fines normativos para su aplicación en Ecuador.

II. RESULTADOS

Los suelos estudiados en el presente trabajo eran fundamentalmente francos, esto significa que el contenido en porcentaje de arcilla fue menor a 25%.

Solo en dos organizaciones las muestras de suelo fueron clasificadas como arcillosos (más del 40% en arcilla), donde se encontró que la mayoría de sus suelos poseen una textura franco excepto dos organizaciones, en las que se determinó que su clase textural es arcillosa, con la presencia fundamentalmente de los minerales Montmorillonitas $(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ e Illitas $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$.

En las Figuras 1, 2, 3 y 4 se ilustra la variabilidad, en función de la organización considerada y rango de profundidad de la muestra, de los parámetros pH, conductividad eléctrica, materia orgánica y contenido de cadmio, respectivamente.

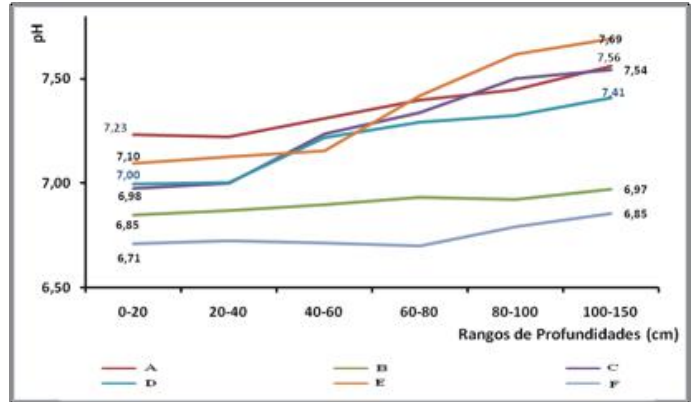


Fig. 1. Nivel de pH vs Rangos de profundidad, Provincia del Guayas Fincas UNOACE.

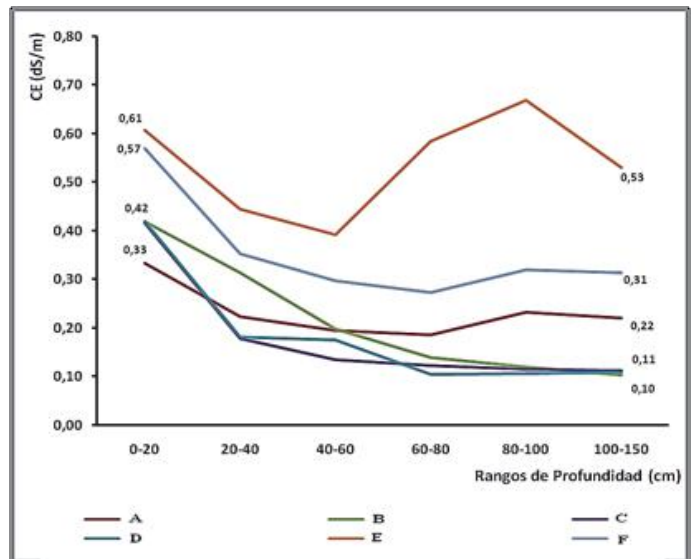


Fig. 2. Nivel de Conductividad Eléctrica vs Profundidades de Muestreo según Organización, Provincia del Guayas - Finca UNOACE.

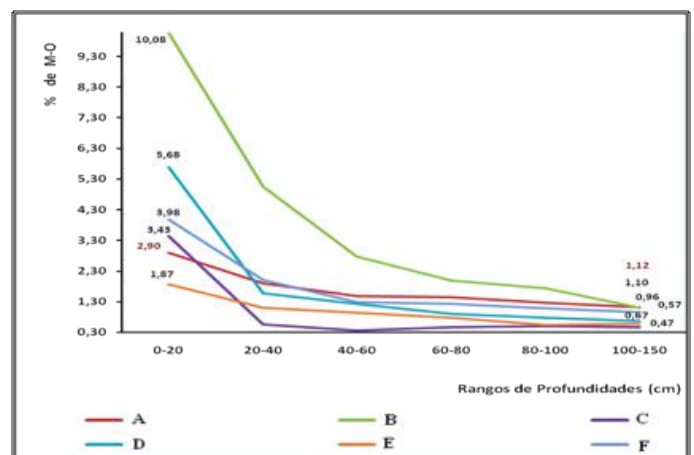


Fig. 3. Variación del contenido de Materia Orgánica vs. Profundidades de Muestreo según Organización, Provincia del Guayas. Fincas UNOACE.

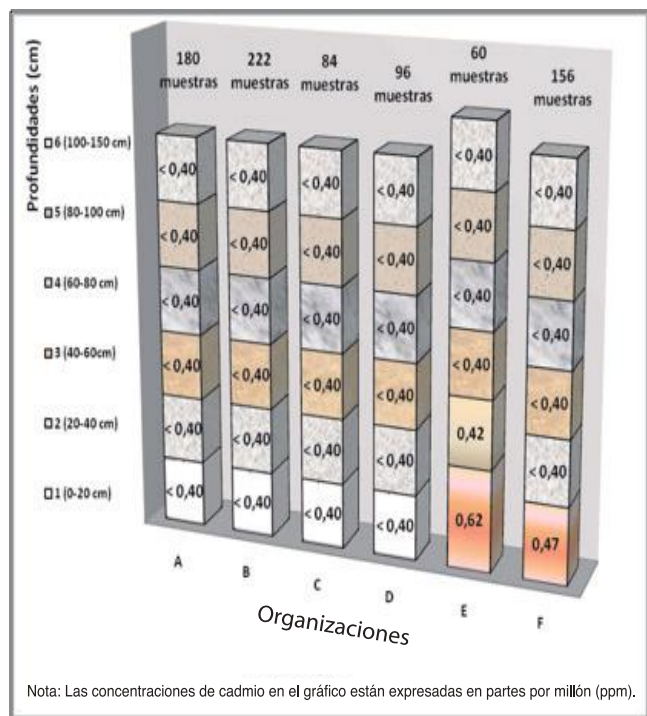


Fig. 4. Relación de concentración de cadmio (ppm) vs. niveles de profundidad de suelo (cm) según Organización del Guayas. Fincas UNOCACE

III. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La concentración de cadmio en suelos en distintas regiones del planeta es muy variable; un estudio de suelos realizado con muestras obtenidas en Granada, Malasia, Trinidad y Tobago, Venezuela, y Ecuador revelaba concentraciones en el rango 0,66 y 2,60 ppm. (Augstburger et al., 2000)

Como se muestra en la Figura 4, las concentraciones promedio de cadmio a distintas profundidades y para cada organización son, por lo general, menores a 0,40 ppm (por debajo del límite de cuantificación del método). Solo en dos organizaciones (E y F) se observaron valores promedios por encima de 0,40 ppm.

En general, las concentraciones están por debajo de 0,5 ppm, que es la concentración para cadmio en los criterios de calidad de suelo establecidos en la legislación ambiental ecuatoriana, (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2003) mismos que también son tomados como referencia por la Red de Laboratorios de Suelos del Ecuador (RELASE). Únicamente en el caso de la organización E, ubicada en el Cantón Naranjal se encontraron valores de hasta 0,92 ppm, con un promedio de 0,62 ppm. Considerando que la toma de muestras se llevó a cabo en época lluviosa, no se puede descartar efectos de lavado del suelo.

Los suelos de la UNOCACE poseen minerales como la Montmorillonita e Illita, minerales con gran área superficial, lo que permitiría la retención y acumulación del cadmio en el suelo. Estudios previos, como el de Romero et al. (2008), dan cuenta de una mayor retención de cadmio por adsorción cuanto mayor sea la superficie activa de un filo silicato.

Los valores de pH en todas las profundidades fueron neutros y con baja variabilidad, tal como se muestra en la Figura 1. Estos valores de pH se encuentran en el rango óptimo para el cultivo de cacao. (Hunter, 1977)

Además, según lo mencionado por Galán et al. (2000) la biodisponibilidad de cadmio aumenta a valores de pH bajos. Esto es lógico porque la solubilidad en agua de los metales aumenta a dicho pH.

Se suele interpretar que la fracción de una especie química que está biodisponible es aquella que está disuelta en el agua de los poros. (Tørsløv & Larsen, 1997) De hecho, la evaluación de la fracción biodisponible de metales en suelo se basa en la múltiple extracción de la muestra de suelo con distintos tratamientos. Tessier et al. (1979) propuso métodos extractivos para obtener cinco fracciones, y la última de las cuales contiene los metales asociados a la estructura cristalina y, por tanto, no se espera que puedan disolverse en agua en un tiempo razonablemente largo de contacto.

De acuerdo con los resultados de conductividad eléctrica que se muestran en la Figura 2, los rangos de conductividad en la primera profundidad fueron de 0,33 a 0,61 dS/m y a medida que ésta aumentó, se observa una disminución notablemente de 0,11 a 0,53 dS/m, la cantidad de sales en el suelo se la estima en bajas concentraciones, por lo que encontramos que los límites de salinidad están dentro de los rangos establecidos (< 2,0 no salino) en la interpretación de resultados de análisis de suelos. (Hunter, 1977)

Se sabe que el contenido de cadmio y zinc en el suelo se puede correlacionar con la conductividad eléctrica (Fauziah et al., 2001) razón por la cual este parámetro podría ser útil para estimar la distribución del cadmio en la columna de suelo.

En la Figura 3 se observa la variabilidad del contenido de materia orgánica con la profundidad. Es posible observar altos contenidos de materia orgánica en las capas superficiales y a medida que se alcanzan mayores profundidades, los contenidos de materia orgánica van disminuyendo drásticamente. Este comportamiento es esperado, debido a que la actividad biológica en el suelo se concentra en la superficie, donde además existe gran actividad microbológica. (Järup & Åkesson, 2009)

Al igual que la arcilla presente en el suelo, la materia orgánica también favorece la retención del cadmio en la estructura del suelo. Kos et al. (2003) atribuye esta retención a la formación de un complejo quelante muy estable.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en la investigación se recomienda la toma de muestras de suelo en un rango de profundidad 0 a 40 cm, debido a que en este no solo está presente el mayor porcentaje de raíces fisiológicamente activas que se evidenció en el muestreo, sino también se encontraron las mayores concentraciones de cadmio.

Las concentraciones de cadmio en las muestras de suelo obtenidas tienen en general, valores bajos no solo comparados con el valor establecido en los criterios de calidad de suelo de la legislación ambiental ecuatoriana, sino comparado (en valores absolutos) con otros países productores de cacao. (Aikpokpodion et al., 2012a; Aikpokpodion et al., 2012b) La legislación de otros países contempla límites más bajos para cadmio en suelo, es el caso de Malasia, donde se estableció un límite de 0,12 ppm, por lo que es necesario realizar una evaluación para los límites ecuatorianos. Esta evaluación debería hacerse considerando, además de las concentraciones totales de cadmio, la especiación del cadmio en el suelo. Se recomienda que este tipo de estudios se realice en futuros trabajos de investigación sobre suelos agrícolas ecuatorianos. Así mismo, la relación entre el contenido de cadmio en el suelo y en distintas partes de la planta de cacao (incluido el fruto), también debería ser investigada.

IV. METODOLOGÍA

Para el análisis de la presente investigación se utilizó un análisis estadístico descriptivo.

El presente estudio se desarrolló en la Provincia del Guayas localizada en la región litoral del Ecuador, en un rango de Latitud: S 1° 0' / S 0° 50' y Longitud: W 79° 45' / W 79° 30'; coordenadas planas UTM aproximadamente: Norte: 9889440 / 9907850 y Este: 639080 / 666920. Se trabajó con suelos agrícolas de fincas cacaoteras de la Provincia del Guayas, las mismas que se repartieron como organizaciones correspondientes los cantones: Milagro (A) (D), El Empalme (B), Yaguachi (C), Naranjal (E) y Parroquia Tenguel (F). La Figura 5 muestra la ubicación de las áreas estudiadas en la provincia del Guayas.

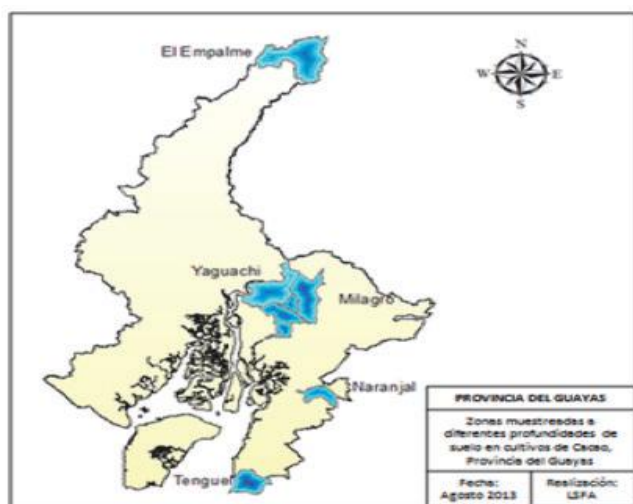


Fig. 5. Ubicación de las áreas estudiadas en la provincia del Guayas (Organizaciones UNOCACE en color celeste).

El muestreo se realizó en forma de zig-zag a la profundidad de 0-20/20-40/40-60/60-80/80-100 y 100-150 cm, por técnicos de la Coordinación Provincial del Guayas de AGROCALIDAD, en conjunto con UNOCACE, entre los meses de Enero y Junio del 2013, (época lluviosa).

Las submuestras se tomaron con barreno de tornillo en terrenos uniformes en cuanto a pendiente, vegetación y manejo, tomando en consideración la tabla de muestreo de la ISO/INEN 2859. Por mezclas de las submuestras se obtuvo una muestra compuesta. En total, se colectaron 897 muestras compuestas.

Las muestras de suelo, se secaron a temperatura ambiente o en una estufa de aire forzado a 50°C si estas presentaban un alto contenido de agua, se mezclaron y tamizaron con un tamiz de 2 mm, las muestras fueron almacenadas en fundas plásticas hasta su procesamiento.

Los reactivos utilizados en la presente investigación fueron: Ácido sulfúrico, H_2SO_4 (95-97%, Merck), Dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$ (99,9%, Merck), Sulfato ferroso amónico, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (85%, Fisher Scientific), Ácido fosfórico, H_3PO_4 (85%, Fisher Scientific), molibdato de amonio, $(NH_4)_2MoO_4$ (99%, Merck), Ácido ascórbico, $C_6H_8O_6$ (100,1%, J.T Baker), Goma arábica, Fosfato monobásico de potasio, KH_2PO_4 (99,8%, J.T Baker), Bicarbonato de sodio $NaHCO_3$ (99,8%, Fermont), Ácido etildiamino-tetraacético, $C_{10}H_{16}N_2O_8$ (100,8%, Fisher Scientific), Oxido de lantano, La_2O_3 (10%), Ácido clorhídrico, HCl (37,2%, Fermont), Estándar comercial para K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn y Na, Hidróxido de sodio, NaOH (99%), Cloruro de bario, $BaCl_2$ (99,6%, Fisher Scientific), Sulfato de magnesio heptahidratado, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (100%, Merck), Hexametáfosfato de sodio ($Na_6P_6O_{36}$) (Fisher Scientific), Alcohol amílico, $C_5H_{11}OH$, Ácido nítrico, HNO_3 (65%, Merck), Solución estándar de cadmio de 1000 ppm (Accustandard). El agua utilizada en todas las soluciones y ensayos fue tipo I.

Para la medición del pH y la conductividad eléctrica se prepararon suspensiones de suelo agua en proporción 1:2,5. El pH se midió con un potenciómetro marca Mettler-Toledo, el cual fue calibrado y verificado diariamente con las soluciones amortiguadoras de $pH 4,0 \pm 1\%$, $7,0 \pm 1\%$ y $10,0 \pm 2\%$. La conductividad eléctrica se midió con un conductímetro de marca Mettler-Toledo, calibrado y verificado diariamente con los estándares de $1288 \mu S/cm \pm 2\%$ $25^\circ C$ y $1413 \mu S/cm \pm 2\%$ $25^\circ C$.

Para el análisis de materia orgánica (MO) se utilizó el método indirecto de titulación Walkey-Black en donde la muestra de suelo es tratada como una mezcla de $K_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4 , después de la reacción el $Cr_2O_7^{2-}$ reducido se mide por volumetría con una retrótitulación con la sal de Mohr para cuantificar la cantidad de ion dicromato no reducido y posteriormente conocer por diferencia la cantidad de dicromato que reaccionó y con ellos el contenido de carbono orgánico en la muestra. (Galantini et al., 1994)

En la obtención del contenido de macroelementos, microelementos y fósforo asimilables en el suelo, se empleó la extracción por Olsen modificado, metodología adaptada por la Red de Laboratorios de Suelos del Ecuador.

El contenido de Fósforo (P) se realizó por colorimetría con un espectrofotómetro UV- VIS marca Jasco y para los análisis de potasio (K), calcio (Ca), magnesio (Mg), cobre (Cu), manganeso (Mn), hierro (Fe) y zinc (Zn) se utilizó un equipo de absorción atómica marca Varian modelo ESPECTRA 880.

La extracción de Cadmio se realizó por digestión ácida, utilizando agua regia (mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico en relación 1:3). La cuantificación se realizó por espectroscopía de absorción atómica-llama. El equipo utilizado fue marca PERKYN ELMER, modelo PINAACLE 900F. Se obtuvo un rango lineal entre 75 ppb y 500 ppb, con un límite de detección de 0,19 ppm y límite de cuantificación 0,40 ppm.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento a LA DIRECCION DE SERVICIOS DE LOS LABORATORIOS DE AGROCALIDAD por el apoyo y financiamiento para la ejecución de este proyecto.

V. REFERENCIAS

A. Hunter, "Técnicas de laboratorio o invernadero para estudios de nutrientes con miras a determinar las enmiendas de suelo requeridas para un óptimo crecimiento de las plantas", 1ª Edición, USA, 1977.

A. Romero, E. Galán, "Revista de la Sociedad Española de Mineralogía. Departamento de Cristalografía y Química Agrícola", 10ª Edición, Sevilla, España: Facultad de Química. Universidad de Sevilla, 2008.

A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson, "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", *Anal. Chem.* vol. 51, no. 7, pp. 844-851, Jun. 1979.

C. De Conto Cinier, M. Petit-Ramel, R. Faure, D. Garin, "Cadmium Bioaccumulation in Carp (*Cyprinus carpio*) Tissues during Long-Term High Exposure: Analysis by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry", *Ecotoxicol. Environ. Saf.* vol. 38, no. 2, pp.137-143, Nov. 1997.

C. I. Fauziah, O. Rozita, S. Zauyah, A. R. Anuar, J. Shamshuddin, "Heavy metals content in soil of peninsular Malaysian grown with cocoa and cocoa tissues", *Malaysian J. Soil Sci.* vol. 5, pp. 47-58, 2001.

C. K. Lee, K. S. Low, "Determination of cadmium, lead, copper and arsenic in raw cocoa, semifinished and finished chocolate products", *Pertanika* vol. 8, no. 2, pp. 243-248, Feb. 1985.

E. Galán, "The role of clay mineral in removing and immobilizing heavy metal from contaminated soil", 1ª Edición, Funchal, 2000.

E. I. Adeyeye, P. A. Ajibade, A.F. Temola, "Metal concentration in cocoa seeds shell ash, liquid effluent, soil sediments and associated plants in a cocoa processing industry in Nigeria", *Int. J. Environ. Stud.* vol. 62, no. 2, pp.171-180, Abr. 2005.

F. Augstburger, J. Berger, U. Censkowsky, P. Heid, J. Miltz, C. Streit, "Agricultura Orgánica en el Trópico y Subtrópico: Guías de 18 cultivos, Cacao", 1ª Edición, Grafelfing, Alemania: Asociación Naturland, 2000.

F. T. Bingham, A. L. Page, R. J. Mahler, T. J. Ganje, "Growth and Cadmium Accumulation of Plants Grown on a Soil Treated with a Cadmium-Enriched", *Sewage Sludge. J. Environ. Qual.* vol. 4, no. 2, pp. 207-211, Abr. 1975.

J. Moreno-Caselles, R. Moral, A. Pérez-Espinosa, M. D. Pérez-Murcia, "Cadmium accumulation and distribution in cucumber plant", *J. Plant Nutr.* vol. 23, no. 2, pp. 243-250, Nov. 2008.

J. A. Galantini, R. A. Rosell, J. O. Iglesias, "Determinación de materia orgánica empleando el método de Walkley y Black en fracciones granulométricas del suelo", *Ciencia del Suelo.* vol. 12, no. 1, pp. 81-83, 1994.

J. Tørslov, J. Larsen, "Bioavailability of pesticides in soil: Review of experimental data and predictive models", Ministry of Environment and Energy, Danish Environmental Protection Agency, 1997, pp. 5-15.

L. Järup, A. Åkesson, "Current status of cadmium as an environmental health problem", *Toxicol. Appl. Pharmacol.* vol. 238, no. 3, pp. 201-208, Abr. 2009.

M. Kirkham, "Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments", *Geoderma* vol. 137, no. 1, pp. 19-32, Sep. 2006.

Ministerio del Ambiente del Ecuador, "Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria", Libro VI, Anexo 2, Decreto Ejecutivo # 3516, Registro Oficial Suplemento # 2, 2003.

M. O. Ogunlade, S. O. Agbeniyi, "Impact of pesticides use on heavy metals pollution in cocoa soils of Cross-River State, Nigeria", *Afr. J. Agric. Res.* vol. 6, no. 16, pp. 3725-3728, Ago. 2011.

M. Von Sperling, C. A. De Lemos Chernicharo, "Biological wastewater treatment in warm climate regions", 1ª Edición, Reino Unido: Padstow, 2005, pp. 63-65.

P. E. Aikpokpodion, L. Lajide, A. F. Aiyesanmi, "Assessment of Heavy Metals Mobility in Selected Contaminated Cocoa Soils in Ondo State, Nigeria", *Global J. Environ. Res.* vol. 6, no. 1, pp. 30-35, 2012.

P. E. Aikpokpodion, "In Situ Remediation Activities of Rock Phosphate In Heavy-Metal Contaminated Cocoa Plantation Soil In Owena, South Western, Nigeria", *Global J. Environ. Res.* vol. 6, no. 1, pp. 51-57, 2012.

S. Satarug, J. R. Baker, S. Urbenjapol, M. Haswell-Elkins, P. E. B. Reilly, D. J. Williams, M. R. Moore, "A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population", *Toxicol. Lett.* vol. 137, no. 1-2, pp. 65-83, 2003.

I. Félix, F. Mite, M. Carrillo, M. Pino, "Avances de investigación del proyecto de determinación de metales contaminantes en cultivos de exportación y su repercusión en la calidad de los mismos", VIII Congreso de la ciencia del suelo, pp. 1-8, Ecuador, 2002.

B. Kos, H. Greman, D. Lestan, "Phytoextraction of lead, zinc and cadmium from soil by selected plants". *Plant Soil Environm.* vol. 49, no. 12, pp. 548-553, 2003.