

DEDICATORIA

Para mis padres quienes me han demostrado que con perseverancia todo se puede lograr en esta vida, que una vida sin problemas no es vida y que el éxito sin fracasos no se consigue, para mi madre Meldá Rodríguez Rengifo y mi padre Manuel Sánchez Ríos, es a ellos que dedico este trabajo por ser las personas que han compartido conmigo muchas alegrías y sacrificios en la vida.

AGRADECIMIENTO

A Dios por darme la vida, por la fe, amor, protección, salud y sabiduría para que pudiese alcanzar más un objetivo.

A mi madre y a mi padre, por la vida, enseñanzas, educación e incentivo.

A la Universidad Nacional Agraria de la Selva, Facultad de Recursos Naturales Renovables y docentes de la mención en Conservación de Suelos y Agua que contribuyeron en mi formación académica universitaria.

Al área de suelos de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional Agraria de la Selva por su excelente ayuda y por la estructura ofrecida para la realización del proyecto de investigación.

Al Prof. Ing. Juan Pablo Rengifo Trigozo, por el asesoramiento para este trabajo, por la brillante orientación ofrecida, por la amistad y por los valiosos consejos.

A todos aquellos que dé han aportado en mi formación profesional ya sea en aulas y fuera de ellas: Al Sr. Zósimo Pujay Campo, al Ing. Tonino Hernández Caballero, al Bach. Erick Tantalean Pedraza, al Ing. Gilmer Milton Neira Trujillo, al Ing MSc. Hugo Huamani Yupanqui, al Blgo MSc. Miguel Huauya Rojas, al Dr. Wilfredo Zavala Solórzano, Al Ing. Luis German Mansilla Minaya.

ÍNDICE GENERAL

	Página
I. INTRODUCCIÓN.....	9
II. REVISIÓN DE LITERATURA	11
2.1. Del cacao.....	11
2.2. Metales pesados en suelos agrícolas	12
2.3. Origen de la contaminación del suelo por metales pesados	15
2.3.1. Origen natural.....	15
2.3.2. Origen antropogénico	15
2.4. Factores que afectan la disponibilidad de los metales pesados en los suelos	20
2.4.1. El pH.....	20
2.4.2. Materia orgánica.....	25
2.4.3. Calcio	26
2.4.4. Composición granulométrica o clase textural de los suelos	26
2.4.5. Carbonatos.....	27
2.4.6. Óxidos de hierro y manganeso.....	28
2.5. Absorción y traslocación de metales pesados en las plantas	28
2.6. Cadmio y plomo	30
2.6.1. Cadmio y plomo en el suelo	32
2.6.2. Fuentes de contaminación del Cadmio	33

2.6.3.	Ingreso del cadmio en la cadena trófica	35
2.6.4.	Ingreso transporte y acumulación del cadmio en plantas	35
2.6.5.	Toxicidad del Cadmio en plantas.....	37
2.6.6.	Estrategias de tolerancia al cadmio.....	40
2.7.	El plomo en las plantas	42
2.8.	Límite máximo permisible de plomo y cadmio en chocolate de cacao.	42
2.9.	Efectos del Cadmio y plomo en la salud humana	42
2.10.	Determinación de metales pesados cadmio y plomo por espectroscopia de absorción atómica de llama.	43
III.	MATERIALES Y METODOS	45
3.1.	Cultivo	45
3.2.	Ubicación de los campos	45
3.3.	Evaluación de campo.....	46
3.4.	Metodología de evaluación	46
3.4.1.	Evaluación del suelo.....	46
3.4.2.	Análisis de Cadmio disponible.....	47
3.4.3.	Evaluación del follaje.....	47
3.4.4.	Evaluación de la almendra	48
3.4.5.	Análisis de cadmio total a nivel foliar, almendra y cascarilla de almendra.....	48
3.4.6.	De la evaluación estadística de datos	49

3.5	Parámetros a evaluar.....	49
3.5.1.	Del suelo	49
3.5.2.	Del follaje.....	49
3.5.3.	De la almendra	50
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
4.1.	Contenido de nutrientes en los suelos	51
4.2.	Contenido de nutrientes a nivel foliar	57
4.3.	Contenido de nutrientes a nivel de almendras.	62
4.4.	Presencia de cadmio y plomo en el suelo, a nivel foliar y almendra. ..	67
V.	CONCLUSIONES.....	71
VI.	RECOMENDACIONES	73
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	76
VIII.	ANEXOS	99

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
1. Metales pesados en suelos y plantas terrestres (mg/kg)	12
2. Concentración típica de metales pesados en las principales tipos de rocas (mg/kg).....	16
3. Niveles máximos de metales pesados en productos alimenticios y cacao...30	
4. Propiedades del Cadmio.....	31
5. Georeferenciación de las parcelas evaluadas.....	45
6. Métodos usados para los análisis físico-químicos de los suelos.....	46
7. Resultados de los análisis de suelos de la Cooperativa Agraria Industrial Naranjillo.	53
8. Coeficientes de correlación del contenido de Cadmio y plomo disponible del suelo y algunas propiedades físicas químicas del suelo.....	56
9. Concentración foliar de macro y micro elemento a nivel foliar.	58
10. Coeficientes de correlación del contenido de Cadmio y plomo total y algunos macro y micro elementos a nivel folia.....	61
11. Concentración de macro y micro elementos en almendras sin cascarilla del cacao.	63
12. Coeficientes de correlación del contenido de Cadmio disponible del suelo y algunos macro y micro elementos a nivel de almendra.	66
13. Contenido de cadmio y plomo disponible en el suelo, cadmio y plomo total en tejido foliar y almendras.	67
14. Coeficientes de correlación del contenido de Cadmio disponible del suelo y contenido de Cadmio total nivel foliar, almendra y cascarilla.	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Fuentes y factores de contaminación en el sistema suelo-planta.....	20
2. Mecanismos de ingreso, secuestro y translocación del Cd en las raíces. ...	37
3. Esquema de la respuesta celular al cadmio.....	40
4. Concentración de Cadmio disponible en el suelo.	54
5. Concentración de Cadmio y plomo total a nivel foliar.	59
6. Concentración de Cadmio total en almendras sin cascarilla de cacao.	64
7. Selección de plantas de cacao para muestreo y evaluación.....	100
8. Muestreo de mazorcas de cacao CCN 51 para su respectivo análisis.....	100
9. Codificación de muestras de hojas y mazorcas para analizar.....	101
10. Proceso de análisis de cadmio total a nivel de almendra y hojas.....	101

RESUMEN

La presente investigación se desarrolló con la finalidad de determinar el contenido de metales pesados en el cultivo de cacao. Se realizó la evaluación de parámetros del suelo, del follaje y de almendra del cacao en cuatro parcelas de agricultores de cacao orgánico pertenecientes a la Cooperativa Agraria Industrial Naranjillo. Se seleccionaron 04 edades de 5, 10, 15 y 20 años respectivamente, para determinar los parámetros del suelo, se realizó la caracterización fisicoquímica, evaluación del nivel de cadmio y plomo en el suelo; para la evaluación del follaje se realizó la caracterización nutricional de la hoja del cacao, el análisis de la presencia del cadmio y plomo a nivel foliar y con respecto a la evaluación de la almendra del cacao, se realizó el análisis nutricional y análisis de la presencia de cadmio y plomo a nivel de almendras. En suelos no se obtuvo una significancia respecto al contenido de cadmio ya que ninguno supera los 0.8 ppm de cadmio y en contenido de plomo no superan los 8 ppm. A nivel foliar el cadmio fue de 2.71 ppm en 5 años y 3.39 ppm en 10 años y del contenido de plomo fue de 15.40 ppm en 15 años y 27.04 en 20 años. A nivel de almendras el cadmio fue de 2.33 ppm en 5 años y 2.01 ppm en 10 años y del contenido de plomo fue de 14.71 ppm en 15 años y 25.98 ppm en 20 años. Los suelos estudiados presentan adecuadas condiciones fisicoquímicas y los valores de cadmio y plomo disponible están por debajo de los límites máximos permisibles. A nivel foliar y almendra del cacao, las parcelas 5, 10 y la etapa fenológica de plena fructificación presentaron valores máximos de cadmio total, siendo las parcelas 15, 20 y la etapa fenológica de plena fructificación las que presentaron valores mayores de plomo total.

I. INTRODUCCION

El cacao es uno de los principales cultivos de la provincia de Leoncio Prado – Huánuco. El principal mercado de este cultivo es el externo presentándose los mayores niveles de exportación hacia Holanda, Suiza, Bélgica, Francia, Italia, Alemania, Estados Unidos, Japón y otros. Estos países presentan determinadas condiciones para el ingreso y comercialización de cacao, y uno de ellos es la presencia de metales pesados; el mercado europeo está presentando observaciones respecto a la presencia del cadmio y plomo en el producto de cacao que se está enviando y que está superando los límites máximos permisibles.

Es por ello que se hace imperioso evaluar la presencia y los niveles de contaminación del cadmio y plomo a nivel del suelo, foliar y grano de los agricultores de la Cooperativa Agraria Industrial Naranjillo.

La Cooperativa Agraria Industrial Naranjillo está presentando dificultades en el envío de su producción de cacao hacia el mercado europeo y estadounidense principalmente. Por ello, acorde con la importancia socio económico de este cultivo para varias regiones del Perú se hace necesario contar con un adecuado análisis de metales. Es por ello que el reporte sobre la

presencia de niveles de cadmio por encima de lo permitido en el producto enviado al extranjero genera preocupación en relación a los posteriores envíos de este producto.

Los análisis de laboratorio permiten determinar el contenido de cadmio y plomo en el suelo, en las almendras, en el tejido foliar en diferentes edades y etapas fenológicas.

Bajo este contexto en el presente trabajo de investigación, se planteó los siguientes objetivos:

1.1. Objetivo general

- Determinar el contenido de metales pesados en el cultivo de cacao.

1.2. Objetivos específicos:

- Determinar las propiedades físico – químicas de los suelos de cacao por edades y etapas fenológicas.
- Determinar los niveles de cadmio y plomo en los suelos del cultivo de cacao por edades y etapas fenológicas.
- Determinar los niveles de cadmio y plomo a nivel foliar en el cultivo de cacao por edades y etapas fenológicas.
- Determinar los niveles de cadmio y plomo a nivel de almendras de cacao por edades y etapas fenológicas.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. Del cacao

Los aztecas y mayas cultivaban el cacao mucho antes del descubrimiento de América y lo consideraban de origen divino. El nombre del género es *Theobroma* que significa "alimento de los dioses". Comprende alrededor de unas 25 especies, pero sólo una, (*Theobroma cacao* L.) se cultiva comercialmente (LEÓN, 1987).

Es cultivado por sus semillas que constituyen la materia prima de diversas industrias. Se obtienen productos semi - elaborados como pasta de cacao, cacao en polvo y manteca de cacao, también productos elaborados destinados al consumo directo como son chocolates en tabletas o en polvo y confituras de chocolate. Los subproductos como la cascarilla se utilizan en la alimentación del ganado y en jabonería; el polvo de cacao por contener fosfatos cálcicos es reconstituyente (analéptico) y tomado con leche es un gran alimento, no obstante no debe consumirse en exceso. La manteca de cacao tiene excelentes propiedades emolientes; se usa como base para muchas pomadas por tener la propiedad de preservar la piel de sequedad, grietas y escor (LEÓN, 1987).

La planta de cacao absorbe ligeramente los metales pesados que existen por naturaleza en los suelos y los concentra en las semillas grasosas (NATURLAND, 2000).

2.2. Metales pesados en suelos agrícolas

El término de metal pesado se refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y/o peso sea venenoso o tóxico en concentraciones incluso muy bajas (LUCHO *et al.*, 2005).

GARCÍA y DORRONSORO (2005), hacen referencia que los metales pesados son los que tienen densidad igual o superior a 5 g.cm^{-3} siendo de mayor peso que los minerales formadores de roca en su forma elemental. Además, su número atómico es superior a 20, excluyendo los metales alcalinos y alcalino-térreos. La presencia de estos elementos en la corteza terrestre es inferior al 0.1% y casi siempre menor de 0.01% (Cuadro 1).

Cuadro 1. Metales pesados en suelos y plantas terrestres (mg/kg)

Elementos	Suelos	Plantas terrestres
Cadmio (Cd)	0.35	0.1-2.4
Cobalto (Co)	8.00	<1.0
Cobre (Cu)	30.00	
Cromo (Cr)	70.00	0.03-10
Hierro (Fe)	4.00	70-700
Mercurio (Hg)	0.08	<0.02

Cuadro 1. Continuación...

Elementos	Suelos	Plantas terrestres
Manganeso (Mn)	1 000.00	20/700
Níquel (Ni)	50.00	
Plomo (Pb)	35.00	
Selenio (Se)	0.4.00	0.03
Zinc (Zn)	90.00	20-400
Arsénico (As)	6.00	0.2-7

Fuente MÁS y AZCUE (1993)

Algunos autores consideran esta definición un tanto ambigua y prefieren utilizar la definición de metales traza (WARD, 1995). Bajo esta denominación se engloban a todos los elementos presentes en concentraciones no detectables mediante técnicas de análisis clásicas, de forma que se considera elemento traza a los elementos detectables en un rango de concentración de 100 a 0.01 mg/kg y se reserva el término ultratrazas a niveles comprendidos entre 0.01 mg/kg y 10 µg/kg. Dentro de los metales pesados se distinguen dos grupos:

- **Oligoelementos.** Necesarios para el desarrollo de determinados organismos, son requeridos en pequeñas cantidades o cantidades traza y pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo se encuentran: arsénico, boro, cobalto, cromo, cobre, molibdeno, manganeso, níquel, selenio y zinc.

- **Metales pesados sin función biológica conocida:** Metales cuya presencia en determinadas cantidades en los seres vivos, provocan disfunciones en sus organismos, resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de bioacumularse en los organismos vivos. Entre los principales tenemos: cadmio, mercurio, plomo, cobre, níquel, antimonio, bismuto.

Los metales pesados han sido objeto de atención por sus características contaminantes peculiares (FACHINELLI *et al.*, 2001).

La composición química de la roca madre (Cuadro 2) y los procesos de meteorización condicionan, de forma natural, la concentración de diferentes metales pesados en los suelos (TILLER, 1989 y ROSS, 1994). Los rangos presentados por (ROSS, 1994a) son muy variables en función del tipo de roca de la que se trate y, generalmente, las concentraciones son mucho mayores en rocas ígneas. Este hecho implica que los rangos de concentración natural de los metales en los suelos pueden ser amplios y están condicionados, básicamente, por el tipo de roca madre y el grado de meteorización de la misma. Estos factores dependen en gran medida de la zona de estudio, por lo que existe una gran variabilidad espacial en la concentración de metales en los suelos.

2.3. Origen de la contaminación del suelo por metales pesados

Los metales pesados están presentes en el suelo como componentes naturales del mismo o como consecuencia de las actividades antropogénicas y en ese momento genera la contaminación ambiental.

2.3.1. Origen natural

Los metales pesados al meteorizarse, se concentran en los suelos y estas concentraciones naturales pueden llegar a ser tóxicas, debido a que pueden ocasionar acumulación de algún metal en plantas y ocasionar efectos tóxicos para los animales que la consumen. En suelos los más abundantes (1-1500 mg/kg) son el manganeso, cromo, zinc, níquel, y plomo (SÁNCHEZ, 2003).

2.3.2. Origen antropogénico

La concentración natural se incrementa por diversas actividades humanas, entre ellas destacan la minería, la fundición, la producción energética, la actividad industrial, la producción y uso de plaguicidas, el tratamiento y depósito/vertido de residuos, parque automotor, etc. (WEBER y KARCZEWSKA, 2004).

Cuadro 2. Concentración típica de metales pesados en las principales tipos de rocas (mg/kg)

Rocas	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
Rocas Ígneas										
Ultra básicas	0.12	110 – 150	2 000 – 2 980	10 - 42	0.004	1 040 – 1 300	2 000	0.1 - 14	0.5	50 - 58
Básicas	0.13 - 0.2	35 – 30	200	90 -100	0.01 - 0.08	1 500 – 2 200	150	03 - 5	1 - 1.5	100
Granito	0.009 - 0.2	1	4	10 - 13	0.08	400 – 500	0.5	20 - 24	3 - 3.5	40 - 52
Rocas Sedimentarias										
Calcareas	0.028 - 0.1	0.028 - 0.1	10 – 11	5.5 - 15	0.05 - 0.16	620 – 1 100	7 - 12	5.7 - 7	0.5 - 4	20 - 25
Areniscas	0.05	0.05	35	30	0.03 - 0.29	4 – 60	2 - 9	8 - 10	0.5	16 - 30
Metamórficas	0.2	0.2	90 – 100	39 - 50	0.18 - 0.5	850	68 - 70	20 - 23	04 - 6	100 - 120

Fuente ROSS (1994)

En los suelos agrícolas, la entrada de metales se produce, mayoritariamente, desde los fertilizantes, plaguicidas, estiércol, y, también, desde la atmosfera (ALLOWAY y JACKSON, 1991). Por ejemplo, los fertilizantes fosforados aportan una cantidad de Cd^{2+} , y para el control de plagas se han utilizado sales de Zn^{2+} , y arsenatos de Cu^+ y Pb^{2+} (TILLER, 1989). También el agua de riego y el uso, cada vez más extendido, de enmiendas orgánicas y biosólidos, entre los que destacan los lodos de depuradora y composts realizados a partir de residuos sólidos urbanos (RSU) o de residuos industriales, son importantes fuentes de metales en los suelos agrícolas (NICHOLSON *et. al.*, 2003). En Europa, estas actividades han incrementado desde hace varias décadas. Este hecho hace que, hoy en día, sea muy difícil identificar una zona en la que se tenga la certeza de que nunca ha habido entrada de metales pesados de origen antrópico (KABATA-PENDIAS, 1995).

- **Origen por medio de residuos orgánicos**

La utilización de residuos orgánicos como enmiendas a suelos hortícolas, produce incremento, entre otras características, del contenido de materia orgánica, un factor positivo en la agregación del suelo, y un mayor aporte de micronutrientes, que puede inducir a un aumento de la producción agrícola (ZHELJAZKOV y WARMAN, 2003). Sin embargo, el contenido de contaminantes orgánicos y metales pesado, que limita la cantidad que se puede adicionar sin suponer un riesgo para la salud humana, quizás mermen los efectos beneficiosos de las enmiendas orgánicas (SANCHEZ-MONEDERO

et al., 2004). Por ello, para evitar problemas derivados de un exceso de metales se debe regular los niveles máximos permitidos con los residuos orgánicos para uso agrícola.

- **Origen por medio del agua de riego y productos químicos**

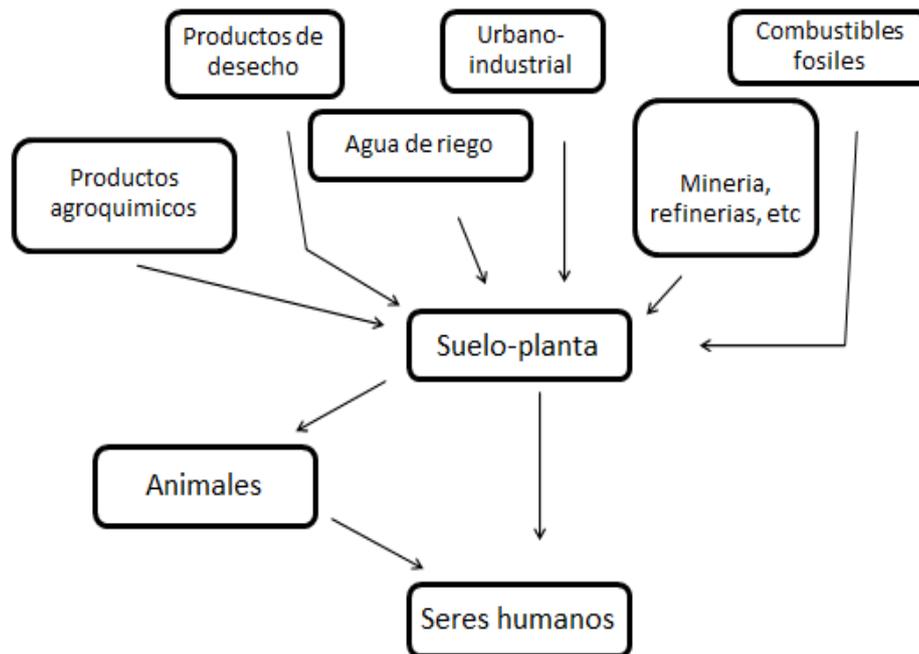
La utilización de fertilizantes, principalmente sintéticos, representan un potencial de riesgo de contaminación de metales pesados a los acuíferos subterráneos cuando su aplicación se realiza en ausencia de las consideraciones agronómicas que contemplan el balance de nutrientes entre el consumo de los cultivos y el aportado por el suelo (REYNOSO *et al.*, 2004). De esta manera se contaminan las aguas subterráneas que en su mayoría son utilizados para el riego de cultivos.

La aplicación de plaguicidas es otro problema de contaminación; se ha establecido que sólo el 0.1% de la cantidad de plaguicidas aplicado llega a la plaga, mientras que el restante circula por el ambiente, contaminando posiblemente el suelo, agua y la biota; por lo tanto, se hace necesario caracterizar el destino final y la toxicidad no prevista de estos plaguicidas para evaluar con certeza el riesgo asociado a su uso (CARVALHO *et al.*, 1998).

- **Origen por medio de las actividades de minerías y refinerías**

La industria minera es una de las actividades económicas de mayor tradición contaminante, la cual es mayoritariamente metálica y se dedica principalmente a la producción de cobre, zinc, plata, cadmio y plomo. Esta actividad tiene un alto impacto ambiental, ya que afecta desde el subsuelo hasta la atmosfera, incluyendo suelos y cuerpos de agua. Debido al procesamiento de los recursos minerales, se han generado grandes cantidades de residuos sólidos, líquidos y gaseosos que han ocasionado una gran cantidad de sitios contaminados a lo largo de todo el país (MONGE *et al.*, 2008).

En la Figura 1. También se refleja la transferencia de los metales desde el sistema suelo-planta a los seres humanos. Por tanto, se puede observar que la contaminación por metales pesados de los suelos puede afectar de manera directa a la salud humana (NRIAGU, 1990). Los metales pueden llegar a los seres humanos bien por ingestión directa o a través de la ingestión de plantas y/o animales, aunque también a través del aire y aguas superficiales (OLIVER, 1997). Por otro lado, de manera indirecta, la contaminación por metales pesados tiene efectos sobre el bienestar del ser humano al interferir en la “salud” ambiental (NRIAGU, 1990).



Fuente: WEBER Y KARCZEWSKA (2004).

Figura 1. Fuentes y factores de contaminación en el sistema suelo planta.

2.4. Factores que afectan la disponibilidad de los metales pesados en los suelos

Los factores que afectan la disponibilidad de los metales están relacionados con la meteorización química de la roca madre (ROSS, 1994b). La solubilidad de los elementos pesados puede estar afectada por las características presentadas por estos, pues existe una interacción entre ellos.

2.4.1. El pH

El pH del suelo es el principal factor que condiciona los procesos de adsorción en el suelo y la actividad de los metales (HOUBA *et al.*, 1996). La forma en que el pH afecta a la adsorción de los metales en el suelo ha sido

explicada por diversos mecanismos. Algunos de estos mecanismos son la precipitación, la hidrólisis metálica seguida de la adsorción de las especies de metales y la competencia de los cationes metálicos por los sitios de intercambio (BASTA y TABATABAI, 1992) o la ionización de grupos superficiales, el desplazamiento del equilibrio en las reacciones de complejación superficiales, la competencia con H_3O^+ y Al^{3+} por los sitios negativos y los cambios en la especiación metálica (MSAKY y CALVET, 1990). Además, generalmente, los metales quedan retenidos en el suelo a pH básicos, mientras que a pH ácidos los metales están más solubles siendo, por lo tanto, mayor su disponibilidad para las plantas (ROSS, 1994b). No obstante, existen excepciones, pudiendo estar algunos metales, como el arsénico, selenio y cromo, más biodisponibles a pH básicos (MCLEAN y BLEDSOE, 1992).

- **Intercambio catiónico**

Todos los suelos presentan cargas negativas en la superficie de sus constituyentes (EVANS, 1989). De acuerdo con el principio del electro-neutralidad, la carga negativa en la superficie de los coloides son neutralizadas por una cantidad equivalente de cationes en la solución suelo, los que pueden quedar adsorbidos (SILVA, 2004).

Esta adsorción de cationes por el suelo se denomina “adsorción no específica”, que se caracteriza porque el ion es atraído electrostáticamente por las superficies cargadas de la fracción coloidal del suelo, sin que haya una dependencia de configuración electrónica con el grupo funcional de la

superficie del suelo, formando complejos llamados de esfera externa (SPOSITO,1989).

La cantidad de iones que pueden ser adsorbidos de forma intercambiable en el suelo se llama capacidad de intercambio catiónico o CIC. En la mayoría de casos existe selectividad o preferencia de un catión por otro, por lo tanto, es un proceso competitivo y reversible (SILVA, 2004).

En general, la adsorción de los metales a las partículas del suelo reduce la concentración de los metales en la solución suelo. Así, un suelo con una capacidad de intercambio catiónico (CIC) alta tiene más sitios de intercambio en la fracción coloidal del suelo, los que estarán disponibles para una mayor adsorción y posible inmovilización de los metales (SILVEIRA *et al.*, 2003).

- **Adsorción específica**

La adsorción específica se produce por la afinidad de algunos cationes metálicos por un sitio particular de adsorción, por esta razón los metales son adsorbidos específicamente en cierto orden de preferencia, por ejemplo $Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{+} < Pb^{2+}$, por lo tanto, los metales no siempre están afectados por la competencia de otros cationes (ALLOWAY, 1995). La adsorción específica no es fácilmente reversible.

La adsorción específica es un fenómeno de alta afinidad, involucrando mecanismos de intercambio entre el metal y el ligando de la superficie de los coloides por medio de enlaces covalentes o iónicos. Este término ha sido utilizado para explicar la razón por la cual algunos suelos adsorben determinados cationes en concentraciones superiores a su capacidad de intercambio catiónico (ALLOWAY, 1995). Los metales pesados que se encuentran como aniones, arsénico, selenio, molibdeno, también pueden presentar adsorción específica en las superficies de los óxidos e hidróxidos hidratados.

La adsorción específica es altamente dependiente del pH e involucra a los coloides orgánicos e inorgánicos (óxidos hidratados de Al^{3+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} y la materia orgánica), y ocurre que la concentración de los metales sea baja (SILVEIRA *et al.*, 2003).

- **Precipitación**

Las reacciones de precipitación y dilución dependen del producto de solubilidad (K_{ps}) del sólido en agua. Los iones metálicos en la solución suelo pueden precipitar con un agente químico, generalmente aniones como fosfato, carbonato o sulfato (RIEUWERTS *et al.*, 1998).

También pueden precipitar como hidróxidos al reaccionar con los iones oxidrilos presentes en la solución (BASTA y TABATABAI, 1992). La precipitación/disolución son procesos que, además se ven influenciados por el

pH y el potencial redox del suelo (RIEUWERTS *et al.*, 1998). Las reacciones de precipitación están asociadas normalmente a suelos alcalinos y calcáreos con concentraciones relativamente altas de metales pesados, y además a condiciones que favorezcan una baja solubilidad de estos metales o a la presencia de pocos sitios de adsorción específica (SILVA, 2004). La precipitación es improbable que suceda en condiciones ácidas, excepto cuando hay grandes cantidades de cationes y aniones BOEKHOLD *et al.*, (1993), sostienen que la precipitación de Cd^{2+} es poco probable que ocurra en suelos neutros y ácidos, excepto cuando hay altas concentraciones de carbonatos, sulfatos o fosfatos.

- **Complejación y quelación**

La complejación de metales se involucra a un ion metálico en solución que está siendo rodeado por uno o más ligandos orgánicos e inorgánicos (RIEUWERTS *et al.*, 1998). La quelación ocurre cuando un ligando polidentado, generalmente una molécula orgánica grande, ocupa dos o más sitios de coordinación alrededor de un ion metálico central (BOHN *et al.*, 1979). Dentro de los ligantes complejantes orgánicos se encuentran los ácidos cítrico, oxálico y gálico, además de ácidos complejantes más estructurados, como aquellos incluidos en las fracciones húmica fúlvica solubles (EVANS, 1989). Los hidróxidos y el ion cloruro son considerados como los ligandos inorgánicos más importantes (SPOSITO, 1989).

2.4.2. Materia orgánica

Los constituyentes de la materia orgánica le proporcionan sitios para la adsorción de metales (grupos funcionales con comportamiento ácido, tales como carboxílicos, fenólicos, alcohólicos, enólicos-OH y grupos aminos), pudiendo ser la principal fuente de capacidad de intercambio catiónico en las capas superficiales del suelo (MCLEAN y BLEDSOE, 1992). Incluso en suelos agrícolas, generalmente con bajas concentraciones de materia orgánica la contribución a la capacidad de intercambio catiónico es significativo, aunque varía en función del tipo de suelo (KABATA-PENDIAS, 2004). Además, la materia orgánica puede retener a los metales tanto por su capacidad de intercambio catiónico como por su capacidad quelante (ADRIANO, 2001).

La materia orgánica puede adsorber fuertemente a algunos metales, como es el Cu^{2+} , que pueden quedar en posición no disponible para las plantas. Por eso algunas plantas, de suelos orgánicos, presentan carencia de ciertos elementos como el Cu^{2+} . El Pb^{2+} y el Zn^{2+} forman quelatos solubles muy estables. La complejación por la materia orgánica del suelo es una de los procesos que gobiernan la solubilidad, y la bioasimilación de metales pesados. La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación por los organismos del suelo es una de causa muy importante de la persistencia de la toxicidad. Pero también la presencia de abundantes

quelatos puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del suelo (GARCÍA y DORRONSORO, 2011).

2.4.3. Calcio

La presencia de altas concentraciones de calcio en los suelos puede reducir la absorción de metales pesados como el cadmio y el cobre por parte de plantas, debido a que existe una competencia iónica entre ellos; de la misma manera, las altas concentraciones de estos metales pesados puede reducir la absorción de calcio y bajar la concentración de este elemento a nivel de raíces hojas y frutos de las plantas (OSTERAS y GREGER, 2006).

En la mayoría de suelos donde encontramos presencia de calcio, no únicamente lo encontramos como calcio libre, sino que puede estar como carbonato y fosfato de calcio; en esta situación el cadmio puede ser controlado por la alcalinización del suelo y precipitar al metal pesado. Además el efecto competitivo del calcio y las consecuencias fisiológicas y químicas de un incremento del pH del suelo disminuyen la absorción de cadmio por las raíces de cultivo (CONTRERAS *et al.*, 2002).

2.4.4. Composición granulométrica o clase textural de los suelos

La composición granulométrica de los suelos tiene una gran importancia en la retención de los metales debido, fundamentalmente a la capacidad de adsorción de las arcillas. Esto hace que una mayor o menor concentración de arcilla condicione, en gran medida, el contenido de metales

en los suelos pudiendo incluso relacionarse los contenidos medios de metales pesados agrupándolos en función de las texturas de los suelos analizados (BAK *et al.*, 1997 y ASSADIAN *et al.*, 1998).

2.4.5. Carbonatos

En suelos mediterráneos, los carbonatos también pueden tener un papel importante en la retención o solubilidad de los metales en el suelo, al proporcionar sitios superficiales para las interacciones con los metales pesados, adsorción o reacciones de precipitación (MARTÍNEZ y MOTTO, 2000). La correlación positiva que se establece entre la concentración de cadmio y el contenido de carbonatos en los suelos carbonatados naturales, sin cultivar ni contaminar, confirma la importancia de los carbonatos en la acumulación de los metales. Esta correlación puede ser debida a la gran afinidad del cadmio por los carbonatos, debido a su adsorción al carbonato de calcio o la formación de precipitados de carbonatos de cadmio (STALIKAS *et al.*, 1999). La precipitación de carbonatos de cadmio predomina cuando hay elevadas concentraciones de cadmio, mientras que a bajas concentraciones de cadmio la adsorción química conlleva a la formación de complejos de superficie (PAPADOPOULOS y ROWELL, 1988). Por otro lado, el cobre y el zinc, aunque con menor fuerza que el cadmio, también son adsorbidos por los carbonatos (PAPADOPOULOS y ROWELL, 1989).

2.4.6. Óxidos de hierro y manganeso

Otros componentes importantes en la regulación de la dinámica de los metales pesados en el suelo son los óxidos de hierro y manganeso. De hecho juegan un papel importante en la adsorción del cromo, especialmente en los suelos ácidos. También pueden ser muy importantes los óxidos de hierro y manganeso en la adsorción del cobre, plomo o manganeso (ADRIANO, 2001).

2.5. Absorción y traslocación de metales pesados en las plantas

Las plantas han desarrollado mecanismos altamente específicos para absorber, traslocar y acumular nutrientes, sin embargo, algunos metales y metaloides no esenciales para los vegetales son absorbidos, traslocados y acumulados en la planta debido a que presentan un comportamiento electroquímico similar a los elementos requeridos (LASAT, 2000).

La absorción de metales pesados por las plantas es generalmente el primer paso en la cadena alimentaria. La absorción y posterior acumulación dependen de (1) el movimiento de los metales desde la solución suelo a la raíz de la planta, (2) el paso de los metales por las membranas corticales de la raíz, (3) el transporte de los metales desde las células corticales al xilema desde donde la solución con metales se transporta de la raíz a los tallos, y (4) la posible movilización de los metales desde las hojas hacia los tejidos de almacenamiento usados como alimento (semillas, tubérculos y frutos) por el floema. Después de la absorción por los vegetales los metales están disponibles para los herbívoros y humanos directamente o a través de la

cadena alimentaria. Otro mecanismo de ingreso de sustancias potencialmente tóxicas a las plantas, como los metales pesados, es mediante la absorción foliar. La disponibilidad a través de las hojas de algunos elementos traza provenientes de fuentes aéreas puede tener un impacto significativo en la contaminación de las plantas y también es de particular importancia en la aplicación de fertilizantes foliares. La absorción foliar es mediada por una fase de penetración cuticular y un mecanismo de carácter metabólico que considera la acumulación de los elementos contra un gradiente de concentración (KABATA-PENDIAS, 2000).

Los metales pesados acumulados en los tejidos vegetales de las plantas que son capaces de absorberlos y acumularlos por sobre lo establecido a lo normal para otras especies en los mismos suelos se llaman hiperacumuladoras y se encuentran principalmente en suelos que son ricos en metales por condiciones geoquímicas naturales o contaminación antropogénica. Las plantas hiperacumuladoras generalmente tienen muy poca biomasa debido a que ellas utilizan más energía en los mecanismos necesarios para adaptarse a las altas concentraciones de metal en sus tejidos (KABATA-PENDIAS, 2000).

Los estándares máximos de metales pesados admisibles en productos alimenticios, y en especial en las almendras de cacao, se presentan en el Cuadro 3, donde niveles pueden variar por países.

Cuadro 3. Niveles máximos de metales pesados en productos alimenticios y cacao.

Metal pesado	Unión Europea	Unión Europea	Codex
	Producto alimenticio	Almendras de cacao	Almendras de cacao
	ppm	ppm	ppm
Cadmio (Cd ²⁺)	1.00	0.50	
Cobre (Cu ²⁺)	350.00	50.00	30.00
Níquel (Ni ²⁺)	40.00		
Plomo (Pb ²⁺)	5.00	2.00	2.00
Zinc (Zn ²⁺)	500.00		
Mercurio (Hg ⁺)	1.00	0.02	0.02
Cromo (Cr ²⁺)	45.00		
Selenio (Se ⁴⁺)	0.50		

Fuente: MÁS y AZCUE (1993).

2.6. Cadmio y plomo

El Cadmio es un elemento de naturaleza química muy similar al zinc, ambos pertenecen al grupo II de la tabla periódica y es sustituto de este en forma de impurezas en los minerales de zinc, por esto el cadmio es un subproducto de las fundiciones de zinc y otros metales. El cadmio también se presenta como sustituto del calcio en la apatita y calcita, pudiendo aumentar sus impurezas en los fertilizantes fosfatados. El hecho de que el cadmio sea un metal pesado tóxico, y el zinc sea un elemento esencial, hace que de esta

asociación puedan prevenir los efectos tóxicos del cadmio mediante un tratamiento preventivo con zinc (DAS *et al.*, 1998).

Las características más remarcables del cadmio son su gran resistencia a la corrosión, su bajo punto de ebullición y su excelente conducción eléctrica.

Cuadro 4. Propiedades del cadmio.

Símbolo químico	Cd ²⁺
Forma	Blanco, metal suave
Características	Maleable, dúctil y flexible
Punto de fusión	321 °C
Punto de ebullición	756 °C
Numero atómico	48
Peso atómico	112.41
Densidad	8.64 gcm ⁻³

Fuente: GARCÍA (2002).

El cadmio se emplea fundamentalmente en la fabricación de baterías recargables de níquel-cadmio. También se utiliza como recubrimiento o tratamiento electrónico para proteger a otros metales principalmente hierro y acero. Forma aleaciones con plomo, estaño y bismuto para la fabricación de extintores, alarmas de incendios y fusibles eléctricos, ya que disminuye el punto de fusión de los metales con los que forma aleaciones. Las sales de

cadmio se usan en fotografía y fabricación de pigmentos y caucho (STOEPLER, 1991).

El cadmio es un elemento no esencial y poco abundante en la corteza terrestre y bajas concentraciones puede ser toxico para todos los organismos vivos (PINTO *et al.*, 2004).

El plomo es un metal gris, blando y maleable que se obtiene por fundición o refinamiento de las minas o secundariamente por el reciclamiento de los materiales de deshecho que contengan plomo, como por ejemplo de las baterías de los automóviles. La intoxicación por plomo ocurre luego de la exposición a este metal; este tiene muchos usos y fuentes como pueden ser baterías para autos ya mencionadas, aditivo en la gasolina, revestimiento de cables, producción de tuberías, cisternas, protección de materiales expuestos a la intemperie, fabricación de municiones, pigmentos para pinturas y barnices, fabricación de cristales, esmaltado de cerámica, litargirio, soldadura de latas, antisépticos (VALDIVIA 2005).

2.6.1. Cadmio y plomo en el suelo

El cadmio como metal pesado o elemento traza circula ininterrumpidamente en las estructuras biológicas (unas 40 toneladas anuales en todo el mundo); es leve si se compara con la estimación de la emisión entrópicamente inducidas (TTITO, 2003).

El cadmio se pierde del suelo o resulta inaccesible como consecuencia de la lixiviación, extracción de los cultivos, reacciona con los minerales o elementos del suelo especialmente bajo condiciones de suelo calcáreos. La absorción de cadmio, por parte del cultivo depende críticamente de diferentes factores del suelo, entre los que se podría indicar:

- La acidez del suelo: su mayor absorción se encuentra fuertemente relacionada con la acidez.
- Contenido de cadmio en el suelo: a mayor contenido de cadmio hay mayor absorción de este elemento por la planta.
- Temperatura del suelo: a mayor temperatura mayor absorción porque hay mayor velocidad de reacciones y mayor solubilidad.
- Unión de minerales del suelo: a mayor unión menor absorción de cadmio.
- Contenido de humus en el suelo: a mayor humus mayor CIC por lo que habría menor cadmio en solución, lo que permite menor absorción.

2.6.2. Fuentes de contaminación del cadmio

La contaminación ambiental por cadmio ha aumentado como consecuencia del incremento de la actividad industrial que ha tenido lugar a finales del siglo XX y principios del siglo XXI, afectando de forma progresiva a los diferentes ecosistemas (PINTO *et al.*, 2004). Entre los factores

antropogénicas de contaminación de cadmio (Cd^{2+}), caben destacar los siguientes:

- **Emisiones atmosféricas.** Se originan a partir de las minas metalúrgicas, ya que el cadmio se extrae como subproducto del plomo, zinc, cobre y otros metales, las incineradoras municipales, y las emisiones industriales procedentes de la producción de pigmentos para cristales, anticorrosivos, baterías de níquel/cadmio, e insecticidas (MCLAUGHLIN y SINGH, 1999).
- **Depósitos directos.** Otra fuente de cadmio la constituyen los lodos procedentes de aguas residuales que se utilizan en agricultura (ALLOWAY y STEINNES, 1999).
- **Los fertilizantes.** El uso de fertilizantes fosforados es la principal fuente de contaminación de cadmio en suelos agrícolas. Los que son producidos a partir de la roca fosfórica constituyen la mayor entrada agrícola de cadmio al suelo. Los fertilizantes fosfatados constituyen más del 50% de la entrada total de cadmio en los suelos (DE MEEÛS *et al.*, 2002).
- **Contaminación accidental.** Ocurre eventualmente debido a la contaminación de tierras por procesos industriales, residuos de la minería y corrosión de estructuras galvanizadas (AGUILAR *et al.*, 2003).

2.6.3. Ingreso del cadmio en la cadena trófica

La principal fuente de contaminación de cadmio en el ser humano es la ingesta de vegetales contaminados con este metal (NORVELL *et al.*, 2000). En los últimos años, la presencia de cadmio en los suelos y el riesgo de ingreso de este elemento a la cadena alimenticia, ha generado mundialmente una preocupación creciente, debido al efecto tóxico de este elemento en humanos y animales (MCLAUGHLIN y SINGH, 1999).

Químicamente, el cadmio se puede encontrar disuelto en el agua contenida en el suelo, adsorbido en superficies orgánicas e inorgánicas y en estructuras biológicas. Sin embargo la biodisponibilidad del cadmio para la planta depende de numerosos factores físicos, químicos y biológicos que modifican su solubilidad y el estado del metal en el suelo. Uno de los principales factores es el pH del suelo, el potencial redox, la temperatura y el contenido en arcillas, materia orgánica, y agua (CHRISTENSEN y HAUNG, 1999).

Por último es importante destacar el tipo de cultivo del que se trate, ya que no todas las plantas acumulan cadmio en igual medida (PRINCE *et al.*, 2002).

2.6.4. Ingreso transporte y acumulación del cadmio en plantas

Por ser un metal no esencial se asume que no existen mecanismos de entrada específicos para el cadmio. Entre las proteínas responsables de la

entrada de cadmio a la célula cabe destacar el transportador específico del calcio LCTI (CLEMENS *et al.*, 1998), y la proteína IRTI, perteneciente a la familia de transportadores de Zn^{2+} y Fe^{2+} (ZIP) (GUERINOT, 2000). Otra familia de transportadores implicados es la Nramp, localizada en la membrana de la vacuola, por lo que probablemente tenga una función en la movilización del metal y no en el ingreso del mismo en la raíz (THOMINE *et al.*, 2000). Una vez dentro de la célula el cadmio puede coordinarse con ligandos de Azufre como glutatión (GSH) o fitoquelatinas (PCs) y ácidos orgánicos como el citrato (CLEMENS, 2006). Otras posibles moléculas responsables de la quelación del cadmio son pequeñas proteínas ricas en cisteína denominadas metalotioneinas (MTn). De esta forma, los complejos Cd^{2+} -ligando pueden ser transportados al interior de la vacuola o a otras células (SHAH y NONGKYNRH, 2007).

En la planta, el cadmio se acumula preferentemente en la raíz secuestrada en la vacuola de las células, y solo una pequeña parte es transportada a la parte aérea de la planta concentrándose en orden decreciente. Se ha demostrado que el cadmio ingresa en la vacuola unido a fitoquelatinas (PCs) a través de un transportador de tipo ABC (ORTIZ *et al.*, 1995). Otro posible mecanismo de entrada del cadmio en la vacuola es mediante un cotransportador de Cd^{2+}/H^{+} ubicado en la membrana en el transporte de calcio a la vacuola, también transportan otros metales como el cadmio (PARK *et al.*, 2005). Una vez en la raíz, el cadmio puede pasar al xilema a través del apoplasto y/o a través del simplasto formando complejos

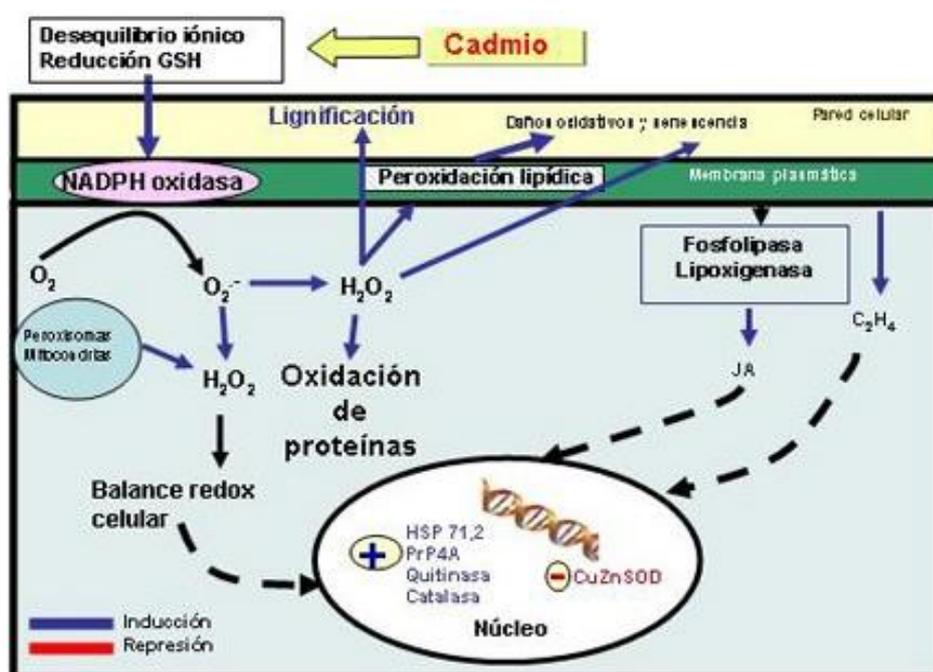
plantas expuestas a suelos contaminados con cadmio presentan modificaciones en la apertura estomática, fotosíntesis y transpiración (SANDALIO *et al.*, 2001).

Uno de los síntomas más extendidos de la toxicidad por cadmio es la clorosis producida por una deficiencia en hierro (BENAVIDES *et al.*, 2005), fosfatos o por la reducción del transporte de Mn^{2+} . El tratamiento con cadmio produce una reducción de la actividad ATPasa de la membrana plasmática (ASTOLFI *et al.*, 2005), alteraciones en la funcionalidad de la membrana plasmática (SANDALIO *et al.*, 2001) y desequilibrios en el metabolismo del cloroplasto, inhibiendo la síntesis de clorofila y reduciendo la actividad de enzimas implicadas en la fijación de CO_2 (MAKSYMIEC *et al.*, 2007). Los cationes metálicos Cd^{2+} y Pb^{2+} no experimentan cambios redox y por lo tanto, a diferencia del Fe^{2+} o Cu^{2+} , no actúan directamente en la generación de especies reactivas de oxígenos (ROS). Sin embargo, pueden actuar como prooxidantes a través de la reducción del contenido de GSH, necesario para la síntesis de PCs, disminuyendo así su disponibilidad para la defensa antioxidante (PINTO *et al.*, 2003). El estrés oxidativo producido por el cadmio se manifiesta por daños oxidativos a membranas tales como peroxidación lipídica (SANDALIO *et al.*, 2001), y también se han descrito daños oxidativos a proteínas por formación de grupos carbonilo. Las actividades de las enzimas antioxidantes superóxido dismutasa (SOD), glutatión reductasa (GR), ascorbato peroxidasa (APX), peroxidasa (POD) y la catalasa (CAT), encargadas de la defensa celular frente a las ROS, experimentan reducciones o incremento de

su actividad en función de la concentración de cadmio incluida en el medio de crecimiento, la duración del tratamiento, el tipo de tejido y la especie vegetal (SANDALIO *et al.*, 2001 y BENAVIDES *et al.*, 2005).

En los últimos años se ha incrementado el interés por el estudio de los mecanismos íntimos implicados en la producción de ROS en respuesta al Cd^{2+} . Como consecuencia de ello, se ha demostrado la producción de ROS en distintos compartimentos celulares (membrana plasmática, mitocondrias, y peroxisomas) siendo la NADPH oxidasa una de las principales fuentes de ROS (GARNIER *et al.*, 2006). En los últimos años se ha prestado una atención especial al estudio de la regulación de la producción de ROS y la síntesis de antioxidantes, así como la implicación de hormonas como el ácido jasmonico y el etileno, y de moléculas como el NO. Se muestra un esquema que resume la respuesta al cadmio de la planta en la Figura 3. Según este esquema, el Cd^{2+} podría inducir la NADPH oxidasa de membrana y la ROS que se formarían (O_2^- y H_2O_2) podrían intervenir en la lignificación de la pared celular que actúa como barrera de entrada del metal (SANITÁ DI TOPI y GABBRIELLI, 1999). Las ROS pueden ser eliminadas por los sistemas antioxidantes pero cuando la intensidad y duración del tratamiento superan la barrera antioxidante, se produce un exceso de ROS que se traduce en años oxidativos a membranas y proteínas. Los daños a membranas van acompañados de un incremento en la síntesis de etileno y jasmonico (JA), que junto con el H_2O_2 van a regular la expresión de un gran número de proteínas de defensa (HSPs, quitinasa o antioxidantes, entre otras). Recientemente se ha demostrado un importante

papel regulador del NO en distintos procesos de desarrollo en vegetales (DEL RIO *et al.*, 2004). El papel de esta molécula está siendo estudiado y parece ser que el cadmio reduce considerablemente la acumulación de NO en tratamientos largos, si bien no se conocen los mecanismos implicados en este proceso (RODRÍGUEZ-SERRANO *et al.*, 2006).



Fuente: SANITÁ DI TOPI Y GABBRIELLI (1999).

Figura 3. Esquema de la respuesta celular al cadmio.

2.6.6. Estrategias de tolerancia al cadmio

Las plantas han desarrollado distintas estrategias para evitar la toxicidad de metales pesados. En general, la tolerancia a metales viene determinada por la reducción del transporte del mismo al interior de la célula y/o una mayor capacidad para secuestrar estos metales. La raíz constituye una de las principales barrera de defensa mediante la inmovilización del cadmio por

pectinas de la pared celular. Los carbohidratos extracelulares (mucilago y calosa) de la raíz también pueden intervenir en la inmovilización del metal (BENAVIDES *et al.*, 2005).

La acumulación del metal en los tricomas de la superficie foliar también es un mecanismo de inmovilización y defensa celular (SALT *et al.*, 1995). Otro mecanismo consiste en la reducción del transporte o aumento de la extrusión del cadmio por transportadores de cationes de la membrana plasmática (THOMINE *et al.*, 2000). Una vez dentro de la célula, el cadmio u otros metales, pueden ser secuestrados por ácidos orgánicos, aminoácidos, fitoquelatinas y metalotioneinas, y posteriormente compartimentalizados en la vacuola para prevenir su toxicidad. Las fitoquelatinas constituyen uno de los principales mecanismos de defensa frente a metales pesados. Su síntesis tiene lugar a partir del glutatión y se induce en presencia de metales pesados (CLEMENS, 2006).

Plantas que sobreexpresan la enzima fitoquelatina sintasa muestran una mayor tolerancia frente al cadmio (POMPONI *et al.* 2006). Otras posibles moléculas responsables de la acumulación del cadmio son las metalotioneinas (MTs), pequeñas proteínas ricas en cisteína, si bien en las plantas no son las principales responsables de la detoxificación del cadmio como ocurre en células animales (HAMER, 1986).

2.7. El plomo en las plantas

El plomo no es un elemento esencial para el crecimiento de la planta. En general, el plomo se mantiene fuertemente en los suelos ya sea por sorción y/o formando complejos con componentes inorgánicos y orgánicos del suelo. Como resultado, sólo una pequeña cantidad del contenido total del plomo está disponible para las plantas. Ya que el plomo tiende a acumularse cerca de la superficie del suelo, los cultivos con raíces poco profundas están expuestos a concentraciones relativamente más altas que los cultivos con raíces más profundas. Las diferentes partes de las plantas acumulan el plomo en diferentes grados. En general, las partes del fruto y de la flor acumulan las cantidades más pequeñas de plomo (ARMENDÁRIZ N/S).

2.8. Límite máximo permisible de plomo y cadmio en chocolate de cacao

De acuerdo a la organización mundial de la salud (OMS) y la organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación (FAO) los límites máximos permisibles de plomo y cadmio en granos de cereales (incluyendo el chocolate) son de 0.2 mg/kg y 0.1 mg/kg respectivamente (MARTÍNEZ y PALACIO 2010).

2.9. Efectos del cadmio y plomo en la salud humana

Los estándares de calidad pueden variar dependiendo del país, pero todos toman en consideración el contenido de elementos tóxicos (plomo, níquel, cobre, cadmio y manganeso, entre otros) en las almendras. Estos elementos se acumulan en órganos del cuerpo humano, provocando la

aparición de enfermedades, y en muchos casos, la muerte. Por ejemplo, la ingestión de plomo por largo tiempo puede producir parálisis de los tobillos y muñecas, disminución de la inteligencia, deterioro de la memoria, problemas de audición y equilibrio. El cadmio es la principal causa de los bebés azules, produce daños renales e hipertensión, lesiones óseas y pulmonares. También se le considera inductor del cáncer prostático y testicular (ENCICLOPEDIA ENCARTA, 2003).

El mayor desarrollo de la actividad industrial está trayendo consigo desequilibrios en los ecosistemas expresados mediante la contaminación de suelos, aguas y aire. El cadmio es vertido a las aguas a través de los relaves mineros y desagües de las industrias, depositándose en el barro de los ríos y lagos (BRACK y MENDIOLA, 2000).

Este elemento ingresa al organismo fundamentalmente a través de los alimentos, el agua y el cigarro y tiene un tiempo de vida media de más de 10 años en el hombre. No se encuentra distribuido uniformemente en el cuerpo humano y se almacena mayormente en hígado y riñón. Es altamente tóxico. (KOJI, 1986).

2.10. Determinación de metales pesados cadmio y plomo por espectroscopia de absorción atómica de llama

Se utilizó un EAA como gas de combustión se utilizó una mezcla de aire-acetileno a una presión de entrada de 2.5 Pa y un flujo de 1.0 L/minuto. La

absorción de la muestra se leyó directamente a una longitud de onda de 228.8 nm para cadmio y 283.3 nm para plomo (MARTÍNEZ y PALACIO 2010).

III. MATERIALES Y METODOS

3.1. Cultivo

El trabajo de investigación se realizó en el cultivo de cacao (*Theobroma cacao* L) del clon CCN 51, de 5, 10, 15 y 20 años de edad, bajo condiciones de cultivo orgánico en producción.

3.2. Ubicación de los campos

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo en cuatro parcelas de agricultores de cacao orgánico pertenecientes a la Cooperativa Agraria Industrial Naranjillo. Las referencias es que estas parcelas de Picuroyacu, Trampolín, Tananta y Filadelfia, contienen niveles altos de cadmio total en almendras, lo que motivó que fueran seleccionadas.

Cuadro 5. Georeferenciación de las parcelas evaluadas.

Código	Lugar	Coordenadas		Altitud (msnm)
		UTM		
CDP1	Picuroyacu	387195 E	8974331 N	752
CDP2	Trampolín	395117 E	8982497 N	673
CDP3	Filadelfia	328086 E	9097572 N	520
CDP4	Tananta	328862 E	9102511 N	485

3.3. Evaluación de campo

En cada campo el muestreo se realizó al azar en forma de zigzag para el análisis de suelo, foliar y almendras.

3.4. Metodología de evaluación

En cada parcela de cacao se procedió a realizar las siguientes evaluaciones:

3.4.1. Evaluación del suelo

Se realizó un reconocimiento del campo de cacao de cada agricultor. Al final se obtuvo una muestra compuesta, en la que se realizó el análisis físico-químico respectivo, Los métodos usados fueron:

Cuadro 6. Métodos usados para los análisis físico-químicos de los suelos

Parámetro	Metodología
Clase textural	Hidrómetro de Bouyoucus
pH	Potenciómetro relación 1:1 (agua – suelo)
Materia orgánica	Método de Walkley y Black
P disponible	Método de Olsen modificado
Potasio disponible	Método de extracción de acetato de amonio 1N pH 7
CIC	Método de Acetato de Amonio 1 N pH 7 (Suelos con pH>5.5)
Calcio, magnesio, potasio sodio	Absorción Atómica

Cuadro 6. Continuación...

Parámetro	Metodología
CIC efectiva	Desplazamiento con KCl 1 N (Suelos con pH<5.5)
Aluminio más hidrogeno	Método de Yuan
Cadmio y plomo disponible	Extractante EDTA 0.05 M pH 7 (WETERMAN, 1990).

Fuente: BAZAN (1996).

3.4.2. Análisis de cadmio y plomo disponible

Método:

- Pesar 5 g de suelo y adicionar a un vaso.
- Luego agregar 20 mL de solución Extractante (EDTA 0.05 M; pH 7).
- Agitar constantemente por 15 minutos.
- Filtrar con papel filtro N° 40.
- Leer en el EAA (lámpara de Cd 228.8 nm; celda 0.5 nm; patrones de Cadmio: 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 ppm), (WETERMAN, 1990).

3.4.3. Evaluación del follaje

En cada parcela de cacao se obtuvo 2 hojas por planta de cacao teniendo en total 40 hojas (20 plantas). Estas hojas fueron extraídas tomando como referencia su ubicación en la parte media. Las muestras fueron codificadas y llevadas al Laboratorio de Análisis de Suelo de la Facultad de Agronomía (UNAS) para su respectivo análisis.

3.4.4. Evaluación de la almendra

En cada parcela donde se obtuvo la muestra de suelo y foliar se obtuvieron también las muestras de granos para lo cual se partieron de 20 mazorcas obteniendo los granos de cacao frescos los que fueron llevados al cajón fermentador en un saco blanco por un plazo de 6 a 7 días, luego se pesaron las muestras (1.2 kg en promedio) y fueron llevados a la era de la COOPAIN para su secado de 5 días en promedio, hasta obtener almendras a 8% de humedad en promedio Las muestras fueron codificadas y llevadas al Laboratorio de Análisis de Suelo de la Facultad de Agronomía (UNAS) para su respectivo análisis.

3.4.5. Análisis de cadmio y plomo total a nivel foliar, almendra y cascarilla de almendra

Método: Vía Seca.

- Pesar 2 gramos de muestra molida y seca a 105 °C por 24 horas.
- Colocar en un crisol el cual ha sido identificado previamente.
- Colocar el crisol dentro de la mufla. Seleccionar la temperatura de 450 °C en la mufla por 8 horas. Apagar el sistema y dejar que enfríe antes de remover el crisol.
- Humedecer la muestra calcinada, con agua destilada.
- Agregar lentamente 2 mL de HCl concentrado.
- Evaporar lentamente el contenido hasta sequedad.
- Agregar 2 mL de agua destilada y 2 mL de HCl concentrado.
- Calentar suavemente a fin de permitir la disolución.

- Agregar 2 mL de HCl concentrado.
- Calentar lentamente hasta pastoso.
- Transferir el contenido del crisol, ayudándose con agua caliente y por filtración, a una fiola de 100 mL.
- Leer en el EAA.

3.4.6. De la evaluación estadística de datos

Los datos obtenidos a partir del análisis de suelos, foliar, almendra y cascarilla fueron procesados y analizados por medio del análisis de correlación con el uso del programa SPSS 23.

3.5. Parámetros a evaluar

3.5.1. Del suelo

- Caracterización físico - química del suelo.
- Evaluación del nivel de cadmio en el suelo.
- Evaluación del plomo en el suelo.

3.5.2. Del follaje

- Caracterización nutricional de la hoja del cacao.
- Análisis de la presencia del cadmio a nivel foliar.
- Análisis de la presencia de plomo a nivel foliar.

3.5.3. De la almendra

- Análisis nutricional de la almendras del cacao.
- Análisis de la presencia de cadmio a nivel de almendras.
- Análisis de la presencia de plomo a nivel de almendras.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Contenido de nutrientes en los suelos

En el Cuadro 7 se presentan los resultados de los análisis de suelo de las diferentes edades y etapas fenológicas los cuales muestran el contenido de nutrientes, clase textural, la reacción del suelo y el contenido de cadmio y plomo en los suelos de las diferentes zonas en donde se muestreo.

De acuerdo con los resultados de los análisis de suelo realizados (Cuadro 7) podemos mencionar de las características físico - químicas de los suelos que, para el caso de la clase textural se encontró que de las parcelas evaluadas presentan la clase textural franco arcilloso, franco limoso y franco.

Para el caso del pH se encontró valor máximo de 7.26 y un valor mínimo de 4.49. En la Materia orgánica se determinó valor máximo de 5.90%, mientras que el valor mínimo fue de 2.24%.

Para el contenido de K_2O (kg/ha) se puede mencionar que en algunas parcelas presentan niveles por debajo del valor recomendado (300 kg/ha).

Asimismo, los valores de acidez cambiables son bajos lo cual se correlaciona con un porcentaje de saturación de aluminio bajo. Una posible explicación puede ser que la mayor parte de las parcelas de cacao orgánico son zonas de suelos aluviales en los que se presenta este tipo de característica a diferencia de las zonas que se encuentran en ladera.

También se tiene valores de la CIC total altos lo cual se correlaciona con un contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} alto.

Con respecto a los niveles de fósforo se obtuvieron valores muy altos de 22.22 y 19.19 ppm. Posiblemente se deba al tipo de material parental existente en las parcelas o a la influencia de la fertilización ya que en los análisis de suelos realizados en anteriores ocasiones reportaban también altas concentraciones de fosforo.

En el caso del cadmio y plomo disponible en el suelo se presenta un valor máximo de 0.45 ppm y un valor mínimo de 0.11 ppm. Asimismo para plomo se determinó un valor máximo de 7.20 ppm y valor mínimo de 0.56 ppm.

Cuadro 7. Resultados de los análisis de suelos de la Cooperativa Agraria Industrial Naranjillo.

Cód.	Clase textural	pH 1:1	M.O. %	N %	P ppm	Cd ppm	Pb ppm	K2O kg/ha	CIC	Cmol(+)/kg						% Sat. Al
										Ca	Mg	K	Na	Al	H	
PCY1	Franco Arcilloso	5.39	3.84	0.17	3.92	0.14	4.76	406.79	0.00	15.81	1.84	0.00	0.00	2.51	2.02	13.84
PCY2	Franco Arcilloso	4.49	3.24	0.15	3.86	0.14	3.52	132.51	6.10	4.20	0.92	0.00	0.00	0.75	0.23	12.35
PCY3	Franco Arcilloso	4.71	5.90	0.27	22.22	0.38	2.68	156.60	3.97	2.95	0.63	0.00	0.00	0.25	0.14	6.33
TRP1	Franco Arcilloso	5.16	3.84	0.17	1.79	0.31	4.20	193.46	0.00	15.13	1.38	0.00	0.00	0.33	0.16	1.97
TRP2	Franco Arcilloso	5.51	4.48	0.20	3.607	0.42	0.56	323.31	10.13	8.91	0.93	0.00	0.00	0.17	0.13	0.00
TRP3	Franco Arcilloso	5.20	3.60	0.16	19.19	0.45	0.96	159.61	3.95	3.23	0.62	0.00	0.00	0.06	0.04	1.49
FIL1	Franco Limoso	7.21	3.20	0.14	2.65	0.23	6.84	294.16	21.40	19.84	1.33	0.13	0.09	0.00	0.00	0.00
FIL2	Franco Limoso	7.00	5.55	0.25	7.69	0.21	6.56	369.69	20.80	17.91	2.63	0.19	0.07	0.00	0.00	0.00
FIL3	Franco Limoso	5.77	5.76	0.26	9.021	0.18	7.20	373.67	22.36	19.96	2.25	0.05	0.10	0.00	0.00	0.00
TAN1	Franco	7.26	2.24	0.10	2.65	0.18	3.28	328.61	23.80	21.55	1.98	0.20	0.07	0.00	0.00	0.00
TAN2	Franco	7.22	2.56	0.12	6.190	0.16	2.92	347.17	20.29	18.66	1.37	0.19	0.07	0.00	0.00	0.00
TAN3	Franco	4.70	3.28	0.15	6.57	0.11	1.72	134.92	2.179	1.60	0.50	0.00	0.00	0.42	0.27	15.00
Ref (*)		>5.6	>2	>0,2	>7	0.80	35	>300	>7	6.6-1.3	>2.5	11-18				>30

*: INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE, COMITE MIXTO OMS - FAO (1992).

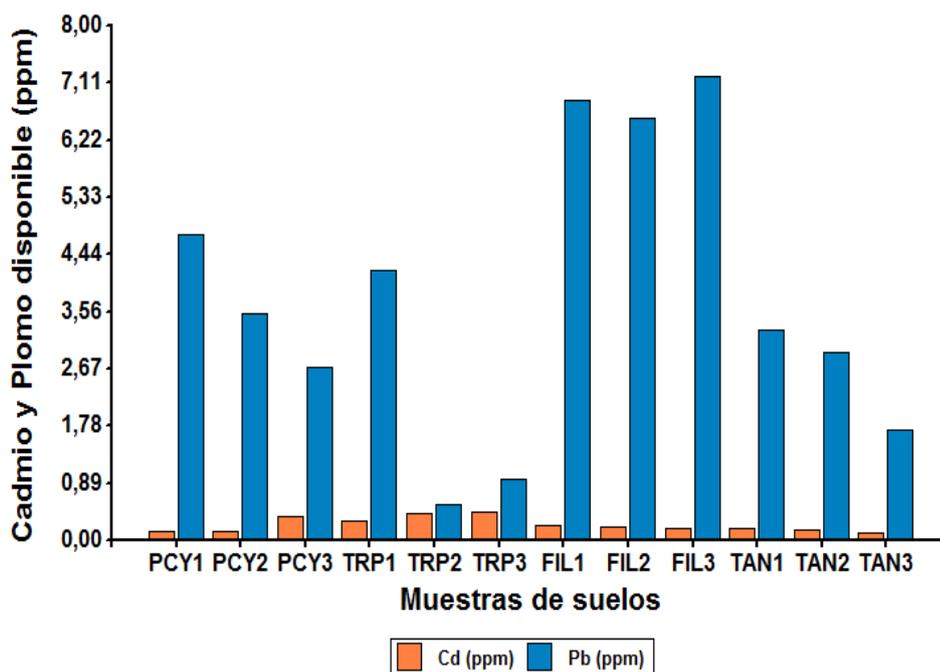


Figura 4. Concentración de cadmio y plomo disponible en el suelo.

Con respecto al cadmio disponible en el suelo de acuerdo a la Figura 4 podemos visualizar que, ninguna parcela están por encima de los límites máximos permisibles (0.8 ppm de Cd^{2+}). A igual que el plomo disponible en el suelo que todas las parcelas también están por debajo de los límites establecidos (35 ppm de Pb^{2+}).

Para establecer un suelo contaminado en este caso por la presencia de cadmio y plomo están en función de los valores de referencia que se usa en la bibliografía.

Considerando este valor se puede determinar que los suelos no se considerarían contaminados por cadmio ni plomo.

En la Figura 4 también podemos observar que los mayores contenidos de cadmio y plomo se encuentran en las parcelas de mayor edad debido a que estos elementos se van acumulando al pasar el tiempo. Además los mayores contenidos se encuentran en la época de descanso.

Las causas posibles de estos niveles de cadmio y plomo disponible en el suelo encontrados en las parcelas antes mencionadas pueden ser la contaminación de los ríos. También puede ser el tipo de material parental, el uso de fuentes de abonamiento.

Cuadro 8. Coeficientes de correlación del contenido de cadmio y plomo disponible del suelo y algunas propiedades físicas químicas del suelo.

	Pb	pH	MO	P	CIC	Ca	Mg
Cd-suelo	-0.806	-0.283	0.977	0.999**	0.172	-0.574	-0.685
Pb-suelo		0.796	-0.659	-0.804	-0.722	0.948	0.984
Cd-suelo	-0.958	0.424	0.066	0.723	0.667	-0.953	-0.974
Pb-suelo		-0.666	-0.349	-0.495	-0.853	0.827	0.869
Cd-suelo	-0.638	0.958	-0.855	-0.913	-0.683	-0.148	-0.616
Pb-suelo		-0.833	0.145	0.268	0.998*	0.856	-0.214
Cd-suelo	0.999**	9.976	-9.998*	-9.749	9.997*	9.995	9.982
Pb-suelo		0.978	-0.997	-0.740	0.998*	0.996	0.980

*: Significativo ($p < 0.05$).

** : Altamente significativo ($p < 0.01$).

En el Cuadro 8 se tienen los resultados de los análisis de correlación realizados. Se obtiene significancia positiva entre el contenido de Cd^{2+} en suelo con el contenido de P^{3+} , Pb^{2+} , y CIC, y significancia negativa entre MO. Así mismo se obtiene significancia positiva entre el contenido de Pb^{2+} en el suelo con el contenido de CIC.

ROSS (1994b) refiere que generalmente los metales quedan retenidos en el suelo a pH básicos, mientras que a pH ácidos los metales están más solubles siendo, por lo tanto, mayor su disponibilidad para las plantas. DE MEEÛS *et al.* (2002) refiere que el uso de fertilizantes fosforados es la principal fuente de contaminación de cadmio en suelos agrícolas. Los que son producidos a partir de la roca fosfórica constituyen la mayor entrada agrícola de cadmio al suelo. Los fertilizantes fosfatados constituyen más del 50% de la entrada total de cadmio en los suelos.

SILVEIRA *et al.* (2003) refiere que en general, la adsorción de los metales a las partículas del suelo reduce la concentración de los metales en la solución suelo. Así, un suelo con una capacidad de intercambio catiónico (CIC) alta tiene más sitios de intercambio en la fracción coloidal del suelo, los que estarán disponibles para una mayor adsorción y posible inmovilización de los metales. Incluso CONTRERAS *et al.* (2002) refiere que en la mayoría de suelos donde encontramos presencia de calcio, no únicamente lo encontramos como calcio libre, sino que puede estar como carbonato y fosfato de calcio; en esta situación el cadmio puede ser controlado por la alcalinización del suelo y

precipitar al metal pesado. Además el efecto competitivo del calcio y las consecuencias fisiológicas y químicas de un incremento del pH del suelo disminuyen la absorción de cadmio por las raíces de cultivo.

4.2. Contenido de nutrientes a nivel foliar

Analizando los datos del Cuadro 9, en relación con los datos referidos por LOUÉ MURRAY, SPECTOR EN SNOECK (1984) y AIKOKPODION P (2010), MARTÍNEZ y PALACIOS (2010). Referidos al contenido de nutrientes en hojas de cacao, se puede mencionar que a nivel foliar las parcelas de los agricultores presentan bajos valores de P^{3+} , K^+ .

En cuanto al Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} están dentro del rango de referencia.

Respecto a los niveles de cadmio y plomo total en las hojas de cacao se tiene valores por encima de lo referido por MARTÍNEZ y PALACIOS (2010), 0.1 y 0.2 ppm respectivamente.

Cuadro 9. Concentración foliar de macro y micro elemento a nivel foliar.

Cód.	P (%)	Ca (%)	Mg (%)	K (%)	Na (%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)
PCY1	1.14	10.64	0.78	1.00	0.77	157.99	930.38	157.99	8.25	2.71	10.64
PCY2	0.13	7.70	0.90	1.29	0.86	713.13	713.13	107.10	4.65	1.63	7.70
PCY3	0.12	1.70	1.21	0.24	1.21	306.41	306.41	28.94	3.61	0.52	1.70
TRP1	0.12	1.36	0.49	1.19	0.02	124.30	487.04	147.13	10.63	3.39	9.32
TRP2	0.12	2.65	0.76	0.61	0.01	183.82	597.43	158.29	5.54	2.80	7.85
TRP3	0.12	6.92	0.81	0.45	0.02	42.74	480.68	52.80	4.03	0.51	1.46
FIL1	0.14	2.82	0.92	1.25	0.01	143.73	256.98	116.57	11.42	1.83	15.40
FIL2	0.11	2.50	0.97	1.01	0.03	196.14	691.95	305.11	5.34	1.19	5.59
FIL3	0.07	5.30	1.30	0.21	0.02	120.16	470.75	52.01	3.14	0.30	1.37
TAN1	0.14	2.02	0.91	1.29	0.02	234.28	871.74	81.73	8.01	0.71	27.04
TAN2	0.13	2.97	0.68	1.60	0.01	247.09	254.81	48.90	5.87	0.47	7.92
TAN3	0.10	6.49	1.19	0.29	0.02	112.10	149.17	23.76	3.88	0.16	1.53
Ref. (*)	>0.2	>0.40	>0.45	>2		65 – 175	50 – 400	80 - 170	8 - 12	0.10	0.20

*: LOUÉ, MURRAY, SPECTOR EN SNOECK (1984) AIKPOKPODION, P (2010), KABATA - PENDIAS (2000) – MARTÍNEZ y PALACIOS (2010).

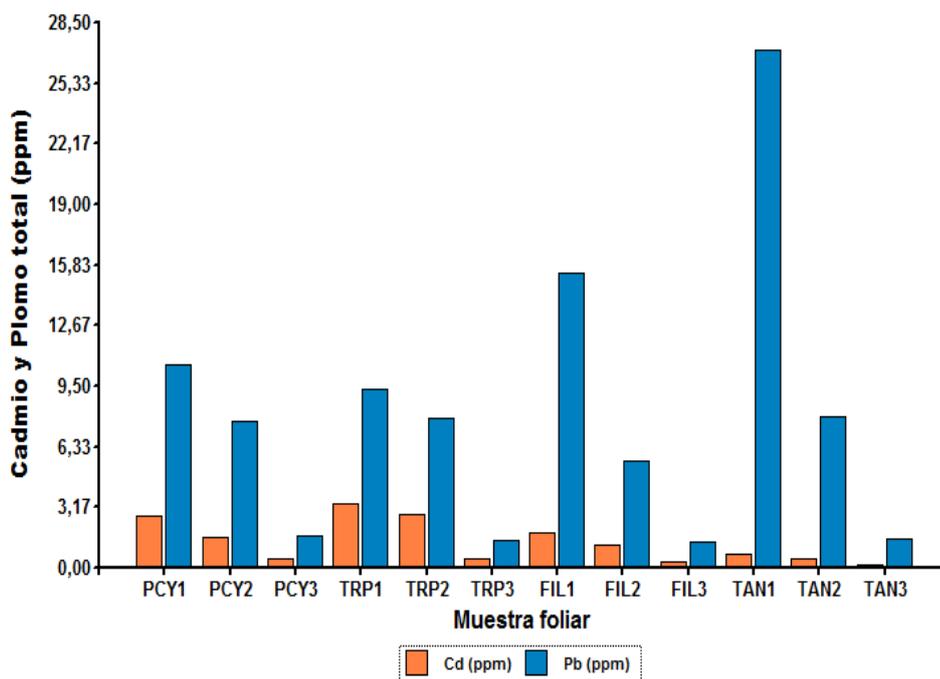


Figura 5. Concentración de cadmio y plomo total a nivel foliar.

De acuerdo con la Figura 5 podemos observar que todos las parcelas evaluadas a nivel foliar superan los límites máximos permisibles, destacando las parcelas más jóvenes en la época de plena producción en cuanto al cadmio total, sin embargo para el caso de plomo los valores que destacan son en las plantas más viejas y en época de plena producción.

Según KABATA – PENDÍAS (2000), se establece los valores de 0.5 ppm cadmio total como referente, lo cual indica que las parcelas evaluadas presentan valores superiores a la referencia citada (Figura 5). Esto puede ser debido a actividades antropogénicas como es el caso de aplicación de fertilizantes foliares, plaguicidas, y la contaminación del aire por el parque automotor.

Según MCLAUGHLIN y SINGH (1999), la contaminación atmosférica se origina a partir de las minas metalúrgicas, ya que el cadmio se extrae como subproducto del plomo, zinc, cobre y otros metales, las incineradoras municipales, y las emisiones industriales procedentes de la producción de pigmentos para cristales, anticorrosivos, baterías de níquel/cadmio, insecticidas y parque automotor.

En el Cuadro 10 se tienen los resultados de los análisis de correlación realizados. Se obtiene significancia positiva entre el contenido de Cd^{2+} en hojas con el contenido de Pb^{2+} , Ca^{2+} y P^{3+} . Así mismo se obtiene significancia positiva entre el contenido de Pb^{2+} en hojas con el contenido de Ca^{2+} y Cu^{2+} y significancia negativa con Ca^{2+} .

En general el Cd^{2+} interfiere en la entrada, transporte y utilización de elementos esenciales (Ca^{2+} , Mg^{2+} , P^{3+} y K^{+}) y el agua, provocando desequilibrios nutricionales e hídricos en la planta (SINGH y TEWARI, 2003).

Las diferentes partes de las plantas acumulan el plomo en diferentes grados. En general, las partes del fruto y de la flor acumulan las cantidades más pequeñas de plomo (ARMENDÁRIZ N/S).

Cuadro 10. Coeficientes de correlación del contenido de cadmio y plomo total y algunos macro y micro elementos a nivel foliar.

Cód.	Pb	P	Ca	Mg	K	Na	Fe	Mn	Zn	Cu
Cd-foliar	0.999**	-0.982	0.997*	0.981	-0.952	-0.536	-0.505	-0.994	-0.756	-0.672
Pb-foliar		-0.979	0.998*	0.978	-0.956	-0.525	-0.516	-0.996	-0.747	-0.662
Cd-foliar	0.649	0.000	-0.684	-0.990	0.980	0.495	-0.492	-0.495	-0.490	0.977
Pb-foliar		0.000	-0.999*	-0.749	0.788	-0.340	0.344	0.340	0.345	0.796
Cd-foliar	0.949	0.999**	-0.861	-0.953	0.979	-0.416	0.391	-0.407	0.335	0.937
Pb-foliar		0.953	-0.657	-0.809	0.864	-0.681	0.082	-0.674	0.022	0.999*
Cd-foliar	0,828	0.979	-0.970	-0.608	0.778	-0.073	0.860	0.896	0.989	0.996
Pb-foliar		0.695	-0.666	-0.059	0.293	0.498	0.426	0.991	0.903	0.877

*: Significativo ($p < 0.05$).

** : Altamente significativo ($p < 0.01$).

4.3. Contenido de nutrientes a nivel de almendras

Analizando los datos del Cuadro 11 en relación con los datos referidos por AIKPOKPODION (2010), referidos al contenido de nutrientes en almendras de cacao se puede mencionar que a nivel de almendras de cacao las parcelas de los agricultores en general no presentan deficiencias a excepción de Fe^{2+} y Zn^{2+} .

Respecto a los niveles de cadmio y plomo total en las almendras de cacao se tiene unos valores por encima de lo referido por MARTÍNEZ y PALACIOS (2010) que es de 0.1 y 0.2 ppm para chocolates.

De acuerdo a la Figura 6 podemos observar que todas las parcelas evaluadas a nivel de almendras superan los límites máximos permisibles.

La mayor concentración de cadmio en las almendras se encuentra en las plantas más jóvenes y en la época de plena fructificación. La diferencia del plomo es que la mayor concentración se da en las plantas más viejas, pasa lo mismo en el cadmio y plomo en las hojas.

Cuadro 11. Concentración de macro y micro elementos en almendras sin cascarilla del cacao.

Cód.	P (%)	Ca (%)	Mg (%)	K (%)	Na (%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)
PCY1	0.16	0.25	0.03	0.21	0.09	30.78	20.88	10.29	2.33	2.30	9.31
PCY2	0.12	0.17	0.02	0.18	0.06	56.86	14.02	10.29	3.15	1.18	6.37
PCY3	0.40	0.75	0.58	0.36	0.02	2.76	11.74	9.48	1.00	0.07	0.37
TRP1	0.17	0.24	0.04	0.25	0.08	31.57	34.90	27.45	2.01	3.09	8.33
TRP2	0.16	0.25	0.03	0.21	0.05	33.53	16.81	8.82	2.04	2.50	6.86
TRP3	0.38	0.63	0.53	0.53	0.01	91.50	19.73	28.85	11.77	0.21	0.47
FIL1	0.02	0.22	0.03	0.20	0.06	64.90	8.58	12.25	3.24	1.67	14.71
FIL2	0.09	0.20	0.04	0.10	0.08	61.67	18.53	13.73	3.99	1.03	4.90
FIL3	0.23	0.55	0.44	0.43	0.03	107.03	17.78	27.68	13.89	0.14	0.68
TAN1	0.07	0.17	0.03	0.13	0.08	37.25	28.73	11.76	2.83	0.64	25.98
TAN2	0.08	0.19	0.04	0.21	0.07	38.19	44.22	4.90	2.35	0.39	6.86
TAN3	0.30	0.67	0.46	0.50	0.07	9.03	10.18	24.93	11.08	0.08	0.47
Ref. (*)	0.04	0.006	0.014	0.29		100	20	50		0.1	0.2

(*): AIKPOKPODION, P (2010), MÁS Y AZCUE (1993), MARTÍNEZ y PALACIOS (2010).

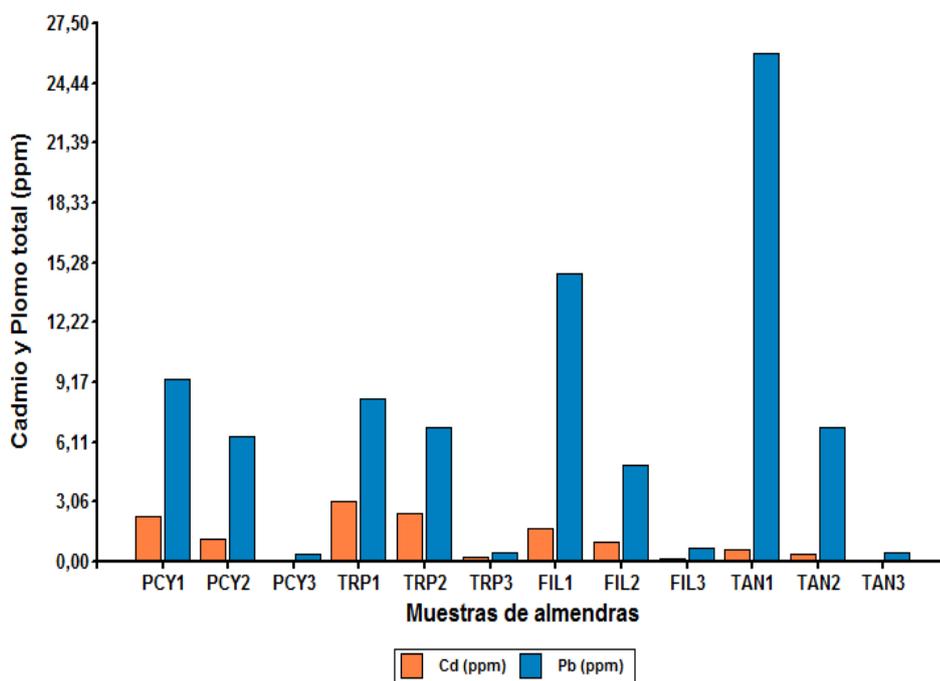


Figura 6. Concentración de cadmio y plomo total en almendras sin cascarilla de cacao.

Según INFORME N° 03 -2011-APS-COOPAIN el contenido de cadmio a nivel de almendras en el distrito de Rupa Rupa se determinó un mínimo y máximo de 0.37 - 3.67 mg/Kg, respectivamente.

Según IDIAF (2004), al evaluar la concentración de cadmio en almendras secas de cacao encontró valores de cadmio por encima de valor máximo permitido en la asociación Los Bledos (0.6 ppm).

Las concentraciones del cadmio y plomo en las plantas de cacao se deben a la concentración de cadmio y plomo tanto en los suelos como en las hojas.

En el Cuadro 12 se tienen los resultados de los análisis de correlación realizados. Se obtiene significancia positiva entre el contenido de Cd^{2+} en almendras con el contenido de Pb^{2+} .

Esto nos indica que la presencia de cadmio no puede realizarse de manera genérica para todos los suelos, sino que hay que tener presente el tipo, la composición y el uso actual o potencial de cada uno.

Cuadro 12. Coeficientes de correlación del contenido de cadmio y plomo disponible del suelo y algunos macro y micro elementos a nivel de almendra.

Cód.	Pb	P	Ca	Mg	K	Na	Fe	Mn	Zn	Cu
Cd-foliar	0.981	-0.791	-0.794	-0.857	-0.776	0.996	0.516	0.961	0.865	0.611
Pb-foliar		-0.896	-0.898	-0.941	-0.885	0.994	0.674	0.889	0.947	0.754
Cd-foliar	0.999*	-0.972	-0.985	-0.977	-0.952	0.970	-0.986	0.538	-0.381	-0.982
Pb-foliar		-0.977	-0.988	-0.981	-0.958	0.965	-0.989	0.522	-0.398	-0.985
Cd-foliar	0.949	-0.995	-0.887	-0.918	-0.746	0.669	-0.881	-0.774	-0.942	-0.934
Pb-foliar		-0.915	-0.696	-0.746	-0.498	0.401	-0.687	-0.934	-0.788	-0.773
Cd-foliar	0.942	-0.912	-0.910	-0.904	-0.968	0.834	0.882	0.595	-0.693	-0.872
Pb-foliar		-0.721	-0.719	-0.708	-0.827	0.971	0.673	0.291	-0.410	-0.658

*: Significativo ($p < 0.05$).

4.4. Presencia de cadmio y plomo en el suelo, a nivel foliar y almendra.

En el Cuadro 13 se presentan los valores de cadmio y plomo disponible del suelo, así como también se presentan los valores de cadmio y plomo total a nivel de hojas y almendras.

Cuadro 13. Contenido de cadmio y plomo disponible en el suelo, cadmio y plomo total en tejido foliar y almendras.

Cód.	Cd	Pb	Cd foliar (ppm)	Pb foliar (ppm)	Cd	Pb
	suelo (ppm)	suelo (ppm)			Almendras (ppm)	Almendras (ppm)
PCY1	0.14	4.76	2.75	10.64	2.30	9.31
PCY2	0.14	3.52	1.63	7.70	1.18	6.37
PCY3	0.38	2.68	0.515	1.70	0.07	0.37
TRP1	0.31	4.20	3.39	9.32	3.09	8.33
TRP2	0.42	0.56	2.80	7.85	2.50	6.86
TRP3	0.45	0.96	0.51	1.46	0.21	0.47
FIL1	0.23	6.84	1.83	15.40	1.67	14.71
FIL2	0.21	6.56	1.19	5.59	1.03	4.90
FIL3	0.18	7.20	0.30	1.37	0.14	0.68
TAN1	0.18	3.28	0.71	27.04	0.64	25.98
TAN2	0.16	2.92	0.47	7.92	0.39	6.86
TAN3	0.11	1.72	0.16	1.53	0.08	0.47

De acuerdo con los valores del Cuadro 13 se puede apreciar que en las parcela muestreadas todas superan los límites máximos permisibles sin importar la edad ni la etapa fenológica del cultivo. Las concentraciones de cadmio y plomo disponible en el suelo están por debajo de los límites establecidos.

Cuadro 14. Coeficientes de correlación del contenido de cadmio y plomo disponible del suelo y contenido de cadmio y plomo total nivel foliar, almendra y cascarilla.

Cód.	Pb Suelo	Cd Foliar	Pb Foliar	Cd	Pb
				Almendra	Almendra
Cd suelo	-0.806	0.999**	0.999*	-0.865	-0.947
Pb suelo		-0.804	-0.796	0.994	0.954
Cd suelo	-0.954	-0.980	-0.787	-0.798	-0.787
Pb suelo		0.994	0.565	0.580	0.565
Cd suelo	-0.652	0.999*	0.942	0.999*	0.942
Pb suelo		-0.636	-0.361	-0.636	-0.361
Cd suelo	0.998*	0.986	0.722	0.984	0.866
Pb suelo		0.974	0.680	0.971	0.835

*: Significativo ($p < 0.05$).

** : Altamente significativo ($p < 0.01$).

En el Cuadro 14 se tienen los resultados de los análisis de correlación realizados. Se obtiene significancia positiva entre el contenido de

Cd^{2+} en suelo con el contenido de Cd^{2+} foliar, Pb^{2+} foliar, Cd^{2+} almendras y Pb^{2+} suelo.

Con respecto al Pb en el suelo no hubo correlación significativa sin embargo se aprecia una buena relación con Cd^{2+} foliar y almendras.

Esto nos indica que el Cadmio tanto a nivel foliar y almendra aumentan su cantidad conforme este elemento aumenta su concentración en el suelo, debido posiblemente a la mayor absorción de los nutrientes y en este caso de cadmio que se encontró disponible en el suelo.

IRETSKAYA y CHIEN (1999), mencionan que los metales pesados pueden ser transferidos a las partes comestibles de los cultivos y que la capacidad de absorción es variable.

NATURLAND (2000) refiere que la planta de cacao absorbe ligeramente los metales pesados que existen por naturaleza en los suelos y los concentra en las semillas grasosas.

BENAVIDES *et al.* (2005), refieren que la absorción de cadmio a nivel de las raíces está en competencia directa con nutrientes tales como el calcio, potasio, magnesio, hierro, cobre, manganeso y zinc por lo que pueden ser absorbidos por las mismas proteínas transportadoras.

Es posible considerar todos estos efectos debido al carácter de la bioacumulación y biomagnificación del cadmio en el suelo y en los tejidos de los órganos vivos.

V. CONCLUSIONES

1. Los suelos estudiados en general presentan adecuadas condiciones físico – químicas; presentan clase textural franco arcilloso, franco limoso y franco, en pH el valor máximo fue de 7.26 y el mínimo de 4.49, en materia orgánica el valor máximo fue 5.90% y el mínimo de 2.24%, para K₂O el valor máximo fue de 406.79 kg/ha y el mínimo fue de 132.51 kg/ha, en fosforo el valor máximo fue de 22.22 ppm y el mínimo 1.79 ppm, en CIC total el valor máximo fue de 23.80 Cmol(+)/kg y el mínimo 2.79 Cmol(+)/kg, en porcentaje de saturación de aluminio el valor máximo fue de 15.00% y un mínimo de 1.49%.
2. El valor de cadmio y plomo disponible en los suelos está por debajo de los límites permisibles, un cadmio disponible máximo de 0.45 ppm y un mínimo de 0.11 ppm, en plomo disponible un máximo de 7.20 ppm y un mínimo de 0.56 ppm.
3. Los valores máximos de cadmio total a nivel foliar se encuentra en las parcelas de 5 y 10 años y en la etapa fenológica de plena fructificación (2.71 y 3.39 ppm) y los valores mínimos se encuentran las parcelas de 15 y 20 años y en la etapa fenológica de fructificación (0.30 y 0.16 ppm). Los valores máximos de plomo total a nivel foliar y almendras se encuentra en las parcelas de 15 y 20 años y en la etapa fenológica de plena

fructificación (15.40 y 27.04 ppm) y los valores mínimos se encuentran en las parcelas de 10 y 15 años y en la etapa fenológica de fructificación (1.46 y 1.37 ppm).

4. Los valores máximos de cadmio total a nivel de almendras se encuentra en las parcelas de 5 y 10 años y en la etapa fenológica de plena fructificación (2.30 y 3.09 ppm) y los valores mínimos se encuentran las parcelas de 5 y 20 años y en la etapa fenológica de fructificación (0.07 y 0.08 ppm). Los valores máximos de plomo total a nivel foliar y almendras se encuentra en las parcelas de 15 y 20 años y en la etapa fenológica de plena fructificación (14.71 y 25.98 ppm) y los valores mínimos se encuentran en las parcelas de 5 y 10 años y en la etapa fenológica de fructificación (0.37 y 0.47 ppm).

De acuerdo a la correlación se pudo demostrar que la concentración de cadmio y plomo en almendras depende de la concentración en cadmio y plomo en las hojas

VI. RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados se hacen las siguientes recomendaciones:

1. Realizar evaluaciones de los niveles de cadmio en base a las almendras frescas y secas, teniendo en cuenta los procesos de fermentación y secado.
2. Hacer evaluaciones con otros clones del cultivo de mejor calidad y realizar comparaciones para determinar en cuál de ellos ocurre una mayor absorción del cadmio.
3. Realizar un análisis de metales pesados en almendras de cacao de todos los acopios de cacao de la ciudad de Tingo María.

**EVALUATION OF THE CONTENT OF HEAVY METALS (Cd and Pb) IN
DIFFERENT AGES AND PHENOLOGICAL STAGES OF THE COCOA
CULTIVATION IN TWO ZONES OF THE HIGH HUALLAGA**

ABSTRACT

The present investigation was developed with the purpose of determining the heavy metal content in the cocoa crop. The evaluation of soil, foliage and almond parameters of cocoa was carried out in four plots of organic cocoa farmers belonging to the Cooperativa Agraria Industrial Naranjillo. We selected 04 ages of 5, 10, 15 and 20 years respectively, to determine soil parameters, physical-chemical characterization, cadmium and lead levels in the soil; For the foliage evaluation, the nutritional characterization of the cocoa leaf, the analysis of the presence of cadmium and lead at foliar level and with respect to the evaluation of the cocoa almond, nutritional analysis and presence analysis Of cadmium and lead at the level of almonds. No significant cadmium content was found in soils, as none exceeded 0.8 ppm cadmium and in lead content did not exceed 8 ppm. At leaf level cadmium was 2.71 ppm in 5 years and 3.39 ppm in 10 years and the lead content was 15.40 ppm in 15 years and 27.04 in 20 years. At the almond level, cadmium was 2.33 ppm in 5 years and 2.01 ppm in 10 years and the lead content was 14.71 ppm in 15 years and 25.98 ppm in 20 years. The studied soils present adequate physicochemical conditions and the available cadmium and lead values are below the maximum

permissible limits. At the foliar and almond level of cacao, plots 5, 10 and the phenological stage of full fructification showed maximum values of total cadmium, with the plots 15, 20 and the phenological stage of full fructification being those with higher total lead values.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ADRIANO, D. 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, Nueva York. Disponible en internet en la página web: <https://www.soils.org/publications/jeq/pdfs/34/1/0049>

AGUILAR, J; DORRONSORO, C; BELLVER, R; FERNÁNDEZ, E; FERNÁNDEZ, J; GARCÍA, I; IRIARTE, A; MARTÍN, F; ORTIZ, I; SIMÓN, M. 2003. Contaminación de los suelos tras el vertido tóxico de Aznalcóllar. Universidad de Granada-Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía. España.

AIKPOKPODION, P. 2010. Nutrients Dynamics in Cocoa Soils, leaf and beans in Onto State, Nigeria. J. Agri. Sci 1(1): 1-9. Disponible en internet en la página web: www.krepublishers.com/02-Journals/JAS

ALLOWAY, BJ. 1995. Chapter 2: Soil process and the behavior of the heavy metals. In: Alloway, BJ. (ed.). Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, London, 2nd edition, pp. 11-37. Disponible en internet en la página web: www.hindawi.com/journals/aess/2012/145724/ref/

ALLOWAY, BJ; STEINNES, E. 1999. Anthropogenic additions of cadmium to soils. En *Cadmium in Soils and Plants* (eds. McLaughlin, M.J. y Singh, B.R.), pp. 97-123. Disponible en internet en la página web: www.revistaecosistemas.net/pdfs/558.pdf

ANDERSON, J & INGRAM, J. 1993. *Tropical biology and fertility, a handbook of methods*. 2da ed. Walliford: Commonwealth Agricultural Bureau, 221p. Disponible en internet en la página web: www.aseanbiotechnology.info/Abstract/23007149.pdf

ARMENDÁRIZ N/S. Ingesta dietética de contaminantes metálicos (Hg, Pb, Cd, Fe, Cu, Zn y Mn) en la Comunidad Autónoma Canaria. Evaluación toxicológica. UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA en línea: <ftp://tesis.bbt.k.ucl.es/ccppytec/cp185.pdf>. Revisado el 20 de mayo del 2015.

ASOCIACIÓN NATURLAND. 2000. *Agricultura orgánica en el trópico y subtropical*. Guía de 18 cultivos. Cacao. 1ra Edición. Alemania. 24 pp. Disponible en internet en la página web: <http://www.naturland.de>.

ASSADIAN, N; ESPARZA, L; FENN, L; ALI, A; MIYAMOTO, S; FIGUEROA, U; WARRICK, A. 1998. Spatial variability of heavy metals in irrigated alfalfa fields in the upper Rio Grande river basin. *Agricultural Water Management*. 36: 141-156. Disponible en internet en la página web: www.weru.ksu.edu/new_weru/publications/Andrew.../02-72-A.pdf

- ASTOLFI, S; ZUCHI, S; PASSERA, C.2005. Effect of cadmium on H(+) ATPase activity of plasma membrane vesicles isolated from roots of different S-supplied maize (*Zea mays L.*) plants. *Plant Science*. 169:361-368. Disponible en internet en la página web: www.agriculturejournals.cz/publicFiles/50926.pdf
- BAK, J; JENSEN, J; LARSEN, M; PRITZL, G; SCOTT-FORDSMAND, J. 1997. A heavy metal monitoring-programme in Denmark. *The Science of the Total Environment*. 207: 179-186. Disponible en internet en la página web: www1.agric.gov.ab.
- BANDICK, A.K. y DICK, R.P. 1999. Field management effects on soil enzymes activities. *Soil Biology and Biochemistry* 31(11):1471-1479. Disponible en internet en la página web: <http://www.scielo.br/scielo>
- BASTA, N; PANTONE, D.J.; TABATABAI, M.A. 1993. Path analysis of heavy metal adsorption by soil. *Agronomy Journal*. 85: 1054-1057. Disponible en internet en la página web: <http://www.reeis.usda.gov/web>
- BASTA, NT; TABATABAI, M.A.1992. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. *Soil Science*. 153: 195-204. Disponible en internet en la página web: <http://www.reeis.usda.gov/web>

- BAZAN TAPIA, R. 1996. Manual para el análisis químico de suelos plantas y aguas. Universidad Nacional Agraria la Molina. Lima – Perú. 74 páginas.
- BENAVIDES, M; GALLEGO, S; TOMARO, M. 2005. Cadmium toxicity in plants. Brazilian Journal of Plant Physiology. 17:21-34. Disponible en internet en la página web: <http://www.scielo.br/>
- BOEKHOLD, AE; TEMMINGHOFF, EJM; VAN DER ZEE, SEATM. 1993. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. Journal of Soil Science. 44: 85-96. Disponible en internet en la página web: <http://onlinelibrary.wiley.com/>
- BOHN, H; MCNEAL, B; O'CONNOR, G. 1979. Soil Chemistry. New York. 329 p. Disponible en internet en la página web: <http://www.degruyter.com/view/j/intag.2012>
- BRACK, A y MENDIOLA, C. 2000. Ecología del Perú. Asociación Editorial Bruño. Lima – Perú. 495 páginas.
- BREJEDA, J.J. y MOORMAN, T.B. 2001. Identification and interpretation of regional soil quality factors for the Central High Plains of the Midwestern USA. In: D.E Stott. R.H. Mohtar and G.C Steinhardt (eds). Sustaining the Global Farm. pp. 535-540. Disponible en internet en la página web: <http://www.redalyc.org/redalyc/pdf>

- BROWN, G.G. y DOMINGUES, J. 2010. Uso das minhocas como bioindicadoras ambientais: princípios e práticas – o3° Encontro Latino Americano de Ecologia e Taxonomia de Oligochaeta(ELAETAO3). Acta Zoologica Mexicana (n.s.), Numero Especial 2: 1-18.
- CARVALHO, F; ZHONG, N; KLAINE S. 1998.Rastreo de plaguicidas en los trópicos. Boletín del OEIA N°40. Disponible en internet en la página web: <http://www.reduas.fcm.unc.edu.ar>
- CHAN, D; HALE, B. 2004. Differential accumulation of Cd in durum wheat cultivars: uptake and retranslocation as sources of variation. Journal of Experimental Botany. 55:2571-2579. Disponible en internet en la página web: <http://jxb.oxfordjournals.org/>
- CHRISTENSEN, TH; HAUNG, PM. 1999.Solid phase cadmium and the reactions of aqueous cadmium with soil surfaces. En: Cadmium in Soils and Plants (eds. McLaughlin, M.J. y Singh, B.R.), pp. 65-96. Disponible en internet en la página web: <http://orbit.dtu.dk/>
- CLEMENS, S. 2006. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. Biochimie. 88:1707-1719. Disponible en internet en la página web: <http://www.researchgate.net/>
- CLEMENS, S; ANTOSIEWICZ, D; WARD, J; SCHACHTMAN, D; SCHROEDER, J. 1998. The plant cDNA LCT1 mediates the uptake of calcium and cadmium in yeast. Proceedings of the National Academy of

Sciences USA. 95:12043-12048. Disponible en internet en la página web: <http://www.pnas.org/>

CONTRERAS, F; HERRERA, T; IZQUIERDO, A.2002.Efecto de dos fuentes de carbonato de calcio (CaCO_3) sobre la disponibilidad de cadmio para plantas de cacao (*Theobroma cacao L.*) en suelos de Barlovento, estado Miranda. Venesuelos. 13:52-63. Disponible en internet en la página web: www.venesuelos.org.ve/

COOPERATIVA AGRARIA INDUSTRIAL NARANJILLO Ltda. 2011. Evaluación preliminar de cadmio en suelos tropicales y almendras de cacao en la influencia de la COOPAIN. Área de producción sostenible. Informe N° 03 -2011-APS-COOPAIN.

DAS, P; SMANTARAY, S; ROUT, GR. 1998.Studies on cadmium toxicity in plants: A review. Environmental Pollution. 98: 29-36. Disponible en internet en la página web: <http://biblioteca-digital.sag.gob.cl/>

DALAL, R.C. 1998. Soil microbial biomass – what the numbers really means Australian Journal of Experimental Agriculture, 38:649-665. Disponible en internet en la página web: <http://books.google.com.pe/>

DALURZO, H.C., SERIAL, R.C., VASQUEZ, S. y RATTO, S. 2002. Indicadores químicos y biológicos de calidad de suelos en Oxisoles de Misiones (Argentina). Facultad de Ciencias Agrarias-UNNE. Disponible en internet en la página web: <http://agrolluvia.com/>

DE MEEÚS, C; EDULJEE, G; HUTTON, M 2002. Assessment and management of risks arising from exposure to cadmium in fertilizers. The Science of the Total Environment 291:167-187. Disponible en internet en la página web: <http://www.ingentaconnect.com/>

EDWARDS, C.A. AND LANNO, R., 2004. Soil animals in detoxification and bioremediation, organic waste treatment and ecosystem restoration: earthworms as an example. XIVth International colloquium on Soil Zoology and Ecology: Abstracts, session 6, p. 180.

ENCICLOPEDIA DE CONSULTA ENCARTA. 2003. Microsoft Corporation. Derechos Reservados.

EVANS, L. J. 1989. Chemistry of metal retention by soils. Environmental Science and Technology. 23; 1046-1056. Disponible en internet en la página web: <http://rd.springer.com/>

FACCHINELLI, A; SACCHI, E; MALLEEN, L. 2001. Multivariate statistical and GIS- based approach to identify heavy metal source in soils. Environmental Pollution. 114: 313-324. Disponible en internet en la página web: <http://www.scielo.br/pdf/>

FASSBENDER, H. W. 1992. Modelos edafológicos de sistemas agroforestales. (2a ed). Turrialba, Costa Rica: Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza (CATIE).

- FOLGARAIT, P. 1998. Ant biodiversity and its relationship to ecosystem functioning: a review. *Biodiversity and Conservation*, 7, 1221-1244. Disponible en internet en la página web: <http://www.eko.uj.edu.pl/>
- FEIJOO, A. y E. KNAPP. 1998. El papel de los macroinvertebrados como indicadores de la fertilidad y perturbación de suelos de ladera. *Suelos ecuatoriales* 28: 254-259. Disponible en internet en la página web: <http://es.scribd.com/doc/>
- GARCÍA, I; DORRONSORO, C. 2005. Contaminación por metales pesados. En *Tecnología de Suelos*. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola. Disponible en internet en la página web: <http://redalyc.uaemex.mx/>
- GARCÍA, I; DORRONSORO, C. 2011. Contaminación de los suelos: Tema 15. Contaminación por metales pesados. Disponibles en internet en la página web: <http://edafologia.ugr.es/conta/temal5/introd.hun>
- GARCÍA, O. 2002. Efectos biológicos de campos magnéticos de muy baja frecuencia y radiofrecuencia en presencia de metales pesados: cadmio y mercurio. Tesis para optar el grado de Doctor. Universidad Complutense de Madrid. Madrid-España. 368 p. Disponible en internet en la página web: <http://www.ucm.es/>
- GARNIER, L; SIMON-PLAS, F; THULEAU, P; AGNEL, J; BLEIN, J; RANJEVA, R; MONTILLET, J. 2006. Cadmium affects tobacco cells by a series of

three waves of reactive oxygen species that contribute to cytotoxicity. *Plant Cell and Environment*. 29:1956-1969. Disponible en internet en la página web: <http://onlinelibrary.wiley.com/>

GILLER, K.E., WILTER, E. y MCGRATH, S.P. 1998. Toxicity of heavy metals to microorganism and microbial processes in agricultural soil: a review. *Soil Biology and Biochemistry* 30 (10-11), 1389-1414. Disponible en internet en la página web: <http://www.playffun.ru/ftp/library/>

GOUIA, H; GHORBAL, MH; MEYER, C. 2000. Effects of cadmium on activity of nitrate reductase and on other enzymes of nitrate assimilation pathway in bean. *Plant Physiology and Biochemistry*. 38:629-638. Disponible en internet en la página web: <http://scialert.net/fulltext/>

GUERINOT, M. 2000. The ZIP family of metal transporters. *Biochimica et Biophysica Acta* 1465:190-198. Disponible en internet en la página web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/>

GUINCHARD, M. ET J. ROBERT. 1991. Approche biocenotique du systeme sol par l'étude du peuplement de larves d'insectes (premier e contribution). *Revue D'écologie et de Biologie du Sol* 23(4): 479-490. Disponible en internet en la página web: <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/>

HAMER, D. 1986. Metallothionein. Annual Review of Biochemistry 55:913-951.

Disponible en internet en la página web:

<http://www.copewithcytokines.de/>

HOUBA, V; LEXMOND, TH; NOVOZAMSKY, I; VAN DER LEE, J. 1996. State of

the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. The Science of the Total Environment. 178: 21-28.

Disponible en internet en la página web: <http://scholar.lib.vt.edu/>

HUAMANI, H y HUAUYA, M. 2010. Evaluación de la condición nutricional del

suelo y foliar en cultivo de café orgánico en Tingo María, Perú. En resúmenes del XII Congreso Nacional y V Internacional de la ciencia del suelo. Arequipa – Perú.

HUNNEMEYER, J.A., DE CAMINO, R. y MULLER, S. 1997. Análisis del

desarrollo sostenible en Centroamérica: Indicadores para la agricultura y los recursos naturales. IICA/GTZ. San José, Costa Rica. Disponible

en internet en la página web:

<http://www.um.es/gtiweb/allmetadata/calidad%20suelo.htm>

IDIAF (Instituto Dominicano de Investigaciones Agropecuarias y Forestales)

Resultados de investigación en Cacao. Santo Domingo, DO. 73 p.

Disponible en internet en la página web:

www.rediaf.net.do/publicaciones/pubidiaf.htm

INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE. s/a. Disponible en internet en la página web: <http://www.ipni.net/>.

IRETSKAYA, S Y CHIEN, S. 1999. Comparison of cadmium uptake by five different food grain crops grown on three soils of varying pH. Commun. Soil. Sci. Plant. Anal. 30:441 – 448. Disponible en internet en la página web: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/>

KABATA - PENDIAS, A. 1995. Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. En: Heavy metals problems and solutions (eds W. Salomons et al.), pp 3-18. Disponible en internet en la página web: www.revistas.unal.edu.co/

KABATA-PENDIAS, A. 2000. Trace elements in soils and plants. Third Edition. CRC Press, Boca Ratón, USA.413 p. Disponible en internet en la página web: <https://www.agronomy.org/>

KABATA-PENDIAS, A. 2004. Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue. Geoderma. 122: 143-149. Disponible en internet en la página web: <https://www.agronomy.org/>

KABATA-PENDIAS; PENDÍAS, H. 1992. Trace Elements in Soils and Plants.(2nd Edition. Ed.), CRC Press, Boca Ratón, FL. Disponible en internet en la página web: <https://www.agronomy.org/>

KARLEN, D.L., MAUSBACH, M., DORAN, J.W., CLINE, R.G., HARRIS, R.F. y SHUMAN, G.E. 1997. Soil quality: A concept, definition, and framework for evaluation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:4-10. Disponible en internet en la página web: <http://soils.usda.gov/sqi/>

KOJI, N. 1986. Critical concentration of cadmium in kidney cortex of humans exposed to environmental cadmium. *Environ. Res.* 40: 251 – 60. Disponible en internet en la página web: <http://www.sciencedirect.com/science/>

LASAT, M., 2000. The use of plants for the removal of toxic metals from contaminated soil. *American Association for the Advancement of Science, Environmental Science and Engineering Fellow:* 1-33. Disponible en internet en la página web: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/>

LAVELLE, P. 1996. Diversity of soil fauna and ecosystems function *Biology International* 33:3-16. Disponible en internet en la página web: <http://www.colby.edu/biology/>

LEON, J. 1987. *Botánica de los cultivos tropicales.* San José. Costa Rica. IICA, Colección Libros y Materiales Educativos 84. pp. 224-225.

LUCHO, C.A., ALVAREZ, M., BELTRAN, R.I., PRIETO, F. y POGGI, H. 2005a. A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico

irrigated with raw wastewater. Environmental International, On line: 0160-4150-D 2004 doi:10.1016/j.envint.2004.08.002. Disponible en internet en la página web: <http://www.researchgate.net/publication/>

LUNA GUIDO, ML., VEGA JARQUIN, C., FRANCO HERNANDEZ, M.O., VASQUEZ, Z., TRUJILLO TAPIA, N., RAMIREZ, E., DENDOOVEN, L. 2002. Actividad microbiana de los suelos. Avance y perspectiva vol. 21, XXX Aniversario de Biotecnología y Bioingeniería, Septiembre – Octubre. P. 328,331.

MAKSYMIEC, W; WOJCIK, M; KRUPA, Z. 2007. Variation in oxidative stress and photochemical activity in Arabidopsis thaliana leaves subjected to cadmium and excess copper in the presence or absence of jasmonate and ascorbate. Chemosphere. 66:421-427. Disponible en internet en la página web: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>

MARTÍNEZ, C; MOTTO, H. 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. Environmental Pollution. 107: 153-158. Disponible en internet en la página web: <http://ecosystems.psu.edu/directory/>

MARTÍNEZ, G; PALACIO, C, 2010. Determinación de metales pesados cadmio y plomo en suelos y granos de cacao fresco y fermentado mediante espectroscopia de absorción atómica de llama. Universidad industrial de Santander. Disponible en:

<http://repositorio.uis.edu.co/jspui/bitstream/123456789/397/2/136115.pdf>

f. Revisado el 14 de mayo del 2014

MCLAUGHLIN, MJ; SINGH, BR. 1999. Cadmium in soils and plants: a global perspective. In: McLAUGHLIN, M. J.; SINGH, B. R (Ed.). Cadmium in soils and plants. Dordrecht: Kluwer Academic, p. 1-19.

MCLEAN, J; BLEDSOE, B. 1992. Behavior of metals in soils. Environmental Protection Agency. 18: 1-25.

MONGE, O; VALENZUELA, J; ACEDO, E; CERTUCHA, M; ALMENDÁRIZ, F. 2008. Biosorción de cobre en sistema por lote y continuo con bacterias aerobias inmovilizadas en zeolita natural (clinoptilolita). Int. Contam. Ambient. 24: 107-115. Disponible en internet en la página web: <http://www.smbb.com.mx/revista/>

MSAKY, J; CALVET, R 1990. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics. Soil Science. 150: 513-522.

NATIONAL RESOURCE CONSERVATION SOIL (NRCS). 2004. What is soil quality? Unites States Department Agriculture. Disponible en internet en la página web: http://soils.usda.gov/sqi/soil_quality/what_is/.

NATURLAND, 2000. Agricultura Orgánica en el Trópico y Subtrópico. Guía de 18 cultivos. Cacao. 1ra Edición. Alemania. 24 pp. Disponible en internet en la página web: <http://w.w.w.naturland.de>

NICHOLSON, F; SMITH, S; ALLOWAY, B; CARLTON-SMITH, C; CHAMBERS, B. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. The Science of the Total Environment. 311: 205-219. Disponible en internet en la página web: <http://www.ramiran.net/ramiran2010/>

NORVELL, WA; WU, J; HOPKINS, DG; WELCH, R. 2000. Association of cadmium in durum wheat grain with soil chlorine and chelate-extractable soil cadmium. Soil Science Society of America Journal.64: 2162- 2168. Disponible en internet en la página web: <https://www.soils.org/publications/>

NRIAGU, J. 1990. Global metal pollution. Poisoning the biosphere Environment. 32: 28-33.

OLALDE, V.P., AGUILERA, L.I. 1998. Microorganismos y Biodiversidad. Terra, Vol. 16 No.3. Disponible en internet en la página web: <http://redalyc.uaemex.mx/pdf>

OLIVER, M. 1997. Soil and human health: a review. European Journal of Soil Science.48: 573-592.

- OMS – FAO (1992). Evaluación de diversos aditivos alimentarios y los contaminantes: mercurio, plomo y cadmio. Información técnica N° 50.
- ORTIZ D; RUSCITTI, T; MCCUE, K; OW, D.1995. Transport of metal-binding peptides by HMT1, a fission yeast ABC-type vacuolar membrane protein. *Journal of Biological Chemistry* 270: 4721-4728. Disponible en internet en la página web: <http://www.jbc.org/content/>
- ÓSTERÁS, A; GREGER, M. 2006. Interactions between calcium and copper or cadmium in Norway spruce. *Biología Plantarum* 50: 647-652. Disponible en internet en la página web: <http://www.ingentaconnect.com/content/>
- PAPADOPOULOS, P; ROWELL, D. 1989. The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science*. 40: 39-48.
- PARK, S; CHENG, N; PITTMAN, J; YOO, K; PARK, J; SMITH, R; HIRSCHI, K. 2005. Increased Calcium levels and prolonged shelf life in tomatoes expressing *Arabidopsis* H⁺/Ca²⁺ transporters. *Plant Physiology*. 39:1194-1206. Disponible en internet en la página web: <http://www.ars.usda.gov/research/>
- PINTO, AP; MOTA, AM; DE VARENNES, A; PINTO, FC. 2004. Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants. *Science of the Total Environment* 326: 239-274. Disponible en internet en la página web: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>

POMPONI, N; CENSI, V; DI GIROLAMO, U; DE PAOLIS, A; DI TOPPI, L; AROMÓLO, R; CONSTANTINO, P[^] CARDARELLI, M. 2006. Overexpression of Arabidopsis phytochelatin synthase in tobacco plants enhances Cd tolerance and accumulation but not translocation to the shoot. *Planta*. 223:180-190.

PRINCE, W; KUMAR, S; DOBERSCHUTZ, K; SUBBURAM, V. 2002. Cadmium toxicity in-mulberry plants with special reference to the nutritional quality of leaves. *Journal of Plant Nutrition*. 25:689-700. Disponible en internet en la página web: <http://www.tandfonline.com/>

REYES, E y A. MARIA. 2004. Contenido de metales pesados tóxicos (níquel, plomo, cobre, cadmio y manganeso) en el cacao de la provincia Monseñor Nouel. En: *Cacao. Resultados de Investigación*. Instituto Dominicano de Investigaciones Agropecuarias y Forestales. Santo Domingo. pp: 62 – 73.

REYNOSO, L; SASAL, C; PÓRTELA, S; ANDIULO, A. 2004. Vulnerabilidad del acuífero pampeano en el norte de la Provincia de Buenos Aires, aplicación de la metodología drástico. *Actas XIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo*. Paraná. Argentina. 2004.

RIEUWERTS JS; THONTON I; FARAGO ME; ASHMORE MR 1998. Factors influencing metals bioavailability in soils: preliminar/ investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical*

Speciation and Bioavailability. 10: 61-65. Disponible en internet en la página web: <http://www.ingentaconnect.com/content/>

ROSS, S. 1994A. Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems (ed S.M. Ross), pp. 3-25.

ROSS, S.1994B. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. En: Toxic metals in soil-plant systems (ed S.M. Ross), pp. 63-152.

SAENZ, L. 2011. Macrofauna y propiedades físico – químicas del suelo en sistemas agroforestales con cacao (*Theobroma cacao* L.) y bosques secundario en el sur occidente de Guatemala.42p.

SALT, D; WAGNER, G. 1993.Cadmium transport across tonoplast of vesicles from oat roots. Evidence for a Cd^{2+}/H^{+} antiport activity. Journal of Biological Chemistry.268:12297-12302. Disponible en internet en la página web: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>

SÁNCHEZ, I. 2003. Determinación de metales pesados en suelos de medicina del campo (Valladolid). Contenidos extraíbles, niveles fondo y de referencia. 275 p.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M; MONDINI, C; DE NOBILI, M; LEITA, L; ROIG, A. 2004. Land application of biosolids. Soil response to different stabilization degree of the treated organic matter. Waste Management.

24: 325-332. Disponible en internet en la página web:
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>

SANDALIO, L; DALURZO, H; GÓMEZ, M; ROMERO-PUERTAS, M; DEL RÍO, L. 2001. Cadmium-induced changes in the growth and oxidative metabolism of pea plants. *Journal of Experimental Botany*. 52:2115-2126.

SANITÁ DI TOPPI, L; GABBRIELLI, R. 1999. Response to cadmium in higher plants. *Environmental and Experimental Botany*. 41:105-130. Disponible en internet en la página web:
<http://www.ingentaconnect.com/content/>

SHAH, K; NONGKYNRIH, J. 2007. Metal hyperaccumulator and bioremediation. *Biología Plantarum*. 51: 618-634. Disponible en internet en la página web: <http://dspace.nehu.ac.in/bitstream/>

SILVA, C. 2004. Adsorcao competitiva de cadmio, cobre, níquel e zinco em solos. Tesis Mestrem agronomía, área de concetracao: Solos e nutricao de plantas. Piracicaba, Estado de Sao paulo, Brazil. 79p.

SILVIERA MLA; ALLEONI LRF; GUILHERME LRG. 2003. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agrícola*. 60: 793-806. Disponible en internet en la página web: <http://rcrec-ona.ifas.ufl.edu/faculty/silveira.shtml>

- SINGH, P; TEWARI, R 2003. Cadmium toxicity induced changes in plant water relations and oxidative metabolism of Brassica juncea L. plants. Journal of Environmental Biology 24:107-112.
- SNOECK, J. 1984. En: MARTIN – PREVEL, P.; GAGNARD, J.; GAUTHIER, P. (eds.): L´analyse végétale dans le controle de l´alimentation des plantes tempérées et tropicales. Technique et doc., Lavoisier, Paris, France (1984). Disponible en internet en la página web: www.fertilizer.org/ifa/content/
- SPOSITO, G. 1989. The chemistry of soils. New York: Oxford University. 277 p.
- STALIKAS, C; PILIDIS, G; TZOUWARA-KARAYANNI, S. 1999. Use of a sequential extraction scheme with data normalisation to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water. The Science of the Total Environment. 236: 7-18.
- STIGLIANI, WG. 1993. Overview of the Chemical Time Bomb problem in Europe. In: Meulen GRB Stigliani WG; Salomons W; Bridges EM; Imenson AC. (Eds.) Chemicals in Soils and Sediments. Veldhoven, the Netherlands, 1992. Hoofddorp, the Netherlands, pp 13-29.
- STOEPPLER M. 1991. Cadmium. In: Merian E. (ed). Metals and their compounds in the environment. VCH, New York, pp 803-851. Disponible en internet en la página web: www.marinepolicy.net/

- STRICKLAND, R; CHANEY, W; LAMOREAUX, R. 1979. Organic matter influences phytotoxicity of cadmium to soybeans. *Plant and Soil*. 52: 393-402. Disponible en internet en la página web: <http://link.springer.com/article/>
- THOMINE, S; WANG, R; WARD, J; CRAWFORD, N; SCHROEDER, J. 2000. Cadmium and iron transport by members of a plant metal transporter family in *Arabidopsis* with homology to Nramp genes. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*. 97:4991-4996. Disponible en internet en la página web: <http://www.pnas.org/content/>
- TILLER, K. 1989. Heavy metals in soils and their environmental significance. *Advances in soilscience*. 9: 113-142.
- TTITO, D. 2003. Estudio de factores edáficos que afectan la biodisponibilidad de cadmio en el cultivo de alfalfa. Tesis para optar el título de Biólogo. UNALM. Lima.
- VALDIVIA, M. 2005. Intoxicación por plomo. En línea http://medicinainterna.org.pe/revista/revista_18_1_2005/Intoxicacion.pdf. Revisado el 20 de mayo del 2015.
- VELA, M. 2009. Macrofauna del suelo en 3 sistemas diferentes de uso de la tierra en San Martín. Tesis para optar el Título de Ing. en Recursos naturales Renovables UNAS. 70 pp.

- VILLEGAS, R. 2008. Descomposición de las hojas de cacao y de seis especies arbóreas, solas y en mezcla en Alto Beni, Bolivia. Tesis Mag. Sc CATIE, Costa Rica. 82 p. Disponible en internet en la página web: <http://worldcocoafoundation.org/villegas-caceres>.
- WALSH S.A. PERU 2010. E.C. Huallaga. Modificación del estudio de impacto ambiental del Proyecto Central Hidroeléctrico Chagalla. Cap.4.2.6 pp.48.
- WARD, NT. 1995. Trace elements. Environmental Analytical Chemistry. Ed. By FW Fifield and P.J. Haines. Capman.
- WEBER, J; KARCZEWSKA, A. 2004. Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment. Geoderma. 322: 105-107. Disponible en internet en la página web: <http://www.sciencedirect.com/science/>
- WETERMAN, R. L. 1990. Soil testing and plant analysis. 3rd ed. Soil Science Society of America. Madison, WI, USA.
- WOLTERS, V. y K. EKSCHHMITT. 1997. Gastropods, Isopods, Diplopods, and Chilopods: Neglected groups of the decomposer food web. pp. 265-306. In: Benckiser, G. (ed.). Fauna in soil ecosystems: recycling processes nutrient fluxes and agricultural production. Marcel Dekker, Inc, New York.

ZHELJAZKOV, V; WARMAN, P. 2003. Application of high Cu compost to Swiss chard and basil. *The Science of the Total Environment*. 302: 13-26.

Disponible en internet en la página web: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>

ZUÑIGA, C; AREVALO, G; LANDSBER, E; BALIGAR, V; ALVARADO, C y ROBLES, R. 2008. Evaluación preliminar de cadmio (Cd) en suelos tropicales y almendras de cacao (*Theobroma cacao* L) en la región San Martín y Amazonas. XI Congreso Nacional y IV Internacional de la ciencia del suelo. San Martín – Perú.

ANEXO



Figura 7. Selección de plantas de cacao para muestreo y evaluación.



Figura 8. Muestreo de mazorcas de cacao CCN 51 para su respectivo análisis.



Figura 9. Codificación de muestras de hojas y mazorcas para analizar.



Figura 10. Proceso de análisis de cadmio total a nivel de almendra y hojas.

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA DE LA SELVA

FACULTAD DE RECURSOS NATURALES RENOVABLES



**EVALUACION DEL CONTENIDO DE METALES PESADOS (Cd y Pb) EN
DIFERENTES EDADES Y ETAPAS FENOLÓGICAS DEL CULTIVO DE
CACAO EN DOS ZONAS DEL ALTO HUALLAGA**

Tesis para optar el título de:

INGENIERO EN RECURSOS NATURALES

Presentado por:

SÁNCHEZ RODRÍGUEZ MIGUEL

2017