

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA DE LA SELVA
ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN AGROECOLOGÍA
MENCIÓN, GESTIÓN DE SUELOS Y AGUA



FRACCIONAMIENTO DENSIMÉTRICO Y QUÍMICO DE LA
MATERIA ORGÁNICA ASOCIADO AL CADMIO EN SUELO
ALUVIAL Y RESIDUAL CACAOTERO

TESIS

Para optar al grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN AGROECOLOGÍA
MENCIÓN: GESTIÓN DE SUELOS Y AGUA

ELVIS OTTOS DIAZ

Tingo María - Perú

2018

DEDICATORIA

A nuestra madre tierra que nos da la vida

AGRADECIMIENTO

A la Universidad Nacional Agraria de la Selva

ÍNDICE GENERAL

	Pág
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA	3
2.1 Cadmio en el suelo	3
2.2 Fraccionamiento físico-densimétrico de la materia orgánica.	3
2.1.1 Fracción ligera libre (FL- Libre)	6
2.1.2 Fracción ligera ocluida (FLO).....	7
2.1.3 Fracción pesada (FP)	7
2.1.4 Análisis de las fracciones físicas (Densimétrico).....	8
2.3 Sustancias húmicas (SHs)	9
2.3.1 Características químicas y fórmulas de las SHs	11
2.3.2 Ácidos fúlvicos (AF)	12
2.3.3 Ácidos húmicos (AH)	13
2.3.4 Humina (HUM).....	14
2.4 Métodos de detección del cadmio y otros metales pesados	15
III. MATERIALES Y MÉTODOS	17
3.1. Ubicación política	17
3.2. Ubicación geográfica y zona de vida	17
3.3. Materiales	17
3.4. Métodos	18
3.4.1. Fraccionamiento físico, densimétrico.....	18
3.5. Fraccionamiento químico de la materia orgánica del suelo (MOS)	19
3.5.1. Extracción de las SHs (sustancias húmicas).....	19
3.5.2. Fracción de ácidos fúlvicos	20
3.5.3. Fracción de ácidos húmicos	20
3.5.4. Fracción de Humina (HUM)	20
3.5.5. Carbono orgánico total (COT).....	21

3.6. Diseño experimental y determinación del cadmio en suelo y tejido	21
3.6.1. Determinación del cadmio total en el suelo método (USEPA 3050 B).....	24
3.6.2. Cadmio disponible en suelo.....	24
3.6.3. Cadmio total en hojas del cacao, método (digestión húmeda)	25
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
4.1. Fraccionamiento densimétrico (liviana libre, liviana ocluida y pesada), relacionado al Cd en suelo aluvial y residual	26
4.1.1. Fracción liviana libre (FLL).....	28
4.1.2. Fracción liviana oclusa (FLO)	35
4.1.3. Fracción pesada (FP)	40
4.2. Fraccionamiento químico (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, humina) asociado al cadmio en suelo residual y aluvial	43
4.2.1. Ácidos fúlvicos.....	46
4.2.2. Ácido Húmico	49
4.2.3. Humina	53
4.3. Cadmio disponible y total en el suelo en relación al efecto de la materia orgánica y cadmio aplicado	57
4.3.1. Cadmio disponible en el suelo.	59
4.3.2. Cadmio total en el suelo	62
4.4. Cadmio en las hojas de cacao en relación al efecto de la materia orgánica y cadmio aplicado	66
V. CONCLUSIONES.....	71
VI. RECOMENDACIONES.....	72
VII. BIBLIOGRAFÍA	73
VIII. ANEXOS	88

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Pág
1. Descripción de los tratamientos en estudio.....	22
2. Esquema del análisis de variancia (ANVA).....	23
3. Cadmio total promedio en la fracción liviana libre (FLL), oclusa (FLO) y pesada (FP).....	27
4. Duncan de la concentración de cadmio en el suelo aluvial y residual en la FLL	29
5. Duncan de altura de plantas en los tratamientos con niveles de M.O	30
6. Duncan de la concentración de cadmio en la interacción de los suelos y materia orgánica en la FLL	31
7. Duncan de la concentración de Cd, en la FLL en la interacción de los niveles de materia orgánica y cadmio aplicado (AC)	31
8. Duncan para la interacción suelos, niveles de materia orgánica y niveles de cadmio, en la concentración de cadmio total en la fracción FLL.....	33
9. Duncan den el contenido de Cd total en la FLO, del suelo aluvial (A1), residual (A2)	37
10. Duncan del cadmio total en la FLO, de las dosis de materia orgánica.....	38
11. Prueba de Duncan de la concentración de cadmio total en la FLO en la interacción suelos y niveles de materia orgánica (AB)	39
12. Duncan de la concentración de cadmio total en la fracción pesda (FP) del suelo aluvial y residual	41
13. Duncan de la concentración de cadmio en la interacción de los suelos y materia orgánica en la FP	42
14. Cadmio total (ppm) promedio en la Humina, Ácidos Húmicos y Asidos fúlvicos.....	45
15. Duncan de la concentración de cadmio en el AF, en suelo aluvial y residual.....	46

16. Duncan del Cd total en el AF, según niveles de materia orgánica y niveles de Cd aplicado.....	47
17. Prueba de Duncan de la interacción de los suelos y niveles de materia orgánica en la concentración de cadmio total en AF	48
18. Duncan de la concentración de cadmio en los ácidos húmicos (AH) del suelo aluvial y residual	50
19. Duncan de la concentración de cadmio en ácidos húmico (AH) según los niveles de materia orgánica aplicado.....	51
20. Duncan de la concentración de cadmio en los ácidos húmicos (AH) en la interacción suelos con niveles de materia orgánica	52
21. Duncan del cadmio total en AH, de la interacción de los niveles de materia orgánica y cadmio.....	52
22. Duncan de la concentración de cadmio total en la humina en suelo aluvial y residual	54
23. Duncan de niveles de materia orgánica en la concentración de cadmio total en la humina (H)	55
24. Prueba de Duncan de la interacción de los suelos y niveles de materia orgánica en la concentración de cadmio total en la humina. .	56
25. Duncan de la interacción suelo por niveles de cadmio en el cadmio acumulado por la humina.	56
26. Cadmio total y disponible en las muestras de suelo después de extraer las plantas	59
27. Prueba de Duncan del cadmio disponible en el suelo (ppm), para el factor A.....	60
28. Prueba de Duncan del cadmio disponible en el suelo (ppm) en tres niveles de cadmio	60
29. Prueba de Duncan de la concentración de cadmio total en suelo aluvial y residual.	63
30. Prueba de Duncan de la concentración de cadmio total en tres niveles de materia orgánica (B)	64
31. Prueba de Duncan de la interacción tipos de suelo por niveles de materia orgánica en la concentración de cadmio total	64

32. Duncan de la concentración de Cd total en el suelo en la interacción suelos por niveles de materia orgánica y niveles de cadmio (ABC).....	65
33. Duncan de la concentración de cadmio en las hojas de cacao	68
34. Duncan de la interacción tipos de suelos con niveles de materia orgánica en la concentración de cadmio en las hojas de cacao.....	69
35. Duncan de la interacción suelos con niveles de Cd contaminante en la concentración de cadmio en las hojas de cacao (AC).....	69
36. Cadmio total en la fracción densimétrica liviana libre (FLL)	89
37. ANVA de cadmio total en la fracción liviana libre (FLL)	89
38. Cadmio total en la fracción densimétrica liviana oclusa (FLO).....	89
39. ANVA de cadmio total en la fracción liviana oclusa (FLO)	90
40. Cadmio total en la fracción densimétrica pesada (FP).....	90
41. ANVA, de la concentración de cadmio total en la fracción pesada . . .	91
42. Cadmio total en los ácidos fúlvicos (AF)	91
43. ANVA, de la concentración de cadmio total en el ácido fúlvico (AF) ..	91
44. Cadmio total en los ácidos húmicos (AH)	92
45. ANVA, de la concentración de cadmio total en el ácido húmico (AH)	92
46. Cadmio total en la Humina (H).....	92
47. ANVA, de la concentración de cadmio total en la humina (H).....	93
48. Concentración de cadmio disponible en el suelo	93
49. Anva del cadmio disponible en el suelo	94
50. Cadmio total del suelo	94
51. ANVA, de la concentración de cadmio total ESEPA 3050B en el suelo.....	94
52. Cadmio total en las hojas de cacao	95
53. Análisis de variancia de la concentración de cadmio en las hojas del cacao.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	pág
1. Secuencia del fraccionamiento densimétrico	19
2. Esquema del fraccionamiento químico	21
3. Cadmio total en FLL de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado.	34
4. Cadmio total en FLL de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre el cadmio y materia orgánica.	35
5. Cadmio total en FLO de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado	40
6. Cadmio total en la fracción pesada (FP) de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado.....	43
7. Cadmio total en AF de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado.....	49
8. Cadmio total en AH de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado.....	53
9. Cadmio total en humina de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado.	57
10. Cadmio disponible en el suelo aluvial (a) y residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado (CdSO ₄).....	62
11. Correlación entre el cadmio total en el suelo y niveles de M.O en tres dosis de cadmio en suelo aluvial (a) y residual (b).....	66
12. Concentración de cadmio en la hoja de cacao en respuesta a la aplicación de materia orgánica al suelo en suelo con alto contenido de cadmio en suelo aluvial (a), suelo residual con bajo contenido de cadmio (b)	70
13. Análisis de caracterización de los suelos tomados en dos suelos cacaoteros de Leoncio Prado.	96

RESUMEN

Estudios realizados muestran que los niveles de cadmio son altos en suelo, hojas y almedras de cacao en el Perú y zonas productoras de la provincia de Leoncio Prado, además la Unión Europea estableció límites máximos de Cd para productos del cacao, que se aplicará en enero del 2019 y restringirá su comercialización que perjudicará a los productores. Las sustancias húmicas y las fracciones densimétricas de la materia orgánica, estarían asociados al cadmio formando complejos de baja solubilidad evitando que el cacao pueda absorberlo. El estudio se realizó en el Invernadero de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional Agraria de la Selva, con un diseño completo al azar con 4 repeticiones, en arreglo factorial: suelo aluvial y residual (A1, A2), 3 niveles de cadmio (1.5, 3.0 y 4.5 ppm) como sulfato de cadmio, 3 niveles de materia orgánica (30, 60 y 90 toneladas M.O/ha) más 2 testigos adicionales. Se colocó una semilla pre germinada de cacao, variedad CCN 51, en invernadero. El fraccionamiento densimétrico de la fracción liviana libre (FLL), liviana oclusa (FLO), y fracción pesada (FP) se realizó según Conceição *et al.* (2015). El fraccionamiento químico de los ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) y huminas (HU), según el método de la Sociedad Internacional de las sustancias húmicas SHs (IHSS) propuesto por Swift (1996). El Cd en la hoja según Bazán (1996), Cd disponible según Gonzales (1986), Cd total del suelo según EPA-3050B (USEPA 1996). El objetivo fue: **(i)** Determinar la concentración de cadmio en la fracción densimétrica (FLL, FLO, FP) del suelo, **(ii)** determinar la concentración de cadmio en la fracción química (AF, AH, HUM), **(iii)** determinar la relación entre las tres dosis de materia orgánica y cadmio, en un suelo aluvial y residual, y la absorción de cadmio en plantas de cacao.

Los resultados muestran que la mayor concentración de cadmio total se encontró en la fracción densimétrica liviana libre (FLL) con 62.74 %, le sigue la fracción liviana oclusa (FLO), con 32.59 % y en menor cantidad en la fracción pesada (FP) con 4.66 % es decir, el orden de la fijación del cadmio en las fracciones densimétricas fue FLL>FLO>FP. También encontramos que a mayor

M.O aplicado generó mayor acumulación de cadmio total en la FLL y con menor intensidad en la FLO. La mayor concentración promedio de cadmio total presentó el ácido fúlvico (0.7 ppm) equivalente al 64.67 %, le sigue la humina (0.34 ppm) equivalente al 30.84 % y ácido húmico (0.05 ppm) equivalente al 4.49 %, en el orden AF>H>AH. También encontramos que a mayor M.O aplicado generó mayor acumulación de cadmio total en la AF y con menor intensidad en la Humina. La relación entre tres dosis de materia orgánica y cadmio, en un suelo aluvial y residual y la absorción de cadmio en plantes de cacao fue que a mayor dosis de materia orgánica aplicado en el suelo, mayor fue la retención del cadmio por la fracción liviana libre, ácidos fúlvicos por consiguiente menor la absorción y acumulación del cadmio en las hojas de los plantes de cacao. El suelo aluvial mostró menor absorción de cadmio por los plantes de cacao y la mejor dosis para reducir su absorción fue 30 t/ha de M.O, mientras que en el suelo residual la absorción del cadmio por el cacao fue mayor.

Palabras clave: Materia orgánica, fraccionamiento, densimétrico, químico.

ABSTRACT

Studies show that cadmium levels are high in soil, leaves and almonds of cocoa in Peru and producing areas of the province of Leoncio Prado, in addition the Union Europea established maximum limits of Cd for cocoa products, which will be applied in January of 2019 and will restrict its marketing that will harm producers. The humus substances and the densimetric fractions of the organic matter, would be associated to the cadmium forming complexes of low solubility avoiding that the cacao can absorb it. The study took place in the Universidad Nacional Agraria de la Selva's Faculty of Agronomy Greenhouse, using a completely randomized design with four repetitions in a factorial arrangement: alluvial and residual soil (A1, A2), three levels of cadmium (1.5, 3.0 and 4.5 ppm), three levels of organic matter (30, 60 and 90 t of M.O/ha) plus two additional controls. The desometric fractionation of the free light fraction (fLF; FLL in Spanish), occluded light fraction (oLF; FLO in Spanish) and heavy fraction (HF; FP in Spanish) were done according to Conceição *et al.* (2015). The chemical fractionation of the humic acids (HA; AH in Spanish), fulvic acid (FA; AF in Spanish) and humus (HU – acronym in Spanish), according to the International Humic Substances Society (IHSS) proposed by Swift (1996). The Cd in the leaf, according to Bazán (1996), total Cd in the soil according to EPA-3050B (USEPA 1996). The objective was: (i) to determine the concentration of Cd in the densimetric fractionation of the alluvial and residual soil, (iii) to determine the concentrations of cadmium in the chemical fractionation of the soil, (iii) to determine the relationship between the organic matter and cadmium at three doses and the absorption of cadmium in cacao seedlings (leaves) (*Theobroma cacao* L) CCN 51.

The results show that the greatest concentration of total cadmium was found in the FLL with 62.74 %, followed by the FLO, with 32.59 % and with the least quantity in the fractionation, FP with 4.66 % in the order FLL>FLO>FP. Also, it was found that as more M.O was applied, a greater accumulation of total

cadmium was generated in the FLL. The greatest average concentration of total cadmium was presented by the fulvic acid (0.7 ppm), equivalent to 64.67 %, followed by the humus (0.34 ppm), equivalent to 30.84 % and the humic acid (0.05 ppm), equivalent to 4.49 %, in the order, AF>H>AH. It was also found that as a greater level of M.O was applied, it generated a greater accumulation of total cadmium in the AF and a lower intensity in the humus. The relationship of three doses of organic matter with cadmium, in the alluvial and residual soil, absorption of the cadmium by the cacao seedlings was: with a greater dose of organic matter applied to the soil, the greater the retention of cadmium in the free light and fulvic acid fractions. The absorption and accumulation of cadmium in the leaves of the cacao seedlings was reduced. The alluvial soil showed lower absorption of cadmium in the cacao seedlings and the best dose for reducing the absorption was 30 t/ha of M.O, meanwhile in the residual soil, the absorption of cadmium by the cacao was greater.

Keywords: Organic matter, fractionation, densimetric, chemical.

I. INTRODUCCIÓN

Los niveles de cadmio son altos en las almendras y el suelo del cacao, en el Perú y en la provincia de Leoncio Prado, la concentración de cadmio en suelo y planta de cacao es variable. Diversos estudios mostraron elevadas concentraciones de cadmio en algunas zonas específicas y bajas concentraciones en otras regiones. La región San Martín y Amazonas tendría valores de cadmio disponible muy bajos, mientras que en la región Piura los contenidos de cadmio en el suelo y planta serían relativamente mayores. En Leoncio Prado, Cárdenas (2012), reportó 1.55 ppm de cadmio en almendras superando el nivel permisible según reglamento establecido por La Unión Europea, en mayo del 2014, en dicho reglamento (UE) N° 488/2014, se establece niveles máximos de Cd para diversos alimentos incluido chocolates y cocoa en polvo que fluctúan de 0.05 - 0.8 ppm Cd total, para aplicarse a partir del 1 de enero de 2019, que afectaría la comercialización de los productores.

Las sustancias húmicas (SH) agrupadas en ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) y huminas (H) estarían asociados a la retención de algunas formas de cadmio en el suelo. Del mismo modo la fracción física densimétrica estaría también asociada a la retención del cadmio en el suelo, por la superficie de carga negativa. El estudio de los componentes de la materia orgánica del suelo (MOS) requiere la separación de la fracción mineral por diferentes métodos y extractantes. Sólo una pequeña parte de las SH en el suelo se encuentran en estado libre, mientras que la mayoría se hayan unidas de distintas formas a la parte mineral del suelo, siendo necesario romper esta unión para cuantificarlas y analizarlas (Zech *et al.* 1997, Schnitzer 2000).

El complejo arcillo húmico estaría formando compuestos insolubles con el cadmio, el cadmio estaría ligado a las fracciones físicas químicas del suelo, en tal sentido es necesario conocer la relación que existe entre el contenido de cadmio y cada fracción física y química separada del suelo, para ello también se analizaría el cadmio en cada fracción separada del suelo. Está

caracterización nos permitirá conocer con más detalle el componente de la materia orgánica más ligada al contenido del cadmio y proponer fuentes de materia orgánica según su característica y procedencia para reducir el contenido de cadmio en el cacao.

1.1 Objetivos Generales

- Realizar el fraccionamiento densimétrico y químico de la materia orgánica asociado al contenido de cadmio en suelo y hojas de cacao.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar la concentración de cadmio en la fracción densimétrica (liviana libre, liviana ocluida y pesada) del suelo aluvial y residual.
- Determinar la concentración de cadmio en la fracción química (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y humina) del suelo aluvial y residual.
- Determinar la relación entre la materia orgánica y cadmio en tres dosis, en un suelo aluvial y residual y la absorción de cadmio en hojas de *Theobroma cacao* L. var. CCN-51 "cacao".

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 Cadmio en el suelo

Los metales pesados y los metaloides son fuertemente adsorbidos por los constituyentes coloidales orgánicos e inorgánicos del suelo. Los metales trazas se adsorben en la superficie de partículas coloidales en suelos, principalmente humus, óxidos hidratados de Fe, Mn y Al, arcillas de aluminosilicato y algunas sales escasamente solubles, como el carbonato de calcio. Estructuralmente los materiales húmicos son de alrededor de 20-30% alifáticos, 10-20% de carbohidratos y 20-40% de aromáticos. Alrededor del 20% de H está unido a O como carboxilo (H-COOH) y grupos hidróxilo ácidos (posiblemente fenólicos) (H-OH), el resto está unido directamente a C (Tipping 2002). El cadmio puede aparecer como especie catiónica: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdHS^+ , y como especie aniónica: CdCl_3^- , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_2^-$, $\text{Cd}(\text{HS})_2^-$ (Kabata-Pendia y Sadurski 2004).

Se ha predicho las siguientes especies de Cd en la solución de suelo: En suelo oxic, Cd^{2+} , CdSO_4° y CdCl^+ ; en suelo ácido, Cd, CdCl^+ , CdSO_4° ; en suelo alcalino, CdHCO_3^+ . En suelos con pH elevado mayor a 7.5 el cadmio formaría dos compuestos principales el CdCO_3 , y $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ (Matusik *et al.* 2008), pero en condiciones anaeróbicas, la solución de Cd en el suelo se rige por la precipitación de sulfuros (Christensen y Huang 1999). La capacidad de adsorción de la hidroapatita (Roca fosfórica) para el Cd disminuye en presencia de otros metales (Cu, Zn, Pb), debido a la sorción competitiva del metal (Corami *et al.* 2007).

2.2 Fraccionamiento físico-densimétrico de la materia orgánica.

Durante mucho tiempo, los métodos más comúnmente usados para medir y caracterizar la materia orgánica del suelo (MOS) se han basado en el uso de extractantes químicos que permiten determinar el C orgánico y las sustancias húmicas (SH); sin embargo, este tipo de fraccionamiento tiene como limitante el hecho que no permite establecer la relación entre la dinámica de la

MOS y la disponibilidad de nutrientes, debido a que no mide las fracciones de materia orgánica biológicamente activas (Cambardella y Elliot 1994)

En consecuencia, a partir del fraccionamiento físico de la materia orgánica del suelo, han podido ser definidas las fracciones de materia orgánica que están directamente relacionadas con el ciclado de nutrientes. Este método incluye técnicas de separación por tamaño y/o densidad y evita cambios químicos de la MOS. Estas técnicas pueden ser menos destructivas y más selectivas, y los resultados obtenidos de las fracciones de suelo físicamente separadas pueden estar relacionados más directamente con la estructura y función de la materia orgánica y de los ecosistemas y agroecosistemas. El fraccionamiento de tamaño se basa en que la MOS, en la fracción del tamaño de las arenas ($>53 \mu\text{m}$), la cual recibe el nombre de materia orgánica particulada (POM), es por lo general más lábil que la materia orgánica asociada a las partículas de limo y arcilla. Mientras que el fraccionamiento de densidad se fundamenta en que durante la humificación parte de la materia orgánica se asocia más con la fracción mineral y, por lo tanto, ocurre la formación de complejos orgánico-minerales de alta densidad (Roscoe y Oliveira 2002)

El procedimiento del fraccionamiento densimétrico es descrito por Conceição *et al.* (2015) “10 g de agregados fueron colocados en tubo de centrífuga de 100 mL, conteniendo 80 mL de solución de NaI 1,8 kg dm^{-3} o PTS 2,0 kg dm^{-3} , cuyo pH se mantuvo en 4,0, con el fin de evitar la solubilización de MO. El tubo se cerró con tapón e invertido lenta y manualmente por cinco veces, evitando el rompimiento de los agregados, con vistas a la liberación de la FLL. La suspensión se centrifugó a 2.000 rpm por 90 min y el sobrenadante que contiene la FLL filtrada en vacío, en filtro Whatman GF/C. Para retirar el exceso de sal (NaI o PTS), el filtro + FLL fue lavado con agua destilada, seco a 60 °C por 24 h y cuantificada la masa de filtro + FLL. Para separar la FLO, la solución de NaI o PTS fue retornada al tubo conteniendo la muestra, que fue sometido a la dispersión por ultrasonido, con energía necesaria para la máxima dispersión del suelo en partículas primarias (250 J mL^{-1} para el Argissolo y, 450 J mL^{-1} para el Latosol). Después de la dispersión, la suspensión se centrifugó a 2.000 g por 90 min; y la FLO filtrada, al igual que la FLL”

Sohi *et al.* (2001), Canteros *et al.* (2010) realizaron un procedimiento que determina las fracciones, liviana libre (FLL), fracción liviana intra agregados que corresponde a aquella fracción protegida dentro de los micro agregados llamado también fracción liviana oclusa (FLO), y fracción órgano-mineral, llamado fracción pesada (FP). El protocolo del fraccionamiento fue el mismo. El fraccionamiento de densidad representa un método útil para separar la materia orgánica en componentes que son distintos química y físicamente. Por este método la POM es removida del suelo por flotación en agua o en soluciones densas, cuyos valores de densidad pueden variar entre 1. 2 g/cm³ De esta forma, es posible separar la materia orgánica que no está firmemente unida a los componentes minerales del suelo. Según Ruiz y Paolini (2004) otra fracción está representada por la biomasa microbiana del suelo y la materia orgánica soluble que constituyen del 3 al 5% de la materia orgánica total.

El fraccionamiento físico del suelo que usa separación por densidad puede ayudar a evaluar la dinámica de la materia orgánica, debido a la posibilidad de separar desechos de plantas parcialmente descompuestas (fracción ligera), materia orgánica que está adsorbida sobre superficies minerales o que está secuestrada dentro de los agregados del suelo. La fracción ligera (FL) es un material relativamente inalterado y de origen más reciente que la fracción pesada (FP) caracterizada por una alta relación C/N, tiene una rápida tasa de recambio, y su densidad específica es menor que los minerales del suelo. En algunos casos, si la solución usada para la separación tiene una densidad cercana a 2 g/cm³ dentro de esta fracción se puede incluir material amorfo más pesado. Mientras que la FP incluye los complejos orgánico-minerales de la materia orgánica del suelo, tiene baja relación C/N, su tasa de recambio es más lenta y su densidad específica es más alta debido a su íntima asociación con los minerales del suelo (Roscoe y Oliveira 2002)

Según Christensen (1992) el concepto original de dos (fracción ligera y fracción pesada) se ha mantenido en la mayoría de los estudios. Shaymukhametov *et al.*, (1985) indica que el mejor fraccionamiento físico de la M.O del suelo se divide en tres grupos distintos: (1) fracción ligera (densidad debajo de 1.8 a 2.0 g /cm³) con poco contenido mineral pero que incluyendo la

materia macro orgánica levemente descompuesta de origen vegetal y animal, (2) fracción con densidad media (2.0 a 2.4 g/cm³) que incluye los complejos de organoarcilla y (3) fracción pesada (densidad superior a 2.4 g/cm³)

2.1.1 Fracción ligera libre (FL- Libre)

La fracción L libre se compone de materiales orgánicos derivados principalmente de restos de plantas, pero que contiene una cantidad razonable de residuos microbiana y micro, incluyendo hifas de los hongos, esporas, esqueletos, bolitas fecales, fragmentos de raíces y semillas (Golchin *et al.* 1997). En suelos con vegetación al sufrir la quema periódica como en las sabanas, la FL libre están presentes en cantidades significativas de materiales carbonizados y parcialmente carbonizado (por ejemplo: Carbón, hollín además la composición química de la FLL es comparable al de los materiales como hojarasca (Skjemstad *et al.* 1996). Debido a su relativa facilidad de descomposición, FL-libre es muy conectados, en términos de dinámica, el sistema de suministro de residuos orgánicos (Christensen 2000). Por esta razón, la cantidad y la composición del suelo Tienen una mayor variabilidad espacial y temporal que otras fracciones (Christensen 2000).

La FL-libre es solo una pequeña parte de la masa total del suelo minerales, pero pueden almacenar una porción significativa de carbono y nitrógeno total. Mientras que la masa de suelo representada el FL-libre varía entre 0,4% -6,7% en peso, la cantidad de carbono presente en esta fracción puede llegar a valores superiores a un tercio de carbono muestra total. En cuanto al tipo de clima, no hay una clara tendencia a la acumulación de C orgánico en el libre-FL. Sin embargo, los niveles tienden a ser más altos para los suelos con vegetación nativa, especialmente bosques, pastos cultivados tienden a mantener las cantidades de FL-libre, mientras que las áreas con cultivos anuales sufren fuertes reducciones en comparación con las áreas nativas. El sistema de labranza, en comparación con labranza convencional, puede mantener los valores más altos de FL-libre aunque en algunos estudios no hay diferencia entre estos métodos de manejo del suelo (Christensen 2000).

2.1.2 Fracción ligera ocluida (FLO)

La fracción liviana ocluida (FLO) comprende un grupo diverso de compuestos orgánicos, incluidos los restos de planta, estructuras fecales, polen, cutícula de insectos y estructuras de la raíz y hongos con un tamaño reducido y un grado de descomposición más avanzado en comparación con la fracción libre (Christensen 2000). En suelos donde se practicó el roso o la quema no observaron cantidades significativas de materiales orgánicos adecuados, pero si presencia de materiales carbonizados en la FLO (Schmidt y Noack 2000).

La FL-libre en la composición química del ocluido sigue el mismo el patrón observado para FL-oclusa, es decir, una considerable reducción de los niveles de los grupos O-alquilo, con relativa preservación grupos aromáticos y alquil. Está disminución relativa en los grupos O-alquilo y aumento en los grupos alquilo está relacionado no sólo con la cantidad más grande de la primera (Principalmente en forma de hidratos de carbono), pero también a la síntesis de grupos (Golchin *et al.* 1994a, 1997).

2.1.3 Fracción pesada (FP)

La fracción pesada (PF) se compone de materiales orgánicos en avanzado estado de descomposición, no identificable visualmente, fuertemente ligada fracción mineral (Christensen 2000). Se cree que esta fracción está dominado, por los compuestos orgánicos de alta recalcitrancia, como remanentes de la cutina y suberina, por lo como material resistente, sintetizada por microorganismos durante el proceso de descomposición (Baldock *et al.* 1992). Aunque los materiales carbonizados característicamente presentan bajas densidades, han sugerido su presencia en la FP (Schmidt y Noack 2000), lo que haría posible si estuvieran conectados a las partículas minerales, aumentando su densidad. Baldock *et al.* (1992) señalan también la posibilidad de cantidades significativas de material de poco recalcitrante y recientes (como polisacárido fuente microbiana) a que se adhieran a la superficie de la arcilla.

La fracción pesada se concentra la mayor parte del carbono orgánico del suelo, y responsable, en la mayoría de los casos, más del 90% del

total de carbono (Christensen 2000, Roscoe *et al.* 2001). Sin embargo, el carbono en la fracción pesada puede ser primaria recalcitrante o material recientemente depositado por la microbiota, adherido a su superficie (Baldock *et al.* 1992). Esto haría que las fracciones pesadas eran una mezcla de materiales más recalcitrantes y los últimos.

2.1.4 Análisis de las fracciones físicas (Densimétrico)

Los métodos de fraccionamiento físico de la materia orgánica del suelo (MOS), sean por densidad o por tamaño de partículas, son simples, rápidos, sensibles y menos destructivos que los métodos de fraccionamientos químicos (Galantini 2008). Debido a que las fracciones lábiles de la MOS varían rápidamente frente a los cambios en las prácticas de manejo (Hassink *et al.* 1997), numerosos trabajos de investigación han aislado físicamente y caracterizado estas fracciones para evaluar el efecto que producen el uso de la tierra (Fabrizzi *et al.* 2003, Dubeux *et al.* 2006). Además, el fraccionamiento físico de la MOS puede contribuir a la validación de modelos conceptuales, en especial si son combinados con mediciones de carbono (C) de la biomasa microbiana, técnicas isotópicas o estudios de mineralización (Bonde *et al.* 1992). La fracción de la MOS separada físicamente está compuesta por una mezcla de restos de plantas, animales y microorganismos en diferentes estados de descomposición, incluyendo, polen, esporas, semillas y fitolitos (Gregorich *et al.* 2006). Esta mezcla heterogénea hace que su composición sea muy variable y sea considerada un pool intermedio entre los residuos frescos de los cultivos y la MOS estabilizada.

El fraccionamiento densimétrico se basa en que la fracción liviana o sobrenadante de la MOS es más lábil y reactiva que los minerales del suelo y los complejos órgano-minerales. Debido a que las partículas del suelo presentan un amplio rango de densidades, es muy difícil separar una fracción homogénea (Gregorich *et al.* 2006). Los líquidos utilizados para realizar el fraccionamiento densimétrico son tetrabromo etano, bromoformo etanol, tetracloroetano, soluciones de sales inorgánicas como el ioduro de sodio y el politungstato de sodio y suspensiones estables de sílica (Galantini 2008).

El esquema de fraccionamiento densidad descrito por Sohi *et al.* (2001) presenta dos fases de dispersión del suelo distinta. Al principio, se agita Ligeramente suspensión de suelo + NaI (1.6 a 1.8 g cm⁻³) durante 30 segundos, un proceso que implica bajo nivel de energía. Aunque hay variaciones en la literatura para esta primera fase de dispersión, lo importante es tener una cantidad suficiente para poner de todas las partículas en la energía suspensión, pero no lo suficiente para romper los hogares, lo que liberaría la FL-ocluido. En el segundo proceso de dispersión, el objetivo es romper todos agregados, liberando así el material ocluido. Varios procedimientos ha sido recomendado en esta etapa, que implique la agitación mecánica por mucho tiempo períodos (16-24 horas) en presencia de perlas y / o agentes de vidrio dispersantes (Gale *et al.* 2000).

Aunque no es tan crítico como para el fraccionamiento de tamaño de partícula, diferentes cantidades de energía podrían afectar la cantidad de FL-ocluido recuperado, ya que el poder suficiente dejaría intactos los agregados más resistentes. Este fenómeno fue observado por Golchin *et al.* (1994b) en un suelo de textura media (Rhodoxeralf) en estudios sistemáticos de la participación de diferentes tipos de suelos. Pero por lo general se recomienda usar suficiente energía para romper todos los agregados secundarios presente en la fracción de arena (Roscoe *et al.* 2001). La se discutirá con más detalle para el fraccionamiento tamaño de grano (sección: Métodos de tamaño de grano). La fracción ligera, constituye hasta de material orgánico.

2.3 Sustancias húmicas (SHs)

La materia orgánica del suelo (MOS) es objeto de atención importante en numerosas investigaciones, sobre todo en la última década. Es constituida por C, H, O, N, S y P, con los contenidos 58%, 6%, 33% respectivamente y los tres últimos 3% (Duchaufour 1982). La MOS puede ser dividida en dos grupos fundamentales: las biomoléculas y las sustancias húmicas (SHs). El primer grupo es representado por los carbohidratos, grasas, ceras, proteínas y ácidos nucleicos (Barreto *et al.* 2008). El segundo comprende a las sustancias húmicas (SHs). Según Bendeck (2003) el humus es el componente con mayor

importancia, y alcanza hasta el 90 % del carbono total del suelo, y el humus ha sido dividido, convencionalmente, en sustancias no húmicas y en sustancias húmicas.

De acuerdo con Benites *et al.* (2003), las sustancias húmicas (SHs) pueden ser definidas como una serie de polímeros amorfos de coloración amarillo, marrón a negro, de peso molecular relativamente alto y formado por reacciones de síntesis secundarias, bióticas y abióticas, generalmente clasificados de acuerdo a su solubilidad en álcali y ácidos. Las SHs son químicamente muy similares, pero las fracciones pueden ser diferenciados unos de otros por el color, peso molecular, presencia de grupos funcionales, grado de polimerización y el contenido de C, O, H, N y S.

Las sustancias húmicas (SHs) son divididas en tres fracciones con diferentes propiedades físico-químicas: Ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) y humina (HUM). Las SHs contribuyen alrededor del 85-90% de carbono orgánico total (COT) y son el principal componente de la materia orgánica del suelo (MOS), que consta con grandes reservas orgánicas del suelo (Santos 2005). La parte humificada de la materia orgánica del suelo (MOS) del suelo está formado por moléculas recalcitrantes de origen vegetal, animal y microbiana, y representa un estado indefinido de MOS. Las SHs desempeñan un importante papel en la retención de cationes, reserva de nutrientes a los cultivos, masa microbiana y en la estabilidad de agregados. Esta última, por su vez, interfiere en la infiltración, retención de agua y aeración del suelo. Así, las SHs constituyen un componente fundamental de la capacidad productiva de los suelos (Bayer y Mielniczuck 1999).

Stevenson (1994) describe la génesis, la composición y las reacciones químicas del humus con base en el modelo macromolecular, Piccolo (2001) reunió evidencias sobre un arreglo supraestructural para explicar la estructura de estas sustancias, por lo tanto, las sustancias húmicas se mantienen agregadas por medio de fuerzas de interacción débil, como las de van der Waals y otras conexiones hidrofóbicas, en pH neutro, y de puentes de hidrógeno, en valores más bajos de pH. Según Baldotto y Baldotto (2014) las

sustancias húmicas vienen siendo concebidas como agregados supramoleculares, organizándose en agrupaciones de diversos compuestos conteniendo dominios predominantemente hidrofílicos (ácidos fúlvicos), o hidrofílico-hidrofóbicos (ácidos húmicos). Las SHs representan casi la totalidad de la materia orgánica del suelo (MOS), debido a su gran reactividad, es responsable de las reacciones químicas del suelo (Canellas *et al.* 1999). Las SHs destacan en muchas investigaciones, ya que representan la principal reserva de C en el suelo y aun integran con la atmósfera modificando la cantidad de CO₂, dependiendo del uso y manejo adoptado (Piccolo 1996).

La distribución de C orgánico, en las tres fracciones de las SHs depende del tipo de suelo, del tipo de vegetación, del uso y manejo empleado (Dick y Martinazzo 2006). El uso intensivo del suelo, la quema de sus residuos y la manutención de cultivos con baja incorporación de residuos vegetales promueven la degradación de sus propiedades químicas y físicas. El conocimiento de la aplicación de técnicas que promuevan la manutención o recuperación de MOS, permiten la búsqueda del equilibrio entre pérdidas y ganancias observados en ambientes sobre vegetación natural.

2.3.1 Características químicas y fórmulas de las SHs

Con los recursos de la química moderna, la estructura molecular de las SHs sigue siendo objeto de numerosos estudios y controversias, siendo formados por una mezcla heterogénea y bastante compleja de moléculas orgánicas, polimerizadas y con masa molecular bastante variada

El ácido húmico, contiene menos grupos carboxílicos por unidad de masa que los ácidos fúlvicos (Baldotto y Baldotto 2014). Muchos investigadores han tratado de desarrollar modelos químicos para representar las estructuras medias de las SHs tal como se presentaron las del AH por Stevenson (1982). La amplia variación en el grado de polimerización y el número de cadenas laterales y radicales que pueden ser encontradas en las SHs hace con que no exista similitud entre dos moléculas húmicas. Las sustancias húmicas (SH) agrupadas en ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) y huminas (H) (Kang *et al.* 2003), estarían asociados al cambio.

2.3.2 Ácidos fúlvicos (AF)

Fracción o derivado de la materia orgánica del suelo caracterizado por su solubilidad en solución álcali (base) y ácido, el AF es mezcla de ácidos orgánicos alifáticos débiles y aromáticos con PM que van desde 1000 a 10000 (Rodríguez 2009). AF contienen oxígeno dos veces mayor que los ácidos húmicos, contienen más grupos carboxílicos (-COOH) e hidroxilos (-COH), generando un compuesto químicamente más reactivo, con doble CIC (con capacidad de intercambio aniónico y catiónico) que el AH, además la alta CIC es producida por los grupos carboxilos (Ron 2004). El ácido fúlvico está compuesto por ácidos carboxílicos y fenólicos que le confieren características de mayor reactividad, tienen mayor solubilidad y movilidad por su menor peso molecular, los AF tienen menor agregación y estabilidad. El método clásico descrito por Stevenson (1994) consiste en la extracción de HA y FA del humus del suelo utilizando una base fuerte para extraer los materiales alcalinos solubles, y luego, después de la eliminación de los componentes no solubles, la solución alcalina se acidifica para precipitar los ácidos húmicos. El método descrito por Swift (1996), tomada por la (IHSS) agrega un paso de adsorción de columna para separar el ácido fúlvico como el componente más hidrofóbico, a diferencia de las moléculas biológicas más hidrófilas en el extracto que contiene ácido fúlvico del método clásico.

La sociedad internacional de las sustancias húmicas (IHSS), ha tomado de la propuesta de Lamar *et al.* (2014) en la actualidad la última por esta organización donde define el ácido fúlvico (AF) como el material que se une a una resina de éster acrílico macroporoso no iónico de polaridad moderada a pH bajo (DAX-8), que desplaza la definición clásica de AF, que se define como todo material orgánico extraído con una base fuerte que es soluble en tanto ácido como base. Según Hayes y Graham (2000) el AF separado con DAX-8 y resinas similares a veces se llama la fracción de ácido fuerte hidrofóbica de materia orgánica soluble

El ácido fúlvico, contiene más grupos carboxílicos por unidad de masa (Baldotto y Baldotto 2014). Los AF son solubles en un medio álcali y en ácido diluido. Son constituidos principalmente por polisacáridos,

aminoácidos y compuestos fenólicos, que son más reactivos que las otras dos fracciones por la mayor cantidad de grupos carboxílicos y fenólicos que contiene. Estudios realizados en la acción directa de las SHs sobre el metabolismo y crecimiento de las plantas se han centrado principalmente en los AF, la fracción humificada considerada de menor peso molecular, mayor solubilidad y movilidad en el suelo (Duchaufour 1982). Según Stevenson y Cole (1999) el ácido húmico tiene un peso molecular < 100 000.

2.3.3 Ácidos húmicos (AH)

Sustancias orgánicas de color oscuro soluble en base e insoluble en ácidos, por lo tanto, es extraído del suelo con álcalis (base) y otros reactivos, que se precipitan cuando el pH disminuye por debajo de 2. En promedio, el 35% de las moléculas de ácido húmico (HA) son aromáticas (anillos de carbono), el resto son moléculas alifáticas (cadenas de carbono) (Pettit 2012). El AH tiene mayor peso molecular y es menos ácido que el Acido Fúlvico, constituido por grupos funcionales, hidroxilos (-OH) fenólicos con menor carboxílicos (-COOH) sin embargo el AH tiene mayor agregación y estabilidad. Según Calace *et al.* (2000), la composición y estructuras del ácido húmico es más complejas que de los ácidos fúlvicos. Según Stevenson y Cole (1999) el ácido húmico tiene un peso molecular < 300 000

Los ácidos húmicos (AH) son solubles en medios alcalinos e insolubles en medio ácido diluido. Se han definido como sustancias de coloración oscura, compuestas por macromoléculas de masa molecular relativamente elevada, formadas por medio de reacciones de síntesis secundarias a partir de residuos orgánicos de plantas, animales y microorganismos (Benites *et al.* 2003). Sin embargo, algunos estudios han sugerido nuevas concepciones para las estructuras complejas de esas fracciones. Los Acido Húmico presentan mayor contenido de C, menor de O y el contenido similar de la humina que los del Ácido Fúlvico (Stevenson 1994). Esto puede ser comprobado con los experimentos llevados a cabo por Santos y Camargo (1999), en muestras de un Ultisol. El peso molecular relativo de los AH es mayor que el de los Ácidos Fúlvicos, que tienden a tener más compuestos aromáticos, menos carboxílicos y grupos C-O alquil de que los AF

(Stevenson 1982), posiblemente debido a que tienen mayor contenido de estructuras de tipo polisacáridos.

La composición media de las unidades básicas de los Ácidos Fúlvicos (AF) y ácidos Húmicos (AH), en términos de fórmulas químicas son, respectivamente $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$ y $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S_2$ (Stevenson 1982). Los AH y AF son bastante reactivos y esa mayor reactividad es debida principalmente a la presencia de grupos funcionales que contiene oxígeno, tales como grupos carboxilos e hidroxilos fenólicos que son responsables por su acidez. La acidez de los ácidos húmicos (AH) es menor que del ácido fúlvico (AF), que está relacionado con sus niveles más bajos por las cantidades de carboxilos (Duchaufour 1982). La relación C/N de los AH y AF es superior en 50% a la media observada en la materia orgánica, indicando menor grado de degradación, confiriéndole mayor estabilidad en el ambiente.

Con el grado de polimerización relativamente más alto de los AH, es posible observar una etapa más avanzada de humificación. Sin embargo, los AF contienen más grupos - COOH por unidad de masa en relación a los AH y junto con la suma de los grupos fenólicos, caracterizan mayor acidez total, presentando mayor CIC que los AH. Incluso cuando se compara con una arcilla silicatada de tipo 2:1, que contiene un promedio de 200 cmol kg^{-1} , las SHs exceden la capacidad de amortiguación del suelo. Tene (2016), encontró cantidades mayores a 60 elementos entre minerales en el ácido húmico. Según Pettit (2012) los elementos complejados en el AH son de importancia.

2.3.4 Humina (HUM)

La humina es insoluble en medios alcalinos y ácidos y pueden tener una composición variable, reducida capacidad de reacción. Su falta de sensibilidad en un medio acuoso puede ser debido simultáneamente a la alta hidrofobicidad y fuerte interacción con los componentes inorgánicos y también por tener compuestos lipídicos, estructuras de carbohidratos y aromáticos en diferentes proporciones (Konova 1966, Pettit 2012). se consideran sustancias macro orgánicas (muy grandes) porque sus pesos moleculares (PM) oscilan entre 100.000 y 10.000.000. aproximadamente En comparación, los pesos

moleculares de carbohidratos (azúcares/complejos) varía de aproximadamente 500 a 100,000. Las propiedades químicas y físicas de la humina se entienden solo parcialmente. Las humina presentes en el suelo son las más resistentes a la descomposición de todas las sustancias húmicas (Pettit 2012).

La humina (HUM) presenta baja acidez en comparación con los AF y AH, que, junto con la fuerte asociación a los minerales, provoca insolubilidad en el medio alcalino acuoso (Benites *et al.* 2003). La insolubilidad de la HUM puede ser proveniente de haber sido fuertemente adsorbida o unida a los componentes inorgánicos del suelo. La resistencia a la degradación microbiana de materiales húmicos también parece ser en gran parte debido a la formación de complejos metálicos y/o arcilla-orgánicas estables (Schnitzer *et al.* 1991). La estructura química y propiedades de la fracción HUM parecen ser similares a aquellas de los AH (Stevenson 1982).

2.4 Métodos de detección del cadmio y otros metales pesados

Actualmente existe una gama de técnicas y métodos analíticos para la determinación del cadmio y otros metales pesados en los suelos y tejidos. Según Alloway (2010) el factor más importante que debemos tener en cuenta al decidir el método es conocer el propósito del estudio, la información que se necesita obtener o las preguntas ambientales que deben ser respondidas. Existe al alcance espectrómetros portátil de rayos X que mide las concentraciones totales de metales para el análisis de campo. Sin embargo, es probable que un procedimiento de extracción química secuencial, múltiples etapas combinado con instrumentación avanzada de laboratorio sea más adecuado para estimar la fracción del contenido del metal. Otros factores que debemos considerar para determinar la técnica analítica podrían ser: Muestreo. Conservación, almacenamiento y preparación de muestras. Característica del analito de interés. Concentraciones de analitos a medir. Disponibilidad de aparatos de laboratorio e instrumentación. Costo del análisis. Tiempo necesario para obtener los resultados.

Según Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios JECFA (2011) de la FAO y WHO, las técnicas para la detección del cadmio incluyen espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS), espectrometría

de absorción atómica (ETAAS), electrotérmica (horno de grafito y horno de Zeeman), espectrometría de absorción atómica de inyección de haz (BIAAS), espectrometría de absorción atómica con horno de llama por termorresistencia (TS-FF-AAS), Espectrometría de fluorescencia atómica de generación de hidruros (HG-AFS), espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Los métodos de digestión (extracción) e instrumentos empleados en el análisis del cadmio en los estudios realizados en Perú, que pudimos identificar, son: espectrofotómetro de absorción atómica, ICP (El documento no da más detalles), EPA-3050B, EDTA 0,05 M pH 7, Digestión húmeda, Extracción vía seca, entre otros.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Ubicación política

Este trabajo de investigación se realizó en el Invernadero de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional Agraria de la Selva, ubicado en el distrito de Rupa Rupa, provincia de Leoncio Prado, departamento de Huánuco.

3.2. Ubicación geográfica y zona de vida

La ubicación geográfica corresponde a las coordenadas UTM: 390448 metros E, 8970073 metros N, a una altitud de 670 m.s.n.m. El área en estudio se encuentra comprendida en la zona de vida Bosque muy húmedo, pre montano tropical (Bmh-pmt).

3.3. Materiales

Materiales y equipos

- Centrifuga, dispersor de partículas "Sonics-vibracell"
- Espectrofotómetro de absorción atómica (Varian "Spectra 55B")
- Balanza electrónica, con capacidad máxima de 100 gramos con precisión de 0.01mg.
- Estufa con capacidad de 110 °C
- Centrifuga con capacidad de 200 rpm
- Mufla con capacidad de 550 °C
- Bomba al vacío con filtro de fibra de vidrio (tipo GF/A, 47 mm diámetro, retención de 1,6 mm) (Whatman International)

Reactivos

- Ioduro de sodio (NaI)
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Ácido clorhídrico (HCl)
- Acido sulfúrico (H₂SO₄)
- sulfato de cadmio Merck (3CdSO₄·8H₂O)

- Difenilamina sulfúrica, Agua destilada, Matraz Erlenmeyer, vaso de precipitado, Fiolas y tubos de ensayos.

3.4. Métodos

El estudio fue conducido en un diseño completo al azar con 4 repeticiones, en arreglo factorial: suelo aluvial (A1) y residual (A2), con tres niveles de cadmio (1.5, 3.0 y 4.5 ppm) a partir del sulfato de cadmio Merck ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), y tres niveles de materia orgánica (30, 60 y 90 t/ha) más dos testigos adicionales con un total de 20 tratamientos. Luego se colocó una semilla pre germinada de cacao, variedad CCN-51, en el sustrato mezclado según tratamientos humedecidos a capacidad de campo. Según el sistema internacional de unidades (SI) una telada (t) equivalea a mil kilos ($t = 1000 \text{ kg}$)

3.4.1. Fraccionamiento físico, densimétrico.

Se realizó en el laboratorio de análisis de suelos de la Universidad Nacional Agraria de la Selva. Se ha considerado las fracciones liviana libre (FLL), fracción liviana oclusa (FLO) y la fracción pesada (FP). La metodología empleada para el fraccionamiento densimétrico se basa en la separación por densidad de las tres partículas o fracciones. Para el fraccionamiento de la materia orgánica se utilizó la solución orgánica con una densidad de 1.6 cm^{-3} (Gregorich y Ellert 1993).

El esquema de fraccionamiento por densidad se realizó según Conceição *et al.* (2015), en dos fases de dispersión. Al principio, se agitó 10 de TFSA (Tierra fina seca al aire) con 80 ml de ioduro de sodio (NaI) con densidad 1.8 g cm^{-3} realizando un movimiento circular con la mano, para luego centrifugar a 2000 rpm/90 minutos, obteniéndose una fase sedimentada (precipitado) y suspensión que fue filtrado con una bomba al vacío que contenía un filtro de fibra de vidrio (tipo GF/A, 47 mm diámetro, retención de 1,6 mm) (Whatman International). El material orgánico retenido en el filtrado corresponde a la fracción liviana libre (FLL), que fue secado a 60° centígrados durante 24 horas y analizado la concentración de cadmio total. En la segunda fase se devolvió el NaI del filtrado anterior sobre el tubo que contenía el suelo sedimentado para se realizó la dispersión de ultrasonido a 340 joule durante 20

minutos, para dispersar y romper los agregados y liberar la fracción oclusa. Luego centrifugar la solución a 2000 rpm durante 90 minutos, después se filtró igual que en la primera fase. Las partículas retenidas en el filtro fueron secados a 60 °C/24 Horas que corresponde a la fracción oclusa (FLO), el material precipitado en el fondo del tubo es la fracción pesada que también fue secada y pesada. Se analizó el cadmio en la FLL, FLO y FP según la metodología descrita.

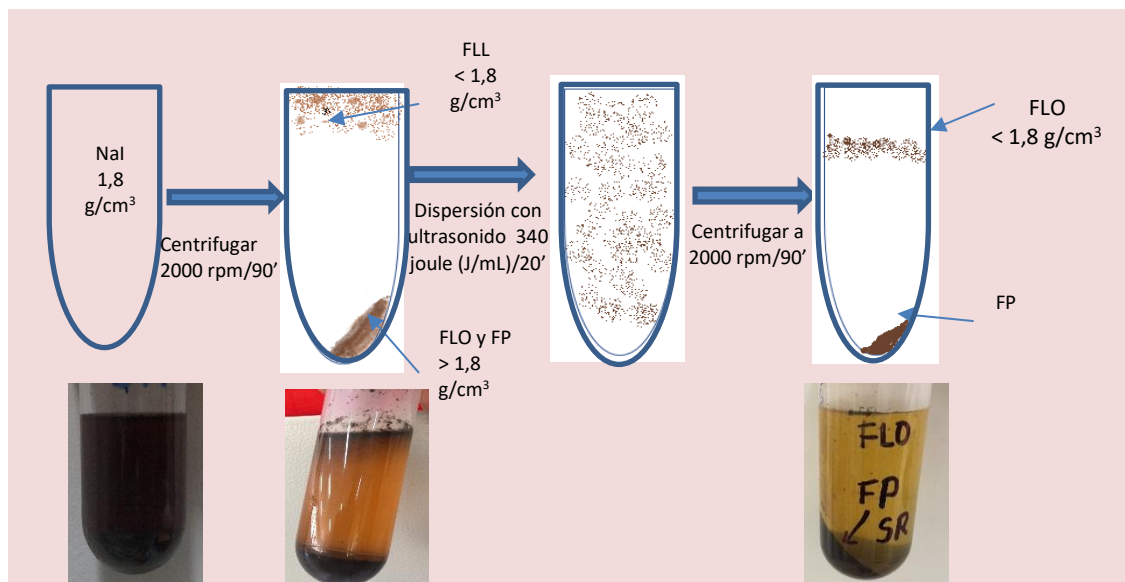


Figura 1. Secuencia del fraccionamiento densimétrico

3.5. Fraccionamiento químico de la materia orgánica del suelo (MOS)

El fraccionamiento químico de la materia orgánica del suelo (MOS) se realizó en el laboratorio de la Universidad Nacional Agraria de la Selva (UNAS). Según el método de la Sociedad Internacional las sustancias húmicas (IHSS) propuesto por Swift (1996) con base en la solubilidad diferencial en soluciones alcalinas y ácidas, de acuerdo a esta solubilidad se obtienen las fracciones correspondientes al ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) y humina (HUM).

3.5.1. Extracción de las SHs (sustancias húmicas)

La primera extracción se realizó en un tubo de agitación utilizando 4,0 g de TFSA, 40 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹, la suspensión (S) se agita durante 60 minutos a 150 rpm, en un agitador horizontal, después se coloca en reposo por una noche, obteniendo un extracto alcalino (EA) que es formado por la fracción del AF, AH e incluyendo el suelo. Al culminar el reposo (EA+S), se llevó

a centrifugación de 5000 rpm, durante 20 minutos, el sobrenadante es transferido para un balón volumétrico. Esta operación de extracción se repitió 2 veces, por lo tanto, las suspensiones siguientes serán agitadas por 5 minutos a 150 rpm para después estar en reposo de una hora antes de entrar nuevamente a la centrifuga, teniendo la separación entre el extracto alcalino y el residuo que viene a ser la humina (HUM)

Los extractos obtenidos en las centrifugaciones se juntaron, resultando en un volumen final de 200 ml aproximadamente, ya que el volumen fue completado con agua destilada, después se transfiere para recipientes de vidrio identificados, estos recipientes deben estar en refrigeración para su conservación. Parte del volumen obtenido de la separación del ácido Húmico (AH) y utilizado para obtener el ácido fúlvico (AF).

3.5.2. Fracción de ácidos fúlvicos

El pH de 50 ml del EA es ajustado a 2,0 con solución de H_2SO_4 concentrado, después se pone en reposo por una noche. El precipitado (AH) es separado de la fracción (AF) por centrifugación durante 10 minutos a 5000 rpm. El sobrenadante (AF) es descartado y el precipitado (AH) guardado. Los valores del AF es obtenidos por la diferencia entre AH y el EA

3.5.3. Fracción de ácidos húmicos

Después de la obtención de la fracción de ácido fúlvico, 15 ml NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ es adicionados al precipitado (ácido húmico), la fracción es transferida para un balón volumétrico de 25 ml siendo el volumen completado con agua destilada

3.5.4. Fracción de Humina (HUM)

Los residuos que permanecieron en el tubo de centrifuga después de la extracción del EA es transferidos para una lata de aluminio y secadas a $65 \text{ }^\circ\text{C}$, después se muele el suelo con HUM para utilizar en posterior análisis de cadmio.

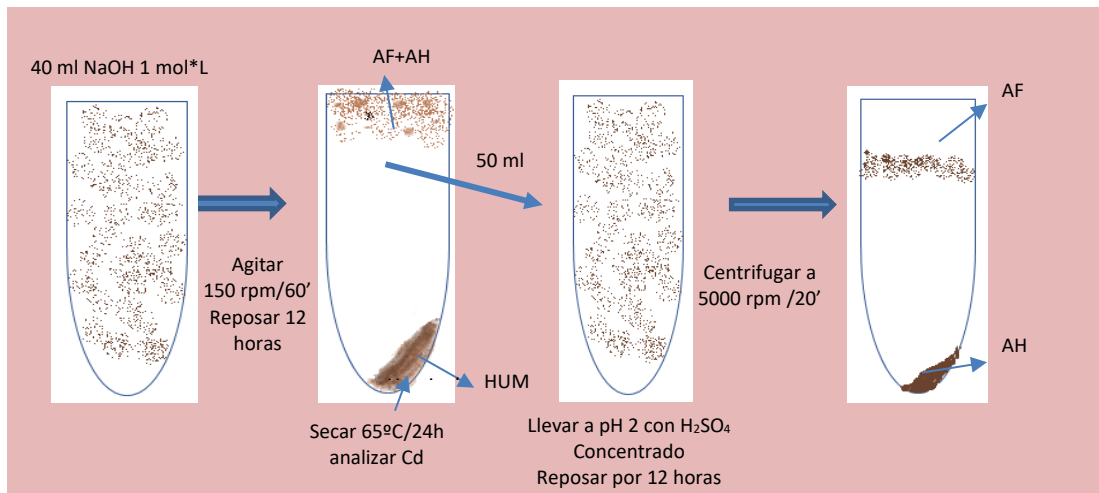


Figura 2. Esquema del fraccionamiento químico

3.5.5. Carbono orgánico total (COT)

Se determinó según el método de Walkley y Black, adaptado por Zavala (2015) en el laboratorio de análisis de suelos de la Universidad Nacional Agraria de la Selva (UNAS), como se describe a continuación:

- Pesar 0.5 g. de suelo (TFSA),
- Depositar en un matraz erlenmeyer de 250 ml.
- Agregar 10 ml de dicromato de potasio 1 N.
- Añadir 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, Mezclar para homogenizar la solución y dejar reposar por 1 hora a más, llevar a un volumen de 100 ml con agua destilada.
- Tomar 10 ml de esta solución en un vaso de precipitado y agregar de 2 a 3 gotas del indicador difenilamina sulfúrica.
- Titular con la sal de Morh 0.5 N. El cambio de color verde oscuro a verde brillante indicará el final de la titulación, anotar el gasto de la solución de la sal de Morh. Paralelamente realizar un blanco (sin muestra).

3.6. Diseño experimental y determinación del cadmio en suelo y tejido

Se utilizó el Diseño completamente al azar (DCA), en cuatro repeticiones. Para las comparaciones de los tratamientos se utilizó la comparación de medias de Duncan, con un nivel de significación ($\alpha = 0.05$).

FACTOR A: Suelo aluvial y suelo residual con alto y bajo contenido de cadmio.

a1 = suelo aluvial con pH 4.7 y 3.65 ppm de Cd

a2 = suelo residual con pH 7.44 y 0.10 ppm de Cd

FACTOR B: Niveles de Cadmio (ppm), como sulfato de cadmio

Se emplearon 3 niveles de cadmio b1 (1.5), b2 (3.0) y b3 (4.5) ppm

FACTOR C: Niveles de materia orgánica M.O (t/ha), Wanunchasca

Se emplearon 3 niveles de M.O c1 (30), c2 (60), c3 (90) t/ha

La materia orgánica empleada fue el wanunchasca, según ficha técnica su composición es: Nitrogeno 1.5-2.0 %, P_2O_5 1.5-2.0 %, K_2O 1.5-2.0 %, CaO 10-13 %, MgO 6-8 %, Na 0.36 %, S 1.5 %, Cu 120 ppm, Zn 245 ppm, Fe 2000 ppm, B 300 ppm, C/N 30. Antes de iniciar el experimento se analizó el cadmio total de este abono, y nos arrojó una concentración de 0.69 ppm. La semilla empleada arrojó una concentración de 0.31 ppm de cadmio.

Cuadro 1. Descripción de los tratamientos en estudio.

Tratamiento	Suelos		Niveles de Cd		Niveles de materia orgánica
T ₁	Suelo aluvial (pH ↑ y Cd ↑)	+	1.5 ppm	+	30 t/ha
T ₂	Suelo aluvial (pH ↑ y Cd ↑)	+	1.5 ppm	+	60 t/ha
T ₃	Suelo aluvial (pH ↑ y Cd ↑)	+	1.5 ppm	+	90 t/ha
T ₄	Suelo aluvial (pH ↑ y Cd ↑)	+	3.0 ppm	+	30 t/ha
T ₅	Suelo aluvial (pH ↑ y Cd ↑)	+	3.0 ppm	+	60 t/ha
T ₆	Suelo aluvial (pH ↑ y Cd ↑)	+	3.0 ppm	+	90 t/ha
T ₇	Suelo aluvial (pH ↑ y Cd ↑)	+	4.5 ppm	+	30 t/ha
T ₈	Suelo aluvial (pH ↑ y Cd ↑)	+	4.5 ppm	+	60 t/ha
T ₉	Suelo aluvial (pH ↑ y Cd ↑)	+	4.5 ppm	+	90 t/ha
T ₁₀	Suelo residual (pH ↓ y Cd ↓)	+	1.5 ppm	+	30 t/ha
T ₁₁	Suelo residual (pH ↓ y Cd ↓)	+	1.5 ppm	+	60 t/ha
T ₁₂	Suelo residual (pH ↓ y Cd ↓)	+	1.5 ppm	+	90 t/ha
T ₁₃	Suelo residual (pH ↓ y Cd ↓)	+	3.0 ppm	+	30 t/ha
T ₁₄	Suelo residual (pH ↓ y Cd ↓)	+	3.0 ppm	+	60 t/ha
T ₁₅	Suelo residual (pH ↓ y Cd ↓)	+	3.0 ppm	+	90 t/ha
T ₁₆	Suelo residual (pH ↓ y Cd ↓)	+	4.5 ppm	+	30 t/ha
T ₁₇	Suelo residual (pH ↓ y Cd ↓)	+	4.5 ppm	+	60 t/ha
T ₁₈	Suelo residual (pH ↓ y Cd ↓)	+	4.5 ppm	+	90 t/ha
T ₁₉	Control suelo aluvial (pH ↑ y Cd ↑)				
T ₂₀	Control suelo residual (pH ↓ y Cd ↓)				

Modelo aditivo lineal:

$$Y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl}$$

Dónde:

μ = Efecto de la media general.

α_i = Efecto del i-esimo del nivel del factor A

β_j = Efecto del j-esimo del nivel del factor B

γ_k = Efecto del k-esimo del nivel del factor C

$(\alpha\beta)_{ij}$ = Efecto de la interacción i-esimo nivel del factor A, con el j- esimo nivel del factor B

$(\alpha\gamma)_{ik}$ = Efecto de la interacción i-esimo nivel del factor A, con el k-esimo nivel del factor C

$(\beta\gamma)_{jk}$ = Efecto de la interacción j-esimo nivel del factor B, con el k-esimo nivel del factor C

$(\alpha\beta\gamma)_{ijk}$ = Efecto de la interacción entre el i-esimo nivel del factor A con el j-esimo nivel del factor B, y el k-esimo nivel del factor C

ε_{ijkl} = Efecto aleatorio del error experimental correspondiente al i-ésimo nivel del factor A con el j-esimo nivel del factor B y el k-esimo nivel del factor C en la l-esima repetición.

Para:

i = 1, 2, efecto de la influencia de dos suelos

j = 1, 2,3 efecto de los niveles del factor, niveles de materia orgánica (B)

k = 1, 2,3 efecto de los niveles del factor, niveles de cadmio (C)

L = Repeticiones

Cuadro 2. Esquema del análisis de variancia (ANVA).

F. Var	Gl	SC	CM	FC	F tab
Tratamiento	ABC-1	SCTra	CMTra	CMTra/CMe	F(gl _{trat} , gl _{ee})
A	a-1	SCA	CMA	CMA/CMe	
B	b-1	SCB	CMB	CMB/CMe	
C	c-1	SCC	CMC	CMC/CMe	
AB	(a-1)(b-1)	SC(AB)	CM(AB)	CM(AB)/CMe	
AC	(a-1)(c-1)	SC(AC)	CM(AC)	CM(AC)/CMe	
BC	(b-1)(c-1)	SC(BC)	CM(BC)	CM(BC)/CMe	
ABC	(a-1)(b-1)(c-1)	SC(ABC)	CM(ABC)	CM(ABC)/CMe	
Ta1 vs Trat	1				
Ta2 vs Trat	1				
Error	(r-1)(abc-1)	SCe	CMe		
Total	abc-1	SCT			

3.6.1. Determinación del cadmio total en el suelo método (USEPA 3050 B)

La determinación del cadmio total en los suelos y las fracciones físicas y químicas se realizó según el método EPA-3050B (Agencia de Protección Ambiental) de digestión acida de sedimentos, lodos y suelos (USEPA 1996), la cuantificación del filtrado se realizó en el espectrofotómetro de absorción atómica (SAA; modelo Varian "Spectra 55B") Hecho en Australia). Para esta variable se tomaron muestras del suelo de cada tratamiento, para su respectivo análisis. Se analizó cadmio total, cadmio disponible y su caracterización completa antes de la incubación en el laboratorio de análisis de suelos. Asimismo, se seguirá la siguiente metodología (USEPA):

- Pesar 2 g. de suelo, con un tamaño de partícula 2 mm. Añadir 10 ml de HNO_3 1:1. Calentar a 95 °C por 5 minutos. Enfriar y añadir 5 ml de HNO_3 concentrado. Repetir una vez y dejar reducir la solución hasta 5 ml. Dejar enfriar y añadir 2 ml de agua destilada y 3 ml de H_2O_2 . Al cesar la efervescencia añadir 1 ml de H_2O_2 .
- Repetir hasta no observar efervescencia. Añadir 5 ml de HCl concentrado y 10 ml de agua desionizada. Calentar por 15 minutos y dejar enfriar. Filtrar por gravedad. Aforar a 50 ml con agua destilada. Almacenar y mantener refrigerado. Cuantificación por espectrofotómetro de absorción atómica

3.6.2. Cadmio disponible en suelo

El cadmio disponible o extraíble se determinó empleando el EDTA 0,05 M según Gonzales (1986) adaptado para este estudio, que consistió en ajustar a pH 7, con ácido clorhídrico, luego se pesó 5 gramos de TFSA (tierra fina seca al aire) y se añadió 20 ml de la solución extractante EDTA, con pH 7 y en un agitador eléctrico se agito durante 20 minutos, luego se filtró y realizo diluciones en caso sea requerido, luego se cuantificó en el espectrofotómetro de absorción atómica. El filtrado se determinó usando espectrofotómetro de absorción atómica (SAA; modelo Varian "Spectra 55B") Hecho en Australia)

3.6.3. Cadmio total en hojas del cacao, método (digestión húmeda)

El cadmio en hojas se determinó según Bazán (1996). Para determinar el cadmio total en tejido (Hojas) se tomaron muestras de hojas de los plantes de cacao, cuando los plantes tenía 5 meses. La secuencia del análisis se describe a continuación:

- Pesar 0.5 g de tejido vegetal y colocar dentro de frascos, resistentes a calor y de 50 ml de capacidad.
- Adicionar 5 ml de la solución nítrica – perclórica. (1:4). Colocar sobre la plancha de calentamiento y evaluar gradualmente la temperatura hasta 175 °C. Dejar en digestión por 1 hora y 30 minutos o hasta que la solución se vuelva clara.
- Remover el frasco y adicionar 15 ml de 0.1 NHCl. Agitar el frasco para disolver las cenizas y filtrar la solución Cuantificación por espectrofotómetro de absorción atómica

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Fraccionamiento densimétrico (liviana libre, liviana ocluida y pesada), relacionado al Cd en suelo aluvial y residual

Los resultados de la concentración de cadmio total en la fracción densimétrica, del suelo aluvial y residual (2A) con tres dosis de materia orgánica (3B) sometido a tres niveles de cadmio (3C) se presenta en el Cuadro 3. Después de haberse extraído el cadmio total en cada tratamiento según USEPA 3050B, la mayor concentración se encontró en la fracción liviana libre (FLL) con 62.74 %, le sigue la fracción liviana oclusa (FLO), con 32.59 % y en menor cantidad en la fracción pesada (FP) con 4.66 % es decir el orden de la fijación del cadmio en la fracción densimétrica fue FLL>FLO>FP (Cuadro 3).

Resultados similares obtuvieron Caballero y Hernández (2013) reportaron concentraciones de carbono en el orden FLL>FLO>FP. La mayor concentración de cadmio en la fracción liviana libre se explicaría por la presencia alta de materiales orgánicos, restos de insectos en proceso de descomposición que fueron retenidos o absorbidos, por los organismos presentes en el suelo y estarían formando parte un grupo orgánico amplio entre carbohidratos, y otros compuestos fenólicos, es decir, esta materia orgánica sería mas reactiva y estaría formando compuestos activos en distintos grupos funcionales de carbono aromático, alquilo, carbonilo, y ácidos carboxílicos, coincidiendo con Gregorich *et al.* (2006) para quienes la FLL es mas reactiva.

Además, los microorganismos presentes en esta materia orgánica estarían adsorbiendo y absorbiendo el cadmio presente, estos grupos funcionales tienen la capacidad de retener intercambiar los iones como el cadmio. Golchin *et al.* (1994b) encontraron en FLL, fragmento de raíz y planta, no descompuestos o parcialmente descompuestos, con 0.5-2 mm, además consistió en 55-63% de 0-alkyl C, 18-25% de alkyl C, 14-18% de aromático C y 5-7% de carbonilo C. Según Ahmed y Oades (1984) las fracciones ligeras incluyen microorganismos.

La presencia del contenido de cadmio en la fracción ligera (liviana) ocluida (FLO), se debería a que esta fracción también está compuesta de estructuras orgánicas en proceso de descomposición, es decir, la FLO está integrada de materiales orgánicos en un estado de mayor descomposición que la FLL, por ello los resultados en ambas fracciones (FLL, FLO) serían muy parecidos, al respecto Golchin *et al.* (1994b) reportaron componentes como pequeñas partículas de residuos orgánicos que no estaban completamente descompuestos, granos de polen, partículas de tejido vegetal lignina y fitolitos, todo en la fracción ocluida (FLO), según Skjemstad *et al.* 1996 la FLL está integrada de restos vegetales en estado inicial de descomposición.

Cuadro 3. Cadmio total promedio en la fracción liviana libre (FLL), oclusa (FLO) y pesada (FP).

Tratamientos				Cd-total (USEPA-3050B)			Suma
Nº	Símbolo			FLL	FLO	FP	
T1	A1	B1	C1	0,68	0,50	0,05	1,23
T2	A1	B1	C2	1,43	0,33	0,07	1,82
T3	A1	B1	C3	0,90	1,00	0,09	1,99
T4	A1	B2	C1	0,58	0,40	0,07	1,05
T5	A1	B2	C2	1,30	0,45	0,05	1,80
T6	A1	B2	C3	1,38	0,43	0,06	1,86
T7	A1	B3	C1	0,63	0,35	0,06	1,03
T8	A1	B3	C2	0,93	0,50	0,08	1,50
T9	A1	B3	C3	1,28	0,70	0,09	2,06
T10	A2	B1	C1	0,38	0,13	0,03	0,53
T11	A2	B1	C2	0,55	0,45	0,04	1,04
T12	A2	B1	C3	0,70	0,43	0,05	1,18
T13	A2	B2	C1	0,35	0,15	0,04	0,54
T14	A2	B2	C2	0,65	0,33	0,05	1,03
T15	A2	B2	C3	1,00	0,48	0,07	1,55
T16	A2	B3	C1	0,48	0,23	0,04	0,74
T17	A2	B3	C2	1,10	0,55	0,06	1,71
T18	A2	B3	C3	1,23	0,29	0,06	1,57
T19	A1i	B0	C0	0,53	0,52	0,06	1,11
T20	A2i	B0	B0	0,13	0,20	0,07	0,40
Promedio				0,81	0,42	0,06	1,29
				62,74	32,59	4,66	100

4.1.1. Fracción liviana libre (FLL)

Los resultados de la concentración de cadmio total en la fracción densimétrica liviana libre de los tratamientos evaluados. Suelo aluvial y residual con tres dosis de materia orgánica sometido a tres niveles de cadmio, se presenta adjunto en anexo (Cuadro 36). Según la prueba de F del análisis de varianza adjunto anexo (Cuadro 37) existe diferencias estadísticas altamente significativas (AS), entre los tratamientos, es decir, al menos uno de los tratamientos es diferente a los demás en la concentración de cadmio total en la FLL. También se encontró diferencias estadísticas altamente significativas. Para el factor suelos (A1=aluvial, A2=residual), dosis de materia orgánica y niveles de cadmio (C). Las interacciones: suelos por niveles de materia orgánica (AB), suelos por niveles de cadmio (AC) y la interacción de los tres factores (ABC) también mostraron diferencias estadísticas altamente significativas.

El suelo aluvial (A1) mostro estadísticamente mayor concentración de cadmio en la FLL (Cuadro 4), la concentración de materia orgánica inicial del suelo aluvial (A1) (Figura 13) fue alto (5.67 %) y habría influido en la mayor presencia de cadmio en la fracción liviana libre, esto nos indicaría que la mayor presencia de M.O contribuye a la acumulando del Cd en la fracción orgánica ligera, fracción que está en proceso de descomposición, que aún no se ha mineralizado, Este cadmio sería el que fue bioacumulado por los microorganismos del suelo, en la rizosfera, además los exudados orgánicos favorecen la actividad microbiana. Por lo tanto, el cadmio encontrado correspondería al que fue bioacumulado por los microorganismos del suelo en la rizosfera, favorecida por los exudados orgánicos que habrían contribuido a una mayor actividad microbiana. Es decir, el cadmio ha sido secuestrado, retenido o adsorbido por los microorganismos del suelo, por la tanto esta fracción estaría ligada a la parte biológicamente más activa, según Cambardella y Elliot (1994) la fracción densimétrica está relacionada a la materia orgánica biológicamente activa.

Cuadro 4. Duncan de la concentración de cadmio en el suelo aluvial y residual en la FLL

Suelos (A)	Medias	n	Significancia (*)
Suelo aluvial (A1)	1,01	36	a
Suelo residual A2)	0,71	36	b
Aluvial (Test. a1)	0,53	4	c
Residual (Test a2)	0,13	4	d

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

Se encontró diferencias estadísticas significativas en la concentración de cadmio total en la FLL, cuando se aplicó 3 dosis de materia orgánica (Cuadro 5). Se encontró mayor concentración de cadmio en la FLL a mayor nivel de materia orgánica aplicado al suelo (90 t/ha), creemos que es debido a la acumulación del cadmio en la materia orgánica que corresponde a la fracción ligera, es decir que no está totalmente descompuesta. Por lo tanto reportamos mayor secuestro, retención o adsorción del cadmio en la fracción FLL, con mayores dosis de materia orgánica aplicado al suelo, sin embargo, es posible la presencia de coloides, arcillas, u otros minerales como ácidos ligados al Cd, presentes en la FLL. Según Zagal *et al.* (2002) la fracción liviana se caracteriza por no estar muy firmemente asociada con los minerales del suelo y por ser una materia orgánica poco transformada, con una densidad específica $< 2 \text{ g/cm}^3$, constituye hasta el 30% de la materia orgánica del suelo, sin embargo Galantini (2008) muestra varias sustancias con variada densidad. La densidad pudo afectar estos resultados.

Según Duncan al 5 % (Cuadro 5) del Cd total en la FLL, estadísticamente mostro mayor concentración de Cd, cuando se aplicó al suelo 4.5 ppm de Cd (C3), como Sulfato de cadmio (CdSO_4). Es decir, a mayor dosis de cadmio aplicado la presencia de cadmio total en el suelo también fue mayor. Se observa que el incremento de C1 A C2 es 0.47 ppm, y de C2 a C3 es 0.09 que nos estaría indicando que al inicio con dosis bajas la retención es mayor, en cambio cuando se incrementa las dosis la retención del cadmio es menor debido a la saturación de los sitios de cambio.

Cuadro 5. Duncan de altura de plantas en los tratamientos con niveles de M.O

Niveles de materia orgánica (B)	Media	n	Significancia (*)	
B3 (90 t/ha)	0,94	24	a	
B2 (60 t/ha)	0,88	24		b
B1 (30 t/ha)	0,76	24		c
Niveles de cadmio (C)	Media	n	a	
C3 (4.5 ppm)	1,08	24		b
C2 (3.0 ppm)	0,99	24		c
C1 (1.5 ppm)	0,52	24		

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

La concentración de cadmio total en la FLL, en la interacción de suelo aluvial con 60 t de M.O/ha (A1B2), acumulo más Cd total (1.09 ppm) diferenciado estadísticamente de las demás interacciones. Las interacciones A1B1, A1B3, A2B3 estadísticamente fueron similares. La interacción del suelo residual con 30 t/ha de materia orgánica (A2B1) estadísticamente mostro menor acumulación de cadmio (Cuadro 6), posiblemente debido a la menor concentración de Cd natural (0.15 ppm) (Figura 13) que tenía este suelo. La mayor presencia del cadmio en la FLL, en la interacción suelo aluvial, por 60 t/ha (A1B2) se explicaría por la alta concentración natural (inicial) de cadmio, que estaría adsorbido en la fracción ligera, es decir en la M.O particulada, según Christensen (1992) la fracción densimétrica ligera de la M.O suelo está ligada a la fijación de los metales pesados.

El en suelo aluvial la FLL, ha retenido más cadmio con las dosis menores de M.O, en cambio el suelo residual acumulo más Cd cuando se aplicó mayor dosis de materia orgánica, estadísticamente diferenciados. Para el suelo aluvial, se explicaría por su elevada concentración natural de M.O, en cambio el suelo residual todavía está respondiendo a dosis mayores de M.O, además esto nos indica que el Cd está presente en la FLL, que estaría ligada a los macro y microorganismos presente en estos suelos durante el experimento. Según Molloy y Speir, (1977); Golchin *et al.* (1997) la fracción Liviana libre está integrada de materiales orgánicos como restos de plantas, restos de micro y macroorganismos, que contiene cantidades razonable de residuos microbianos, incluyendo hifas de hongos, esporas, exoesqueletos de insectos, fragmentos pequeños de raíces y semillas.

Cuadro 6. Duncan de la concentración de cadmio en la interacción de los suelos y materia orgánica en la FLL

Suelos (A)	Niveles de materia orgánica (B)	Medias	n	Significancia (*)
A1 (suelo aluvial)	B2 (60 t/ha)	1,09	12	a
A1 (suelo aluvial)	B1 (30 t/ha)	1,00	12	b
A1 (suelo aluvial)	B3 (90 t/ha)	0,95	12	b
A2 (suelo residual)	B3 (90 t/ha)	0,94	12	b
A2 (suelo residual)	B2 (60 t/ha)	0,67	12	c
A2 (suelo residual)	B1(30 t/ha)	0,53	12	d

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

La interacción del suelo aluvial con 3.0 ppm de Cd (A1C2), mostró mayor acumulación de cadmio total en la FLL, estadísticamente igual a la interacción suelo aluvial con 4.5 ppm de Cd (A1C3) (Cuadro 7). Es decir, la dosis de cadmio aplicado si afectó la concentración de Cd en la FLL en los dos suelos, mostrando que a mayor dosis de cadmio aplicado al suelo mayor será la concentración de cadmio en la FLL. El suelo A1 (aluvial) naturalmente tiene 5.97 % materia orgánica con pH de 7.44 que habría contribuido significativamente al incremento de la actividad microbiana, según Tejada *et al.* (2006) la aplicación de materia orgánica favorecido el incremento de la actividad microbiana, el pH del suelo afecta las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo (Brady y Weil 2002). Anderson *et al.* (2002) encontró que el pH del suelo también afecta la solubilidad del C orgánico. El suelo residual (A2) naturalmente tubo un pH de 4.7 (Figura 13) adjunta en anexo, que comúnmente favorece el desarrollo de hongos con baja actividad microbiana.

Cuadro 7. Duncan de la concentración de Cd, en la FLL en la interacción de los niveles de materia orgánica y cadmio aplicado (AC)

Suelos (A)	Dosis de cadmio (C)	Medias	n	Significancia (*)
A1 (suelo aluvial)	C2 (3.0 ppm)	1,22	12	a
A1 (suelo aluvial)	C3 (4.5 ppm)	1,19	12	a
A2 (suelo residual)	C3 (4.5 ppm)	0,98	12	b
A2 (suelo residual)	C2 (3.0 ppm)	0,75	12	c
A1 (suelo aluvial)	C1 (1.5 ppm)	0,63	12	d
A2 (suelo residual)	C1 (1.5 ppm)	0,4	12	f

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

La interacción de 90 t M.O/ha con 4.5 ppm (B3C3) concentró mayor cantidad de cadmio en la FLL, estadísticamente igual que la interacción

60 t M.O/ha con 4.5 ppm de cadmio (B2C3) aplicado al suelo. Es decir, a mayor dosis de cadmio aplicado al suelo mayor será la presencia de cadmio en la fracción liviana libre. Acosta (2014) realizó un estudio titulado “Efecto del sulfato de cadmio en la germinación y el crecimiento de plántulas de cacao (*Theobroma cacao* L.)” donde evaluó el efecto del cadmio en plantas de cacao. El material genético fue la colección Mendis Paredes-99 (CMP-99), Colección Mendis Paredes-15 (CMP-15), Colección Castro Naranjal-51 (CCN-51), con tratamientos de T0 (testigo), T1 (50 ppm Cd), T2 (100 ppm Cd), T3 (150 ppm Cd), T4 (200 ppm Cd) y T5 (250 ppm Cd) bajo la forma de sulfato de cadmio, los resultados mostraron mayor acumulación de cadmio en las plántulas de cacao que mayor dosis de cadmio recibieron.

La concentración de Cd en la FLL, la interacción del suelo aluvial con 30 toneladas de materia orgánica y 3.0 ppm de cadmio (A1B1C2), mostró la mayor acumulación de cadmio en la FLL, estadísticamente igual que la interacción suelo aluvial con 60 t m M.O/ha y 4.5 ppm de cadmio (A1B2C3) (Cuadro 8), es decir, cuando se aplicaron las dos dosis más altas de cadmio (C2=3.0 ppm Cd, C3=4.5 ppm Cd) con las dos dosis más bajas de materia orgánica (B=30 t/ha, B2=60t/ha) en suelo aluvial, la concentración de Cd en la FLL fue mayor, mostrando que las dosis más altas de cadmio han contribuido a la mayor acumulación o retención del cadmio en la FLL, por lo tanto los componentes orgánicos que forman la FLL estaría integrada principalmente por compuestos organometálicos y posiblemente libre de minerales como la arcilla, que habrían contribuido a una mayor retención del cadmio.

Al respecto estudios realizados por Golchin *et al.* (1994) hallaron en la fracción liviana libre (FLL) mayor carbono oxigenado y 0-alkilcarbono, que estarían relacionados al Cd. Por lo tanto, la concentración del cadmio en la fracción (FLL) sería explicada por la materia orgánica y la dosis de cadmio aplicado, Golchin *et al.* (1994) determinaron que (FLL) extraída a densidad de 1.6 g/cm³ contenían cantidades mínimas de minerales como la arcilla, observadas en microscopía electrónica. Sin embargo, en el presente experimento se utilizó el yoduro de sodio (NaI) con densidad de 1.8 g/cm³ que también habría contribuido a una menor presencia de minerales en la fracción

liviana libre y ocluida, esto se explicaría por qué la densidad de la solución empleada hace que su equivalente o menores densidades de la muestra permanezcan en suspensión (floten) y mayores densidades se precipiten. Es decir, si hubiese usado soluciones con densidades mayores habría causado presencia de minerales como la arcilla en las fracciones ligeras. FLL encontrado en cuatro suelos distintos, fue carbono 0-alquilo, carbono alquilo, carbono aromático y carbonilo.

Cuadro 8. Duncan para la interacción suelos, niveles de materia orgánica y niveles de cadmio, en la concentración de cadmio total en la fracción FLL

Suelo	Niv. M.O (B)	Niv. Cd (C)	Media	n	Significancia (*)
A1 (suelo aluvial)	B1 (30 t/ha)	C2 (1.5)	1,43	4	a
A1 (suelo aluvial)	B2 (60 t/ha)	C3 (4.5)	1,38	4	a b
A1 (suelo aluvial)	B2 (60 t/ha)	C2 (3.0)	1,30	4	b c
A1 (suelo aluvial)	B3 (90 t/ha)	C3 (4.5)	1,28	4	b c
A2 (suelo residual)	B3 (90 t/ha)	C3 (4.5)	1,24	4	c
A2 (suelo residual)	B3 (90 t/ha)	C2 (3.0)	1,09	4	d
A2 (suelo residual)	B2 (60 t/ha)	C3 (4.5)	1,00	4	d e
A1 (suelo aluvial)	B3 (90 t/ha)	C2 (3.0)	0,94	4	e f
A1 (suelo aluvial)	B1 (30 t/ha)	C3 (4.5)	0,89	4	f
A2 (suelo residual)	B1 (30 t/ha)	C3 (4.5)	0,69	4	g
A1 (suelo aluvial)	B1 (30 t/ha)	C1 (1.5)	0,68	4	g h
A2 (suelo residual)	B2 (60 t/ha)	C2 (3.0)	0,65	4	g h
A1 (suelo aluvial)	B3 (90 t/ha)	C1 (1.5)	0,63	4	g h i
A1 (suelo aluvial)	B2 (60 t/ha)	C1 (1.5)	0,58	4	h i j
A2 (suelo residual)	B1 (30 t/ha)	C2 (3.0)	0,50	4	j
A2 (suelo residual)	B3 (90 t/ha)	C1 (1.5)	0,48	4	j k
A2 (suelo residual)	B1 (30 t/ha)	C1 (1.5)	0,38	4	k l
A2 (suelo residual)	B2 (60 t/ha)	C1 (1.5)	0,35	4	l

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

La Figura 3 muestra la concentración de cadmio total en la fracción liviana libre (FLL), cuando se aplicaron 3 dosis de cadmio sobre 3 dosis de M.O en suelo aluvial (Figura 3a), y suelo residual (Figura 3b). En suelo aluvial se observa una correlación positiva, es decir que a mayor cadmio aplicado sobre los 3 niveles de M.O genera mayor acumulación de cadmio total

en la FLL, esto es directamente proporcional, con r^2 de 0.14 en 1.5 ppm Cd, con r^2 de 0.65 en 3.0 ppm Cd y con r^2 de 0.45 en 4.5 ppm Cd. En el suelo residual la tendencia fue muy similar.

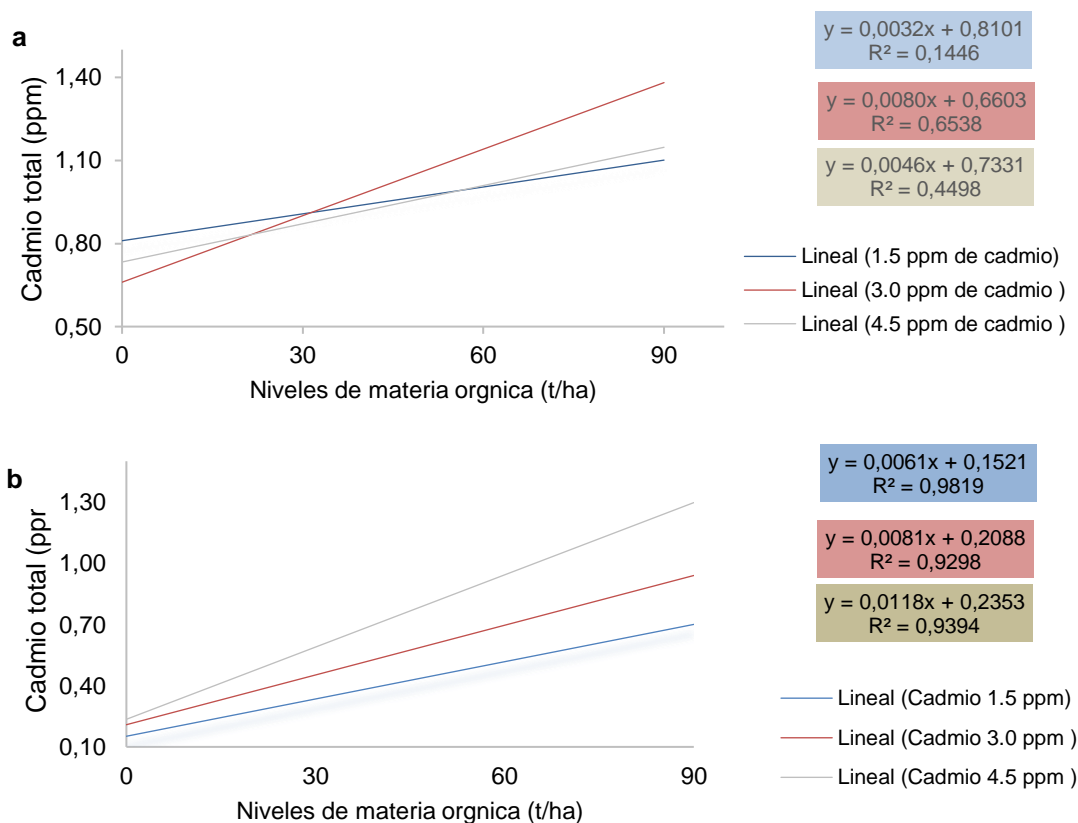


Figura 3. Cadmio total en FLL de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado.

La Figura 4 muestra la ecuación de regresión lineal del efecto de la contaminación con cadmio en las tres dosis de materia orgánica en la fracción liviana libre (FLL) de un suelo aluvial (Figura 4a), y residual (Figura 4b). En la dosis más baja de materia orgánica (30 t/ha) con tres dosis de cadmio (1.5, 3.0 y 4.5 ppm), ha generado una correlación inversa, significativa ($r^2=0.71$). No se encontró una correlación cuando se aplicó 60 t/ha (M.O). Se encontró un coeficiente de correlación $r^2 = 0.66$ cuando se aplicó 90 t/ha de M.O. Por lo tanto, los resultados muestran que a mayor materia orgánica aplicado al suelo mayor es la concentración de cadmio total en la fracción liviana libre, ratificando los resultados del Cuadro 5.

Se encontró en el suelo residual correlaciones positivas para los tres niveles de materia orgánica y cadmio aplicado (Fiugra 2b), el mayor coeficiente de determinación ($r^2=0.98$) fue para la dosis de 90 t/ha de M.O en las tres dosis de cadmio, lineal y positivo, con una pendiente mayor, es decir a mayor materia orgánica aplicado al suelo, mayor fue la concentración de cadmio en la fracción liviana libre. Por lo tanto, el cadmio aplicado ha contribuido su acumulación en la FLL.

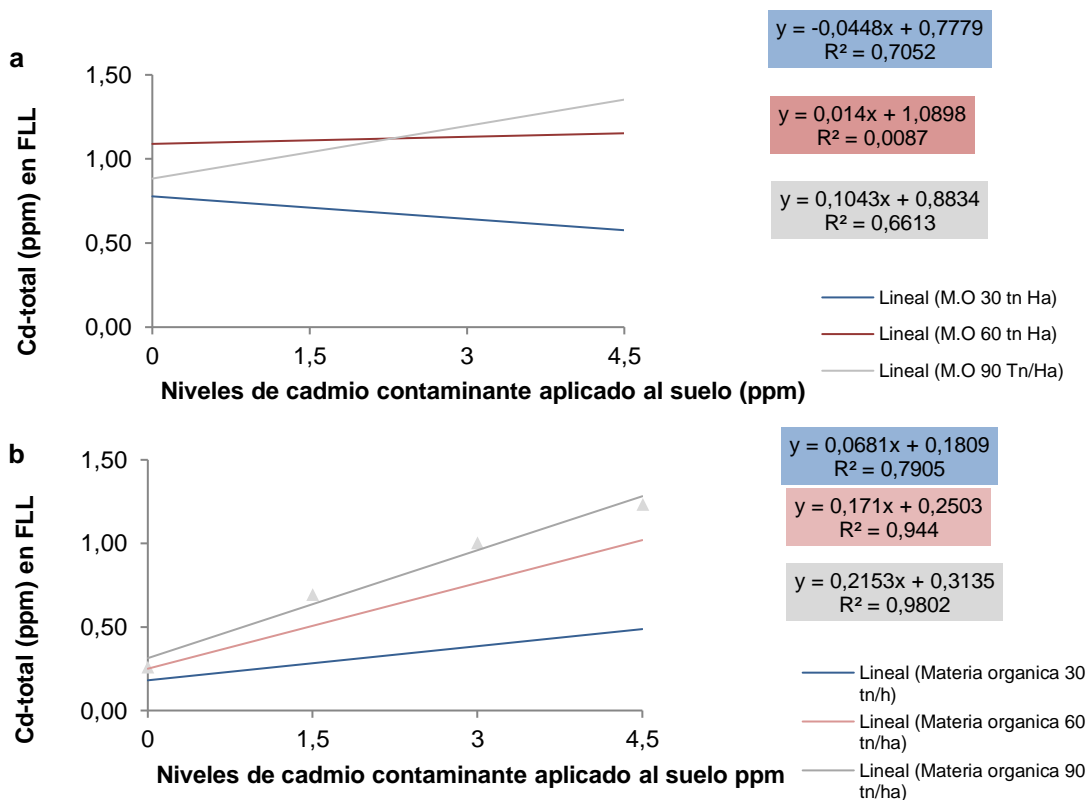


Figura 4. Cadmio total en FLL de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre el cadmio y materia orgánica.

4.1.2. Fracción liviana oclusa (FLO)

Los resultados de la concentración de cadmio total en la fracción densimétrica liviana oclusa de los tratamientos evaluados; suelo aluvial y residual con tres dosis de materia orgánica sometido a tres niveles de cadmio, se presenta en el Cuadro 38 adjunto en anexo. Según la prueba de F del análisis de varianza adjunto en anexo (Cuadro 39) existe diferencias estadísticas altamente significativas (AS); entre los tratamientos, es decir al menos uno de los tratamientos es diferente a los demás. También se encontró diferencias estadísticas altamente significativas. Para el factor suelos (aluvial,

residual), dosis de materia orgánica, y niveles de cadmio. Las interacciones: suelos por niveles de materia orgánica, suelos por niveles de cadmio y la interacción de los tres factores también mostraron diferencias estadísticas altamente significativos.

En la fracción liviana oclusa (FLO) se encontró diferencias estadísticas entre el suelo aluvial, suelo residual (Cuadro 9). La FLO está integrado de diversos compuestos orgánicos, que provienen de la fracción ligera libre, con un estado de mayor descomposición que la FLL. Además la FLO puede tener pequeñas cantidades de arcillas, también integrar microorganismos. La mejor capacidad de retención del cadmio en el suelo aluvial en la FLO se debería a las características químicas del suelo aluvial. El suelo aluvial naturalmente tubo 5.97 % de M.O, pH 7.44, CIC 9.41 (Figura 13), más la adición de la materia orgánica habría generado un mejor ambiente para una mejor actividad microbiana y buena producción y aporte de la FLO, esta fracción habría retenido el cadmio formando complejos órgano metálicos, además existiría la posibilidad de la presencia de algunos grupos funcionales como los ácidos carboxílicos, que son muy reactivos, y carbonos aromáticos (Gale *et al.* 2000).

La materia orgánica y el buen pH habrían incrementado la actividad microbiana, estos pudieron haber inmovilizado el cadmio por adsorbido o adsorbido. Christensen (2000) encontró en la FLO compuestos orgánicos de restos de planta, polen, cutícula de insectos y estructuras de la raíz y hongos con un tamaño reducido y un grado mayor de descomposición que FLL, Golchin *et al.* (1994a, 1997) observó grupos funcionales O-alquilo, aromáticos en la FLO. También es posible que el cadmio se ha ligado al coloide organomineral, la presencia de arcilla ligadas al cadmio.

Golchin *et al.* (1994) hallaron bajo contenidos mineral (arcilla), en FLO. El suelo residual ha tenido un pH 4.7, 12.7 % Saturación de aluminio (Figura 13), generando un ambiente menos adecuado para una buena actividad microbiana, y posiblemente habría generado desarrollo de hongos que no han contribuido a la mineralización de la materia orgánica aplicado. La

fracción ligera ocluida (FLO) extraída a densidad (1.6 g/cm^3) contenían cantidades mínimas de minerales como arcilla (Golchin *et al.* 1994). Además, la energía aplicada en la dispersión de ultrasonido, también habría influido en la presencia de Cd en la FLO, para ello Roscoe *et al.* 2001 recomienda suficiente energía para romper todos los agregados secundarios presente en la fracción.

Cuadro 9. Duncan den el contenido de Cd total en la FLO, del suelo aluvial (A1), residual (A2)

Suelos (A)	Medias	n	Significancia (*)
A1 (Suelo aluvial)	0,52	36	a
A2 (suelo residual)	0,34	36	b

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

Se encontró diferencias estadísticas significativas en la concentración de cadmio total en la FLO, cuando se aplicó 3 dosis de materia orgánica (Cuadro 10). Se encontró mayor concentración de cadmio en la FLO con 30 t/ha de materia orgánica aplicado al suelo (B1). La tendencia es parecida a la FLL, esto podría explicarse por la presencia de materiales orgánicos y posible presencia de arcillas en la fracción liviana ocluida (FLO), asumiendo que esta fracción tiene mínima cantidad de minerales, creemos que los organismos presentes han retenido el cadmio y la están conservando en su estructura y componente orgánico en un estado de descomposición.

Golchin *et al.* (1994) identificaron en la fracción ocluida pequeñas partículas de residuos orgánicos descompuestos de forma incompleta, entre ellos granos de polen, partículas de tejido vegetal como lignina y fitolitos. También observaron algunas partículas redondas de tamaño similar al limo que carecían de cualquier estructura celular en la fracción ligera ocluida (FLO). Sin embargo, no pudieron determinar la naturaleza de gran parte de los materiales orgánicos ocluidos porque la mayoría de estos carecían de características que permitieran su identificación. También se observaron algunos cuerpos libres de forma cilíndrica sin estructura celular que probablemente eran fitolitos derivados de algunas gramináceas

La fracción ligera ocluida (FLO), estadísticamente mostro mayor acumulación de cadmio total cuando se aplicó al suelo 4.5 ppm (C3) de cadmio como Sulfato de cadmio (CdSO_4) (Cuadro 10). Es decir, a mayor dosis de cadmio aplicado la presencia de cadmio total en el suelo también fue mayor. Se observa que el incremento de C1 A C2 es 0.14 ppm, y de C2 a C3 es 0.13 ambos valores son muy similares por lo tanto con dosis menores la retención del cadmio en la fracción liviana libre no ha diferido mucho respecto a las dosis mayores.

Cuadro 10. Duncan del cadmio total en la FLO, de las dosis de materia orgánica.

Niv. materia orgánica (B)	Medias	n	Significancia (*)
B1 (30 t/ha)	0,47	24	a
B3 (90 t/ha)	0,44	24	b
B2 (60 t/ha)	0,37	24	c
Niv. Cd (ppm)	Medias	n	Significancia (*)
C3 (4.5 ppm)	0,56	24	a
C2 (3.0 ppm)	0,43	24	b
C1 (1.5 ppm)	0,29	24	c

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

La interacción del suelo aluvial con la dosis de 30 t M.O/ha (A1B1), estadísticamente acumulo mayor cantidad de cadmio total (Cuadro 11). La interacción del suelo residual con 60 t/ha de materia orgánica (A2B1) y (A2B2) estadísticamente mostraron la menor acumulación de cadmio en la fracción liviana ocluida. La mayor acumulación de Cd en el suelo aluvial podría ser por el contenido alto de materia orgánica y pH que han contribuido a una mayor presencia de la FLO, y al tener mayor presencia de está fracción también será mayor la acumulación de cadmio, similar a la FLL, sin embargo, la FLL fue predominante. Además la FLO tendría grupos funcionales que estarían reteniendo el Cd.

Según los reportes de Golchin *et al.* (1994) al separar la FLL y FLO, en solución de $\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 1,6 \text{ Mg m}^{-3}$), diagnosticaron en

microscopía electrónica, componentes de cada fracción y encontraron que el carbono orgánico en la FLO y FLL fue alto con poco contenido mineral (arcilla).

La fracción ligera oclusa (FLO), en la interacción entre los factores (ABC), el suelo aluvial con 30 toneladas de materia orgánica y 4.5 ppm de cadmio (A1B1C3), mostro la mayor acumulación de cadmio en la fracción liviana oclusa. Es decir que la dosis más alta de cadmio, con la dosis más baja de materia orgánica sobre el suelo aluvial, mostro mayor presencia de cadmio en la FLO. Los componentes orgánicos presentes en la FLO, habrían sido afectados por la dosis (4.5 ppm) de cadmio aplicado generando su mayor acumulación en esta fracción.

Cuadro 11. Prueba de Duncan de la concentración de cadmio total en la FLO en la interacción suelos y niveles de materia orgánica (AB)

Suelos (A)	Niv. M.O (t/ha)	Medias	n	Significancia (*)
A1 (Aluvial)	B1 (30)	0,61	12	a
A1 (Aluvial)	B3 (90)	0,51	12	b
A1 (Aluvial)	B2 (60)	0,43	12	c
A2 (Residual)	B3 (90)	0,36	12	d
A2 (Residual)	B1 (30)	0,34	12	d e
A2 (Residual)	B2 (60)	0,32	12	e

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

La Figura 5, muestra la concentración de cadmio total en la fracción liviana oclusa (FLO), cuando se aplicaron 3 dosis de cadmio sobre 3 dosis de materia orgánica en suelo aluvial (Figura 5a), y suelo residual (Figura 5b). En el suelo aluvial solo la dosis de 3.0 ppm de cadmio genero una correlación negativa (inversa), la dosis de 1.5, 3.0 ppm Cd genero correlaciones positivas, es decir que a mayor cadmio aplicado sobre los 3 niveles de M.O generó mayor acumulación de cadmio total en la FLO, con r^2 de 0.31 en 1.5 ppm Cd, r^2 de 0.28 en 4.5 ppm. En el suelo residual se encontró una correlación positiva significativa entre las tres dosis y niveles de cadmio aplicado.

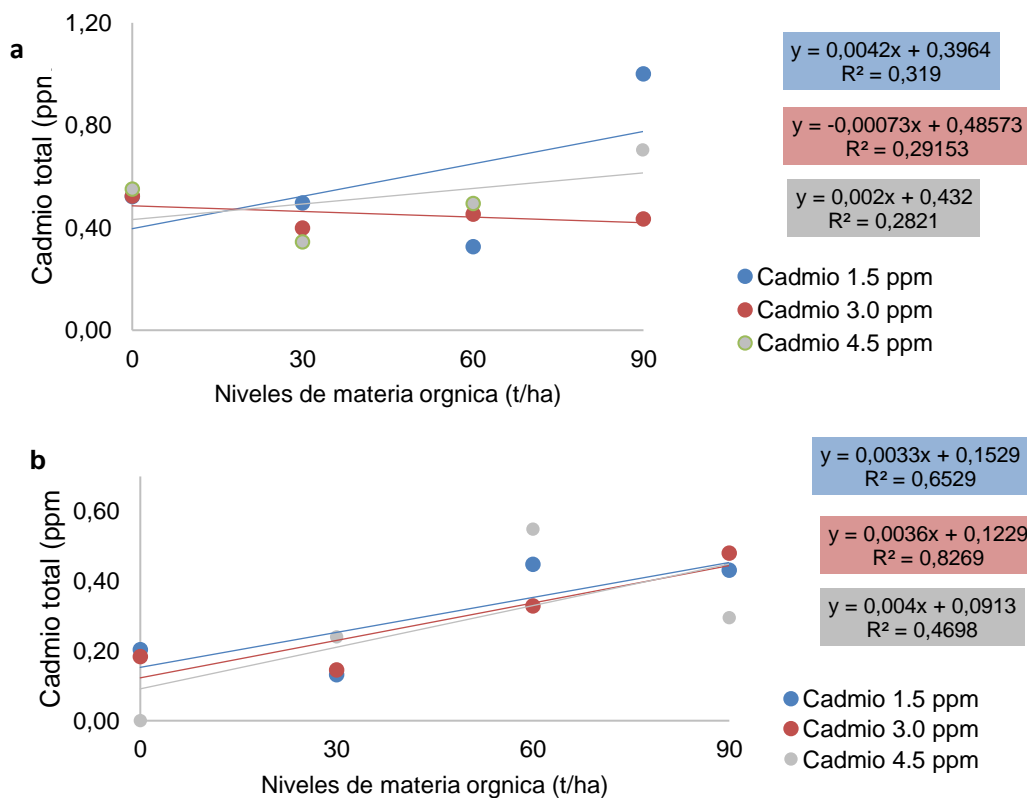


Figura 5. Cadmio total en FLO de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado

4.1.3. Fracción pesada (FP)

Los resultados de la concentración de cadmio total en la fracción densimétrica pesada (FP) del suelo aluvial y residual con tres dosis de M.O sometido a tres niveles de cadmio se presentan en el Cuadro 40 adjuntado en el anexo. Según la prueba de F del análisis de varianza (Cuadro 41) existe diferencias estadísticas altamente significativas (AS); entre los tratamientos, es decir al menos uno de los tratamientos es diferente a los demás. También se encontró diferencias estadísticas altamente significativas en los suelos (aluvial, residual), niveles de cadmio aplicado (C), interacción A por C, la interacción de los tres factores también mostró diferencias estadísticas altamente significativas.

Se encontró diferencias estadísticas significativas en la fracción pesada (FP) entre los suelos estudiados, es decir el suelo aluvial mostro estadísticamente mayor concentración de cadmio total (3.65 ppm) en la fracción pesada (A1) (Cuadro 12), similar a la FLL y FLO, que podría explicarse por la adición de los tratamientos con cadmio, sin embargo, la concentración

del cadmio total en esta fracción es muy bajo. En los testigos adicionales no hubo diferencia estadística, pero sí numérica, y fue menor el cadmio total de FP en el suelo aluvial aun cuando este suelo tubo naturalmente 3.65 ppm, que evidencia que el cadmio no está ligado al mineral es decir no tiene un origen geogénico, y tendría un origen antropogénico, según Zagal *et al.* (2002) la fracción pesada es aquella que se encuentra incorporada en los complejos órgano-minerales del suelo y que está fuertemente transformada según Baldock *et al.* (1992) la FP está integrada de compuestos orgánicos alta recalcitrante, sintetizada por microorganismos durante el proceso de descomposición

Cuadro 12. Duncan de la concentración de cadmio total en la fracción pesada (FP) del suelo aluvial y residual

Suelos (A)	Cd-natural del suelo	pH de suelo	Medias	n	Significancia (*)
A1 (Suelo aluvial)	3.65 ppm	4.7	0,07	36	a
A2 (Suelos Residual)	0.15 ppm	7.44	0,05	36	b
Testigo adicionales-no recibieron tratamientos					
A2i (Suelos Residual)	0.15 ppm	4.7	0.07		a
A1i (Suelo aluvial)	3.65 ppm	7.44	0.06		a

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

La mayor concentración de cadmio total en la fracción pesada se encontró en la interacción del suelo aluvial con la 90 t/ha de materia orgánica estadísticamente igual que en la interacción suelo aluvial con 30 t/ha de materia orgánica (A1B3) (Cuadro 13). La concentración inicial de cadmio del suelo aluvial (3.65 ppm) habría contribuido a la mayor concentración de Cd en la FP. La concentración de Cd inicial de suelo residual fue menor 0.1 ppm, explicando la menor presencia de cadmio en esta fracción (FP).

La mayor dosis de Cd C3 (4.5 ppm) aplicado en los tratamientos mostro estadísticamente mayor acumulación de Cd total en la fracción pesada (FP) (Cuadro 13). Esta tendencia es similar a la FLL. La FP está compuesta por minerales entre ellos las arcillas y estas están más relacionadas con la retención del cadmio, según Kabata-Pendias y Pendias (2001) entre la arena, limo y arcilla, encontraron que las arcillas concentraron más cadmio en suelos de Polonia.

Se encontró mayor acumulación de cadmio total en la interacción de 90 t/ha de materia orgánica con 4.5 ppm de Cd (CdSO_4) (B3C3), estadísticamente igual que la interacción de 90 t/ha con 3.0 ppm Cd y 30 t/ha con 4.5 ppm Cd (B3C2), todos los niveles de la materia orgánica con los niveles más alto de cadmio aplicado generaron mayor Cd en la FP, esto se explicaría por la alta dosis de Cd que habría contribuido su acumulación, sin embargo la fracción pesada acumulo menor cadmio que la FLL y FLO.

Cuadro 13. Duncan de la concentración de cadmio en la interacción de los suelos y materia orgánica en la FP

Suelos (A)	Niv. M.O t/ha (B)	Medias	n	Significancia (*)	
A1 (aluvial)	B3 (90)	0,07	12	a	
A1 (aluvial)	B1 (30)	0,07	12	a	b
A1 (aluvial)	B2 (60)	0,06	12	b	c
A2 (residual)	B3 (90)	0,05	12	c	
A2 (residual)	B2 (60)	0,05	12	c	
A2 (residual)	B1 (30)	0,04	12	d	
Niveles de Cd (C)		Medias	n		
C3 (4.5 ppm)		0,07	24	a	
C2 (3.0 ppm)		0,06	24	a	b
C1 (1.5 ppm)		0,05	24	b	

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

La Figura 6 muestra la concentración de cadmio total en la fracción pesada (FP), cuando se aplicaron 3 dosis de cadmio sobre 3 dosis de M.O en un suelo aluvial (Figura 6a), y suelo residual (Figura 6b). En el suelo aluvial se observa correlaciones negativas, es decir que a mayor materia orgánica sobre el cadmio aplicado sobre en 3 niveles menor fue la presencia de cadmio total en la FP, con r^2 de 0.10 en 1.5 ppm Cd, con r^2 de 0.65 en 3.0 ppm Cd y con r^2 de 0.20 en 4.5 ppm Cd. En el suelo residual solo cuando se aplicó 3.0 ppm de cadmio la correlación fue negativa, para el resto la asociación fue positiva.

Fernández *et al.* (2005) reportaron que la presencia alta de metales pesados (As, Cu, Pb, Cd y Zn) habría sido generado por las minas del entorno, es decir la causan no sería geogénica con la fracción mineral no referimos a las arcillas y no a los minerales de cadmio. Según, Londoño *et al.*

(2016) en estado natural el cadmio se encuentra como sulfuro de cadmio (greenockita) y único mineral de cadmio.

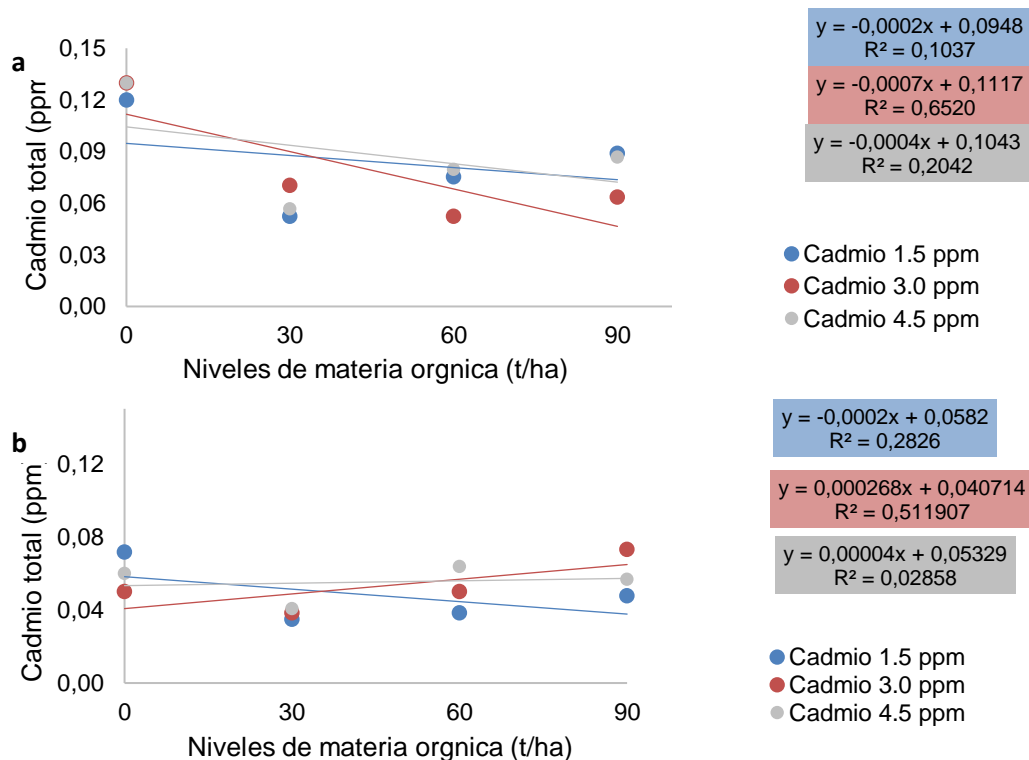


Figura 6. Cadmio total en la fracción pesada (FP) de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado.

4.2. Fraccionamiento químico (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, humina) asociado al cadmio en suelo residual y aluvial

La concentración promedio de cadmio total extraído según USEPA-3050B, fue 0.7 ppm Cd en el ácido húmico (AH), 0.34 ppm Cd en ácidos fúlvicos (AF) y 0.05 en la humina (H), con el orden AF>H>AH. El ácido fúlvico, mostro mayor concentración promedio de cadmio total (0.7 ppm) equivalente al 64.67 %, le sigue la humina (0.34 ppm) equivalente al 30.84 % (Cuadro 14). El ácido húmico mostro la menor concentración de cadmio (0.05 ppm) equivalente al 4.49 %, la presencia del cadmio en esta fracción se debería a los grupos funcionales, en este sentido estos resultados son similares ha Ron (2004), Rodríguez (2009) quienes reportaron que el ácido fúlvico (AF) es más reactivo y contienen oxígeno dos veces mayor que el ácido húmico, y tiene más grupos carboxílicos (-COOH) e hidroxilos (-COH), generando un compuesto químicamente más reactivo, con doble CIC (con capacidad de intercambio anicónico y catiónico) que el AH, la alta CIC es producido por los grupos

carboxilos. El AF fue separado del AH en pH 2, que habría solubilizado el cadmio precipitándolo en el AF. Según Baldotto y Baldotto (2014) el ácido fúlvico, contiene más grupos carboxílicos que el AH, Tene (2016), reporto mas de 60 elementos entre metales pesados en la humina.

La planta de cacao en presencia de materia orgánica habría liberado exudados orgánicos contribuyendo la formación de AF, que se caracterizan por tener menor peso molecular y mayor afinidad con la retención del cadmio, Krishnamurti y Naidu (2002) encontraron que el complejo metal fúlvico tiene mayor Fito disponibilidad que el complejo metal húmico. Según Eichert y Burkhardt (2001) es posible la absorción directa de fracciones más pequeñas de las moléculas de ácido fúlvico y minerales por la planta. según Violante *et al.* (2003), la complejación de metales por sustancias orgánicas de bajo peso molecular liberadas por plantas y microbios está involucrada en la meteorización de minerales y la liberación de nutrientes en la rizosfera. Según Courchesne *et al.* (2008), Yang *et al.* (2010) la rizosfera generalmente enriquecida con materia orgánica puede afectar la especiación de los metales pesados en los suelos contaminados formando complejos organometálicos.

La menor concentración de cadmio del AH (Cuadro 14) se explicaría por la presencia de grupos funcionales hidroxilos, fenólicos y menor presencia de grupos funcionales carboxílicos en esta fracción (AH) Según Pettit (2012) los elementos acomplejados en el AH son de importancia. Tène (2016), encontró cantidades mayores a 60 elementos entre minerales en el ácido húmico. Pint *et al.*, (2009), demostraron que los ácidos húmicos y los compuestos orgánicos relacionados mejoran el transporte y la translocación de minerales.

Las características y propiedades descritas del ácido húmico nos harían suponer una buena retención del cadmio sin embargo nuestros resultados no fueron así, es decir la humina presento en segundo lugar mayor concentración de cadmio (0.34 ppm) (Cuadro 14), esto se explicaría por la variabilidad de composición y características que tienen la humina, presencia de carbonatos, óxidos, además el proceso de extracción secuencial de ataque con ácido y base pudieron haber afectado, según Benites *et al.* (2003). La humina (HUM)

por su baja acidez en comparación con los AF y AH está fuertemente asociada a los minerales, provocando insolubilidad en el medio alcalino. Wen (2007) reportó que las diferentes fracciones de humina son altamente heterogéneas en cuanto a su composición elemental, estructura y polaridad, Wang y Xing (2005) encontraron que las diferentes huminas obtenidas por distintos métodos de extracción difieren considerablemente en su composición y estructura química, en la adsorción de compuestos orgánicos. Sin embargo, los resultados obtenidos en esta fracción son contradictorios con Özkaraova y Bekbölet (2010) que indican que los grupos funcionales, carboxílicos, hidroxílicos y fenólicos de los AH adsorben metales, con una estabilidad dependiente de la interacción con otros componentes de suelo. Creemos que en un mayor tiempo es posible que estos resultados varíen, es posible que se forme complejos más estables en un mayor tiempo para Schnitzer *et al.* (1991, 2000) la resistencia a la degradación microbiana de ácidos húmicos puede ser debido a la formación de complejos metálicos de la arcilla y M.O.

Cuadro 14. Cadmio total (ppm) promedio en la humina, ácidos húmicos y ácidos fúlvicos

Tratamientos				Cd-total (ppm) (USEPA-3050B)			Suma
Nº	Símbolo			A.H	A.F	H	
T1	A1	B1	C1	0,06	0,65	0,36	1,07
T2	A1	B1	C2	0,04	0,65	0,50	1,19
T3	A1	B1	C3	0,02	0,70	0,64	1,36
T4	A1	B2	C1	0,04	0,60	0,38	1,01
T5	A1	B2	C2	0,04	0,70	0,45	1,19
T6	A1	B2	C3	0,04	0,65	0,45	1,14
T7	A1	B3	C1	0,06	0,65	0,36	1,07
T8	A1	B3	C2	0,06	0,65	0,41	1,12
T9	A1	B3	C3	0,06	0,65	0,56	1,27
T10	A2	B1	C1	0,06	0,65	0,11	0,82
T11	A2	B1	C2	0,06	0,75	0,28	1,08
T12	A2	B1	C3	0,06	0,75	0,33	1,13
T13	A2	B2	C1	0,04	0,70	0,14	0,88
T14	A2	B2	C2	0,04	0,70	0,28	1,01
T15	A2	B2	C3	0,06	0,80	0,34	1,19
T16	A2	B3	C1	0,06	0,70	0,15	0,91
T17	A2	B3	C2	0,06	0,85	0,30	1,21
T18	A2	B3	C3	0,08	0,90	0,38	1,35
T19	A1i	B0	C0	0,04	0,70	0,26	1,00
T20	A2i	B0	B0	0,06	0,65	0,04	0,74
Promedio				0,05	0,70	0,34	1,09
%				4,49	64,67	30,84	100

4.2.1. Ácidos fúlvicos

Los ácidos fúlvicos acumularon más Cd, los resultados de la concentración del Cd total en el ácido fúlvico, de los tratamientos; suelo aluvial y residual (2A) con tres dosis de materia orgánica (3B) sometido a tres niveles de cadmio (3C) se presenta en el anexo (Cuadro 42). Según la prueba de F del análisis de varianza (Cuadro 43) se encontró diferencias estadísticas altamente significativas entre los tratamientos, es decir al menos uno de los tratamientos mostro una acumulación de cadmio en el AF distinto a los demás. También se encontró diferencias altamente significativas en el factor A (S. aluvial, residual), y factor C (niveles de Cd). La interacción de suelo con niveles de materia orgánica AB, e interacción suelos por niveles de materia orgánica por niveles de cadmio mostraron diferencias estadísticas significativas.

Se encontró diferencias estadísticas significativas entre los suelos estudiados (factor A), es decir el suelo residual (A2) mostro estadísticamente mayor concentración de cadmio total (0.75 ppm) en los ácidos fúlvicos (Cuadro 15), la textura natural del suelo residual analizado al inicio, fue arcilloso (Figura 23), esto le habría dado condiciones para generar mayor presencia de cadmio en está fracción (AF), mientras que el suelo aluvial tiene una textura franco arenosa (Figura 23), que no habría contribuido a la retención del cadmio. La M.O inicial del suelo aluvial (5.97%), junto con los microorganismos del suelo habrían contribuido a la retención del cadmio en la FLL, evidenciando que esta M.O no está descompuesta es decir la formación de los AF serian reducidos.

Cuadro 15. Duncan de la concentración de cadmio en el AF, en suelo aluvial y residual

Suelos (A)	Medias	n	Significancia (*)
A2 (S. residual)	0,75	36	a
A1 (S. aluvial)	0,65	36	b

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

Se encontró mayor acumulación de cadmio en los ácidos fúlvicos cuando se aplicó 90 t/ha de materia orgánica estadísticamente igual que cuando se aplica 60 t/ha de M.O (Cuadro 16). Es decir, dosis alta de materia

orgánica habrían contribuido a una mayor acumulación de Cd en el AF, por la presencia alta de carboxilatos en esta fracción, al respecto Ma (2000), Brimecombe *et al.* (2007) reportaron que la complejación de metales por carboxilatos, es un mecanismo importante para evitar la absorción de elementos tóxicos, metales pesados. Las enmiendas orgánicas aumentan la retención de Cd al aumentar la carga superficial (Clark *et al.* 2007). La materia orgánica en el suelo convierte el Cd soluble / intercambiable en una fracción de enlace orgánico reduciendo así la absorción (Han-Song *et al.* 2010). Las concentraciones de Cd soluble en agua disminuyen con el aumento del contenido orgánico del suelo, debido a que el aumento del contenido de materia orgánica del suelo aumenta la disponibilidad de sitios de unión en el suelo (Beesley *et al.* 2014). La materia orgánica tiene una superficie con capacidad de retener los metales pesados.

El material orgánico disuelto del suelo en muestras orgánicas, de compost y lodos de depurados, mostraron ligandos naturales (Antiadis y Alloway 2002). Los ligandos naturales son moléculas orgánicas que se unen a metales (Hamon *et al.* 1995). Un estudio de campo reveló que la adición de compost a la tierra ácida de Loam no afectó el nivel de Cd del suelo (Zhang *et al.* 2006). Se encontró mayor acumulación de cadmio en el ácido fúlvico cuando se aplicó 4.5 ppm de cadmio como CdSO₄ (C3), estadísticamente igual a la dosis 3.0 ppm (C2) (Cuadro 16), Sin embargo, podría aplicarse dosis más altas para corroborar el efecto contaminante con cadmio en el AF.

Cuadro 16. Duncan del Cd total en el AF, según niveles de materia orgánica y niveles de Cd aplicado.

Niv. de M.O T/ha (B)	Medias	n	Significancia (*)	
B3 (90)	0,73	24	a	
B2 (60)	0,69	24	a	b
B1 (30)	0,68	24		b
Niv. Cd-ppm (C)	Medias	n	Significancia (*)	
C3 (4.5)	0,74	24	a	
C2 (3.0)	0,71	24	a	
C1 (1.5)	0,65	24		b

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

La mayor acumulación de cadmio total en el ácido fúlvico estadísticamente, se encontró en la interacción del suelo residual con la 90 t/ha de materia orgánica (Cuadro 17), es decir, se obtuvo mayor adsorción en el AF cuando se aplicó 90 t/ha M.O en el suelo residual. Mientras que el suelo aluvial no mostro diferencias estadísticas. La textura arcillosa del suelo residual, con la dosis más alta de materia orgánica habría contribuido a la mayor presencia de cadmio en el AF, comparado con la textura (franco arenoso) de suelo aluvial que habría generado lixiviación o fijación en otras estructuras del suelo. La M.O del suelo aluvial (5.97%) habría contribuido a una mayor actividad microbiana que habría retenido el cadmio, esto se corrobora con la mayor presencia de cadmio en la FLL que es una fracción muy activa integrada por microorganismos.

La interacción de los tres factores, mostró que la mayor acumulación de cadmio en el AF en la interacción (A2B3C3) suelo residual con 90 t/ha (M.O) con una dosis de 4.5 ppm de cadmio (CdSO_4) estadísticamente igual que la interacción suelo residual con 90 t/ha (M.O) con 3.0 ppm Cd (A2B3C2). Es decir, el suelo residual con la dosis más alta de materia orgánica (90 t/ha) y con las dosis de cadmio (3.0 y 4.5 ppm) ha generado mayor fijación del cadmio en el AF, evidenciando que a mayor dosis de materia orgánica mayor es la fijación de cadmio en el AF

Cuadro 17. Prueba de Duncan de la interacción de los suelos y niveles de materia orgánica en la concentración de cadmio total en AF

Suelos (A)	Niv. de M.O T/ha (B)	Medias	n	Significancia (*)	
A2 (S. residual)	B3 (90)	0,81	12	i	
A2 (S. residual)	B2 (60)	0,73	12	j	
A2 (S. residual)	B1 (30)	0,72	12	j	k
A1 (S. aluvial)	B1 (30)	0,65	12		k l
A1 (S. aluvial)	B3 (90)	0,65	12		k l
A1 (S. aluvial)	B2 (60)	0,65	12		k l

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

La Correlación de la concentración de cadmio total en el ácido fúlvico (AF), cuando se aplicaron 3 dosis de cadmio, sobre 3 dosis de M.O de un suelo aluvial (Figura 7a), y suelo residual (Figura 7b). En el suelo aluvial se encontró una correlación positivas para los tres niveles de materia orgánica y

cadmio aplicado (Figura 7a), sin embargo la pendiente es muy bajo, el mayor coeficiente de determinación ($r^2=0.64$) lineal y positivo fue para la dosis de 4.5 ppm Cd en las tres dosis de en 90 t/ha de M.O, es decir a mayor materia orgánica aplicado al suelo, mayor fue la concentración de cadmio en la en el ácido fúlvico (AF). En el suelo residual también se encontró una correlacion positiva para los tres niveles de materia orgánica y cadmio aplicado (Figura 7b), sin embargo la pendiente fue mayor.

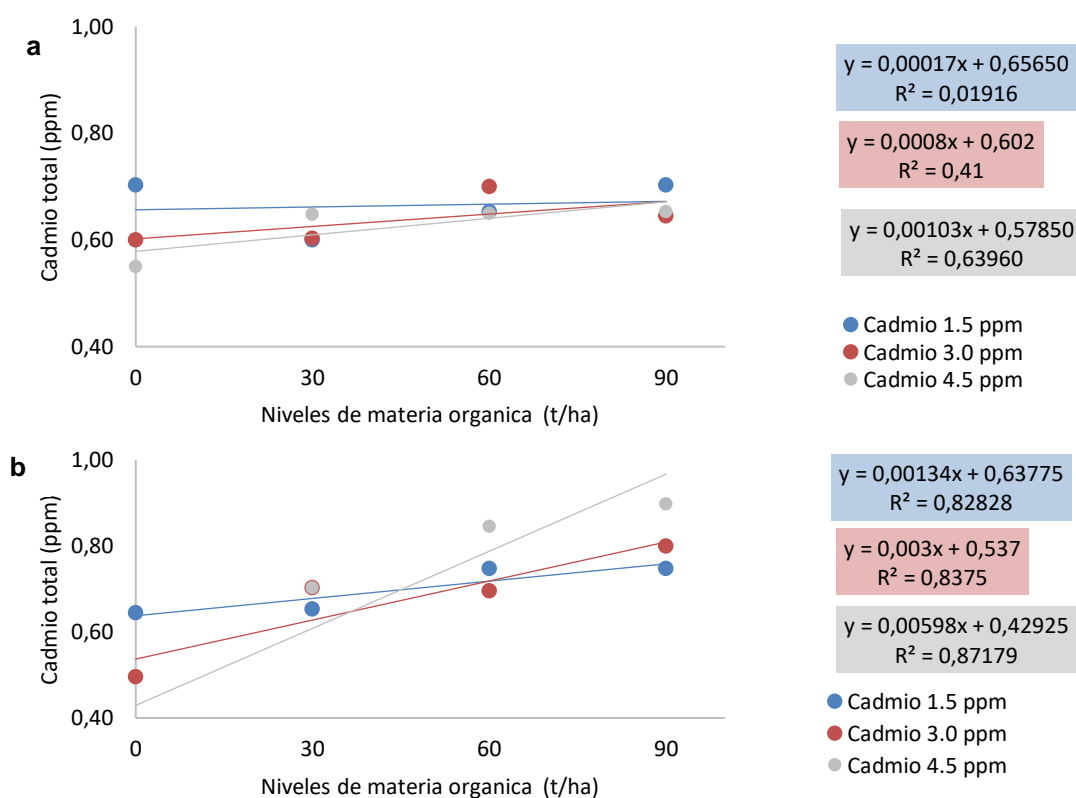


Figura 7. Cadmio total en AF de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado.

4.2.2. Ácido Húmico

Los resultados de la concentración del cadmio total en el ácido húmico, de los tratamientos; suelo aluvial y residual (2A) con tres dosis de materia orgánica (3B) sometido a tres niveles de cadmio (3C) se presenta adjunto en el anexo (Cuadro 44). Según la prueba de F del análisis de varianza (Cuadro 45) se encontró diferencias estadísticas altamente significativas entre los tratamientos, es decir al menos uno de los tratamientos mostro una acumulación de cadmio en el AH distinto a los demás. También se encontró

diferencias altamente significativas en el factor A (suelo aluvial, residual), y factor B (niveles de materia orgánica). La interacción suelo con niveles de materia orgánica AB mostró diferencias estadísticas significativas. La interacción suelos con niveles de cadmio AC y niveles de materia orgánica con niveles de cadmio BC mostraron diferencias estadísticas altamente significativas.

Se encontró diferencias estadísticas significativas entre los suelos estudiados (factor A), es decir, el suelo residual mostro estadísticamente mayor concentración de cadmio total en los ácidos húmicos, sin embargo, las medias que se muestras son las más bajas comparado con los AF y H (Cuadro 18). El suelo aluvial inicialmente mostro mayor concentración de cadmio (3.25 ppm) y el suelo residual (0.1) sin embargo en está fracción se encontró menor cadmio en el suelo aluvial, que sería explicado por la mayor presencia de arcilla en el suelo residual.

La menor presencia de cadmio en está fracción se explicaría por sus características generales intrínsecas, de esta sustancia, como la presencia de carbonatos, óxidos, además el ataque con ácido a pH 2 para su separación pudo haber afectado, precipitando el cadmio en la humina, según Özkaraova y Bekbölet (2010) los grupos funcionales, carboxílicos, hidroxílicos y fenólicos de los AH absorben metales, con una estabilidad dependiente de la interacción con otros componentes de suelo Según Escobar (2015) aproximadamente el 35% de los componentes del ácido húmico serian aromáticas (anillos de carbono), y muchos polímeros de estos ácidos se unen a la arcilla generando compuestos orgánicos ligados a arcilla.

Cuadro 18. Duncan de la concentración de cadmio en los ácidos húmicos (AH) del suelo aluvial y residual

Suelos (A)	Medias	n	Significancia (*)
A2 (Suelos Residual)	0,058	36	a
A1 (Suelo aluvial)	0,045	36	b

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

Se encontró diferencias estadísticas significativas en la concentración de cadmio total en los ácidos húmicos, cuando se aplicó 3 dosis de materia orgánica (Cuadro 19). Se encontró mayor acumulación de cadmio, estadísticamente, en el ácido húmico cuando se aplicó 90 t/ha de materia orgánica (B3). La dosis más alta de materia orgánica habría contribuido a la mayor presencia de cadmio total en los ácidos húmicos, la mayor cantidad de materia orgánica habría generado más actividad biológica contribuyendo así a mayor acumulación de cadmio en mayor dosis de materia orgánica, según Lizarazo (2001) las sustancias húmicas son fuente de carbono, que mejor la población microbiana y actividad enzimática.

Cuadro 19. Duncan de la concentración de cadmio en ácidos húmico (AH) según los niveles de materia orgánica aplicado.

Niv. de materia orgánica (B)	Medias	n	Significancia (*)	
B3 (90 t/ha)	0,06	24	a	
B1 (30 t/ha)	0,04	24	b	c
B2 (60 t/ha)	0,04	24	c	

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

La mayor acumulación de cadmio total en el ácido húmico se encontró en la interacción del suelo residual con la 90 t/ha de materia orgánica (A2B3) estadísticamente igual que en la interacción suelo residual con 30 t/ha (M.O) (A2B1) (Cuadro 20). El suelo residual y aluvial acumuló más cadmio en el AH con la dosis más alta de materia orgánica. La materia orgánica habría contribuido y causado este efecto, es decir, esta fracción orgánica tendría compuestos orgánicos como los ácidos carboxílicos que estarían ligados al cadmio.

Según reporte de Tipping (2002) las sustancias húmicas tienen alrededor del 20% de H está unido a O como carboxilo (H-COOH) y grupos hidroxilo ácidos (posiblemente fenólicos) (H-OH), el resto está unido directamente a C. Sin embargo, las medias son bajas y no le prestaremos mucha atención a la interacción en el ácido húmico.

Cuadro 20. Duncan de la concentración de cadmio en los ácidos húmicos (AH) en la interacción suelos con niveles de materia orgánica

Suelos (A)	Niv. de materia orgánica t/ha (B)	Medias	n	Significancia (*)
A2 (Suelos Residual)	B3 (90)	0,06750	12	a
A2 (Suelos Residual)	B1 (30)	0,06000	12	a
A1 (Suelo aluvial)	B3 (90)	0,05917	12	a
A2 (Suelos Residual)	B2 (60)	0,04583	12	b
A1 (Suelo aluvial)	B2 (60)	0,03917	12	b
A1 (Suelo aluvial)	B1 (30)	0,03667	12	b

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

Se encontró mayor acumulación de cadmio en la interacción de 90 t/ha (M.O) con 4.5 ppm (B3C3) de cadmio estadísticamente igual que la interacción de 90 t/ha (M.O) con 1.5 ppm de cadmio (B3C1), e interacción 90 t/ha (M.O) con 3.0 ppm Cd (B3C2) (Cuadro 21). Es decir, la dosis más alta de materia orgánica ha generado similar concentración de cadmio total en el AH cuando recibió las tres dosis de cadmio (1.5,.3.3 y 4.5 ppm), por lo tanto, en esta fracción la mejor dosis para la retención de cadmio sería 90 t/ha M.O, sin embargo, los promedios son bastantes bajos.

Cuadro 21. Duncan del cadmio total en AH, de la interacción de los niveles de materia orgánica y cadmio.

Niv. de materia orgánica t/ha (B)	Niv. Cd-ppm (C)	Medias	n	o	
B3 (90)	C3 (4.5)	0,06875	8	a	
B3 (90)	C1 (1.5)	0,0625	8	a	b
B3 (90)	C2 (3.0)	0,05875	8	a	b c
B1 (30)	C1 (1.5)	0,055	8		b c d
B1 (30)	C2 (3.0)	0,05125	8		c d
B2 (60)	C3 (4.5)	0,04875	8		c d e
B2 (60)	C2 (3.0)	0,04	8		e
B2 (60)	C1 (1.5)	0,03875	8		e
B1 (30)	C3 (4.5)	0,03875	8		e

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

La Figura 8 muestra la ecuación de regresión de la concentración de cadmio total en ácidos húmicos (AH) por efecto de la contaminación con cadmio en tres dosis de materia orgánica de un suelo aluvial (Figura 8a), y residual ((Figura 8b). En el suelo aluvial la dosis de 1.5 ppm Cd generó una correlación negativa lineal, la dosis de 3.0 y 4.5 ppm Cd muestran correlaciones lineales positivas con la dosis de materia orgánica, es decir a

mayor M.O aplicado al suelo menor es la presencia de cadmio en ácidos fúlvicos. En el suelo residual solo existió correlación lineal positiva para la dosis de 90 t/ha de M.O. es decir el suelo residual con textura franco arcilloso habría afectado generando menor acumulación de cadmio en los ácidos fúlvicos.

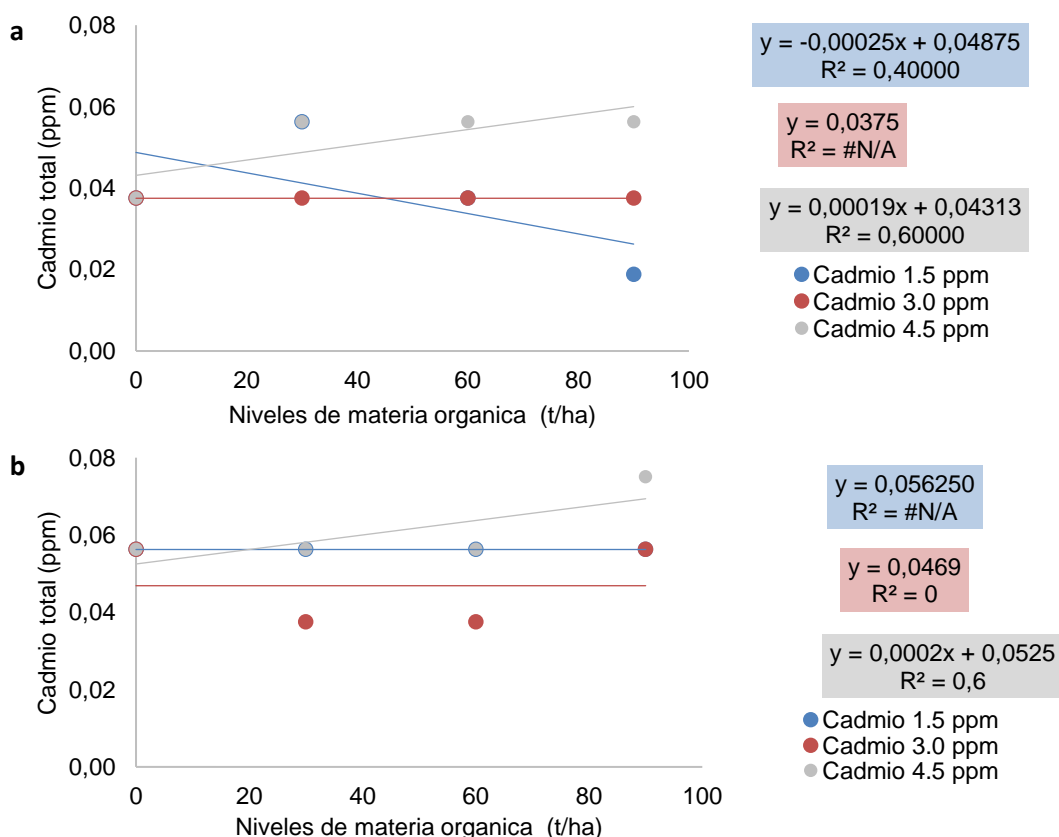


Figura 8. Cadmio total en AH de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado

4.2.3. Humina

Los resultados de la concentración del cadmio total en el ácido fúlvico, de los tratamientos; suelo aluvial y residual (2A) con tres dosis de materia orgánica (3B) sometido a tres niveles de cadmio (3C) se presenta adjunto en el anexo (Cuadro 46). Según la prueba de F del análisis de varianza (Cuadro 47) se encontró diferencias estadísticas altamente significativas entre los tratamientos, es decir al menos uno de los tratamientos mostro una acumulación de cadmio en el AF distinto a los demás. También se encontró diferencias altamente significativas en el factor A (suelo aluvial, residual), factor C (niveles de cadmio). La interacción de suelo con niveles de materia orgánica

AB, interacción suelos por niveles de cadmio AC, interacción nivel de materia orgánica por niveles de cadmio BC, mostraron diferencias estadísticas significativas. Se encontró interacción entre los factores evaluados ABC.

Los tratamientos versus los testigos adicionales en la concentración de cadmio total en la humina (H), muestra que el testigo adicional suelo residual (T20) concentró estadísticamente menor cantidad de cadmio total en la humina, respecto a al testigo adicional t19 (suelo aluvial). Se encontró diferencias estadísticas significativas entre los suelos estudiados (factor A), es decir, el suelo aluvial mostro estadísticamente mayor concentración (Cuadro 22), de cadmio total en la humina (H) que el suelo residual, esto se explicaría por qué el suelo residual tubo naturalmente 0.15 ppm de Cd en cambio el suelo aluvial tenía inicialmente 3.28 ppm de cadmio mostrado adjunto en anexo (Figura 13) que podría deberse a la aplicación de fertilizantes u otros compuestos como pesticidas con mucho Cd, que habría contribuido a mayor acumulación en está fracción, sabiendo que la humina es la fracción más recalcitrante más estable que incluye a las arcillas, sin embargo, podrían tener presencia de ácidos húmicos y fúlvicos, al respecto Duchaufour (1984), Kononova (1982) concluyen que la humina puede está constituida por ácidos húmicos y fúlvicos unidos fuertemente a la fracción mineral del suelo. Además la humina puede integrar otros componentes que contribuyen a la retención del cadmio relacionado a los minerales del suelo según Hayes y Clapp (2001) las huminas está integrada de compuestos químicos además tienen compuestos no húmicos como hidrocarburos, ésteres, ácidos y estructuras polares, asociados a los minerales del suelo.

Cuadro 22. Duncan de la concentración de cadmio total en la humina en suelo aluvial y residual

Suelos (A)	Medias	n	Significación (*)
A1 (S. aluvial)	0,45	36	a
A2 (S. residual)	0,26	36	b

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

La mayor acumulación de cadmio en la humina se encontró cuando se aplicó 30 t/ha de materia orgánica estadísticamente igual que cuando se aplica 90 t/ha de M.O (Cuadro 23), la afinidad de la humina con los minerales del suelo estaría afectando a la materia orgánica aplicada al suelo.

Cuadro 23. Duncan de niveles de materia orgánica en la concentración de cadmio total en la humina (H)

Niv. M.O t/ha (B)	Medias	n	Significación (*)	
B1 (30)	0,37	24	a	
B3 (90)	0,36	24	a	b
B2 (60)	0,34	24		b
Niv. Cd-ppm (C)	Medias	n	Significación (*)	
C3 (4.5)	0,45	24	a	
C2 (3.0)	0,37	24		b
C1 (1.5)	0,25	24		c

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

Se encontró mayor acumulación de cadmio en la humina (H) cuando se aplicó 4.5 ppm de cadmio como CdSO₄ (C3). Es evidente que la mayor dosis de cadmio generó mayor acumulación de del metal en la humina. Por lo tanto, está fracción (H) se relaciona correctamente con las dosis de cadmio aplicado como contaminante.

Estadísticamente la mayor acumulación de cadmio total en la humina (H) se da en la interacción del suelo aluvial con la 30 t/ha de materia orgánica (A1B1) (Cuadro 24). Las dosis más altas de materia orgánica (60 y 90 t/ha) no genera la presencia del cadmio en la humina, las dosis altas de materia orgánica podrían estar generando la acumulación del cadmio en el ácido fúlvico o en otra fracción. El cuadro 23 muestra que a mayor materia orgánica mayor fue la presencia del cadmio en el AF, El suelo residual presento menor concentración de cadmio en la humina y podría ser por el efecto del suelo empleado que originalmente tenía 0.1 ppm de cadmio. A diferencia del suelo aluvial que originalmente tenía 3.25 ppm de Cd que podría haber contribuido a la mayor presencia de cadmio en la humina.

Cuadro 24. Prueba de Duncan de la interacción de los suelos y niveles de materia orgánica en la concentración de Cd total en la humina.

Suelos (A)	Niv. M.O t/ha (B)	Medias	n	Significación (*)
A1 (Aluvial)	B1 (30)	0,49	12	a
A1 (aluvial)	B3 (90)	0,44	12	b
A1 (aluvial)	B2 (60)	0,42	12	b
A2 (residual)	B3 (90)	0,28	12	c
A2 (residual)	B2 (60)	0,25	12	c
A2 (residual)	B1 (30)	0,24	12	c

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

La interacción del suelo aluvial con 30 toneladas de materia orgánica y 4.5 ppm de cadmio (A1C3), mostro estadísticamente la mayor acumulación de cadmio total en la humina (H) (Cuadro 25). Según la comparación de Duncan al 5%, del Cd total en la humina (H) la mayor acumulación de cadmio fue en la interacción de 30 t/ha (M.O) con 4.5 ppm de Cd (B1C3) estadísticamente igual que la interacción de 90 t/ha (M.O) con 4.5 ppm de cadmio (B3C3). La dosis más alta de cadmio (4.5 ppm) aplicado como sulfato de cadmio habría influido de forma determinante la acumulación de cadmio en la humina.

Cuadro 25. Duncan de la interacción suelo por niveles de cadmio en el cadmio acumulado por la humina.

Suelos (A)	Niv. Cd-ppm (C)	Medias	n	Significación (*)
A1 (aluvial)	C3 (4.5)	0,54	12	a
A1(aluvial)	C2 (3.0)	0,45	12	b
A1 (aluvial)	C1 (1.5)	0,37	12	c
A2 (residual)	C3 (4.5)	0,35	12	c
A2 (residual)	C2 (3.0)	0,29	12	d
A2 (residual)	C1 (1.5)	0,13	12	e

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

La Figura 9, muestra la correlación de la concentración de cadmio total en la humina (H), cuando se aplicaron 3 dosis de cadmio, sobre 3 dosis de M.O de un suelo aluvial (Figura 9a), y suelo residual (Figura 9b). En el suelo aluvial se encontró correlaciones positivas altamente significativos, para las tres niveles de materia orgánica y cadmio aplicado (Figura 9), sin embargo, la pendiente es bajo, el mayor coeficiente de determinación ($r^2=0.99$) lineal y

positivo fue para la dosis de 1.5 ppm Cd con las tres dosis de en 90 t/ha de M.O, es decir a mayor materia orgánica aplicado al suelo, mayor fue la concentración de cadmio en la en el ácidos Humina (H). En el suelo residual también se encontró correlaciones positivas para los tres niveles de materia orgánica y cadmio aplicado (Fiugra 9b), sin embargo, la pendiente también es bajo.

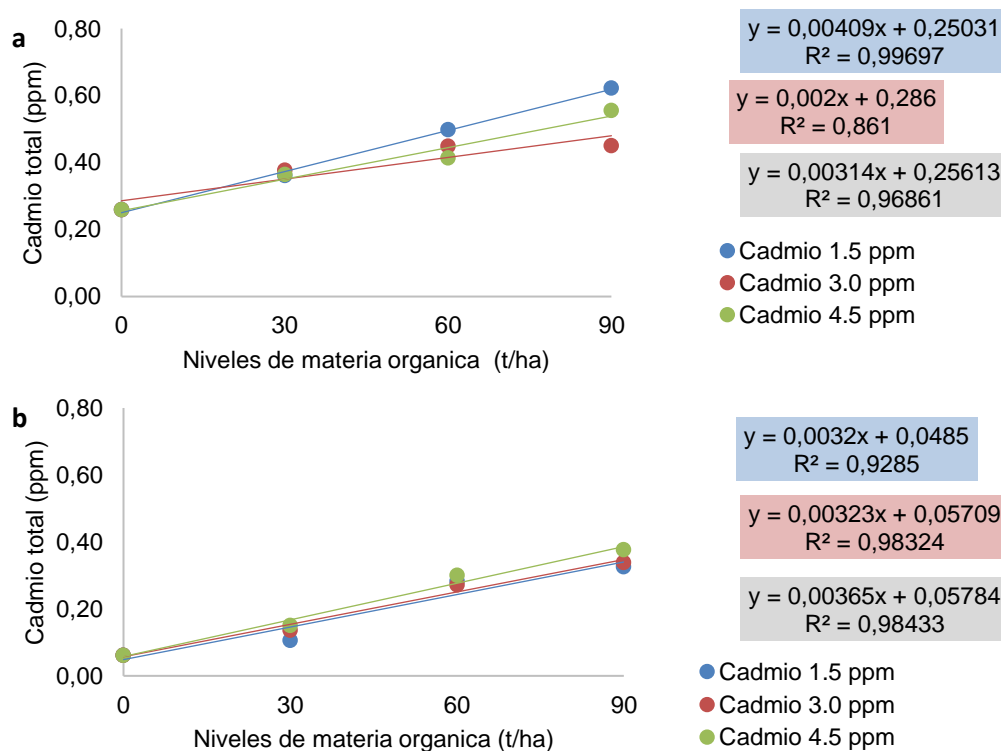


Figura 9. Cadmio total en humina de suelo aluvial (a), residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado.

4.3. Cadmio disponible y total en el suelo en relación al efecto de la materia orgánica y cadmio aplicado

La concentración promedio de Cd total extraído según USEPA 3050B en todas las muestras fue 1.98 ppm, y el cadmio disponible 1.03 ppm extraído con EDTA, 0.05M, Ph 7 (Cuadro 26), el cadmio disponible representa el 52 % respecto al cadmio total según Reyes y María (2004) en suelos cacaoteros orgánicos el cadmio disponible era el 33 % en República Dominicana. Sin embargo, no sería comparable estas cantidades porque en esta investigación se aplicó dosis de cadmio, que habría contribuido a una mayor concentración.

TECHNOSERVE y CITE CACAO (2011), de autoría Huamani y Huauya reportaron que el contenido promedio del cadmio (extraíble en EDTA, 0.05M, pH 7) para los suelos de la Región San Martín son 0.11 y 0.838 ppm respectivamente. Cárdenas (2012), reporto valores promedio de cadmio disponible de 0.66 ppm. Huamani *et al.*, (2012), en 22 parcelas de cacao orgánico en producción de 7 años en Huanuco reportan que el contenido de cadmio disponible de suelo es 0.53 ppm. Arévalo *et al.*, (2016) reportaron valores de cadmio de 0.53 ppm de 0 a 20 cm para Piura. Según Zavala y Zavala (2017) los valores promedio de la concentración del cadmio disponible fue 0.98 ppm, en suelos de cacaotales en Tingo María.

Sin embargo, en Ecuador Chavez *et al.* (2016), en muestras de suelos cacaoteros encontró 1.65 ppm Cd total recuperable en promedio a profundidad de 5 cm, y cadmio extraíble con Mehlich 3 (M3) de 0.45 ppm. Ramtahal *et al.* (2016), en muestras de suelos de 45 plantaciones de cacao en Trinidad y Tobago a una profundidad de 0 a 30 cm encontró el contenido de cadmio total oscilo entre 0.3 y 1.7 ppm. Takrama *et al.* (2015) en Gana encontró que la concentración media de cadmio en la capa superior de suelos fue de 0.047, 0.035 y 0.035 ppm para suelos fertilizados, no fertilizados y forestales respectivamente. Geeroms (2016) en suelos cacaoteros de Ecuador Ecuador encontró 0.94 ppm de cadmio en promedio. Sin embargo, también debería prestarse atención a otras variables edafológicas como el Zinc, amonio, silicio, fosforo, etc.

Takrama *et al.* (2015) encontró una correlación inversa entre el cadmio Mn, NH₄, Zn en el suelo, es decir a mayor concentración de Mn, NH₄, Zn menor fue la presencia del cadmio. Liao y Selim (2009), Díaz *et al.* (2005) hallaron que la adsorción del cadmio en el suelo está afectando principalmente por la CICE y el calcio. Contreras (2011) reporto que la adición de calcio disminuyo el cadmio disponible.

Cuadro 26. Cadmio total y disponible en las muestras de suelo después de extraer las plantas

Trat	n	Clave de trat.	Total (USEPA 3050B)	Disponible (EDTA, 0.05M, Ph 7)
T1	4	ABC	2,50	1,01
T2	4	ABC	3,18	1,56
T3	4	ABC	1,78	1,70
T4	4	ABC	2,63	0,98
T5	4	ABC	3,20	1,49
T6	4	ABC	3,28	1,68
T7	4	ABC	3,13	1,04
T8	4	ABC	3,38	1,45
T9	4	ABC	3,63	1,84
T10	4	ABC	0,58	0,34
T11	4	ABC	1,30	0,75
T12	4	ABC	1,45	1,11
T13	4	ABC	0,45	0,38
T14	4	ABC	1,08	0,79
T15	4	ABC	1,43	1,19
T16	4	ABC	0,60	0,45
T17	4	ABC	1,73	1,00
T18	4	ABC	1,60	1,03
T19	4	A	2,55	0,67
T20	4	B	0,10	0,07
promedio			1,98	1,03

4.3.1. Cadmio disponible en el suelo.

Los resultados de la concentración de cadmio disponible, extraíble con EDTA, pH 7 0.5 M, en el suelo aluvial y residual con tres dosis de materia orgánica sometido a tres niveles de cadmio se presentan en el adjunto en anexo (Cuadro 48). Según la prueba de F del análisis de varianza (Cuadro 49) se encontró diferencias estadísticas altamente significativas (AS) entre los tratamientos, es decir al menos uno de los tratamientos es diferente a los demás, testigos adicionales versus tratamientos (AS). También se encontró diferencias estadísticas altamente significativas, para el factor A suelos (aluvial, residual), y factor C niveles de cadmio. La interacción de los tres factores no mostró diferencias estadísticas. Según la prueba de comparación de medias de Duncan al 5 %, se encontró estadísticamente menor acumulación de Cd disponible (extraíble en EDTA, pH 7, 0.5 M) en el testigo adicional t20 (suelo residual). Esto se debería a que el suelo inicialmente mostro contenido bajo de

Cd total (0.1 ppm). En cambio, el suelo residual tubo 3.25 ppm de cadmio inicial que habría contribuido a una mayor presencia del metal en los resultados.

El suelo aluvial estadísticamente acumulo mayor cadmio disponible (extraíble en EDTA, pH 7, 0.5 M) en el suelo aluvial (Cuadro 27). La mayor presencia de cadmio en el suelo aluvial se explicaría por el aporte que habría generado el mismo suelo sabiendo que inicialmente tubo 3.65 ppm de cadmio total, mientras que el suelo residual tubo 0.1 ppm de cadmio inicialmente.

Cuadro 27. Prueba de Duncan del cadmio disponible en el suelo (ppm), para el factor A

Suelos (A)	Medias	n	Significancia (*)
A1 (S. aluvial)	1,42	36	a
A2 (S. residual)	0,78	36	b

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

La aplicación de 4.5 ppm de cadmio (CdSO₄) estadísticamente acumulo mayor cadmio disponible (EDTA, pH 7, 0.5 M), en los tratamientos (Cuadro 28). Mostrando claramente que a mayor cadmio aplicado al suelo mayor fue la presencia del cadmio disponible en él, evidenciando que el CdSO₄ aplicado después de 5 meses en presencia de materia orgánica, se encuentra en forma disponible o extraíble en EDTA, pH 7, 0.5 M.

Cuadro 28. Prueba de Duncan del cadmio disponible en el suelo (ppm) en tres niveles de cadmio

Niv. Cd-ppm (C)	Medias	n	Significancia (*)
C3 (4.5)	1,42	24	a
C2 (3.0)	1,17	24	b
C1 (1.5)	0,7	24	c

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

La Figura 10 muestra la correlación de la concentración de cadmio disponible en del suelo cuando se aplicaron 3 dosis de cadmio sobre 3 dosis de M.O de un suelo aluvial (Figura 10a), y suelo residual (Figura 10b). En el suelo aluvial se encontró una correlación negativa, entre las tres dosis de

M.O y niveles de cadmio, es decir, a mayor materia orgánica la tendencia del cadmio disponible en el suelo tiende a la reducción en las tres dosis de cadmio aplicado. Por lo tanto, la adición de cantidades altas de materia orgánica estaría favoreciendo la disminución del cadmio disponible en el suelo, sin embargo, con 30 t/ha sería suficiente. La materia orgánica aplicada al suelo habría incrementado el pH, y la CIC que habrían reducido la concentración de cadmio disponible en el suelo. Resultados similares obtuvieron en estudios diversos en el mundo.

Las enmiendas cálcicas más utilizadas que incrementaron el pH del suelo y disminuyeron simultánea del Cd disponible para la planta fueron, el CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etc. (Hong *et al.* 2009). En Ecuador evaluaron el efecto del vermicompost y zeolita en la reducción del Cd disponible en suelos de cacao en laboratorio. Los tratamientos fueron contaminados con cadmio [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$] a dos dosis (0 y 5 ppm), e incubaron durante 2 días. El Vermicompost al 2% redujo significativamente el cadmio disponible (Extraído con CaCl_2 0,01 M), de 3,36, 0,54 y 0,38 ppm a valores inferiores a la detección del instrumento es decir a cero. Con Mehlich 3 se redujo significativamente el cadmio disponible solo en un suelo, disminuyendo significativamente el Cd extraíble de 4.62 a 4,11 mg kg^{-1} (Chávez *et al.* 2016)

En el suelo residual se encontró una correlación negativa significativa entre las dosis de materia orgánica y 4.5 ppm de cadmio, es decir a mayor M.O aplicado al suelo, la concentración de cadmio disponible tiende a la reducción. Por lo tanto, la M.O habría tenido efectos de reducción de cadmio disponible en el suelo residual sobre la dosis más alta de cadmio aplicado (4.5 ppm). Los efectos de la materia orgánica pueden ser diversos según la calidad de está. Según Khan *et al.* (2014), la modificación de la materia orgánica afecta significativamente la disponibilidad de Cd en el suelo al generar cambios en las propiedades fisicoquímicas del suelo tales como pH, conductividad eléctrica. Según Clark *et al.* (2007) la M.O orgánica aumentan la retención de Cd. Antiadis y Alloway (2002) reportaron que la materia orgánica disuelto del suelo presenta ligandos naturales de absorción. Según Hamon *et al.* (1995) estos ligandos naturales son moléculas orgánicas que se unen a metales. Según

Han-Song *et al.* (2010) la materia orgánica, convierte el Cd soluble o intercambiable en fracciones de enlaces orgánico reduciendo así la absorción.

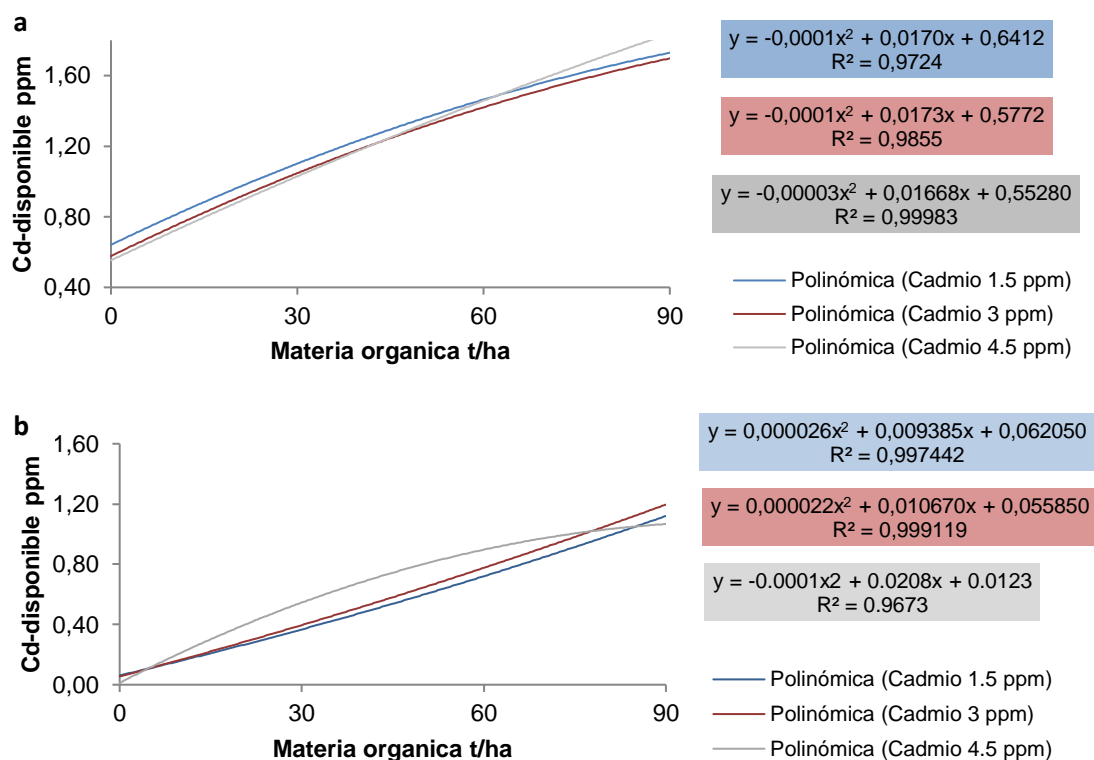


Figura 10. Cadmio disponible en el suelo aluvial (a) y residual (b) por efecto de la interacción entre la materia orgánica y cadmio aplicado (CdSO_4)

4.3.2. Cadmio total en el suelo

Los resultados de la concentración de cadmio total en el suelo, de los tratamientos; suelo aluvial y residual (2A) con tres dosis de materia orgánica (3B) sometido a tres niveles de cadmio (3C) se presenta en el Cuadro 50 adjunto en anexo. Según la prueba de F del análisis de varianza (Cuadro 51 en anexo) existe diferencias estadísticas altamente significativas (AS); entre los tratamientos, es decir, al menos uno de los tratamientos es diferente a los demás. También se encontró diferencias estadísticas altamente significativas, para el suelo aluvial y residual (A), niveles de materia orgánica (B), niveles de cadmio (C). Las interacciones: suelos por niveles de materia orgánica (AB), suelos por niveles de cadmio (AC), niveles de materia orgánica por niveles de cadmio (BC) e interacción de los tres factores ABC mostraron diferencias estadísticas altamente significativos.

Se encontró estadísticamente menor acumulación de cadmio total extraído según USEPA 3050B en el testigo adicional t20 (suelo residual). El suelo residual originalmente tubo una concentración bajo (0.15 ppm) de cadmio total (Figura 13) adjunta en anexo que explicaría este resultado.

El suelo aluvial (A1) que recibió los tratamientos, estadísticamente acumulo mayor cadmio total (USEPA-3050B), estadísticamente diferenciados (Cuadro 29). La mayor presencia de cadmio total en el suelo aluvial se explicaría por el aporte que habría generado el mismo suelo sabiendo que inicialmente tubo 3.25 ppm de cadmio total, mientras que el suelo residual tubo 0.15 ppm de cadmio inicialmente (Figura 13), sin embargo Kabata-Pendias y Pendias (2001), observo que suelos arcillosos pesados contenían más cadmio que los suelos arenosos, que podría deberse a un origen natural o contaminante.

Cuadro 29. Prueba de Duncan de la concentración de cadmio total en suelo aluvial y residual.

Suelos (A)	Medias	n	Significancia (*)
A1 (S. aluvial)	2,97	36	a
A2 (S. residual)	1,14	36	b

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas (P<0.05)

La aplicación de 90 t/ha de materia orgánica estadísticamente mostró mayor acumulación de cadmio total en el suelo (Cuadro 30). Es decir, la dosis más alta de materia orgánica ha contribuido a una mayor presencia de Cd total en el suelo. La materia orgánica en las dosis más altas estaría contribuyendo en una fuerte retención del cadmio con los complejos orgánicos minerales estables, es decir los compuestos orgánicos carbonados de la MOS habría influido, para Santos (2005) el carbono es principal componente de la MOS. Según Duncan con 5 % de significación (Cuadro 30) se encontró mayor acumulación de cadmio total cuando se aplicó de 4.5 ppm de cadmio (CdSO₄) estadísticamente igual que la aplicación de 3.0 ppm. Es evidente que la mayor dosis de cadmio aplicado al suelo genero mayor presencia del cadmio total en el. Por lo tanto, la fracción mineral del suelo ha sido afectada por las dosis altas de cadmio aplicado.

Cuadro 30. Prueba de Duncan de la concentración de cadmio total en tres niveles de materia orgánica (B)

Niv. M.O t/ha (B)	Medias	n	Significancia (*)	
B3 (90)	2,35	24	a	
B2 (60)	2,01	24		b
B1 (30)	1,8	24		c
Niv. Cd-ppm (C)	Medias	n	Significancia (*)	
C2 (3.0)	2,31	24	a	
C3 (4.5)	2,2	24		b
C1 (1.5)	1,65	24		c

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

La interacción del suelo aluvial con 90 t/ha de M.O (A1B3) estadísticamente mostro mayor concentración de cadmio total en el suelo (Cuadro 31). La presencia alta de cadmio (3.65 ppm) que mostro originalmente el suelo residual junto con la dosis más alta de materia orgánica habría contribuido a la mayor presencia del metal en los complejos órganos minerales, evidenciando una posible retención organomineral del cadmio. En la interacción del suelo aluvial, con la aplicación de 3.0 ppm de cadmio (A1C2) estadísticamente mostro mayor concentración de cadmio total en el suelo. La mayor concentración de cadmio total que tubo originalmente el suelo aluvial (3.65 ppm) junto con la dosis alta de cadmio (CdSO_4) aplicado como contaminante, habría contribuido a la mayor presencia de cadmio total en el suelo, la fracción mineral o fracción órgano mineral del suelo habría adsorbido el cadmio. En el suelo residual (A2) también la mayor presencia de cadmio total se dio con la mayor dosis de cadmio aplicado. Es decir, la aplicación de cadmio (CdSO_4) si contribuye con la adsorción por la fracción más estable del suelo.

Cuadro 31. Prueba de Duncan de la interacción tipos de suelo por niveles de materia orgánica en la concentración de cadmio total

Suelos (A)	Niv. M.O t/ha (B)	Medias	n	Significancia (*)	
A1 (aluvial)	B3 (90)	3,38	12	a	
A1 (aluvial)	B2 (60)	3,04	12		b
A1 (aluvial)	B1 (30)	2,49	12		c
A2 (residual)	B3 (90)	1,31	12		e
A2 (residual)	B1 (30)	1,11	12		f
A2 (residual)	B2 (60)	0,99	12		g

La mayor concentración de cadmio total en el suelo se encontró en la interacción de 90 t/ha de M.O con 4.5 ppm de cadmio aplicado (Cuadro 32). La interacción de la mayor dosis de materia orgánica con la mayor dosis de cadmio aplicado (CdSO_4), también contribuyeron a la mayor presencia del metal (Cd) en la fracción pesada. Según la prueba de Duncan (5 %), (Cuadro 32) la interacción del suelo aluvial (A1) con 90 toneladas de materia orgánica y 4.5 ppm de cadmio, estadísticamente mostro la mayor acumulación de cadmio total en el suelo. Ratificando lo descrito, la mayor concentración de cadmio inicial en el suelo aluvial (3.65 ppm) con la mayor dosis de materia orgánica y el mayor nivel de cadmio aplicado ha generado la mayor acumulación de cadmio total en el suelo. Es decir, dosis altas de materia orgánica estarían contribuyendo a la retención del cadmio por la fracción más estable del suelo.

Cuadro 32. Duncan de la concentración de Cd total en el suelo en la interacción suelos por niveles de materia orgánica y niveles de cadmio (ABC).

Suelos (A)	Niv. M.O t/ha (B)	Niv. Cd-ppm (C)	Media	n	Significancia (*)
A1(aluvial)	B3 (90)	C3 (4.5)	3,63	4	a
A1 (aluvial)	B3 (90)	C2 (3.0)	3,38	4	b
A1 (aluvial)	B2 (60)	C3 (4.5)	3,28	4	b c
A1 (aluvial)	B2 (60)	C2 (3.0)	3,2	4	c
A1 (aluvial)	B1 (30)	C2 (3.0)	3,18	4	c
A1 (aluvial)	B3 (90)	C1 (1.5)	3,13	4	c
A1 (aluvial)	B2 (60)	C1 (1.5)	2,63	4	d
A1 (aluvial)	B1 (30)	C1 (1.5)	2,5	4	d e
A1 (aluvial)	B1 (30)	C3 (4.5)	1,78	4	f
A2 (residual)	B3 (90)	C2 (3.0)	1,73	4	f g
A2 (residual)	B3 (90)	C3 (4.5)	1,6	4	g h
A2 (residual)	B1 (30)	C3 (4.5)	1,45	4	h i
A2 (residual)	B2 (60)	C3 (4.5)	1,43	4	h i
A2 (residual)	B1 (30)	C2 (3.0)	1,3	4	i
A2 (residual)	B2 (60)	C2 (3.0)	1,09	4	j
A2 (residual)	B3 (90)	C1 (1.5)	0,6	4	k
A2 (residual)	B1 (30)	C1 (1.5)	0,58	4	k
A2 (residual)	B2 (60)	C1 (1.5)	0,45	4	k

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

La correlación entre el cadmio total en el suelo aluvial (a) y niveles de M.O en tres dosis de cadmio aplicado como sulfato de cadmio (Figura 11a), indica un alto coeficiente de determinación en los tres niveles de cadmio. La

ecuación de regresión que mejor se ajusta es cuadrática y negativa para los tres niveles de cadmio, es decir, en la dosis más baja de M.O los niveles de cadmio también se incrementan, pero cuando los niveles de materia orgánica son más altas el cadmio total en el suelo tiende a disminuir según la ecuación cuadrática para las tres dosis de cadmio aplicado al suelo. En el suelo residual la tendencia es similar (Figura b), también con altos coeficientes de determinación y en las tres ecuaciones con tendencias negativas.

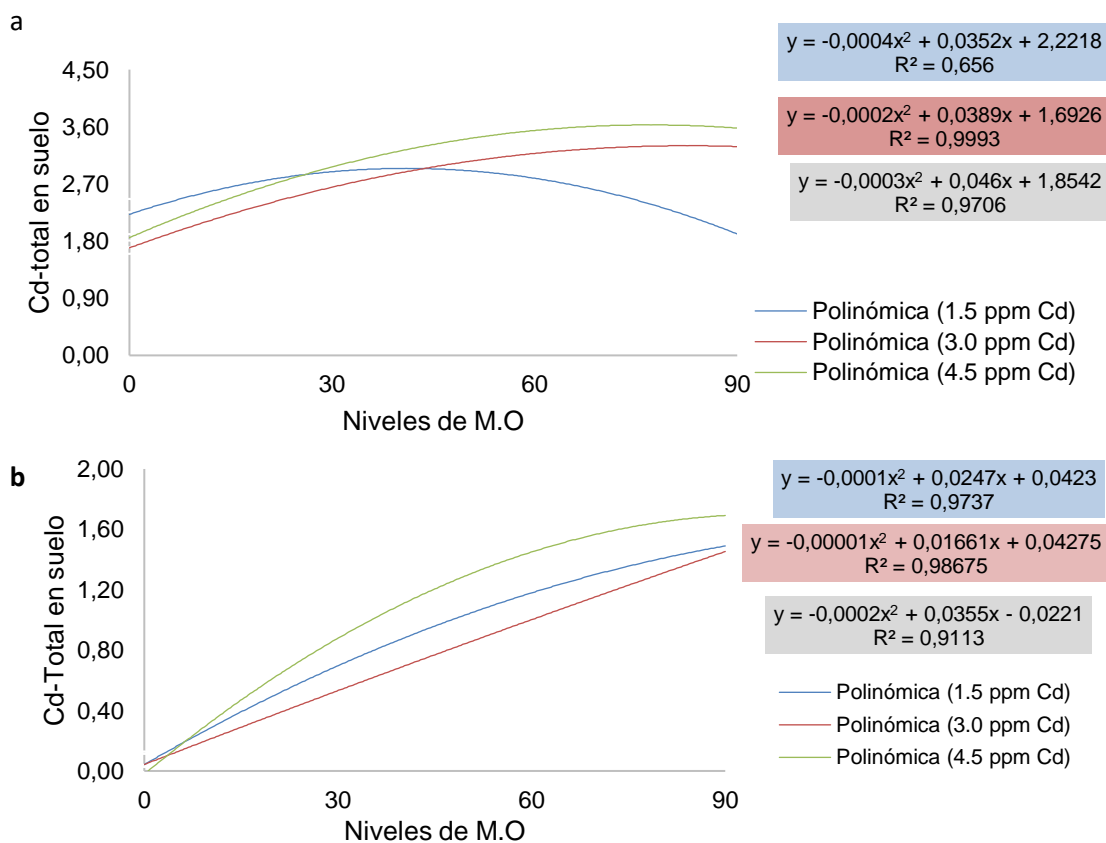


Figura 11. Correlación entre el cadmio total en el suelo y niveles de M.O en tres dosis de cadmio en suelo aluvial (a) y residual (b)

4.4. Cadmio en las hojas de cacao en relación al efecto de la materia orgánica y cadmio aplicado

Los resultados de la concentración de cadmio total en las hojas del cacao, de los tratamientos; suelo aluvial y residual (2A) con tres dosis de materia orgánica (3B) sometido a tres niveles de cadmio (3C) se presenta en el Cuadro 52 adjunto en anexo. Según la prueba de F del análisis de varianza (Cuadro 53 adjunto en anexo) existe diferencias estadísticas altamente significativas (AS); entre los tratamientos, es decir al menos uno de los tratamientos es diferente a los demás. También se encontró diferencias

estadísticas altamente significativas, para el suelo aluvial y residual (A), niveles de materia orgánica (B). Las interacciones: suelos por niveles de materia orgánica (AB), niveles de materia orgánica por niveles de cadmio (BC) mostraron diferencias estadísticas altamente significativas. La interacción de los tres factores ABC no mostró diferencias estadísticas significativas. El testigo adicional versus los tratamientos también mostraron diferencias estadísticas altamente significativas.

El suelo residual (A2) que recibió los tratamientos, estadísticamente acumuló mayor cadmio total (2.53 ppm) en las hojas de cacao (Cuadro 33). Mientras que los dos testigos adicionales; suelo aluvial (A1i), que tiene originalmente 3.65 ppm Cd, y suelo residual (A2i) que tiene originalmente 0.1 ppm Cd, que no recibieron tratamiento alguno acumularon menor cadmio total en las hojas, estadísticamente diferenciados. Evidenciando que el suelo con mayor Cd dará lugar a plantas con mayores contenidos de cadmio en las hojas.

La diferencia como incremento de la absorción del cadmio entre los testigos adicionales absolutos, de A1i y A2i es 2.18 ppm, mientras que la diferencia en los suelos A1 y A2 que recibieron tratamientos fue 0.15 ppm, evidenciando que la presencia de cadmio es menor cuando se aplicaron los tratamientos que también recibieron materia orgánica, por lo tanto, sería evidencia de retención del cadmio por la adición de la materia orgánica. El suelo aluvial acumuló menor cadmio (1.14 ppm) en la hoja que el suelo residual (2.53 ppm), aun cuando el suelo aluvial tubo naturalmente más cadmio total en el suelo, y se debería a las características químicas del suelo aluvial. El suelo aluvial tubo 5.97 % de M.O, pH 7.44, CIC 9.41 (Figura 13), esto habría reducido la biodisponibilidad del cadmio formando moléculas insolubles o que se precipiten los que podrían ser $\text{Cd}(\text{OH})_2$; (CdCO_3) , según Kabata-Pendia y Sadurski (2004) en condiciones alcalinas se forman especies aniónicas como: CdCl_3^- , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{HS})_2$

La mayor concentración de materia orgánica habría inmovilizado el Cd, habría actuado directamente generando compuestos y ligandos naturales con el cadmio, en este suelo el cadmio se habría ligado a los compuestos de ácidos carboxílicos, hidroxílicos, fenólicos, formación de complejos fosfato de cadmio

($\text{Cd}_3 (\text{PO}_4)_2$), carbonato de cadmio (CdCO_3), formación de carboxilatos, así generando la retención e inmovilización del cadmio. También se debería al efecto positivo de la materia orgánica en la actividad microbiana, estos tienen la capacidad de absorber y adsorber el cadmio, de esta forma el cadmio queda inmovilizado. El suelo residual ha tenido un pH 4.7, 12.7 % Saturación de aluminio. Según reportes de Hong *et al.* (2009) el incremento del pH del suelo disminuye el Cd disponible para la planta, en Ecuador Chavez *et al.* (2016), redujo significativamente el cadmio disponible en cacao aplicando vermicompost, según Clark *et al.* (2007) la M.O orgánica aumenta la retención de Cd. Antiadis y Alloway (2002) reportaron que la materia orgánica disuelta del suelo presenta ligandos naturales de absorción. Según Hamon *et al.* (1995) estos ligandos naturales son moléculas orgánicas que se unen a metales. Según Han-Song *et al.* (2010) la materia orgánica, convierte el Cd soluble o intercambiable en fracciones de enlaces orgánico reduciendo así la absorción. Matusik *et al.* (2008) en suelos con pH superior a 7.5 el cadmio formaría dos compuestos principales el CdCO_3 , y $\text{Cd}_3 (\text{PO}_4)_2$

Cuadro 33. Duncan de la concentración de cadmio en las hojas de cacao

A (Suelo)	Cd-inicial de suelo	Medias (ppm)	n	Significancia (*)
A2 (S. residual)	1.15 ppm	2,53	36	a
A1 (S. Aluvial)	3.65 ppm	1,14	36	b
A1i (S. aluvial-test. Ad-t19)	1.15 ppm	0,99	4	b
A2i (S. residual test. Ad-t20)	3.65 ppm	0,35	4	c

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

La interacción del suelo residual (A2) con 30 t/ha M.O mostró estadísticamente la mayor acumulación de cadmio total en las hojas de cacao (Cuadro 34). La menor acumulación de cadmio en las hojas del cacao se encontró en la interacción suelo aluvial con 30, 60 y 90 t/ha de materia orgánica respectivamente, estadísticamente iguales. El suelo residual originalmente tenía 0.1 ppm de cadmio y el suelo aluvial tubo 3.65 ppm de cadmio, al recibir iguales dosis de cadmio, el suelo aluvial acumulo menor Cd en las hojas de cacao a los 5 meses de evaluación. Las características químicas del suelo aluvial (M.O, 5,97 %; pH, 7.44; CIC, 9.41). habrían contribuido en la adsorción del cadmio reduciendo la absorción por la planta. Las especies de solución de

suelo Cd son: en suelo oxic, Cd^{2+} , $CdSO_4^{\circ}$ y $CdCl^+$; en suelo ácido, Cd, $CdCl^+$, $CdSO_4^{\circ}$; en suelo alcalino, $CdHCO_3^+$. Según Matusik *et al.* (2008) en suelos con pH elevado mayor a 7.5 el cadmio formaría dos compuestos principales el $CdCO_3$, y $Cd_3(PO_4)_2$. Según Christensen y Huang (1999) en condiciones anaeróbicas, la solución de Cd en el suelo se rige por la precipitación de sulfuros. De acuerdo con Corami *et al.* (2007) la capacidad de adsorción de la hidroapatita (Roca fosfórica) para el Cd disminuye en presencia de otros metales (Cu, Zn, Pb), debido a la sorción competitiva del metal

Cuadro 34. Duncan de la interacción tipos de suelos con niveles de materia orgánica en la concentración de cadmio en las hojas de cacao

Suelos (A)	Niv. M.O t/ha (B)	Medias	n	Significancia (*)
A2 (Residual)	B3 (90)	3,68	12	a
A2 (Residual)	B2 (60)	2,68	12	b
A2 (Residual)	B1 (30)	1,21	12	c
A1 (Aluvial)	B1 (30)	1,19	12	c
A1 (Aluvial)	B3 (90)	1,12	12	c
A1 (Aluvial)	B2 (60)	1,12	12	c

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

La menor acumulación de cadmio en las hojas del cacao se encontró estadísticamente iguales a la interacción suelo aluvial con 1.5, 3.0 y 4.5 ppm de cadmio respectivamente (Cuadro 35). El suelo aluvial por sus características físicas y químicas habrían contribuido en la adsorción del cadmio evitando la absorción por las plantas de cacao, en las tres dosis aplicadas. En cambio, en el suelo residual sucedió lo contrario, las características químicas del suelo aluvial habrían contribuido a la mayor absorción del cadmio por las plantas de cacao.

Cuadro 35. Duncan de la interacción suelos con niveles de Cd contaminante en la concentración de cadmio en las hojas de cacao (AC)

Suelos (A)	Niv. M.O t/ha (B)	Medias	n	Significancia (*)
A2 (Residual)	C1 (1.5)	2,67	12	a
A2 (Residual)	C3 (4.5)	2,55	12	a
A2 (Residual)	C2 (3.0)	2,36	12	a
A1 (Aluvial)	C2 (3.0)	1,29	12	b
A1 (Aluvial)	C1 (1.5)	1,20	12	b
A1 (Aluvial)	C3 (4.5)	0,94	12	b

Letras diferentes en las columnas, representan diferencias estadísticas significativas ($P < 0.05$)

Se encontró correlaciones inversas entre la materia orgánica y el cadmio en la planta en las tres dosis de sulfato de cadmio (1.5, 3.0 y 4.5 ppm) aplicado como contaminante en el suelo aluvial (Figura 12a). Con la dosis 30 toneladas de materia orgánica por hectárea se ha obtenido mejor correlación, además la pendiente es mayor, es decir, con 30 t/ha de M.O se logra reducir las concentraciones de cadmio en la planta. En el suelo residual la tendencia fue similar a excepción de la dosis 60 t/ha de M.O sin embargo, en este suelo las pendientes son muy bajas (Figura 12b). Por lo tanto, hemos evidenciado que la materia orgánica ha reducido la absorción del cadmio en la planta de cacao en etapa de vivero al quinto mes siembra, el Cd habría, formada compuestos más estables en la FLO (Cuadro 3), y Humina (Cuadro 23), reduciendo su absorción, según Clark *et al.* (2007) la M.O contribuye a la retención del cadmio, Han-Song *et al.* (2010) reportó la reducción de la biodisponibilidad del Cd con la adición de gallinaza al suelo, Liu *et al.* (2009) con la aplicación de compost encontró una reducción del 50 % de absorción de Cd.

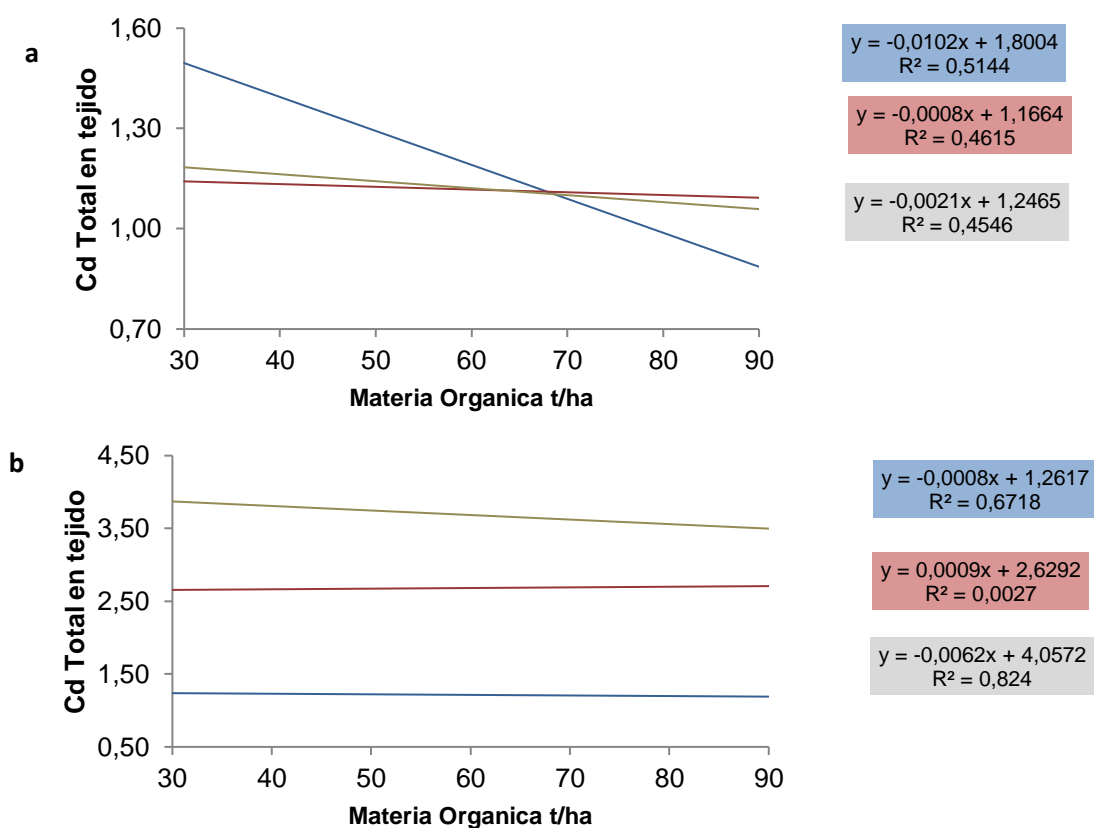


Figura 12. Concentración de cadmio en la hoja de cacao en respuesta a la aplicación de materia orgánica al suelo en suelo con alto contenido de cadmio en suelo aluvial (a), suelo residual con bajo contenido de cadmio (b)

V. CONCLUSIONES

La concentración de cadmio en las fracciones densimétricas y químicas difieren sustancialmente, en un suelo aluvial, suelo residual, niveles de materia orgánica y cadmio, así como su absorción por la planta.

La fracción ligera libre está más relacionado a la adsorción de cadmio con mayor retención, seguido la fracción liviana oclusa y con menor adsorción la fracción pesada, en el orden FLL>FLO>FP.

El suelo aluvial tiene mayor retención de cadmio total en la fracción ligera libre que el suelo residual, aún cuando el suelo aluvial tubo inicialmente más cadmio.

El ácido fúlvico está más relacionado a la adsorción del cadmio con mayor retención, seguido la humina y con menor adsorción el ácido húmico, en el orden AF> H>AH.

El suelo aluvial tiene mayor retención de Cd total en el AF, AH, H, que el suelo residual. La mayor retención del Cd se da en suelo residual por efecto de la materia orgánica aplicado.

La relación entre tres dosis de materia orgánica y cadmio, en un suelo aluvial y residual, y la absorción de cadmio en plantas de cacao es: A mayor contenido de materia orgánica en el suelo, mayor es la retención del cadmio por la fracción liviana libre, ácidos fúlvicos por consiguiente menor presencia de cadmio en las hojas del cacao.

VI. RECOMENDACIONES

Replicar el experimento en cacaotales en producción, incluyendo un suelo aluvial, residual y evaluar el efecto de enmiendas orgánicas en la concentración de cadmio en almendras del cacao.

Identificar el material orgánico que genera más producción de la fracción liviana libre (FLL) y ácidos fúlvicos (AF).

Realizar experimentos con la aplicación de M.O equivalente a la FLL en interacción con el AF, en cacaotales con elevadas concentraciones de Cd.

Dilucidar si la retención del cadmio en las fracciones químicas, es debido a los radicales libres como los ácidos carboxílicos, oxidrilos, actividad microbiana generado por la adición de la materia orgánica, o su interacción entre estos.

Realizar más estudios con aplicación de microscopía electrónica entre otros, para distinguir las variables edafológicas, nutrición del cacao y su relación con el cadmio.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- Andersson, S; Nilsson, I; Saetre, P. 2000. Leaching of dissolved organic carbón (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in mor humus as affected by temperature and pH. *Soil Biology & Biochemistry* 32, 1–10.
- Antiadis, V; Alloway, BJ. 2002. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environ. Pollut.* 117, 515–521.
- Acosta, A. 2014. Efecto del Sulfato de Cadmio en la germinación y el crecimiento de plántulas de cacao (*Theobroma cacao* L.). *Investigación y Amazonía* 2013; 3 (1): 20-29.
- Ahmed, M., and Oades, JM. 1984. Distribution of organic matter and adenosine triphosphate after fractionation of soils by physical procedures. *Soil Bioi. Biochem.* 16:465-470.
- Alloway, 2010. *Heavy Metals in Soils*. London, New York. Third Edition. 614 p.
- Alloway, 1995. Metales pesados en suelos. Traza de metales y metaloides en los suelos y su biodisponibilidad. 22 (3):97 – 140
- Arévalo, E; Obando, ME; Zúñiga, LB; Arévalo, CO; Baligar, V; He, Z. 2016. Metales pesados en suelos de Plantaciones de Cacao (*Theobroma Cacao* L.) en tres regiones del Perú. *Ecología aplicada* 15(2). 81-89.
- Arévalo, E; Obando, ME; Zúñiga, LB; Arévalo, CO; Baligar, V; He, Z. 2017. Heavy Metals in soils of cocoa plantations (*Theobroma Cacao* L.) in three regions of Peru. *Science of the Total Environment* pp 792–800.

- Baldock, J.A., Oades, J.M., Waters, A.G., Peng, X., Vassallo, A.M. & Wilson, M.A. 1992. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ¹³C NMR spectrometry. *Biogeochemistry*, 16, 1±42.
- Baldotto, MA; Baldotto, LE. 2014. Ácidos húmicos *Ceres* vol.61 supl . Viçosa Brasil..<http://dx.doi.org/10.1590/0034-737x2014 61000011>.
- Balesdent, J; Wagner, GH; Mariotti. A. 1988. Soil organic matter turnover in long-term field experiments as revealed by carbon-13 natural abundance. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 52:] 8-124.
- Balesdent, J. 1996. The significance of organic separates to carbon dynamics and its modelling in some cultivated soils. *European Journal of Soil Science*, Oxford, v. 47, p. 485-493.
- Balesdent, J; Besnard, E; Arrouays, D; Chenu, C. 1998. The dynamics of carbon in particle-size fractions of soil in a forest-cultivation sequence. *Plant and Soil*, Dordrecht, v. 201, p. 49-57.
- Bayer, C. y Mielniczuk, J. 1999. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: Santos, G.A.; Camargo, F.A.O. (Ed.). *Matéria orgânica do solo: fundamentos e caracterização*. Porto Alegre: Gênese, p.9-26.
- Bayer, C; Mielniczuk, J; Martin-neto, L; Prernani. 2002. Stocks and humification degree of organic matter fractions as affected by no-tillage on a subtropical soil. *Plant and Soil* 238: 133-140.
- Bazán, R. 1996. *Manual para el análisis químico de suelos plantas y aguas*. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Perú. 55 p.
- Bendeck, M. 2003. Origen y formación del humus. En: *Memorias Seminario Materiales Orgánicos en la Agricultura*. Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo, Comité Regional de Antioquia. Medellín. CD-Room. 9 p.

- Benites, VM; Madari, B; Machado, PI. 2003. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: Um procedimento simplificado e de baixo custo. Brasília, Embrapa, Brasil. 7 p. (Comunicado Técnico 16).
- Beesley, L; Inneh, O; Nort, G; Moreno, E; Pardo, T; Clemente, R; Dawson, J. 2014. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environ. Pollut.* 186, 195–202.
- Bonde, TA; Christensen, BT; Cerri, CC. 1992. Dynamics of soil organic matter as reflected by natural DC abundance in particle size fractions of forested and cultivated oxisols organic matter. *Soil Bioi. Biochem.* 23:275-277.
- Brady, NC; Weil, RR. 2002. *The Nature and Properties of Soil*, 13th ed. Springer Netherlands, 249 pp.
- Brimecombe, MJ; De Leij, FA; Lynch, JM. 2007. Rhizodeposition and microbial populations . In *The Rhizosphere: Biochemistry and Organic Substances at the Soil – Plant Interface* , 2nd edition , Pind , R. , Varanini , Z. , and Nannipieri , P. , eds., CRC Press ,Boca Rat, FL , pp. 73 – 109 .
- Caballero, R. y Hernández, RM. 2013. Efecto del uso de coberturas perennes y fertilización fosforada sobre la materia orgánica de un suelo de sabana manejado en forma conservacionista. 7 p
- Calace, N; Furlani, G; Petronio, BM; Pietroletti, M. 2000. Sedimentary humic and fulvic acids: Structure, molecular weight distribution and complexing capacity. *Annali di Chimica*, 90:25-34.
- Canellas, LP; Santos, GA.; Amaral-Sobrinho; NMB. 1999. Reações da matéria orgânica. In: Santos, G.A.; Camargo, F.A.O. (Eds). *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. Gênese, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, p. 69-90

- Canteros, M; Venialgo, C; Gutierrez, N; Gutierrez, J; Petcoff, J. 2010. Materia orgánica y sus fracciones en suelos de capacidad de uso clase II del Sudoeste Chaqueño
- Cambardella, CA; Elliott, ET. 1994. Carbon and nitrogen dynamics of soil organic matter fractions from cultivated grassland soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58:123-130
- Cárdenas, A. 2012. Presencia de cadmio en algunas parcelas de cacao orgánico de la cooperativa agraria industrial Naranjillo, Tingo María, Perú. Tesis Ingeniero Agrónomo. Universidad Nacional Agraria de la Selva. Huánuco. Perú. 96 p.
- Clark, GJ; Dodgshun, N; Sale, P; Tang, C. 2007. Changes in chemical and biological properties of a sodic clay subsoil with addition of organic amendments. *Soil Biol. Biochem.* 39 (11), 2806–2817.
- CITE-CACAO (Centro de Innovación Tecnológica del cacao). 2011, “Contenido de cadmio y plomo en la producción de cacao en San Martín” Huamani, H. y Huauya, M. 2011. 74 p.
- Chavez, E; Stoffella, F; Mylavarapu, R; Baligar, V. 2016. Chemical speciation of cadmium: An approach to evaluate plant available cadmium in Ecuadorian soils under cacao production. *Chemosphere* 150 (1) 57-62. DOI 10.1007/s11356-016-6931-7
- Christensen T.H., Haug P.M. 1999. Solid phase cadmium and the reaction of aqueous cadmium with soil surfaces. In: *Cadmium in Soils and Plants*, eds. M.J. McLaughlin, B.R. Singh, 65–96, Kluwer Acad. Publ., London.
- Christensen, BT. 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Adv. Soil Sci.* 20:2-38.

- Christensen, BT. 2000. Organic matter in soil: structure, function and turnover. Tjele: DIAS. 95 p. (DIAS Report. Plant Production, 30).
- Conceição, PC; Boeni, M. Bayer, C; Dieckow, J; Salt, JC. 2015. Eficiência de Soluções Densas no Fracionamento Físico da Matéria Orgânica do Solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v39:490-497. DOI: 10.1590/0100683rbc20140447
- Contreras, F; Herrera, T; Izquierdo, A. 2011. Efecto de dos fuentes de carbonato de calcio (CaCO₃) sobre la disponibilidad de cadmio para plantas de cacao (*Theobroma cacao* L.) en suelos de Barlovento, estado Miranda. Venesuelos 13(1):52-63.
- Corami, A; Mignardi, S; Ferrini, V. 2007. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite; J. Hazard. Mater. 146, 164–170.
- Courchesne, F; Cloutier-Hurteau, B; Turmel, MC. 2008. Relevance of rhizosphere research to the ecological risk assessment of trace metals in soils. Human and Ecological Risk Assessment 14: 54–72.
- Diaz, A; Arroqui, A. Sarquis, P. 2005. Estudio de niveles de cadmio en perfiles de suelo en la localidad de Villa Nueva. Argentina, ISSN 0258 5979. Minería y Geología v. 21 n. 1 , 2005.
- Dominguez, GF; Diovisalvi NV; Sttudert & Monterubbianesi MG. 2008. Soil organic C and N fractions under continuos cropping with contrasting tillage system on mollisols of the southeastern Pampas. Soil Till. Res. 102: 93-100.
- Dick, DP; Martinazzo, R. 2006. Matéria orgânica em ambientes terrestres e aquáticos: compartimentos, composição e reações. In: Poletto, C.; Merten, G. H. (Org.) Qualidade dos Sedimentos. Porto Alegre: ABRH, cap. 4, p. 65-80.

- Duchaufour, P. 1982. *Pedology: pedogenesis and classification*. London: George Allen y Unwin, 187 p.
- Duchaufour, P. 1984. *Edafogénesis y clasificación*. Versión española de Carballas. Masson. Barcelona-España.
- Dubeux, JCB; Sollenberger, LE; Comerford, NB; Scholberg, JM; Ruggieri, AC; Vendramini, JMB; Interrante, SM; Portier, KM. 2006. Management intensity affects density fractions of soil organic matter from grazed bahiagrass swards. *Soil Biol. Biochem.* 38: 2705-2711.
- Eichert, T; Burkhardt, J. 2001. Quantification of stomatal uptake of ionic solutes using a new model system. *Journal of Experimental Botany* 52: 771–781.
- Escobar, EF. 2015. Efecto de bioestimulantes foliares en el rendimiento del cultivo de berenjena[Tesis].Ocós, San Marcos. Universidad Rafael Landívar.
- Fabrizzi, K; Morón, A; García, F. 2003. Soil Carbon and nitrogen in degraded vs. non-degraded Mollisols in Argentina. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 67: 1831-1841.
- Fernández-Caliani, JC; González, I; Aparicio, P; Barba, C; Galán, E. 2005. Niveles de concentración de arsénico y metales pesados en los suelos del entorno de las minas abandonadas de la Faja Pirítica Ibérica. *Macla*, 3, 73-74.
- Gale, WJ.; Cambardella, CA; Bailey, TB. 2000. Root-derived carbon and the formation and stabilization of aggregates. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 64, p. 201-207.
- Galantini, JA. 2008. Fraccionamiento de la materia orgánica del suelo. En: «Estudio de las fracciones orgánicas en suelos de Argentina» (ed. JA Galantini). Asociación Argentina de la Ciencia de Suelo. Pp. 19-39.

- Geeroms, J. 2016. The influence of micro-nutrient availability on the uptake of cadmium by cacao trees. Vredeseilanden vzw. 7 p.
- Golchin, A; Oades, JM; Skjemstad, JO; Clarke, P. 1994a. Soil structure and carbon cycling. Australian Journal of Soil Research, Victoria, v. 32, p. 1043-1068.
- Golchin, A. 1997. A model linking organic matter decomposition, chemistry and aggregates dynamics. In: LAL, R. (Ed.). Soil processes and the carbon cycle. Boca Rat, FL: CRC, 1997. p.245-266.
- Golchin, A; Oades, J.M; Skjemstad, JO; Clarke, P. 1994b. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy. Australian Journal of Soil Research, 32, 285±309.
- Gonzales, S. 1986. Contenido natural de metales pesados extraíbles con EDTA en suelos del Valle Aconcagua. 5 p. Agr. Tec. 46 (3): 323-327
- Gregorich, EG; Beare, MH; McKim, UF; Skjemstad, JO. 2006. Chemical and biological characteristics of physical uncomplexed organic matter. Soil Sci. Soc. Am. J. 70: 975-985
- Gregorich, E. G; Ellert, BH. 1993. Light fraction and macroorganic matter in mineral soils. In: Carter, M. R. (Ed.). Soil sampling and methods of analysis. Boca Rat: Lewis. p. 397-407.
- Hamon, R; Holm, S; Lorenz, S; McGrath; Christensen, T. 1995. Metal uptake by plants from sludge-amended soils: Caution is required in the plateau interpretation. Plant Soil 216:53–64.
- Hassink, J; A Whitmore & J Kubát. 1997. Size and density fractionation of soil organic matter and the physical capacity of soils to protect organic matter. Europ. J. Agronomy 7: 189-199.

- Han-Song, C; Huang, Q; Li-Na, L; Peng, C; Liang,W; Ming, L. 2010. Poultry manure compost alleviates the phytotoxicity of soil cadmium: influence on growth of pakchoi (*Brassica chinensis* L.). *Pedosphere* 20 (1), 63–70p.
- Hayes, M; Clapp, E. 2001. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. *Soil Science*. 2001. 166 (11): 723-737.
- Hayes, MHB; Graham, CL. 2000. Humic Substances: Versatile Components of Plants, Soil and Water, E.A. Ghabbour & G. Davies (Eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp 91–109
- Hong, CO; Gutierrez, J; Yun, SW; Lee, YB; Yu, C; Kim, PJ. (2009) Heavy metal contamination of arable soil and corn plant in the vicinity of a zinc smelting factory and stabilization by liming. *Arch Environ Contam Toxicol* 56:190–200
- Humani, H; Huauya, M; Mansilla, G; Florida, N; Neira, G. 2012. Presencia de metales pesados en cultivo de cacao (*Theobroma cacao* L.) orgánico.
- ICT; GTZ. 2008. ICT (Instituto de Cultivos Tropicales), GTZ (Programa Desarrollo Rural Sostenible). Monitoreo de la Presencia de Cadmio en Almendras de Cacao, suelos y aguas en San Martin y Amazonas. 38 p.
- JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), 2011. FAO/WHO (Food and Agriculture Organisation/World Health Organization) Serie 64 sobre Aditivos Alimentarios de la OMS, reunión N° 73 del Comité mixto FAO-OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA), Organización Mundial de la Salud, Ginebra, 2011.
- Kabata-Pendias A; Sadurski W. 2004. Trace elements and compounds in soil. In: *Elements and Their Compounds in the Environment*, 2 eds. E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler, 79–99, Wiley-VCH, Weinheim.

- Kabata-Pendias, A; Pendias, H. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. 3ra Edic. Boca Rat London New York Washingt, D.C. 403p.
- Kang, S; Amarasiriwardena, D; Veneman, P; Xing, B. 2003. Characterization Of Ten Sequentially Extracted Humic Acids And A Humic From A Soil In Western Massachusetts. Soil Science. Vol. 168, No. 12. 880–887
- Krishnamurti, GSR; Naidu, R. 2002. Solid-solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils. Environmental Science and Technology 36: 2645–2651.
- Khan, S; Reid, BJ; Li, G; Zhu, YG. 2014. Application of biochar to soil reduces cancer risk via rice consumption: a case study in Miaoqian village, Longyan, China. Environ. Int. 68,154–161
- Konova M. 1966. Soil organic matter: its nature, its role in soil formation, and soil fertility. Pergamon, New York, USA.
- Kononova, M. 1982. Materia orgánica del suelo, su naturaleza, propiedades y métodos de investigación. Traducido por Enriqueta Bordas. primera edición en lengua castellana.
- Lamar, RT; Olk, DC; Mayhew, L; Bloom, PR; 2014. A new standardized method for quantification of humic and fulvic acids in humic ores and commercial products. J. AOAC Int. 97, 721e730.
- Liao, L; Selim, HM. 2009. Competitive sorption of nickel and cadmium in different soils. Soil Sci. 174(10):549 - 555.
- Liu, L; Chen, H; Cai, P; Liang, W; Huang, Q. 2009. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost. J. Hazard. Mater. 163 (2), 563–567.

- Lizarazo, LM. 2001. Insidencia de sustancias húmicas comerciales sobre microorganismos del suelo. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante.
- Londoño, LF; Londoño, PT; Muñoz, FG. 2016. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. Vol 14. Nº 2. 145-153. DOI:10.18684/BSAA(14)145-153
- Ma , JF. 2000 . Role of organic acids in detoxification of aluminium in higher plants . Plant Cell Physiol. 41 , 383 – 390 .
- Matusik, J; Bajda, T; Manecki, M. 2008. Immobilization of aqueous cadmium by addition of phosphates. J. Hazard. Mater. 125:1332–1339.
- Molloy, L.F; Speir, TW. 1977. Studies on a climosequence of soils in tussock grasslands 12. Constituents of the soil light fraction. New Zealand J. Sci. 20:167-177.
- Moraes Sá, JC; Lal. 2009. Stratification ratio of soil organic matter pools as an indicator of carbon sequestration in a tillage chronosequence on a Brazilian Oxisol. Soil Till. Res. 103: 46-56
- Monnier, G; Turc, C; Jeanson-Luusinang, C. 1962. Une méthode de fractionnement densimétrique par centrifugation des matières organiques du sol. Annales Agronomiques 13: 55-63
- North, PF. 1976. Towards an absolute measurement of soil structural stability using ultrasound. Journal of Soil Science, Oxford, v. 27, p. 451-459.
- Özkaraova. GE; Bekbölet, M. 2010. Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. Geoderma, 159,131138. doi: 10.1016/j.geoderma.2010.07.004.

- Pettit, RE. 2012. Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: their importance in soil fertility and plant health. College Station, Texas, United States: Texas A&M University.
- Piccolo, A. 1996. Humus and soil conservation. In: Piccolo, A. (Ed.). Humic substances in terrestrial ecosystems. Amsterdam: Elsevier. p. 225-264.
- Piccolo, A. 2001. The supramolecular structure of humic substances. Soil Science, 166:810-832.
- Pint, R; Cesco, S; Varanini, Z. 2009. Role of humic substances in the rhizosphere. In "Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental Systems" (N. Senesi, B. Xing, and P. M. Huang, Eds.), pp. 341–366.
- Ramtahal, G; Chang, I; Bekele, I; Bekele, F; Wilson, L; Maharaj, K; Harrynanan, L. 2016. Relationships between Cadmium in Tissues of Cacao Trees and Soils in Plantations of Trinidad and Tobago. Food and Nutrition Sciences, pp. 37-43.
- Remigio, J. 2017. Determinación y zonificación de las fuentes contaminantes que afectan la concentración de cadmio en los granos de cacao en las organizaciones socias de Cepicafe de Piura y Tumbes. Proyecto INNOVATE-FINCYT. Perú. 34 p.
- Reyes, E; María, A. 2004. Contenido de metales pesados tóxicos (níquel, plomo, cobre, cadmio y manganeso) en el cacao en la provincia Monseñor Nouel. En Cacao. Resultados de Investigación. Instituto Dominicano de Investigación Agropecuarias y Forestales. Santo Domingo. P. 62-73
- Reglamento, (UE) No 488/2014 de la comisión de 12 de mayo de 2014 que modifica el Reglamento (CE) no 1881/2006 por lo que respecta al contenido máximo de cadmio en los productos alimenticios

- Rodríguez, FR. 2009. Evaluación de cuatro bioestimulantes comerciales en el desarrollo de plantas injertas de cacao (*Theobroma cacao* L.) cultivar nacional [Tesis]. Riobamba: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo
- Ron, AP. 2004. Ácidos húmicos y fúlvicos de origen orgánico en el crecimiento de plántula de tomate (*Lycopersicon esculentum* mill.) en invernadero [Tesis]. Buenavista, Saltillo, Coahuila, México. Universidad Autónoma Agraria Antio Narro
- Roscoe, R; liverira 2002. Fracionamento Físico do Solo em Estudos da Matéria Orgânica. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Agropecuária Oeste Embrapa Solos Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 86 p.
- Roscoe, R; Buurman, P; Velthorst, EJ. 2000 Disruption of soil aggregate by different amounts of ultrasonic energy in SOM fractionation of a clay Latosol: carbon, nitrogen, and ¹³C distribution in particle-size fractions. *European Journal of Soil Science*, Oxford, v. 51, p. 445-454.
- Roscoe, R; Buurman, P; Velthorst, EJ; Vasconcellos, CA. 2001. Soil organic matter dynamics in density and particle-size fractions as revealed by the ¹³C/¹²C isotopic ratio in a Cerrado's Oxisol. *Geoderma*, Amsterdam, v. 104, p. 185-202.
- Ruiz, M; Paolini, J. 2004. El cultivo y el agua de riego sobre el carbono de la biomasa microbiana. *Agronomía tropical*. Vol. 54, Nº 2.
- Santos, CA. 2005. Matéria orgânica de Argissolo vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa: distribuição em frações físicas, qualidade e sorção do herbicida atrazina. 2005. 196 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

- Santos, G; Camargo, A. 1999. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Gênese, 1999. 544p.
- SÁ, MAC; Lima, JM; Silva, MLN; Dias-Junior, MS. 1999. Índice de desagregação do solo baseado em energia ultra-sônica. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 23, p. 525-531, 1999.
- Schmidt, MWI; Noack, AG. 2000. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. Global Biogeochemical Cycles, Washingt, v. 14, p. 777-793.
- Shaymukhametov, MS; NA; Titova, LS; Travnikova, YM; Labenets. 1985. Use of physical fractionation methods to characterize soil organic matter. Soviet Soil Sci. 16: 117-128.
- Schnitzer, MA. 2000. A lifetime perspective on the chemistry of soil organic matter. Adv. Agron. 68:1 – 59.
- Sohi, S.P., Mahieu, N., Arah, J.R.M.; Powlson, D.S.; Madari, B. & GAUNT, J.L.2001. A procedure for isolating soil organic matter fractions suitable for modeling. Soil Sci. Soc. Am. J., 65:1121-1128, 2001.
- Schnitzer, M; Kodama, H; Ripmeester, JA. 1991. Determination of the aromaticity of humic substances by X-ray diffraction analysis. Soil Science Society American Journal, Madison, v.55, p.745-750
- Stevenson, FJ. 1982. Humus chemistry. New York, John Willey & Sons, 1982. 443p.
- Stevenson, FJ. 1994. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. New York, John Wiley, 496 p.
- Skjemstad, JO; Clarke, P; Taylor, JA; Oades, JM; McClure, SG. 1996. The chemistry and nature of protected carbon in soil. Australian Journal of Soil Research, Victoria, v. 36, p. 251-271.

- Six, J; Elliott, ET; Paustian, K; Doran, J.W. 1998. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 62, p. 1367-1377.
- Swift, RS. 1996. Organic matter characterization. In Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods, SSSA book series 5, ed. D.L. Sparks, 1011–1069. Madison: Soil Science Society of America.
- Takrama, J; Afrifa, AA; Ofori-Frimpong, K; Jonfia-Essien, WA; Agyemang, P; Galyuon, I. 2015. Cadmiumcontamination of cocoa beans and cocoa growing agricultural soils of Ghana: there is no cause for public alarm. Peak J. Public Health Manag. 3 (4):56–61.<http://www.peakjournals.org/subjournals-PJPHM.html>.
- Tecnoserve; Cite-Cacao, 2011. Contenido de Cadmio y Plomo en la Produccion de cacao en San Martin. 74 P.
- Tejada, M; Hernández, MT; García, C. 2006. Application of two organic amendments on soil restoration: Effects on the soil biological properties. Journal of Environmental Quality, 35: 1010-1017
- Tene, WR. 2016. Efecto de bioestimulantes en fréjol (*Phaseolus vulgaris L.*) Tesis. En el cantón el guabo, provincia el oro. Guayaquil: Universidad Estatal de Guayaquil
- Tipping, E. 2002. Cation binding by humic substances (Cambridge environmental chemistry series, Vol. 12). New York: Cambridge University Press.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1996. Method 3050 B: Acid digestion of sediment, sludges, and soils. CD-ROM. 3050B - 1. Revision 2, Washingt, D. C

- Violante, A; Barberis, E; Pigna, M; Boero, V. 2003. Factors affecting the formation, nature and properties of iron precipitation products at the soil – root interface J. Plant Nutr. 26, 1889 –1908.
- Wang, K; Xing, B. 2005 Chemical extractions affect the structure and phenanthrene sorption of soil humin. Environ. Sci. Technol. 39 (21): 8333-8340
- Wen, B; Zhang, JJ; Zhang, SZ; Shan, XQ; Khan, SU; Xing, B. 2007. Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humin fractions. Environ.Sci. Technol. 41 (9): 3165-3171.
- Yang, J; Hu, S; Chen, X; Yu, M; Liu, J; Li, H; Shen, C; Shi, J; Chen, Y. 2010. Transformation of lead solid fraction in the rhizosphere of *Elsholtzia splendens*: The importance of organic matter. Water, Air, and Soil Pollution 205: 333–342
- Zagal, E; Rodríguez, N; Vidal, I; Flores B. 2002 la fracción liviana de la materia orgánica de un suelo volcánico bajo distinto manejo agronómico como índice de cambios de la materia orgánica lábil. Agric. Téc. vol.62 no.2. doi .org/10.4067/S0365-28072002000200011.
- Zavala, JW. 2015. Influencia de la edad del cultivo del cacao (*Theobroma Cacao* L.) bajo sistemas agroforestales en la captura y almacenamiento del carbono en Tingo María1. Tesis doctoral. Lima, Perú, Universidad Nacional Federico Villareal.
- Zech, W; Senesi, N; Guggenberger, G; Kaiser, K; Lehmann, J; Miano, T. M.; Miltner, A.; y Schroth, G., 1997. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. Geoderma 79:117-161.
- Zhang, M; Heaney, D; Henriquez, B; Solberg, E; Bitter, E. 2006. A four year study on influence of biosolids/MSW cocompost application in less productive soils in Alberta: nutrient dynamics. Compost Sci. Util. 14 (1), 68–80.

VIII. ANEXOS

Cuadro 36. Cadmio total en la fracción densimétrica liviana libre (FLL)

Trt.	Símbolo			Repeticiones				Total	media
				1	2	3	4		
1	A1	B1	C1	0,65	0,71	0,68	2,72	0,68	0,65
2	A1	B1	C2	1,50	1,37	1,43	5,73	1,43	1,50
3	A1	B1	C3	0,81	0,90	0,96	3,57	0,89	0,81
4	A1	B2	C1	0,61	0,55	0,59	2,33	0,58	0,61
5	A1	B2	C2	1,25	1,45	1,20	5,20	1,30	1,25
6	A1	B2	C3	1,20	1,40	1,55	5,53	1,38	1,20
7	A1	B3	C1	0,55	0,61	0,73	2,52	0,63	0,55
8	A1	B3	C2	0,90	1,01	0,90	3,74	0,93	0,90
9	A1	B3	C3	1,28	1,25	1,31	5,12	1,28	1,28
10	A2	B1	C1	0,31	0,41	0,43	1,53	0,38	0,31
11	A2	B1	C2	0,60	0,55	0,31	2,01	0,50	0,60
12	A2	B1	C3	0,72	0,72	0,64	2,78	0,70	0,72
13	A2	B2	C1	0,35	0,40	0,31	1,41	0,35	0,35
14	A2	B2	C2	0,71	0,64	0,61	2,61	0,65	0,71
15	A2	B2	C3	1,03	0,97	1,01	4,01	1,00	1,03
16	A2	B3	C1	0,51	0,43	0,49	1,91	0,48	0,51
17	A2	B3	C2	1,21	1,08	0,99	4,38	1,10	1,21
18	A2	B3	C3	1,32	1,21	1,18	4,94	1,23	1,32
19	A1i	B0	C0	0,43	0,49	0,67	2,12	0,53	0,43
20	A2i	B0	B0	0,12	0,09	0,17	0,51	0,13	0,12

Cuadro 37. ANVA de cadmio total en la fracción liviana libre (FLL)

Fuente de variación	SC	GI	CM	Fcal	Ftab	
Tratamiento	11,11	19	0,58	118,71	1,76	AS
Factores	8,74	17	0,51	104,35	1,80	
Suelos (A)	1,64	1	1,64	332,49	4,00	AS
Materia orgánica(B)	0,39	2	0,19	39,47	3,15	AS
Cadmio (C)	4,38	2	2,19	444,59	3,15	AS
AB	0,76	2	0,38	77,56	3,15	AS
AC	0,26	2	0,13	26,51	3,15	AS
BC	0,66	4	0,16	33,33	2,53	AS
ABC	0,65	4	0,16	32,95	2,53	AS
Test (a1) vs trat	0,38	1	0,38	76,43	4,00	AS
Test (a2) vs trat.	2,00	1	2,00	405,25	4,00	AS
error	0,30	60	0,00			
total	11,41	79				

Cuadro 38. Cadmio total en la fracción densimétrica liviana oclusa (FLO)

Trt.	Símbolo			Repeticiones				Total	media
				1	2	3	4		
1	A1	B1	C1	0,50	0,46	0,53	0,50	1,99	0,50
2	A1	B1	C2	0,33	0,27	0,35	0,36	1,31	0,33
3	A1	B1	C3	1,00	1,05	0,98	0,97	4,00	1,00
4	A1	B2	C1	0,40	0,41	0,38	0,41	1,60	0,40
5	A1	B2	C2	0,45	0,48	0,45	0,43	1,81	0,45
6	A1	B2	C3	0,43	0,41	0,47	0,43	1,74	0,43
7	A1	B3	C1	0,35	0,30	0,38	0,35	1,38	0,35
8	A1	B3	C2	0,50	0,55	0,48	0,45	1,98	0,50
9	A1	B3	C3	0,70	0,65	0,71	0,75	2,81	0,70
10	A2	B1	C1	0,13	0,10	0,14	0,16	0,53	0,13

11	A2	B1	C2	0,45	0,39	0,41	0,54	1,79	0,45
12	A2	B1	C3	0,43	0,44	0,45	0,41	1,73	0,43
13	A2	B2	C1	0,15	0,12	0,15	0,16	0,58	0,15
14	A2	B2	C2	0,33	0,31	0,39	0,29	1,32	0,33
15	A2	B2	C3	0,48	0,52	0,46	0,46	1,92	0,48
16	A2	B3	C1	0,23	0,21	0,26	0,26	0,96	0,24
17	A2	B3	C2	0,55	0,48	0,51	0,65	2,19	0,55
18	A2	B3	C3	0,29	0,31	0,29	0,29	1,18	0,29
19	A1i	B0	C0	0,52	0,49	0,56	0,51	2,08	0,52
20	A2i	B0	B0	0,20	0,23	0,20	0,18	0,81	0,20

Cuadro 39. ANVA de cadmio total en la fracción liviana oclusa (FLO)

Ft. Variancia	SC	GI	CM	Fcal	Ftab	
Tratamiento	2,95	19	0,16	122,14	1,76	AS
Factores	2,72	17	0,16	125,69	1,80	
Suelos (A)	0,58	1	0,58	452,37	4,00	AS
Materia orgánica(B)	0,12	2	0,06	47,73	3,15	AS
Cadmio (C)	0,84	2	0,42	329,03	3,15	AS
AB	0,08	2	0,04	32,40	3,15	AS
AC	0,36	2	0,18	140,61	3,15	AS
BC	0,29	4	0,07	56,83	2,53	AS
ABC	0,45	4	0,11	89,37	2,53	AS
Test (a1) vs trat fac	0,04	1	0,04	29,06	4,00	AS
Test (a2) vs trat fac	0,20	1	0,20	154,87	4,00	AS
error	0,08	60	0,00			
total	3,03	79				

Cuadro 40. Cadmio total en la fracción densimétrica pesada (FP)

Trt.	Símbolo	Repeticiones				Total	media		
		1	2	3	4				
1	A1	B1	C1	0,05	0,06	0,07	0,03	0,21	0,05
2	A1	B1	C2	0,07	0,08	0,09	0,06	0,30	0,08
3	A1	B1	C3	0,09	0,08	0,08	0,11	0,36	0,09
4	A1	B2	C1	0,07	0,08	0,07	0,06	0,28	0,07
5	A1	B2	C2	0,05	0,04	0,06	0,06	0,21	0,05
6	A1	B2	C3	0,06	0,07	0,08	0,04	0,25	0,06
7	A1	B3	C1	0,06	0,04	0,05	0,08	0,23	0,06
8	A1	B3	C2	0,08	0,09	0,06	0,09	0,32	0,08
9	A1	B3	C3	0,09	0,09	0,08	0,09	0,35	0,09
10	A2	B1	C1	0,03	0,02	0,04	0,05	0,14	0,03
11	A2	B1	C2	0,04	0,04	0,03	0,04	0,15	0,04
12	A2	B1	C3	0,05	0,05	0,04	0,05	0,19	0,05
13	A2	B2	C1	0,04	0,03	0,04	0,04	0,15	0,04
14	A2	B2	C2	0,05	0,06	0,05	0,04	0,20	0,05
15	A2	B2	C3	0,07	0,08	0,09	0,05	0,29	0,07
16	A2	B3	C1	0,04	0,03	0,04	0,05	0,16	0,04
17	A2	B3	C2	0,06	0,07	0,08	0,04	0,25	0,06
18	A2	B3	C3	0,06	0,07	0,06	0,04	0,23	0,06
19	A1i	B0	C0	0,06	0,05	0,07	0,07	0,25	0,06
20	A2i	B0	B0	0,07	0,08	0,07	0,07	0,29	0,07

Cuadro 41. ANVA, de la concentración de cadmio total en la Fracción Pesada (FP)

Ft. variación	SC	Gl	CM	Fcal	Ftab	
Tratamiento	0,02	19	0,0011	7,35	1,76	AS
Factores	0,02	17	0,0011	7,91	1,80	
Suelos (A)	0,0075	1	0,0075	52,44	4,00	AS
Materia orgánica(B)	0,0008	2	0,0004	2,84	3,15	NS
Cadmio (C)	0,0051	2	0,0025	17,67	3,15	AS
AB	0,0017	2	0,0008	5,88	3,15	AS
AC	0,0000	2	0,0000	0,13	3,15	NS
BC	0,0015	4	0,0004	2,59	2,53	S
ABC	0,0027	4	0,0007	4,66	2,53	AS
Test (a1) vs trat fac	0,0001	1	0,0001	0,41	4,00	NS
Test (a2) vs trat fac	0,0007	1	0,0007	4,72	4,00	S
error	0,01	60	0,0001			
total	0,03	79				

Cuadro 42. Cadmio total en los ácidos fúlvicos (AF)

Trt.	Símbolo	Repeticiones				Total	media
		1	2	3	4		
1	A1 B1 C1	0,65	0,45	0,55	0,75	2,40	0,60
2	A1 B1 C2	0,65	0,55	0,78	0,63	2,61	0,65
3	A1 B1 C3	0,70	0,74	0,72	0,65	2,81	0,70
4	A1 B2 C1	0,60	0,55	0,71	0,55	2,41	0,60
5	A1 B2 C2	0,70	0,75	0,72	0,63	2,80	0,70
6	A1 B2 C3	0,65	0,64	0,63	0,66	2,58	0,65
7	A1 B3 C1	0,65	0,71	0,62	0,61	2,59	0,65
8	A1 B3 C2	0,65	0,62	0,68	0,65	2,60	0,65
9	A1 B3 C3	0,65	0,66	0,71	0,59	2,61	0,65
10	A2 B1 C1	0,65	0,61	0,72	0,63	2,61	0,65
11	A2 B1 C2	0,75	0,78	0,71	0,75	2,99	0,75
12	A2 B1 C3	0,75	0,71	0,75	0,78	2,99	0,75
13	A2 B2 C1	0,70	0,72	0,75	0,64	2,81	0,70
14	A2 B2 C2	0,70	0,73	0,72	0,63	2,78	0,70
15	A2 B2 C3	0,80	0,78	0,82	0,80	3,20	0,80
16	A2 B3 C1	0,70	0,67	0,81	0,63	2,81	0,70
17	A2 B3 C2	0,85	0,81	0,84	0,88	3,38	0,85
18	A2 B3 C3	0,90	0,98	0,81	0,90	3,59	0,90
19	A1i B0 C0	0,70	0,71	0,80	0,60	2,81	0,70
20	A2i B0 B0	0,65	0,58	0,61	0,74	2,58	0,65

Cuadro 43. ANVA, de la concentración de cadmio total en el ácido fúlvico (AF)

Ft. Variación	SC	Gl	CM	Fcal	Ftab	
Tratamiento	0,45	19	0,02	6,53	1,76	AS
Factores	0,44	17	0,03	7,10	1,80	
Suelos (A)	0,20	1	0,20	54,03	4,00	AS
Materia orgánica(B)	0,03	2	0,02	4,61	3,15	S
Cadmio (C)	0,10	2	0,05	14,12	3,15	AS
AB	0,03	2	0,02	4,76	3,15	S
AC	0,02	2	0,01	2,71	3,15	NS
BC	0,00	4	0,00	0,20	2,53	NS
ABC	0,05	4	0,01	3,36	2,53	S
Test (a1) vs trat fac	0,0013	1	0,00	0,35	4,00	NS
Test (a2) vs trat fac	0,01	1	0,01	3,11	4,00	NS
error	0,22	60	0,00			
total	0,67	79				

Cuadro 44. Cadmio total en los ácidos húmicos (AH)

Trt.	Símbolo			Repeticiones				Total	media
				1	2	3	4		
1	A1	B1	C1	0,06	0,05	0,04	0,05	0,20	0,05
2	A1	B1	C2	0,04	0,03	0,05	0,05	0,16	0,04
3	A1	B1	C3	0,02	0,01	0,02	0,02	0,07	0,02
4	A1	B2	C1	0,04	0,03	0,03	0,05	0,15	0,04
5	A1	B2	C2	0,04	0,04	0,03	0,05	0,15	0,04
6	A1	B2	C3	0,04	0,03	0,05	0,04	0,15	0,04
7	A1	B3	C1	0,06	0,06	0,07	0,06	0,23	0,06
8	A1	B3	C2	0,06	0,06	0,04	0,07	0,22	0,06
9	A1	B3	C3	0,06	0,05	0,07	0,05	0,23	0,06
10	A2	B1	C1	0,06	0,05	0,07	0,06	0,24	0,06
11	A2	B1	C2	0,06	0,04	0,07	0,06	0,23	0,06
12	A2	B1	C3	0,06	0,06	0,06	0,05	0,23	0,06
13	A2	B2	C1	0,04	0,04	0,04	0,04	0,15	0,04
14	A2	B2	C2	0,04	0,04	0,04	0,04	0,16	0,04
15	A2	B2	C3	0,06	0,05	0,06	0,06	0,23	0,06
16	A2	B3	C1	0,06	0,06	0,07	0,06	0,25	0,06
17	A2	B3	C2	0,06	0,06	0,07	0,05	0,24	0,06
18	A2	B3	C3	0,08	0,09	0,07	0,08	0,32	0,08
19	A1i	B0	C0	0,04	0,05	0,06	0,03	0,18	0,04
20	A2i	B0	B0	0,06	0,05	0,04	0,08	0,23	0,06

Cuadro 45. ANVA, de la concentración de cadmio total en el ácido húmico (AH)

Ft. variación	SC	Gl	CM	Fcal	Ftab	
Tratamiento	0,01	19	0,00	9,09	1,76	AS
Factores	0,01	17	0,00	9,94	1,80	
Suelos (A)		1	0,00	41,89	4,00	AS
Materia orgánica(B)		2	0,00	34,33	3,15	AS
Cadmio (C)		2	0,00	0,61	3,15	NS
AB		2	0,00	4,85	3,15	S
AC		2	0,00	10,98	3,15	AS
BC		4	0,00	6,13	2,53	AS
ABC		4	0,00	0,27	2,53	NS
Test (a1) vs trat fac	0,0001	1	0,00	1,70	4,00	NS
Test (a2) vs trat fac	0,00	1	0,00	2,07	4,00	NS
error	0,00	60	0,00			
total	0,02	79				

Cuadro 46. Cadmio total en la Humina (H)

Trt.	Símbolo			Repeticiones				Total	media
				1	2	3	4		
1	A1	B1	C1	0,36	0,32	0,42	0,34	1,44	0,36
2	A1	B1	C2	0,50	0,48	0,51	0,5	1,99	0,50
3	A1	B1	C3	0,64	0,62	0,59	0,64	2,49	0,62
4	A1	B2	C1	0,38	0,35	0,37	0,41	1,51	0,38
5	A1	B2	C2	0,45	0,51	0,52	0,31	1,79	0,45
6	A1	B2	C3	0,45	0,35	0,49	0,51	1,80	0,45
7	A1	B3	C1	0,36	0,32	0,41	0,36	1,45	0,36
8	A1	B3	C2	0,41	0,44	0,39	0,41	1,65	0,41
9	A1	B3	C3	0,56	0,51	0,54	0,61	2,22	0,56
10	A2	B1	C1	0,11	0,11	0,09	0,11	0,42	0,11
11	A2	B1	C2	0,28	0,31	0,3	0,25	1,14	0,28

12	A2	B1	C3	0,33	0,33	0,35	0,3	1,31	0,33
13	A2	B2	C1	0,14	0,12	0,11	0,18	0,55	0,14
14	A2	B2	C2	0,28	0,24	0,28	0,29	1,09	0,27
15	A2	B2	C3	0,34	0,32	0,34	0,36	1,36	0,34
16	A2	B3	C1	0,15	0,12	0,12	0,21	0,60	0,15
17	A2	B3	C2	0,30	0,31	0,33	0,26	1,20	0,30
18	A2	B3	C3	0,38	0,36	0,36	0,41	1,51	0,38
19	A1i	B0	C0	0,26	0,25	0,24	0,28	1,03	0,26
20	A2i	B0	B0	0,06	0,07	0,08	0,04	0,25	0,06

Cuadro 47. ANVA, de la concentración de cadmio total en la humina (H)

Ft. Variación	SC	GI	CM	Fcal	Ftab	
Tratamiento	1,64	19	0,09	61,65	1,76	AS
Factores	1,29	17	0,08	54,20	1,80	
Suelos (A)	0,72	1	0,72	513,35	4,00	AS
Materia orgánica(B)	0,01	2	0,01	4,02	3,15	S
Cadmio (C)	0,47	2	0,23	168,05	3,15	AS
AB	0,03	2	0,01	9,87	3,15	AS
AC	0,01	2	0,01	5,05	3,15	AS
BC	0,03	4	0,01	5,00	2,53	AS
ABC	0,02	4	0,00	3,50	2,53	S
Test (a1) vs trat fac	0,0346	1	0,03	24,76	4,00	AS
Test (a2) vs trat fac	0,31	1	0,31	225,23	4,00	AS
error	0,08	60	0,00			
total	1,72	79				

Cuadro 48. Concentración de cadmio disponible en el suelo

Trt.	Símbolo	Repeticiones				Total	media
		1	2	3	4		
1	A1 B1 C1	1,11	1,08	0,85	1,00	4,04	1,01
2	A1 B1 C2	1,49	1,59	1,60	1,55	6,23	1,56
3	A1 B1 C3	1,13	1,42	2,26	1,99	6,79	1,70
4	A1 B2 C1	1,00	0,96	0,94	1,01	3,91	0,98
5	A1 B2 C2	1,43	1,36	1,67	1,50	5,96	1,49
6	A1 B2 C3	1,48	1,64	1,92	1,66	6,70	1,68
7	A1 B3 C1	0,92	1,18	1,02	1,03	4,15	1,04
8	A1 B3 C2	1,52	1,38	1,46	1,44	5,80	1,45
9	A1 B3 C3	1,80	1,92	1,81	1,83	7,36	1,84
10	A2 B1 C1	0,32	0,32	0,37	0,35	1,36	0,34
11	A2 B1 C2	0,83	0,65	0,70	0,80	2,99	0,75
12	A2 B1 C3	1,16	1,08	1,11	1,09	4,45	1,11
13	A2 B2 C1	0,32	0,38	0,42	0,40	1,52	0,38
14	A2 B2 C2	0,76	0,80	0,81	0,80	3,17	0,79
15	A2 B2 C3	1,13	1,20	1,22	1,21	4,76	1,19
16	A2 B3 C1	0,42	0,45	0,48	0,44	1,78	0,45
17	A2 B3 C2	1,29	0,82	0,86	1,01	3,99	1,00
18	A2 B3 C3	1,28	0,80	1,04	1,01	4,13	1,03
19	A1i B0 C0	0,64	0,67	0,70	0,68	2,69	0,67
20	A2i B0 B0	0,09	0,07	0,08	0,04	0,28	0,07

Cuadro 49. Anva del cadmio disponible en el suelo

Ft. Variación	SC	GI	CM	Fcal	Ftab	
Tratamiento	18,58	19	0,98	43,63	1,76	AS
Factores	14,05	17	0,83	36,88	1,80	
Suelos (A)	7,21	1	7,21	321,74	4,00	AS
Materia orgánica(B)	0,05	2	0,02	1,02	3,15	NS
Cadmio (C)	6,53	2	3,26	145,65	3,15	AS
AB	0,03	2	0,01	0,65	3,15	NS
AC	0,00	2	0,00	0,08	3,15	NS
BC	0,01	4	0,00	0,15	2,53	NS
ABC	0,22	4	0,05	2,45	2,53	NS
Test (a1) vs trat fac	0,60	1	0,60	26,92	4,00	AS
Test (a2) vs trat fac	3,92	1	3,92	175,08	4,00	AS
error	1,34	60	0,02			
total	19,92	79				

Cuadro 50. Cadmio total del suelo

Trt.	Símbolo			Repeticiones				Total	media
				1	2	3	4		
1	A1	B1	C1	2,50	2,60	2,35	2,55	10,00	2,50
2	A1	B1	C2	3,18	3,09	3,25	3,21	12,73	3,18
3	A1	B1	C3	1,78	2,00	1,60	1,75	7,13	1,78
4	A1	B2	C1	2,63	2,53	2,85	2,50	10,51	2,63
5	A1	B2	C2	3,20	3,01	3,35	3,25	12,81	3,20
6	A1	B2	C3	3,28	3,50	3,40	2,95	13,13	3,28
7	A1	B3	C1	3,13	3,02	3,12	3,25	12,52	3,13
8	A1	B3	C2	3,38	3,45	3,28	3,41	13,52	3,38
9	A1	B3	C3	3,63	3,56	3,80	3,55	14,54	3,63
10	A2	B1	C1	0,58	0,60	0,52	0,61	2,31	0,58
11	A2	B1	C2	1,30	1,25	1,35	1,30	5,20	1,30
12	A2	B1	C3	1,45	1,35	1,55	1,45	5,80	1,45
13	A2	B2	C1	0,45	0,60	0,40	0,35	1,80	0,45
14	A2	B2	C2	1,08	1,12	1,20	0,94	4,34	1,08
15	A2	B2	C3	1,43	1,51	1,42	1,35	5,71	1,43
16	A2	B3	C1	0,60	0,69	0,67	0,45	2,41	0,60
17	A2	B3	C2	1,73	1,75	1,68	1,75	6,91	1,73
18	A2	B3	C3	1,60	1,58	1,62	1,60	6,40	1,60
19	A1i	B0	C0	2,55	2,01	2,40	2,45	9,41	2,35
20	A2i	B0	B0	0,10	0,12	0,02	0,09	0,33	0,08

Cuadro 51. ANVA, de la concentración de cadmio total ESEPA 3050B en el suelo

Ft. Variación	SC	GI	M	cal	tab	
Tratamiento	93,51	19	4,92	348,25	1,76	AS
Factores	78,19	17	4,60	325,47	1,80	
Suelos (A)	60,49	1	60,49	4280,49	4,00	AS
Materia orgánica(B)	3,65	2	1,82	129,01	3,15	AS
Cadmio (C)	6,05	2	3,02	213,99	3,15	AS
AB	1,86	2	0,93	65,81	3,15	AS
AC	1,95	2	0,98	69,11	3,15	AS
BC	1,97	4	0,49	34,82	2,53	AS
ABC	2,23	4	0,56	39,36	2,53	AS
Test (a1) vs trat fac	0,48	1	0,48	33,79	4,00	AS
Test (a2) vs trat fac	14,84	1	14,84	1049,94	4,00	AS
error	0,85	60	0,01			
total	94,35	79				

CV: 6.03

Cuadro 52. Cadmio total en las hojas de cacao

Trt.	Símbolo			Repeticiones				Total	media
				1	2	3	4		
1	A1	B1	C1	1,20	1,45	1,34	1,31	5,30	1,32
2	A1	B1	C2	1,54	1,51	1,49	1,59	6,13	1,53
3	A1	B1	C3	0,80	0,63	0,72	0,71	2,86	0,72
4	A1	B2	C1	1,12	1,14	1,05	1,20	4,51	1,13
5	A1	B2	C2	1,30	1,00	1,15	1,14	4,59	1,15
6	A1	B2	C3	1,16	1,00	1,01	1,14	4,31	1,08
7	A1	B3	C1	1,39	0,89	1,20	1,10	4,58	1,14
8	A1	B3	C2	1,30	1,10	1,20	1,20	4,80	1,20
9	A1	B3	C3	1,00	1,04	1,09	0,95	4,08	1,02
10	A2	B1	C1	1,00	1,50	1,22	1,27	4,99	1,25
11	A2	B1	C2	1,40	1,00	1,18	1,20	4,78	1,20
12	A2	B1	C3	1,10	1,30	1,30	1,10	4,80	1,20
13	A2	B2	C1	3,40	2,50	2,94	2,95	11,79	2,95
14	A2	B2	C2	1,90	2,29	2,20	2,00	8,39	2,10
15	A2	B2	C3	3,00	3,00	2,95	3,05	12,00	3,00
16	A2	B3	C1	3,74	3,90	3,92	3,72	15,28	3,82
17	A2	B3	C2	2,80	4,75	3,80	3,78	15,13	3,78
18	A2	B3	C3	2,00	4,90	3,90	2,99	13,79	3,45
19	A1i	B0	C0	1,10	0,88	1,15	0,82	3,95	0,99
20	A2i	B0	B0	0,50	0,20	0,30	0,40	1,40	0,35

Cuadro 53. Análisis de variancia de la concentración de cadmio en las hojas del cacao

Ft. Variación	SC	GI	CM	Fcal	Ftab	
Tratamiento	86,05	19	4,53	35,15	1,76	AS
Factores	75,44	17	4,44	34,44	1,80	
Suelos (A)	34,44	1	34,44	267,32	4,00	AS
Materia orgánica(B)	17,43	2	8,72	67,64	3,15	AS
Cadmio (C)	0,44	2	0,22	1,73	3,15	NS
	AB	19,64	2	9,82	76,21	3,15 AS
	AC	0,97	2	0,48	3,76	3,15 S
	BC	1,56	4	0,39	3,03	2,53 AS
	ABC	0,94	4	0,24	1,83	2,53 NS
Test (a1) vs trat fac		5,30	1	5,30	41,17	4,00 AS
Test (a2) vs trat fac		5,30	1	5,30	41,17	4,00 AS
error	7,73	60	0,13			
total	93,78	79				



UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA DE LA SELVA

TINGO MARÍA

Facultad de Agronomía - Laboratorio de Análisis de Suelos

análisisdesuelosunas@hotmail.com



ANÁLISIS DE SUELOS

Cod.	Muestra	Arena	Arcilla	Limo	Textura	pH	M.O	P	K ₂ O	Cadmio total	CIC	Ca	Mg	K	Na	Al	H	CICe	Bas. Camb	Ac. Camb	Sat. Al
		%				1:1	ppm	kg/ha	ppm			Cmol(+)/kg					(%)				
M283	Residual	23.68	41.04	35.28	Arcilloso	4.7	3.28	14.3	170.93	0.15	----	1.66	0.47	0.33	0.16	2.62	81.20	18.8	12.78
M271	Aluvial	69.68	11.04	19.28	Franco Arenoso	7.44	5.97	12.23	135.94	3.65	9.31	7.18	1.9	0.19	0.04	100.0

Fecha: 09-04-2016

Recibo N° 545196

Figura 13. Análisis de caracterización de los suelos tomados en dos suelos cacaoteros de Leoncio Prado