

Cuantificación de cadmio en suelos de cultivo de cacao en el cantón Arenillas, provincia de el Oro, Ecuador

Quantification of cadmium in cocoa crop soils in the Arenillas canton, el Oro province, Ecuador

Karina Arias Miranda^{1*}, Olga Arévalo Castro², Mariuxi Mero Valarezo³

¹Egresada de la Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Guayaquil.

²⁻³ Facultad de Ciencias Naturales. Universidad de Guayaquil, Av. Raúl Gómez Lince s/n y Av. Juan Tanca Marengo, Guayaquil, Ecuador.

Recibido 10/02/2022; recibido en forma revisada 10 abril 2022; aceptado 30 de mayo 2022; disponible en línea 04/06/2022

Resumen

El aumento de la contaminación por cadmio con el paso del tiempo es resultado de un desbalanceado proceso de fertilización. La finalidad del presente estudio fue cuantificar la concentración de cadmio en suelos agrícolas destinados a la producción de cacao en el cantón Arenillas, provincia de El Oro, al suroccidente de Ecuador. Para el estudio se seleccionaron 4 puntos de muestreo, tomando muestras triplicadas por cada punto a profundidades de 0-10, 10-20, 20-30 cm. Para cuantificar el cadmio se utilizó el método de espectrofotometría de absorción atómica con llama (AAS). Además, se realizaron análisis de los parámetros fisicoquímicos del suelo y de los fertilizantes más usados para conocer su influencia con el Cd del suelo. Se demostró que existe una mayor presencia de cadmio a profundidades de 20-30 cm, variando las concentraciones entre 0.40-0.52 mg/kg de Cd, concluyendo que esto se debía mayormente al aporte de cadmio por parte de los fertilizantes utilizados.

Palabras Claves: Cacao, cadmio, contaminación, fertilizantes, normatividad, suelo.

Abstract

The increase of cadmium pollution over time is the result of an unbalanced fertilization process. The aim of this study was to quantify the concentration of cadmium in agricultural soils used for cocoa production in the Arenillas canton, province of El Oro, southwestern Ecuador. For the study, four sampling points were selected, triplicate samples for each point at depths of 0-10, 10-20, 20-30 cm were taken. The flame atomic absorption spectrophotometry (AAS) method was used to quantify cadmium. In addition, analyses of the physicochemical parameters of the soil and of the most used fertilizers were carried out to determine their influence on soil Cd. It was shown that there was a greater presence of cadmium at depths of 20-30 cm, with concentrations varying between 0.40-0.52 mg/kg of Cd, so it was concluded that this was mainly due to the contribution of cadmium by the used fertilizers.

Keywords: Cadmium, cocoa, contamination, fertilizers, regulations, soil.

Introducción

La contaminación de los suelos por metales pesados es un tema que ha tomado importancia en años recientes. Existen considerables concentraciones de metales altamente nocivos como cadmio, plomo, entre otros, los cuales pueden alterar de forma negativa las características físicas, químicas y biológicas del suelo, además, pueden llegar a ser perjudiciales para

la salud humana (Morocho & Puente, 2019).

El cadmio (Cd) es un metal pesado que puede tener origen natural o antropogénico, este no presenta ninguna función conocida ni en las plantas ni en las personas, sin embargo, la acumulación y biodisponibilidad de este metal en el suelo ha llevado a que sea asociado a diversos problemas de salud por lo que tiende a almacenarse en el cuerpo humano y afectar a ciertos órganos como los riñones y también pueden generar problemas óseos (Meter et

* Correspondencia del autor:
E-mail: olga.arevaloc@ug.edu.ec



al., 2019) que no tiene una función conocida en los seres humanos. Se acumula en el cuerpo y afecta principalmente a los riñones, pero también puede causar desmineralización ósea. Estamos cada vez más expuestos al cadmio en nuestra dieta. En respuesta a esto, la Unión Europea (UE). En los últimos años, se han obtenidos datos que muestran el aumento progresivo de cadmio en suelos agrícolas como resultado de una extensa y continua fertilización fosfatada, provocando así una mayor movilidad y biodisponibilidad de este metal en las plantas (Herrera, 2011).

En el Ecuador se ha demostrado a través de diversos estudios realizados que existen evidencias de contaminación por Cd en suelos agrícolas, tal es el caso reportado por Mite *et al.* (2010), quienes encontraron elevados contenidos de Cd en suelos de cultivo de cacao en varias provincias de Ecuador. Esto ha generado una gran preocupación en el mercado internacional, que de acuerdo a lo reportado en la revista "El Productor" (Miranda, 2019), Ecuador es el cuarto exportador mundial de cacao en grano y lidera la producción de la variedad de cacao fino de aroma con una participación del 63%, siendo la Unión Europea y Estados Unidos los principales destinos de exportación.

Por todo lo anteriormente mencionado, las normativas ambientales nacionales e internacionales han establecido niveles de concentración máxima de cadmio que se pueden encontrar en suelos agrícolas y en los productos derivados de las materias primas. Para el caso de Ecuador, el Acuerdo Ministerial 097 A establece que el nivel máximo de cadmio en suelo debe ser de 0.5 mg/kg, y para el caso internacional rige lo establecido por la Unión Europea en la Directiva 86 /278 /CEE, el cual indica que el nivel máximo de cadmio en suelo debe ser de 3 mg/kg y en el Reglamento UE de la Comisión No. 488 / 2014 que indica las concentraciones máximas de cadmio en los productos derivados del cacao que varían de entre 0.1 a 0.8 mg/kg (European Commission, 2013; Ministerio del Ambiente, 2015; Union Europea, 1986b) a concentration-effect model that relates the concentration of cadmium in urine to that of beta-2-microglobulin (B2M. Por otro lado, el cantón Arenillas perteneciente a la provincia de El Oro, posee una extensión de 810.27 Km² de la cual alrededor del 9.87% de su superficie se encuentra destinada al uso agrícola, dando como resultado que únicamente el 1% es decir alrededor de 769.85 ha. se usa para cultivo de cacao (Segara, 2013).

Estudios realizados (INIAP- PROMSA, 2003, citado en Díaz *et al.*, 2018) reportaron la presencia de Cd en niveles tóxicos en suelo cacaotero de la Provincia de El Oro, y almendras de cacao con cantidades superiores a 1 mg de Cd. Así mismo, Smolders (2017) atribuye que la contaminación de los suelos por este metal puede ser generada por distintos factores, dentro de los cuales uno de los más representativos puede ser los fertilizantes fosfatados, debido a que el cadmio se encuentra a menudo en altas concentraciones en las

rocas fosfatadas de las que se elabora el fertilizante. Sin embargo, no existen estudios con resultados específicos asociados al cantón Arenillas.

Materiales y métodos

Área de estudio

El cantón Arenillas se encuentra localizado en la Provincia de El Oro, en el suroccidente de Ecuador, cuenta con una extensión de 810,27 , posee un clima cálido y seco, y sus principales actividades económicas son la agricultura, ganadería y acuicultura (Segara, 2013).

De acuerdo con el Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial del cantón Arenillas, la superficie es mayormente ocupada por cobertura natural, mientras que el 9,87% del suelo es utilizado para fines agrícolas, sin embargo, un 3,12% del área total está representada por cultivos misceláneos, es decir un aproximado de 2533,95 ha. están ocupadas por cacao, maíz, maracuyá, limón, mango, naranja y plátano. De toda esta superficie los cultivos de cacao ocupan 769,85 ha., siendo este uno de los productos que tienen mayor área plantada en el cantón; alrededor del 45% del total de superficie cultivada por cacao posee un cultivo asociado, mientras el 55% es monocultivo (Segara, 2013).

En el cantón existen únicamente dos tipos de productores de cacao, los pequeños productores, que poseen una superficie menor a 10 ha. de cultivo, y los medianos productores, los cuales tienen fincas con superficies que abarcan desde los 10 hasta las 50 ha., de los cuales, el 60% de la producción de cacao se exporta en forma de grano, el 35% se utiliza como materia prima para la elaboración de licor, pasta, manteca, polvo, chocolate, y el otro 5% es enviado a industrias artesanales del país (Segara, 2013).

Puntos De Muestreo

Dentro del área de estudio se plantearon 4 puntos estratégicos para la toma de muestras de forma aleatoria simple (Fig. 1).

Metodología en campo

Una vez seleccionados los 4 puntos de muestreo, se prosiguió a realizar el muestreo simple aleatorio en donde se extrajo 3 réplicas por cada punto, recolectando un total de 12 muestras de suelo a una profundidad de 0-30 cm. Para determinar si existe variación en la concentración de cadmio a diferentes profundidades se tomaron muestras a diferentes profundidades, la primera entre 0-10 cm, la segunda entre 10-20 cm y la tercera entre 20-30 cm.

Para la recolección de las muestras se utilizó la metodología por Mendoza & Espinoza (2017), donde se empleó el método de pala, y se realizaron procedimientos por cada punto:

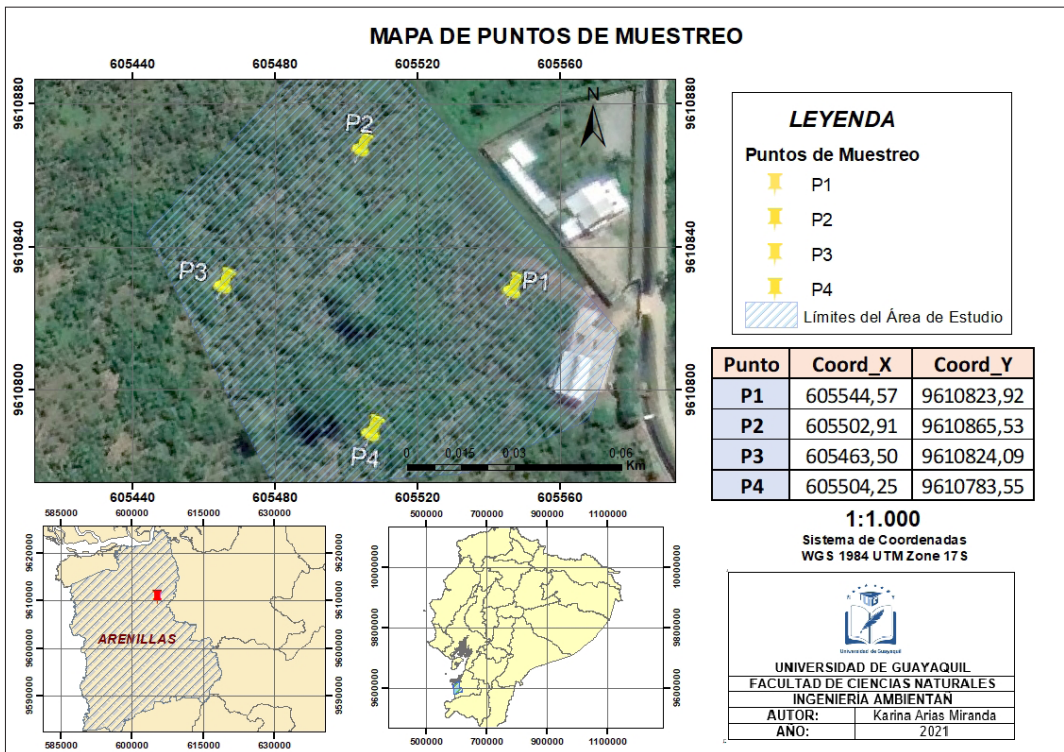


Figura 1. Área de estudio con los puntos de muestreo.

- Se desbrozó el área de localización de los puntos, eliminando la materia orgánica o rocas en la capa superficial del suelo.
- Se cavó un agujero con la pala en forma de V, en donde el ancho del hueco fue el mismo que el de la pala y la profundidad, de acuerdo con la metodología descrita anteriormente.
- Se realizó el corte de suelo con un espesor de 5 cm desde la pared del hueco, para posteriormente depositarla en una funda plástica negra completamente libre de impurezas, en donde se disgregó el suelo quedando porciones más pequeñas.
- Finalmente se codificó las fundas plásticas con cierre hermético y se almacenó dentro de ellas las muestras que contenían 1 kg de suelo cada una, para ser transportadas al laboratorio acreditado en la ciudad de Guayaquil, evitando contaminación con otros agentes externos.

como Urea y el Fosfato di amónico (DAP), por lo que se tomó en total 6 muestras entre los dos fertilizantes, 3 réplicas por cada uno.

Codificación de Muestras de Suelo y Fertilizantes

En las Tablas 1 y 2 se pueden observar las codificaciones utilizadas para las 12 muestras de suelo y para las 6 muestras de fertilizantes.

Metodología de laboratorio para análisis de parámetros

Para el análisis de las muestras, fueron enviadas al laboratorio del Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias - INIAP.

Antes de realizar los respectivos análisis, primero se llevó a cabo el tratamiento de las muestras, el cual consistió en dejarlas secar alrededor de 7 días a temperatura ambiente, luego fueron disgregadas en un mortero de porcelana y finalmente se usó un tamiz de 0,02 mm para obtener la muestra a analizar.

Análisis de Cadmio

Se realizó la digestión ácida asistida por microondas utilizando una cantidad de suelo 0.5 g., y la lectura se realizó utilizando un Espectrómetro de Absorción Atómica marca Perkin Elmer modelo AA-400, con una

Además de realizar el muestreo de suelos también se realizó el muestreo de fertilizantes 0.5 kg debidamente rotulada, dentro de los cuales los más usados fueron el Nitrato de Amonio o más conocido

Tabla 1. Codificación de muestras de suelo.

Punto de Muestreo	N.º Muestra	Codificación
P1	1	MP1-10CM
	2	MP1-20CM
	3	MP1-30CM
P2	4	MP2-10CM
	5	MP2-20CM
	6	MP2-30CM
	7	MP3-10CM
P3	8	MP3-20CM
	9	MP3-30CM
	10	MP4-10CM
P4	11	MP4-20CM
	12	MP4-30CM

lectura de longitud de onda de 228.8 nm, con un límite de detección de 0.002 mg/kg y un límite de cuantificación < 0.5 mg/ kg.

Análisis de parámetros químicos

pH Para la determinación de pH el laboratorio utilizó el método de volumetría potenciométrica, pasta saturada suelo/agua 1:2,5. El proceso sigue las especificaciones del método de referencia dado por la EPA (1982).

Materia Orgánica: Para la determinación de materia orgánica se utilizó el método de Walkley & Black (1934), con Dicromato de Potasio.

Conductividad Eléctrica: En la determinación de la conductividad eléctrica del suelo se usó la metodología establecida por USSL (1954).

Determinación de concentración de Fósforo y Zinc: Para la determinación de estos nutrientes en el suelo se utilizó la metodología descrita por la Universidad Politécnica Estatal del Carchi, (2018), siendo este el método de Olsen Modificado.

Tabla 2. Codificación de muestras de fertilizantes.

Fertilizante	N.º Muestra	Codificación
Nitrogenado	1	NA-1
	2	NA-2
	3	NA-3
	4	DAP-1
Fosfatado	5	DAP-2
	6	DAP-3

Fósforo (P): Para realizar este análisis se realizó la preparación de los estándares para la curva de calibración de 1 -2.5 -5 y 7.5 ppm de fósforo, procediendo a realizar el proceso para determinación de P en Espectrofotómetro UV-VIS a una longitud de onda de 882 nm.

Zinc (Zn): Se siguió lo descrito por la Universidad Politécnica Estatal del Carchi, (2018) para el proceso de determinación de zinc realizando también los estándares para la curva de calibración 0.5-1.0-1.5 y 2.0 ppm y realizando las lecturas en espectrofotómetro y multiplicar ese valor por factor de dilución de 10, obteniendo los resultados finales.

Determinación de concentración de Nitrógeno:

Para la determinación de nitrógeno se usó el método de colorimetría y la lectura se la realizó utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Lambda 1 con una longitud de onda de 660 nm. Para determinar el NH₄⁺ primero se tuvo que realizar su extracción a través del proceso indicado (McKean, 1993), y posteriormente se procedió a realizar la determinación del mismo a través del método anteriormente mencionado tal como lo describen Arango y Pérez (2005); Kempers (1974) using Berthelot's reaction after Kjeldahl distillation. The blue color formed by the ammonia-phenol complex in the presence of sodiumnitroprusside (disodiumpentacyanonitrosylferrate).

Capacidad de Intercambio Catiónico (C.I.C):

Para poder obtener los resultados del análisis de la capacidad de intercambio catiónico se usó la metodología descrita por Azcarate y Kloster (2010), quienes recomiendan utilizar la solución de Acetato de Amonio. Finalmente se realiza la titulación de lo destilado con solución de ácido clorhídrico (HCl), y las cantidades de cationes amonio expresada en miliequivalentes equivale a la C.I.C del suelo.

Análisis de Fertilizantes: En lo que corresponde a la metodología se utilizaron las mismas técnicas mencionadas anteriormente, en lo que respecta a cadmio, micro y macronutrientes.

Estudio comparativo con Normativas Ambientales:

Se realizó una comparación de los resultados de cadmio de las muestras de suelo con las normativas ambientales nacionales Acuerdo Ministerial 097 A - Anexo 2 de 0.5 mg/kg y las internacionales Unión Europea, y la US EPA 1-3 , 0.48 mg/kg respectivamente las mismas que están relacionadas con la presencia de cadmio en suelo (Ministerio del Ambiente, 2015; Union Europea, 1986; EPA, 2002).

Análisis Estadísticos: Una vez obtenidos los resultados del laboratorio acreditado Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP) se procedió a realizar el procesamiento de datos a través del manejo del programa estadístico

Minitab 2019, y se procedió a realizar la prueba de normalidad Anderson - Darling, para poder conocer la distribución de los datos, seguido de esto se hizo un análisis de varianza, para este caso se utilizó ANOVA de un factor teniendo como nivel de significancia $\alpha=0,05$ y un test posterior de Tukey, esto con el fin de conocer si existía algún tipo de diferencia significativa entre las concentraciones de cadmio, tanto por punto de muestreo como por profundidad. Para poder identificar los factores que influían a que exista presencia de cadmio en el suelo se realizó una prueba de normalidad para cada uno de los elementos, posterior a la prueba se ejecutó un análisis de correlación de Spearman por cada uno de los parámetros analizados, de igual forma se realizó el análisis de correlación con los fertilizantes.

Resultados

Determinación de concentración de Cd en suelo

Se evidencian las concentraciones de cadmio en relación a los puntos de muestreo y la profundidad de 0-10, 10-20 y 20-30 cm respectivamente, obteniendo una concentración mínima en el punto 4 de 0.30 mg/kg y una máxima de 0.52 mg/kg en el punto 1 (Fig. 2).

A continuación se describen los datos estadísticos de las concentraciones de cadmio encontrados en las diferentes muestras de suelo del área de estudio, dándonos como resultado una media de 0.41 ± 0.08 mg/kg (Tabla 3).

Análisis de Varianza de la concentración de Cd en suelo por punto de muestreo.

Las medias de los puntos de muestreo analizados no presentan una variación significativa, teniendo la media máxima en el punto 2 con $0.44 \pm 0,10$ mg/kg y la media mínima en el punto 4 con 0.35 ± 0.05 mg/kg, sin embargo, para comprobar se realizó el Análisis de varianza de un solo factor (Tabla 4).

Adicionalmente se realizó el análisis de normalidad, para este caso se ejecutó una prueba de Anderson-Darling, con el fin de conocer si los resultados presentaban una distribución normal (Fig. 2). Los resultados obtenidos de esta prueba indicaban que existía una distribución normal de los datos, debido a que el valor p fue de 0.134, siendo este mayor al nivel de significancia de 0.05.

A partir del análisis de normalidad se procedió a realizar el ANOVA de un solo factor, cuyo objetivo es examinar algún tipo de diferencia entre las medias de los puntos (Tabla 5). La prueba F de comparación de varianzas dio como resultado 0.78, lo que permitió aceptar la hipótesis nula que indica que “no existen diferencias significativas”, además el valor de p 0.539 es mayor al nivel de significancia, indicando que no existen evidencias suficientes para considerar que al menos dos medias difieren entre sí.

Se observan las concentraciones medias de los puntos

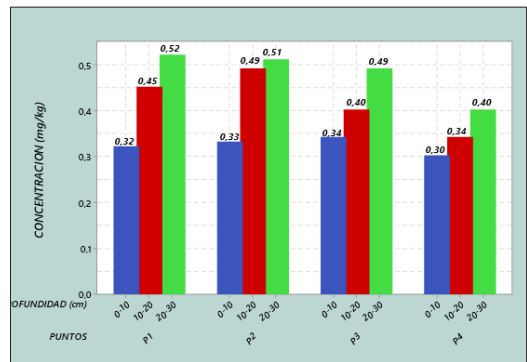


Figura 2. Concentraciones de Cd en suelo.

muestreados, verificando a través de ANOVA de 1 factor ($p<0,05$) y test de Tukey que no hay diferencias estadísticamente significativas entre las medias (Fig. 3).

Análisis de Varianza de la concentración de Cd en suelo por profundidad de muestreo.

Según lo descrito anteriormente en la varianza de medias de las concentraciones por puntos fue poco significativa, sin embargo, para el caso de las medias de concentraciones por profundidad de muestreo es totalmente diferente (Tabla 6), la media máxima se encuentra a una profundidad de 20-30 cm con 0.48 ± 0.03 mg/kg y la media mínima a una profundidad de 0-10 con 0.32 ± 0.01 mg/kg, existiendo una gran diferencia entre las medias.

Luego de obtener la estadística descriptiva y la prueba de normalidad, se procedió a realizar el ANOVA de un solo factor, se muestran los resultados obtenidos al aplicar el Análisis de Varianza dando un valor de F de 10.12 y un valor de p de 0.005 (Tabla 7).

Las concentraciones medias a diferentes profundidades de los puntos muestreados y las letras iguales indican que no hay diferencias estadísticamente significativas entre las medias, según ANOVA de 1 factor ($p<0.05$) y test de Tukey. Dando a entender que existe variación

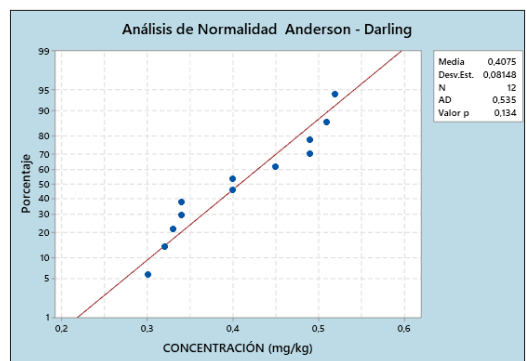


Figura 2. Análisis de normalidad Anderson-Darling.

Tabla 3. Estadística descriptiva de las concentraciones de Cd en suelo.

Variable	N	Media	Error estándar de la media	Desv. Est.	Varianza	Mínimo	Mediana	Máximo
mg/kg	12	0.41	0.02	0.08	0.01	0.30	0.40	0.52

Tabla 4. Estadística Descriptiva de las concentraciones de Cd por puntos de muestreo.

Variable	Puntos	Media	Error estándar de la media	Desv. Est.	Varianza	Mínimo	Mediana	Máximo
(mg/kg)	P1	0.43	0.06	0.10	0.01	0.32	0.45	0.52
	P2	0.44	0.06	0.10	0.01	0.33	0.49	0.51
	P3	0.41	0.04	0.08	0.01	0.34	0.40	0.49
	P4	0.35	0.03	0.05	0.00	0.30	0.34	0.40

significativa entre ellas (Fig. 4a,4b).

Identificación de factores influyentes para la concentración de Cadmio.

Para identificar los factores que influyen a que exista concentración de cadmio, se tabularon los datos obtenidos en laboratorio con respecto al análisis de los parámetros químico de las muestras de suelo: pH, materia orgánica, conductividad eléctrica, nitrógeno, fósforo, zinc y la capacidad de intercambio catiónico, siendo estos parámetros seleccionados los que presentan correlaciones con el cd en otros estudios, en donde el pH de las muestras es neutro, además poseen una conductividad eléctrica no salina, el contenido de materia orgánica es mayormente medio con un rango que varía entre el 1 al 4.8%, el contenido de nitrógeno varía entre 25 a 31 ppm, el contenido de fósforo es bajo y varía entre 4 a 12 ppm, el contenido de zinc presente en suelo son concentraciones medias variando entre 1.73 y 3.34 ppm y la capacidad de intercambio catiónico es mayormente media presentando un único valor bajo en el punto 2 de 12.8 meq/100g (Tabla 8).

Dónde: N= Neutro NS= No Salino B= Bajo M= Medio A= Alto

Además, se realizó un análisis de laboratorio de cadmio a los dos fertilizantes más utilizados por el productor de cacao, siendo el fertilizante Fosfatado el que presenta mayor aporte de Cd con 0.05 mg/kg y los nitrogenados presentan un aporte de Cd de 0.03 mg/kg (Tabla 9).

Una vez elaborada la tabulación de los datos se procedió a realizar la prueba de normalidad Anderson-Darling para cada uno de los parámetros químicos analizados tanto del suelo como de los fertilizantes, con el fin de conocer el análisis de correlación que se debe aplicar. Una vez obtenidos los resultados de normalidad se estableció que se utilizaría el coeficiente de correlación de Spearman, además se realizó un

Tabla 5. Resumen de resultados de ANOVA - Concentración versus puntos

Fuente	GL	Suma de Cuadrados	Media de los Cuadrados	Valor F	Valor p
Puntos	3	0.01649	0.005497	0.78	0.539
Error	8	0.05653	0.007067		
Total	11	0.07302			

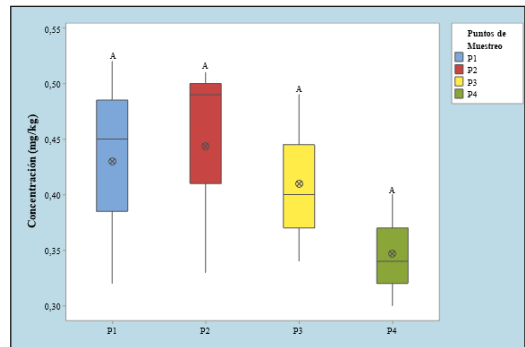


Figura 4a. Diagrama de cajas de la concentración de Cd por puntos de muestreo.

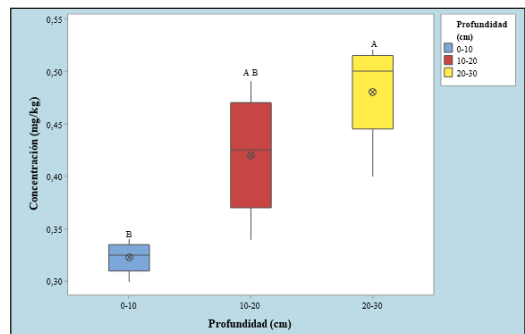


Figura 4b. Diagrama de cajas de las concentraciones de Cd en suelo a distintas profundidades.

Tabla 6. Estadística Descriptiva de las concentraciones de Cd por profundidad de muestreo.

Variable	Profundidad (cm)	N	Media	Error estándar de la media	Desv. Est.	Mínimo	Mediana	Máximo
(mg/kg)	0-10	4	0.32	0.01	0.02	0.30	0.33	0.34
	10-20	4	0.42	0.03	0.07	0.34	0.43	0.49
	20-30	4	0.48	0.03	0.06	0.40	0.50	0.52

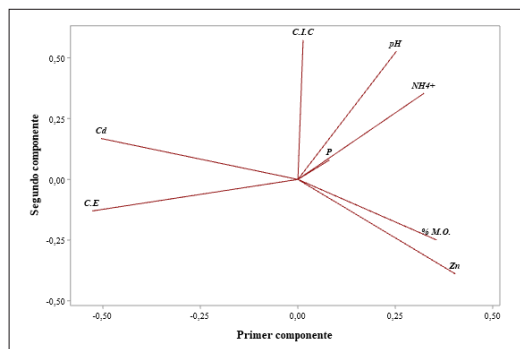


Figura 5. Análisis de componentes principales entre los parámetros químicos del suelo con el Cd.

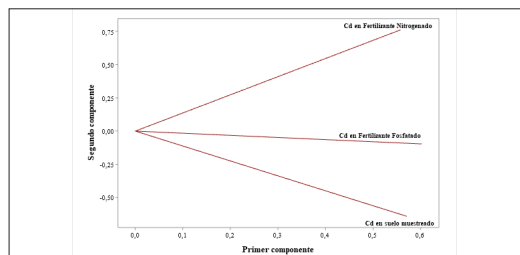


Figura 6. Análisis de componentes principales entre Cd de suelo muestreado y de los fertilizantes utilizados.

análisis de componentes principales. Como se puede observar (Tabla 10) se encuentran los resultados del cálculo de los coeficientes de correlación en donde el primer valor denota la correlación r y el segundo el valor de p , de acuerdo con esta tabla existe el metal contaminante Cd que posee una correlación negativa y escasa ($r = -0.124$) con el pH, una relación positiva y fuerte con la conductividad eléctrica ($r = 0.757$), una relación negativa y moderada ($r = -0.588$) con la materia orgánica, con NH_4^+ , P, posee una relación negativa y escasa ($r = -0.192$ y $r = -0.039$), con Zn por el contrario muestra una relación negativa pero entre moderada y fuerte ($r = -0.717$), mientras que con la C.I.C. posee una relación positiva pero igualmente escasa ($r = 0.120$).

Para la interpretación de los resultados varios autores propusieron diferentes escalas de interpretación,

Tabla 7. Resumen de resultados de ANOVA - Concentración versus profundidad.

Fuente	GL	Suma de Cuadrados	Media de Cuadrados	Valor F	Valor p
Profundidad (cm)	2	0.05055	0.025275	10.12	0.005
Error	9	0.02247	0.002497		
Total	11	0.07303			

sin embargo, para este estudio se utilizó la Escala 4 descrita por Martínez *et al.*, (2009) la cual indica lo siguiente: 0 - 0.25 escasa o nula, 0.26 - 0.50 débil; 0.51 - 0.75 entre moderada y fuerte; 0.76 - 1.00 entre fuerte y perfecta.

Para poder comprobar la veracidad de las correlaciones obtenidas por el método de Spearman se utilizó la prueba estadística t - Student de dos muestras con un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$, en donde se utilizaron dos hipótesis: $H_0: \rho = 0$ (No existe grado de correlación entre los parámetros analizados del suelo). $H_a: \rho \neq 0$ (Existe grado de correlación entre los parámetros analizados del suelo) Donde p : media del valor de r , rechazando la hipótesis nula y se acepta la alterna debido a que el valor de $p = -0.062$, por ende, se le da validez al análisis de correlación de Spearman.

Para una mejor visualización de las correlaciones existentes del metal con los parámetros se realizó un análisis de componentes principales tal como se muestra en la Fig. 5a, 5b. Con respecto a la forma en que influye los fertilizantes con la concentración de cadmio en los suelos agrícolas se evidenció que existía una correlación positiva y entre moderada y fuerte para fertilizantes nitrogenados ($r = 0.667$) y para fertilizantes fosfatados fue una correlación positiva y fuerte ($r = 0.834$), siendo el último el que mayor correlación presenta de acuerdo con los resultados obtenidos por el software estadístico MiniTab 2019 (Tabla 11).

Comparación de las concentraciones de cadmio con las normativas ambientales nacionales e internacionales.

En el presente estudio se encontró un nivel de varianza

Tabla 8. Resultados de parámetros químicos del suelo por punto de muestreo.

Puntos de Muestreo	Codificación de Muestras	pH		C.E (mS/cm)	%		ppm						C.I.C (meq/100g)		
					M.O.		NH ₄ ⁺		P		Zn				
P1	MP1-10 cm	7.1	N	0.48	NS	4.7	A	26	B	4	B	2.51	M	18.8	M
	MP1-20 cm	7.1	N	0.50	NS	2.5	M	27	B	4	B	2.36	M	18.6	M
	MP1-30cm	7.2	N	0.49	NS	2.1	M	30	B	5	B	1.87	B	22.0	M
P2	MP2-10 cm	6.7	N	0.49	NS	3.9	M	26	B	5	B	2.94	M	14.0	M
	MP2-20 cm	6.7	N	0.51	NS	4.6	A	25	B	6	B	2.75	M	13.2	M
	MP2-30 cm	6.7	N	0.50	NS	2.2	M	26	B	7	B	2.00	M	12.8	B
P3	MP3-10 cm	6.7	N	0.49	NS	3.0	M	28	B	6	B	3.34	M	14.8	M
	MP3-20 cm	6.7	N	0.49	NS	2.6	M	29	B	5	B	2.95	M	15.2	M
	MP3-30 cm	6.7	N	0.51	NS	1.5	B	27	B	7	B	1.73	B	14.2	M
P4	MP4-10 cm	7.1	N	0.47	NS	4.8	A	31	B	9	M	3.15	M	17.0	M
	MP4-20 cm	7.1	N	0.49	NS	3.4	M	30	B	8	B	2.45	M	16.8	M
	MP4-30 cm	7,0	N	0.49	NS	1.0	B	28	B	12	M	2.37	M	15.8	M

significativo en las concentraciones de cadmio de las muestras a diferentes profundidades, siendo las de 20-30 cm de profundidad se evidenció que presentaron mayores concentraciones de 0.51, 0.52, 0.49, 0.40 mg/kg de Cd respectivamente, se procedió a comparar principalmente estos valores con las normativas ambientales nacionales e internacionales.

Según la normativa de TULSMA para cadmio de 0.5 mg/kg los puntos 1 y 2 no cumplen, mientras que los puntos 3 y 4 cumplen con la normativa. En comparación con la normativa europea todos los puntos cumplieron con los límites establecidos, siendo diferente para el caso de la normativa de US EPA, en donde el único punto que cumple es el 4 (Tabla 12).

Con respecto a la comparación de las normativas con las otras profundidades muestreadas únicamente para el punto 2 a una profundidad de 10-20 cm (Tabla 13), se incumple con la normativa de la US EPA, debido a que este punto presenta una concentración de 0.49 mg/kg, sobrepasando el límite solicitado por la norma. Sin embargo, los otros puntos restantes

cumplen con todos los límites establecidos.

Propuesta de Medidas de Minimización de Cadmio en suelo.

Una vez que los resultados evidenciaron la contaminación por cadmio en el suelo analizado, y pese a ser esta contaminación mínima se procedió a proponer una serie de medidas que ayuden a minimizar las concentraciones de este metal y así

Tabla 9. Resultado de análisis de fertilizantes.

Tipo de fertilizante	Muestra	Concentración Cd (mg/kg)
Nitrogenado	NA-1	0.03
	NA-2	0.03
	NA-3	0.03
Fosfatado	DAP-1	0.05
	DAP-2	0.05
	DAP-3	0.05

Tabla 11. Análisis de correlación entre el cadmio de suelo y fertilizantes.

	Cd en suelo	Cd en Fertilizante Nitrogenado
Cd en Nitrogenado	0.667 0.018	
Cd en Fertilizante Fosfatado	0.834 0.001	0.810 0.001

Tabla 10. Análisis de correlación entre los parámetros analizados: pH, C.E, %M. O, NH4+, P, Zn, C.I.C, Cd

	Cd	pH	C.E	% M.O.	NH4+	P	Zn
pH	-0.124 0.700						
C.E	0.757 0.004	-0.490 0.106					
% M.O.	-0.588 0.045	0.130 0.687	-0.427 0.687				
NH4+	-0.192 0.550	0.521 0.083	-0.527 0.083	-0.128 0.691			
P	-0.048 0.882	-0.108 0.738	-0.021 0.738	-0.163 0.613	0.360 0.250		
Zn	-0.717 0.009	-0.240 0.453	-0.525 0.453	0.648 0.023	0.135 0.677	-0.011 0.974	
C.I.C	0.120 0.711	0.788 0.002	-0.247 0.002	-0.300 0.343	0.389 0.211	-0.230 0.472	-0.483 0.112

Tabla 12. Comparación de los resultados de las concentraciones de Cd a 20-30 cm de profundidad con las normativas ambientales.

Puntos de Muestreo	Codificación de Muestras	Concentración (mg/kg)	TULSMA 0,5 mg/kg	UNIÓN EUROPEA 1-3 mg/kg	US EPA 0,48 mg/kg
P1	MP1-30cm	0.52	No cumple	Cumple	No Cumple
P2	MP2-30 cm	0.51	No cumple	Cumple	No Cumple
P3	MP3-30 cm	0.49	Cumple	Cumple	No Cumple
P4	MP4-30 cm	0.40	Cumple	Cumple	Cumple

Tabla 13. Comparación de los resultados de las concentraciones de Cd a 0 hasta 20 cm de profundidad con las normativas ambientales.

Puntos de Muestreo	Codificación de Muestras	Concentración (mg/kg)	TULSMA 0,5 mg/kg	UNIÓN EUROPEA 1-3 mg/kg	US EPA 0,48 mg/kg
P1	MP1-10cm	0.32	Cumple	Cumple	Cumple
	MP1-20cm	0.45	Cumple	Cumple	Cumple
P2	MP2-10cm	0.33	Cumple	Cumple	Cumple
	MP2-20cm	0.49	Cumple	Cumple	No Cumple
P3	MP3-10cm	0.34	Cumple	Cumple	Cumple
	MP3-20cm	0.40	Cumple	Cumple	Cumple
P4	MP4-10cm	0.30	Cumple	Cumple	Cumple
	MP4-20cm	0.34	Cumple	Cumple	Cumple

Tabla 14. Propuesta de medidas para minimizar concentración de Cd en el suelo.

Propuesta de Medidas de Minimización Generales		
Análisis de Suelo		Es importante realizar periódicamente análisis del suelo con el fin de conocer los excesos o carencias de nutrientes, y de ser el caso plantear acciones correctivas para disminuir o aumentar los nutrientes.
Evitar el uso de agua contaminada para el riego de cultivos.		La contaminación por cadmio en los cuerpos de agua puede aportar de forma significativa la concentración de este metal en el suelo, por lo tanto, se recomienda realizar análisis al agua usada para la irrigación del cultivo de forma periódica.
Evitar el uso excesivo de fertilizantes Fosfatados y Nitrogenados		Se debe realizar la fertilización del suelo de forma balanceada, para esto la fertilización se debe basar en los resultados de los análisis de suelo, debido a que el suelo al tener la cantidad correcta de nutrientes posee menos probabilidad de bioacumular cadmio o cualquier otro metal contaminante.
Realizar un mejor manejo de la Hojarasca		Evitar usar la hojarasca como una fuente de abono orgánico lanzándola directamente al suelo sin antes haber realizado un análisis foliar para evitar contaminación directa por cadmio.
Hacer uso de enmiendas orgánicas		Es necesario el uso de enmiendas orgánicas, como se mostraba en los resultados el cadmio se ha lixiviado llegando a tener altas concentraciones en mayor profundidad. Por lo tanto, el uso de las enmiendas orgánicas ayudará a que exista mayor retención de nutrientes y materia orgánica, al tener un suelo franco-arenoso los nutrientes se lixivian con mayor rapidez.
Hacer uso de la Bio y Fitorremediación.		Se recomienda hacer usos de microorganismos o de plantas captadoras de cadmio que ayuden a mitigar la contaminación en el suelo.
Propuesta de Medidas de Minimización por Factores Influyentes		
Parámetro Influyente	Efecto en la movilidad del Cd	Medida de Minimización
pH	A menor pH mayor es la movilidad del Cd.	Pese a que el pH actual del suelo en la finca es neutro, se deben realizar análisis constantes con el fin de conocer si en algún momento disminuye o se vuelve ácido, se puede regular a través de la técnica del encalamiento, es decir colocar en el suelo compuestos como hidróxidos de calcio, con el fin de incrementar el pH, neutralizar el movimiento del metal y disminuir su concentración.
Materia Orgánica	A menor contenido de M.O. mayor es la movilidad del Cd en el suelo.	Hacer uso de abonos o enmiendas orgánicas para potenciar el contenido de materia orgánica e incluso mejorar su actividad microbiológica. De esta forma se lograría menor movilidad del cd en el suelo y menor absorción de este metal por parte del cultivo.
Fósforo	A mayor concentración de P, mayor concentración de Cd.	Realizar una fertilización balanceada y evitar el uso excesivo de fertilizantes fosfatados, debido a que además de que concentraciones altas de fósforos ayudan al incremento de cd, estos contienen en su composición ciertas concentraciones del metal contaminante.
Nitrógeno	A mayor concentración de N, mayor concentración de Cd.	Evitar el uso de fertilizantes con bajo contenido de metales como lo son los fertilizantes nitrogenados amoniacales, debido a que estos pueden disminuir el pH del suelo en un futuro logrando que aumente la acumulación de metales en el suelo.
Capacidad de Intercambio Catiónico	A medida que aumenta la C.I.C el movimiento del Cd aumenta.	Para disminuir la capacidad de intercambio catiónico se recomienda aumentar las concentraciones de materia orgánica, permitiendo de esta manera la disminución de concentraciones de cadmio

evitar que estas aumenten en un futuro.

Discusión

El cadmio es un metal contaminante cuya toxicidad se incorpora en la vida del ser humano a través de los alimentos que se consume, y estos a su vez son incorporados a través del suelo que permite la biodisponibilidad de este elemento. De forma general se evidenció que en las muestras analizadas cada punto se obtuvieron medias con concentraciones que no sobrepasaban los límites máximos permisibles establecidos tanto en las normas nacionales como internacionales, teniendo así para los puntos 1, 2, 3 y 4, medias que van desde $(0.43 \pm 0.10; 0.44 \pm 0.10; 0.41 \pm 0.08; 0.35 \pm 0.05)$ mg/kg Cd respectivamente.

Sin embargo, cuando se realizó un análisis entre las medias de las muestras por puntos de muestreo no se evidenció una varianza significativa, caso contrario a lo que ocurrió cuando se hizo el mismo análisis pero por rangos de profundidad, dando como resultado que las muestras analizadas en el rango de profundidad de 0-10 cm, presentaban concentraciones que oscilaban entre 0.30 a 0.34 mg/kg de Cd con una media de 0.32 ± 0.02 presentaban mayor varianza con las muestras analizadas a una profundidad de 20-30 cm que presentaban las máximas concentraciones Cd entre 0.40 a 0.52 mg/kg con una media de 0.48 ± 0.06 mg/kg.

De acuerdo a lo mencionado en el párrafo anterior, las concentraciones de Cd que se obtuvieron en los resultados del presente estudio difieren en cuanto a otros estudios realizados, como lo manifiesta Argüello *et al.* (2019); Gramlich *et al.* (2017) y Mite *et al.* (2010) animals and humans at low concentrations. It occurs naturally in soils, but inputs from anthropogenic sources have increased soil Cd contents worldwide. Cadmium uptake by cocoa (*Theobroma cacao* L., quienes realizaron estudios por contaminación de Cd a diferentes profundidades del suelo, siendo esta la capa superficial, es decir la de 0-15 cm, la que presente mayor concentración de Cd ya sea total o biodisponible con una media de 1.53 mg/kg, 0.91 mg/kg y 2.53 mg/kg respectivamente, mientras que en el presente estudio las concentraciones mayores se encontraron a un nivel más profundo del suelo 20-30 cm.

La diferencia comparativa entre estos estudios puede darse por la textura del suelo, debido a que el suelo estudiado en la presente investigación posee una textura franca arenosa, lo cual permite que el Cd no se quede atrapado en la superficie, sino más bien este se vaya lixiviando a mayor profundidad, por la permeabilidad que presentan este tipo de suelos, representando un riesgo de contaminación para la planta y para la capa freática del suelo.

En cuanto a lo relacionado con los factores que influyen a que exista presencia de Cd en el suelo, en el presente estudio quedó evidenciado que los parámetros químicos que presentaron mayor

correlación con el metal contaminante fueron: la conductividad eléctrica con un valor de $r=0.757$ lo cual indica que existe una relación lineal directa positiva entre este parámetro y el Cd, este resultado de correlación contradice a lo mencionado por Meter *et al.* (2019) que no tiene una función conocida en los seres humanos. Se acumula en el cuerpo y afecta principalmente a los riñones, pero también puede causar desmineralización ósea. Estamos cada vez más expuestos al cadmio en nuestra dieta. En respuesta a esto, la Unión Europea (UE, quienes indicaron en su estudio que estos dos parámetros poseían una correlación negativa. Otro de los parámetros que tuvo un alto nivel de asociación con el Cd fue el Zn que presento un $r= 0.717$ indicando una correlación negativa y fuerte, tal como lo mencionaba en su estudio el autor mencionado anteriormente, esto debido a que existe una competencia entre ambos elementos, por lo que un bajo nivel de Zn supondría el aumento de Cd en el suelo.

La materia orgánica presenta una correlación moderada, debido a que su valor $r= -0.588$, lo que indica que a menor porcentaje de materia orgánica mayor es el contenido de Cd en el suelo. Esto respalda lo establecido por Gramlich *et al.* (2017) quienes indicaban que la materia orgánica presenta una relación lineal indirecta con el contenido de cadmio en suelo.

Estudios realizados por Argüello *et al.* (2019); Barraza *et al.* (2017); Gramlich *et al.* (2017) evidencian que el contenido de cadmio estaba relacionado linealmente inverso con el pH, evidenciando que en un suelo ácido el contenido de cadmio iba a ser mayor, sin embargo, en el presente estudio no quedó demostrada esta teoría, ya que el pH de todas las muestras analizadas fue neutro variando entre 6.8 y 7.1, presentando una correlación muy baja con el metal contaminante $r= -0.124$.

Algo parecido ocurrió con la relación existente entre Cd, NH_4^+ , P y C.I.C, debido a que varios estudios relacionaban de manera significativa estos parámetros con el contenido de Cd, tal es el caso de Gramlich *et al.* (2017); Meter *et al.* (2019); Sarwar *et al.* (2010) y Zug *et al.* (2019), pese a esto en el presente trabajo de investigación se pudo observar una relación poco significativa entre estos parámetros, siendo así los valores de $r= -0.192, -0.039$ y 0.120 , respectivamente para cada parámetro anteriormente mencionado.

Con respecto al aporte de Cd que realizan los fertilizantes, se obtuvieron como resultado concentraciones de cadmio de 0.03 y 0.05 mg/kg, cuya correlación entre ambos fertilizantes analizados, tanto nitrogenado como fosfatado, fue fuerte y positiva con un valor de r de 0.667 y 0.834, respectivamente. Estos resultados concuerdan con lo dicho por Gramlich *et al.* (2017); Lewis *et al.* (2018) y Meter *et al.* (2019), cuyos estudios informaban sobre la relación existente entre la contaminación por Cd del suelo y el uso de fertilizantes fosfatados.

Cabe recalcar que esta contaminación del suelo se da no solamente por el hecho de aplicar un fertilizante contaminado por Cd, sino también por la forma en cómo se aplicaba el fertilizante, debido a que en la finca La Libertad no se realizaba ningún análisis del suelo para conocer si era necesario o no aplicar ciertos elementos nutritivos, además del desconocimiento de la poca fijación de los nutrientes por la textura del suelo que presentaba, haciendo que se apliquen fertilizantes de forma no balanceada y excesiva.

Finalmente, el estudio comparativo de las concentraciones de cadmio con las normativas ambientales nacionales e internacionales se realizó en base a los rangos de profundidad de suelo analizado, debido a que estos presentaban valores significativos de contaminación especialmente los de 20 - 30 cm, siendo el de mayor concentración el Punto 1 con 0.52 mg/kg Cd, determinando así que el 50% de las muestras analizadas a dicha profundidad sobrepasaban el límite establecido por la norma nacional en el Anexo 2 del Acuerdo Ministerial 097 A que es de 0.5 mg/kg Cd, y el 75% superaban el valor límite establecido por la US EPA (U.S. Environmental Protection Agency) que es de 0.48 mg/kg Cd, mientras que para la norma Europea el 100% del suelo muestreado cumple con su valor límite establecido que es de 1-3 mg/kg Cd.

En cuanto al análisis comparativo de la profundidad de 0-10 cm se evidenció que el 100% de las muestras cumplían con los valores permitidos por las normas. Algo parecido ocurrió en el análisis comparativo en el rango de 10-20 cm en cuanto a la norma nacional y la establecida por la Unión europea, sin embargo, esto no ocurrió con lo establecido por la US EPA, ya que únicamente el 75% de las muestras analizadas a esta profundidad cumplían con la norma, presentando valores menores a 0.48 mg/kg Cd.

Pese a que la contaminación por Cd en suelo no fue significativa para la Norma Europea, la existencia de este metal contaminante en suelo supondría un riesgo de biodisponibilidad para la planta, y es allí donde la Comisión Europea es más restrictiva estableciendo un nivel máximo de contaminación para los productos relacionados con este cultivo.

Conclusiones

De acuerdo con los análisis realizados en el suelo se pudo observar que las concentraciones significativas de Cd se evidenciaron mayormente cuando se realizó un análisis comparativo entre las distintas profundidades muestreadas, siendo el de mayor concentración el punto 1 a una profundidad de 20-30 cm, presentando un valor de 0.52mg/kg.

Pese que a varios estudios mostraban niveles altos de asociación entre el pH y Cd, en este trabajo de investigación se determinó que no siempre va a existir tal correlación, y que la presencia de Cd en el suelo puede deberse a otros factores como lo fue en

este caso, las bajas concentraciones de Zn, el poco contenido de materia orgánica y el uso no balanceado de fertilizantes contaminados por Cd, incluso la textura del suelo puede también influenciar en las concentraciones de cadmio, tal es el caso en este estudio, que presenta una textura franco-arenosa, por ende, poseía características relacionadas a la permeabilidad y fijación de nutrientes adecuadas para la lixiviación tanto de los nutrientes como del metal pesado contaminante.

Las medias de concentración de cadmio por puntos de muestreo no llegaron a sobrepasar los niveles máximos permitidos por las normativas ambientales nacionales e internacionales, sin embargo, en el caso del análisis de las medias por rangos de profundidad, se pudo establecer que las concentraciones de cadmio a una profundidad de 20-30 cm sobrepasaban los límites de la norma nacional - Acuerdo Ministerial 097 A y la internacional - US EPA.

Si bien es cierto para la normativa europea todas las muestras cumplieron con el límite establecido, al no ser tan restrictiva en sus niveles máximos permitidos de cadmio en suelo, sin embargo, estos toman mayor importancia cuando la contaminación por cadmio se da en los productos derivados del cultivo de cacao.

Finalmente se concluye con la aceptación de la hipótesis planteada, debido a que existe contaminación por cadmio en el suelo, además se evidenció en los análisis de correlación que esto se debe mayormente al aporte de cadmio por parte de los fertilizantes.

Referencias

- Arango, G., y Pérez, J. C. 2005. Determinación de Nitratos y Amonio en Muestras de Suelo Mediante el Uso de Electrodo Selectivos. *Revista Facultad Nacional de Agronomía - Medellín*, 58(1). <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=1799142380110ACómo>
- Argüello, D., Chavez, E., Laurysen, F., Vanderschueren, R., Smolders, E., y Montalvo, D. 2019. Soil properties and agronomic factors affecting cadmium concentrations in cacao beans: A nationwide survey in Ecuador. *Science of the Total Environment*, 649: 120-127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.292>
- Azcarate, M. ., & Kloster, N. 2010. *Comparación de métodos de ensayo para determinación de Cic: Acetato de Amonio y Cloruro de Amonio*. 1: 1-5.
- Barraza, F., Schreck, E., Lévêque, T., Uzu, G., López, F., Ruales, J., Prunier, J., Marquet, A., y Maurice, L. 2017. Cadmium bioaccumulation and gastric bioaccessibility in cacao: A field study in areas impacted by oil activities in Ecuador. *Environmental Pollution*, 229: 950-963. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.080>
- Díaz, L., Mendoza, E., Bravo, M., y Domínguez, N. 2018. Determination of levels of cadmium and lead in cocoa beans from organic cocoa farms in Vinces (Ecuador) *Espirales Revista Multidisciplinaria de Investigación*, 2(15). <http://revistaespirales.com/index.php/es/article/view/213>
- Environmental Protection Agency. 1982. EPA Method 150.2. *National Bureau of Standards*, 260: 5-8.
- EPA, U. 2002. *Supplemental guidance for developing soil*

- screening levels for superfund sites. *Offices of Solid Waste and Emergency Response*. <http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/index.htm>
- European Commission. 2013. Statement on tolerable weekly intake for cadmium. *EFSA Journal*, 9(2): 75-79. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.1975>
- Gramlich, A., Tandy, S., Andres, C., Chincheros Paniagua, J., Armengot, L., Schneider, M., y Schulin, R. 2016. Cadmium uptake by cocoa trees in agroforestry and monoculture systems under conventional and organic management. *Science of the Total Environment*, 580: 677-686. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.014>
- Gramlich, A., Tandy, S., Gauggel, C., López, M., Perla, D., Gonzalez, V., y Schulin, R. 2017. Soil cadmium uptake by cocoa in Honduras. *Science of the Total Environment*, 612: 370-378. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.145>
- Herrera, T. 2011. La contaminación con Cadmio en suelos agrícolas. *Venesuelos*, 8(1 y 2): 42-47. http://saber.ucv.ve/ojs/index.php/rev_venes/article/view/1112/1040
- Industria Sulfúrica S.A. 2016. *Ficha técnica- Superfosfato triple*. Disponible en: http://isusa.com.uy/files/2016-01/1452778822_ficha-de-seguridad-superfosfato-triple-web.pdf
- Kempers, A. J. 1974. Determination of sub-microquantities of ammonium and nitrates in soils with phenol, sodiumnitroprusside and hypochlorite. *Geoderma*, 12(3): 201-206. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(74\)90068-8](https://doi.org/10.1016/0016-7061(74)90068-8)
- Lewis, C., Lennon, A. M., Eudoxie, G., y Umaharan, P. 2018. Genetic variation in bioaccumulation and partitioning of cadmium in *Theobroma cacao* L. *Science of the Total Environment*, 640-641: 696-703. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.365>
- Martínez, R., Tuya, L., Martínez, M., Pérez, A., y Cánovas, A. 2009. El coeficiente de correlación de los rangos de Spearman caracterización. *Revista Habanera de Ciencias Médicas*, 8(2): <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180414044017>
- McKean, S. 1993. *Manual de Análisis de Suelos y Tejido Vegetal* (No. 1529; Vol. 129).
- Mendoza, R., y Espinoza, A. 2017. Guía Técnica para muestreo de suelos. *Universidad Nacional Agraria*, 1-56. <https://core.ac.uk/download/pdf/151729876.pdf> <http://repositorio.una.edu.ni/3613/1/P33M539.pdf>
- Meter, A., Atkinson, R., y Labiberte, B. 2019. Cadmio en el cacao de América Latina y el Caribe. En *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53 (9). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Ministerio del Ambiente. 2015. *Reforma del Texto Unificado De Legislación Secundaria Del Ministerio Del Ambiente*. 1-184.
- Miranda, F. 2019. Cacao el sabor dulce del Ecuador. *Revista de Investigaciones Agroproducción Sustentable*, 40. https://elproductor.com/wp-content/uploads/2019/04/REVISTA_MAYO_CACAO.pdf
- Mite, F., Carrillo, M., y Durango, W. 2010. *Avances del monitoreo de presencia de Cadmio en almendras de cacao, suelos y aguas en Ecuador*. <http://www.secsuelo.org/wp-content/uploads/2015/06/6.-Francisco-Mite.-Cadmio.-INIAP.pdf>
- Moreno, M. 2003. *Toxicología ambiental: evaluación de riesgo para la salud humana* (Madrid McG).
- Morocho, J., y Puente, B. 2019. *Determinación de la concentración de cadmio en suelo urbano y vegetación de Cuenca por espectrometría ICP y cálculo del riesgo de exposición a la población*. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA SALESIANA SEDE CUENCA. Disponible en: <https://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/18150>
- Sarwar, N., Saifullah, Malhi, S., Zia, M., Naeem, A., Bibia, S., y Farida, G. 2010. Role of mineral nutrition in minimizing cadmium accumulation by plants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90(6): 925-937. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3916>
- Segara, F. 2013. "Plan De Ordenación Territorial del Cantón Arenillas." 371.
- Smolders, E. 2017. *Scientific aspects underlying the regulatory framework in the area of fertilisers-state of play and future reforms*. <http://www.europarl.europa.eu/studies>
- Unión Europea. 1986a. Directiva 86/278/CEE del Consejo de 12 de junio de 1986 relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura. *Diario Oficial de Las Comunidades Europeas* 181: 6-12. <http://data.europa.eu/eli/dir/1986/278/oj>
- Unión Europea. 1986b. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:31986L0278&from=PT>
- Universidad Politécnica Estatal del Carchi. 2018. *Procedimientos Específicos de Ensayos de Laboratorio*. [https://www.upec.edu.ec/images/stories/r_anexos2018/Procedimientos específicos de laboratorio - suelos.pdf](https://www.upec.edu.ec/images/stories/r_anexos2018/Procedimientos%20especificos%20de%20laboratorio%20-%20suelos.pdf)
- USSL. United States Salinity Laboratory Staff. 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkaline Soils. En United States Department of Agriculture - Natural Resources Conservation (Ed.), *Agriculture Handbook* 60(3). <https://doi.org/10.2136/sssaj1954.03615995001800030032x>
- Walkley, A., y Black, I. A. 1934. An Examination of the Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter, and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Science*, 37: 29-38. <https://doi.org/10.1097/00010694-193401000-00003>
- Zug, K. L. M., Huamani Yupanqui, H. A., Meyberg, F., Cierjacks, J. S., y Cierjacks, A. 2019. Cadmium Accumulation in Peruvian Cacao (*Theobroma cacao* L.) and Opportunities for Mitigation. *Water Air Soil Pollut.*, 230: 1-18. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4109-x>