

# DETERMINACIÓN DE CADMIO EN LA ALMENDRA DE CACAO (*Theobroma cacao*) DE CINCO FINCAS UBICADAS EN LA VÍA SANTO DOMINGO - ESMERALDAS, MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON HORNO DE GRAFITO

DETERMINATION OF CADMIUM IN THE COCOA (*Theobroma  
cacao*) ALMOND CROP OF FIVE FARMS ON THE ROAD SANTO DO-  
MINGO - ESMERALDAS, BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHO-  
TOMETRY WITH GRAPHITE FURNACE

Sofía Acosta L. & Pablo Pozo P. <sup>1</sup>

**Palabras claves:** cadmio, cacao, absorción atómica, horno de grafito

**Key words:** cadmium, cocoa, atomic absorption, graphite furnace

## RESUMEN

En el presente estudio se determinó la concentración de cadmio en la almendra de cacao (*Theobroma cacao*), de cinco fincas ubicadas a lo largo de la vía Santo Domingo–Esmeraldas en la provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas. Se analizó un total de 50 muestras que fueron tomadas de 10 puntos de muestreo

---

<sup>1</sup> Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Escuela de Ciencias Químicas, Quito, Ecuador (sofiapacostal@hotmail.com; pepozo@puce.edu.ec)

en cada una de las 5 fincas, mediante la técnica instrumental de absorción atómica acoplada con horno de grafito. De cada una de las mazorcas de cacao, la almendra fue secada, calcinada y sometida a una digestión ácida, para analizar cadmio en el equipo de absorción atómica con horno de grafito. Los resultados obtenidos permiten concluir que, el promedio de los datos de los análisis de la determinación de cadmio en la almendra de cacao de todas las muestras es 0.35 mg/kg, lo cual indica que la concentración de cadmio es 6 veces más alta de lo permitido que corresponde a 0.05 mg/kg según (ATSDR, 2008). Además, en la finca #1, las 4 primeras muestras de almendra de cacao poseen cadmio en una concentración menor al límite permisible mencionado anteriormente. De los resultados obtenidos, se deduce que las mazorcas de cacao que se están cosechando en las fincas estudiadas no podrían ser exportadas, ya que no cumplen con las exigencias de calidad propuestas, en cuanto al límite máximo permisible de cadmio presente en la almendra de cacao.

## ABSTRACT

In this study, the concentration of cadmium in the cacao (*Theobroma cacao*) beans was determined from five farms located along the Santo Domingo–Esmeraldas highway, in Santo Domingo de los Tsáchilas. A total of 50 samples were analyzed in this study; the samples were taken from 10 sampling points in each of the five farms. The instrumental technique used in this study was atomic absorption combined with a graphite furnace. Cocoa almonds pods were dried, calcined, and exposed to acid digestion, in order to analyze cadmium through atomic absorption with the graphite furnace equipment. The results of this study show that the average cadmium content in the cocoa beans of all samples is 0.35 mg/kg. This indicates that the cadmium concentration is six times above the allowed, which is 0.05 mg/kg (ATSDR, 2008). However, in the first 4 samples from the # 1 farm, the cadmium concentration was below the permissible limit. From the results obtained, it is deducted that the cocoa pods that are being harvested in these farms could not be exported, since they do not meet the requirements regarding the maximum permitted cadmium in the cocoa beans.

## INTRODUCCIÓN

El cacao se encuentra íntimamente ligado al Ecuador por su historia, por su economía, por la política y por su sociedad. La producción cacaotera ha ocupado gran parte de la zona agrícola del país.

El Ecuador se caracteriza por poseer un cacao de aroma agradable conocido como “Cacao Arriba”, el mismo que ha sido exportado a varios países. Pero, debido a la contaminación con cadmio en la almendra de cacao, ciertas exportaciones han sido rechazadas. Por este motivo, es importante determinar la concentración de cadmio del cacao que produce y exporta Ecuador.

Este estudio fue realizado en cinco fincas cacaoteras ubicadas en la provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas, a lo largo de la vía Santo Domingo–Esmeraldas. Se escogió esta zona, debido a la plena colaboración de los propietarios de las fincas y su interés por conocer los niveles de cadmio en su producto.

Anteriormente, el Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agro-

pecuarias (INIAP) ha realizado una serie de investigaciones sobre la contaminación de cadmio en cacao, no solo en la almendra, sino también en otras partes de la planta, pero en la actualidad no se cuenta con información alguna por lo cual fue necesario continuar con el estudio en donde se cultiva cacao.

Organizaciones internacionales como la ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry) han realizado varios estudios acerca de la contaminación con cadmio y su efecto perjudicial; por lo cual es de vivo interés el conocer la concentración del mismo, presente en el cacao.

Debido a que el cadmio es un metal pesado que se encuentra en bajas concentraciones, la técnica analítica recomendada para cuantificar es la de absorción atómica con horno de grafito, técnica que posee ventajas como: gran especificidad, amplio campo de aplicación, excelente sensibilidad a pequeñas concentraciones, rapidez en la determinación y gran selectividad.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Toma de muestra

Se realizó mediante muestreo en cuadrantes, el mismo que consiste en un área fija, de forma cuadrada, usada para tomar submuestras de un área mayor, de aproximadamente 1 hectárea (Sánchez, 2008).

Las cinco fincas se encuentran a lo largo de la vía Quinindé, en la margen izquierda de la carretera interna, se tomaron diez puntos de muestreo en cada una de las cinco fincas, con el fin de obtener un total de cincuenta muestras de la almendra de cacao.

Las fincas 1, 2 y 3 se encuentran más alejadas de la carretera y las fincas 4 y 5 están más cerca a la carretera.

Para muestrear el grano de cacao obtenido a través de cuadrantes, se utilizó la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 177:95 "Cacao en grano".

### Procedimiento

Para la digestión de las muestras, se tomó como referencia el método ofi-

cial de la A.O.A.C., número 999.1, que es utilizado para la determinación de plomo, cadmio, cobre, hierro y zinc en alimentos, mediante espectrofotometría de absorción atómica. Un paso preliminar de gran importancia es la homogeneización de la muestra. Después de obtener la almendra de cacao, se la divide en varios fragmentos, con el fin de facilitar su secado debido a su alto contenido de grasa que posee, se pesa entre 10 y 20 gramos de muestra y se coloca en la estufa a una temperatura de  $105 \pm 1^\circ\text{C}$  durante toda la noche.

Por el método de cuarteo, se deja la cantidad de muestra seca en 5 g aproximadamente. En un crisol de porcelana se pesa alrededor de 2 g de muestra seca; previo a la calcinación se coloca el crisol en una plancha de calentamiento a una temperatura aproximada de  $150^\circ\text{C}$ , con el fin de eliminar la grasa de la muestra y luego se procede a calcinarla.

Se añaden 5 mL de HCl concentrado al crisol que contiene la muestra calcinada, con la seguridad que todo el contenido de cenizas se encuentre

en contacto con el ácido. Luego se lleva a sequedad en una plancha de calentamiento. El residuo obtenido se disuelve en 20 mL de HNO<sub>3</sub> 0,1 M. Se cubre el crisol con una tapa y se deja reposar durante dos horas. Se filtra el contenido del crisol y el filtrado se coloca en un balón de 50 mL y se afora con HNO<sub>3</sub> 0,1 M.

Se corren blancos de reactivos cada 10 muestras, con el fin de asegurar que no exista contaminación de cadmio, así como también muestras por duplicado y fortificaciones de 2 mg/L a muestras de cacao. Al material de referencia certificado se le da el mismo tratamiento que a las muestras.

Se prepara una solución estándar de 100 mg/L a partir del estándar de cadmio de 1000 mg/L. La curva de calibración se la realiza mediante las siguientes concentraciones: 2.5 µg/L, 5.0 µg/L y 10.0 µg/L.

Se confirman las condiciones instrumentales de operación del espectrofotómetro, se verifica el número de inyecciones que ha recibido el tubo, se realiza una limpieza general del horno de grafito y se alinea el auto-muestreador.

Se determina la absorbancia del blanco y de los estándares, y se construye la curva de calibración, se hace una lectura de los blancos de reactivos, muestras, material de referencia y fortificaciones.

### Condiciones instrumentales

Las condiciones instrumentales utilizadas fueron:

- Horno de grafito
- Lámpara de descarga
- Longitud de onda: 228.8 nm
- Slit: 2.7/1.35

## RESULTADOS

De acuerdo con el Consorcio de Consejos Provinciales del Ecuador (CONCOPE) y la Sociedad Alemana de Cooperación Técnica, el límite máximo permisible de cadmio en la

almendra de cacao es de 0.05 mg/kg. Previo al análisis de las muestras se realizó una serie de pruebas con el fin de poder determinar la recuperación del método. Estas pruebas con-

sistieron en la digestión de las muestras de cacao y material de referencia certificado según lo que indica el Método Oficial 999.11 de la Norma 9.1.09 de la AOAC., se obtuvieron altos porcentajes de recuperación.

Los resultados obtenidos de la lectura del material de referencia certificado: Standard Reference Material, SRM 1573<sup>a</sup> "TomatoesLeaves" NIST, se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1. Resultados obtenidos en la lectura del material de referencia certificado**

MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO						
Fecha	Código	Muestra (g)	Lectura (µg/L)	Resultado (mg/kg)	Error (%)	Recuperación (%)
09/04/2009	MRC	0.9997	5.408	1.35	8.6	91.4
30/06/2009	MRC A	1.0112	8.280	1.64	5.0	95.0
30/06/2009	MRC A	1.0112	8.060	1.59	2.2	97.8
30/06/2009	MRC A	1.0112	7.187	1.42	4.0	96.0

Después de la lectura de la concentración de cadmio en el material de referencia certificado, se puede confirmar que existen porcentajes de recuperación elevados, mayores del 90% y con un máximo del 97.8%.

Una vez realizados los análisis en las 50 muestras de la almendra de cacao se obtuvieron los resultados que se encuentran en la Tabla 2.

Como se puede observar, en la Tabla 2, en cuanto a la finca 1, las primeras cuatro muestras poseen una concentración de cadmio menor al límite de

cuantificación con el cual se trabajó; además, se observa que la concentración de cadmio va aumentando progresivamente y la mayoría de muestras no cumplen con las exigencias de calidad.

En cuanto a la finca 2, sobrepasa el límite máximo permitido de cadmio en la almendra de cacao; además, las muestras que fueron tomadas a mayor distancia de la carretera poseen menor cantidad de cadmio.

En la finca 3, se puede observar que los resultados de la concentración de

cadmio son bajos en comparación con las otras fincas, Tabla 2, sin embargo, la cantidad de cadmio encontrada en las muestras supera los

límites permitidos. Hay que considerar que esta finca se encuentra más alejada de la carretera.

**Tabla 2. Resultados de la determinación de cadmio en la almendra de cacao en diez muestras de la finca 1 a la 5, el 30/06/2009**

Finca	Código	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
1	m (g)	20.012	20.007	20.000	20.012	20.012	20.006	20.009	20.009	19.997	20.002
	Lectura (µg/L)	0.827	1.187	-1.874	-1.645	9.260	4.746	5.129	5.389	8.721	9.746
	Resultado (mg/kg)	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0.23	0.24	0.26	0.27	0.44	0.49
2	m (g)	19.996	20.010	20.000	20.007	20.004	20.007	20.005	20.006	20.024	19.995
	Lectura (µg/L)	7.299	7.668	9.168	8.977	8.899	4.696	9.193	9.828	9.112	9.865
	Resultado (mg/kg)	0.18	0.19	0.23	0.22	0.22	0.23	0.23	0.25	0.23	0.25
3	m (g)	19.998	20.008	19.996	20.005	20.010	20.009	20.012	20.002	20.008	20.007
	Lectura (µg/L)	4.464	4.916	6.760	7.059	8.448	9.288	9.336	9.845	6.874	7.638
	Resultado (mg/kg)	0.11	0.12	0.17	0.18	0.21	0.23	0.23	0.25	0.34	0.38
4	m (g)	20.008	20.010	19.997	19.997	20.009	20.007	20.002	20.005	19.999	20.007
	Lectura (µg/L)	5.305	6.336	8.486	4.178	4.320	4.550	5.436	5.714	7.172	6.854
	Resultado (mg/kg)	0.13	0.16	0.21	0.21	0.22	0.23	0.27	0.29	0.36	0.34
5	m (g)	20.005	20.003	20.005	20.007	20.008	20.004	20.003	20.007	20.009	20.008
	Lectura (µg/L)	4.012	4.135	3.869	5.935	8.482	8.690	8.699	8.796	7.683	7.893
	Resultado (mg/kg)	0.4	0.41	0.48	0.59	0.85	0.87	0.87	0.88	0.96	0.99

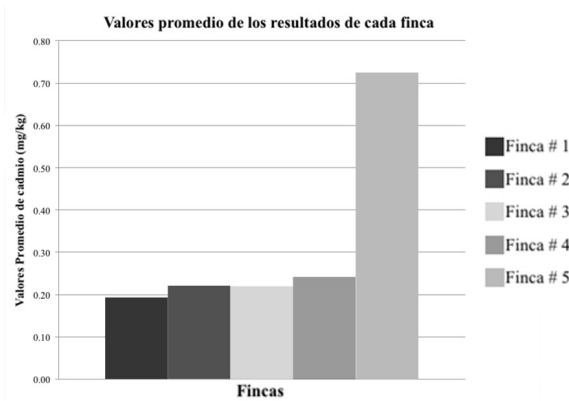
En cuanto a los resultados obtenidos en la finca 4, se puede afirmar, que

sí existe contaminación con cadmio en la almendra de cacao. Igual-

mente, se pone de manifiesto el aumento en la concentración de cadmio de la muestra 1 a la muestra 10.

Los resultados de la finca 5, en la Tabla 2, indican que es la finca que posee una mayor contaminación de cadmio, como se aprecia en el grá-

fico 1; es decir, la finca 5 posee, en valor promedio de las muestras analizadas, mayor cantidad de cadmio en la almendra, se debe tener en consideración que es la finca más cercana a la carretera Sto. Domingo–Esmeraldas.



**Gráfico 1: Valores promedio de la concentración de cadmio en cacao (mg/kg) de cada una de las fincas**

El Gráfico 1, indica que la concentración de cadmio en las 4 primeras fincas, es menor en comparación con la quinta finca; pero, todas se encuentran sobre los límites de cadmio permitidos.

Es importante mencionar que se realizaron duplicados de algunas mues-

tras, es decir que se trabajó en condiciones de reproducibilidad (para asegurar la calidad de la preparación de la muestra), mientras que con otras muestras se trabajó en condiciones de repetitividad (para asegurar el buen funcionamiento del equipo), para lo cual se aceptó un error máximo del 10% entre los dos datos obtenidos.



Se realizaron fortificaciones a muestras de cacao, con el fin de conocer la recuperación del método, es decir, si la digestión aplicada y las condi-

ciones espectrofotométricas son correctas. A continuación se presentan los resultados obtenidos de las fortificaciones:

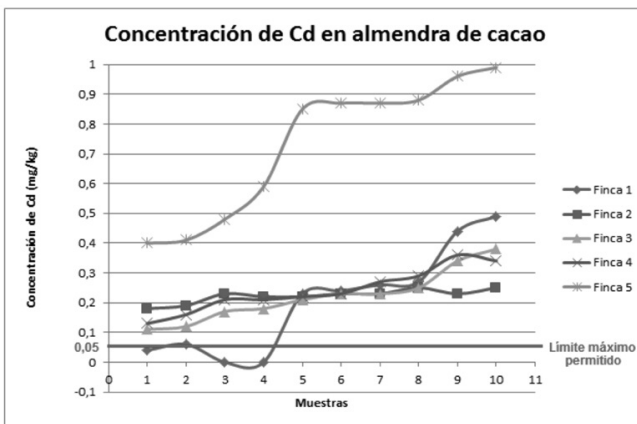
**Tabla 3: Resultados de las fortificaciones de las muestras de cacao**

FORTIFICACIONES								
Fecha	Código	Volumen Aforo (mL)	Peso Muestra (g)	Dilución	Lectura (µg/L)	Resultado (mg/kg)	Error (%)	Observaciones
17/03/2009	C* Cd (Fortificada 2 mg/L)	50	2.0006	400	4.756	1.90	4.88	%Recuperación= 95.10
18/03/2009	C* Cd (Fortificada 2 mg/L)	50	2.0006	400	4.756	1.90	4.88	%Recuperación = 95.10

C\*: Cacao

La Tabla 3, indica que el porcentaje de recuperación es mayor al 95%, lo cual confirma que los resultados obtenidos son confiables.

Para poder comparar los resultados obtenidos se necesita observar el siguiente gráfico:



**Gráfico 2: Comparación de resultados del análisis de Cd de la finca 1 a la 5**

Se puede observar en el Gráfico 2 en lo que corresponde a la finca 1, que los valores de la concentración de Cd en las cuatro primeras muestras están bajo y en el límite máximo permitido, debido a que los valores son inferiores al límite de cuantificación. Los valores de concentración de Cd van aumentando de la muestra 5 en adelante conforme la cercanía del punto de muestreo a la carretera interna. El valor promedio de la con-

centración de Cd en la almendra de cacao en esta finca es de 0.19 mg/Kg. En cuanto a la finca 2, 3, 4 y 5 se observa que todos los resultados sobrepasan al máximo permisible de cadmio en la almendra de cacao y el valor promedio de las concentraciones de cadmio en la almendra de cacao es de 0.22 mg/Kg para la finca 2 y 3; 0.24 mg/Kg para la finca 4 y 0.73 mg/Kg para la finca 5 que es la de mayor contaminación.

## DISCUSIÓN

El Ecuador es considerado como un importante productor de cacao, debido a las características únicas que este posee, por lo cual es de gran interés conocer si existen contaminantes como el cadmio. El proyecto "Determinación de metales contaminantes en cultivos de exportación y su repercusión sobre la calidad de los mismos", ejecutado por el INIAP Estación Tropical Pichilingue, 2008, realizó la determinación de la concentración de Pb, Cd y Zn en zonas agrícolas de interés económico y la variación en las zonas con riesgo, con el uso de espectrofotometría de absorción atómica de llama. Los resultados obtenidos indicaron que los

cultivos de cacao y banano se encuentran mayormente afectados por la contaminación de metales pesados. Los análisis de cadmio se realizaron en el tallo, hojas, cáscara, almendra y maguey, y se encontró que el tallo tenía mayor concentración de cadmio.

En la "Investigación sobre el contenido de cadmio en algunos alimentos de la dieta ecuatoriana" se observa que la técnica utilizada para la cuantificación es la de espectrofotometría de absorción atómica de llama, lo cual indica que es una técnica muy exacta y sensible para bajas concentraciones (Palacios, 1992).

Con lo mencionado anteriormente, se puede confirmar que la técnica analítica de absorción atómica, junto con la lectura de material de referencia y la lectura de fortificaciones proporcionan resultados confiables.

El Consorcio de Consejos Provinciales del Ecuador (CONCOPE) y la Sociedad Alemana de Cooperación Técnica en su artículo "Cultivo Orgánico de Cacao", indican que la planta de cacao absorbe ligeramente los metales pesados que se encuentran en los suelos y los concentra en las semillas. Además, señala que las primeras investigaciones sistemáticas sobre el contenido de cadmio en cacao y productos de cacao se realizaron en 1979. Las investigaciones

del año 1983 proporcionan resultados que van desde 0.06 a 0.16 mg/kg para variedades de consumo provenientes de Brasil (Bahía), Ghana, Costa de Marfil, Camerún y Nigeria. En algunas variedades finas los resultados oscilan entre 0.66 y 2.60 ppm en Granadina, Malasia, Trinidad, Venezuela y Ecuador (Sociedad Alemana, 2008).

Según los resultados obtenidos en el estudio de cadmio en cacao del Ecuador realizado por el CONCOPE y la Sociedad Alemana de Cooperación Técnica, la cantidad de cadmio en la almendra de cacao es mayor, en comparación con las cinco fincas analizadas, ya que en promedio se obtuvo una concentración de 0.35 mg/kg.

## CONCLUSIONES

La concentración de cadmio presente en la almendra de cacao del 92% de las muestras analizadas, sobrepasa el límite máximo permisible establecido por el CONCOPE, que corresponde a 0.05 mg/kg.

El promedio de los resultados de los análisis de la determinación de cadmio en la almendra de cacao de

todas las muestras es de 0.35 mg/kg, lo cual indica que la concentración de cadmio es 6 veces más alta de lo establecido por el CONCOPE.

Según la sesión N° 30 del Codex Alimentarius realizada en el año 1998, el nivel típico de cadmio en oleaginosas y la almendra de cacao va de 0.1 a 1 mg/kg, lo cual indica que, el

promedio de los resultados correspondiente a 0.35 mg/kg, está dentro de los límites permisibles impuestos por el (Codex Alimentarius, 1998).

Las muestras que fueron tomadas cerca de la carretera interna poseen mayor cantidad de cadmio (0.35 mg/kg), mientras que las muestras tomadas a mayor distancia de esta poseen menor cantidad de cadmio (0.22 mg/kg). Esto puede indicar que el movimiento vehicular y la cercanía con el asfalto de la carretera significan un factor de contaminación.

La técnica de espectrofotometría de absorción atómica acoplada con

horno de grafito es confiable para la determinación de cadmio, ya que los resultados de la lectura del material de referencia certificado son aceptables, se obtiene un máximo de 97.8% de recuperación.

Las mazorcas de cacao provenientes de las fincas analizadas no podrían ser exportadas, ya que no cumplen con las exigencias de calidad según el CONCOPE y la Sociedad Alemana de Cooperación Técnica (0.05 mg/kg) y quedarían para el consumo local donde no se necesita determinar la concentración de cadmio para su comercialización.

## RECOMENDACIONES

El Ecuador es uno de los mayores productores de cacao fino y de aroma, por lo cual es utilizado en la fabricación de chocolates, es por este motivo que se debe mantener un control sobre los contaminantes que pueden afectar al cacao, ya que se podría bajar la calidad del mismo y con esto las exportaciones.

Se recomienda realizar más investigaciones sobre la contaminación de

cadmio en la almendra de cacao en diferentes zonas en donde es cultivado, debido a que este es un producto que provee un ingreso económico significativo para el país. Se sugiere reducir el tiempo de digestión, mediante la aplicación de la energía de microondas, con el fin de optimizar el período utilizado en la preparación de la muestra.

## LITERATURA CITADA

- ATSDR. (2008). Cadmio (Cadmium), [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_ph5.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_ph5.html), 04 de febrero de 2009.
- Centre for Ecological Sciences. Indian Institute of Science Bangalore. Cadmio, [www.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol314e.htm+cadmio&hl=es&ct=clnk&cd=5&gl=ec](http://www.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol314e.htm+cadmio&hl=es&ct=clnk&cd=5&gl=ec), 18 de febrero de 2009.
- Chiriboga Manuel, Piccino Renato. (1982). *La producción campesina cacaotera: Problemas y perspectivas*, 6a edición, Ecuador.
- Codex alimentarius commission. Codex committee on food additives and contaminants. (1998). Discussion paper on cadmium. Italia.
- Guitart, R. (2002). Los residuos de metales en los alimentos, <http://quiroy.uab.es/tox>, 18 de febrero de 2009.
- INIAP. Determinación de metales contaminantes en cultivos de exportación y su repercusión sobre la calidad de los mismos, <http://www.mag.gov.ec/promsa/Resumen%20I-G-CV-023.htm>, 23 de septiembre de 2008.
- Palacios, P. (1992). Investigación Sobre el Contenido de Cadmio en Algunos Alimentos de la Dieta Ecuatoriana. Disertación de Licenciatura en Ciencias Químicas, PUCE, Ecuador.
- Sánchez, J. (2008). *Introducción a la Estadística en las Ciencias Biológicas*, 1a edición, Ecuador.
- Sociedad Alemana de Cooperación Técnica. Cultivo orgánico de cacao, [http://www.concope.gov.ec/Ecuatorritorial/paginas/Apoyo\\_Agro/Tecnologia\\_innovacion/Agricola/TecnologiaOrganica/Cultivos/cacao.htm](http://www.concope.gov.ec/Ecuatorritorial/paginas/Apoyo_Agro/Tecnologia_innovacion/Agricola/TecnologiaOrganica/Cultivos/cacao.htm), 4 de octubre de 2008.
- Unidad Técnica de Estudios para la Industria (UTEPI). (2007). Cacao. Estudio Agroindustrial en el Ecuador: Competitividad de la Cadena de Valor y Perspectivas de Mercado. Programa Integrado entre el Ministerio de Industrias y Competitividad y la Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial, Quito, Ecuador.
- Villavicencio, A. (2001). Caracterización Química del Nivel de Fermentación y Estudio de los Parámetros de la Calidad del Cacao (*Theobroma*

*cacao L.*) Producido en el Ecuador. Disertación de Licenciatura en Ciencias Químicas, PUCE, Ecuador.

Wakao, H. (2002). Estudio de la Variación del Contenido de Alcaloides en

*Cacao (Theobroma cacao L.)* de Producción Nacional, durante el Proceso de Beneficio. Disertación de Licenciatura en Ciencias Químicas, PUCE, Ecuador.