

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**CONTENIDO DE METALES PESADOS EN SUELOS DE UNA HACIENDA DE
LA REGIÓN DE BARLOVENTO. EVALUACIÓN DEL POSIBLE EFECTO
ANTRÒPICO DE LA INUNDACIÓN DEL RÍO TUY**

Presentado por: Br. Ambar A. González C.

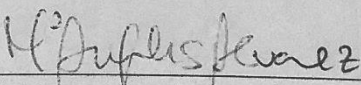
Tutora: Prof. María de los Ángeles Álvarez

Caracas, Julio 2019

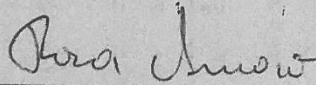
Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

**CONTENIDO DE METALES PESADOS EN SUELOS DE UNA HACIENDA EN LA
REGIÓN DE BARLOVENTO. EVALUACIÓN DEL POSIBLE EFECTO ANTRÒPICO
DE LA INUNDACIÓN DEL RÍO TUY**

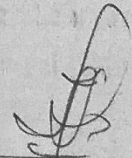
Presentado por la Br. Ambar Andreina González Contreras, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Química.



Prof. María de los Ángeles Álvarez
(Tutora)



Prof. Rosa Amaro
(Jurado)



Prof. Ismael Hernández
(Jurado)

RESUMEN

La concentración de los elementos en los cultivos guarda relación con las características litogeoquímicas del suelo, sus propiedades fisicoquímicas, las relaciones específicas suelo-planta y las condiciones de cultivo, así como la influencia de las fuentes antropogénicas. Los efectos tóxicos de algunos metales pesados sobre la salud humana han obligado a la regulación de su contenido en los alimentos. Por ello, en este trabajo se determinaron los niveles de pH, P, CO_3^{2-} , MO, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, y Zn en los suelos de una hacienda de cultivo de cacao localizada en el Edo. Miranda que es afectada por inundaciones periódicas del Río Tuy. Adicionalmente, se estudiaron las relaciones entre las variables fisicoquímicas y el contenido de los elementos en el suelo, así como la relación entre el contenido de metales en el suelo, su fracción biodisponible y la concentración en los granos cosechados simultáneamente al muestreo de los suelos y la bioacumulación de los metales.

La distribución granulométrica, el contenido de materia orgánica (3,61-11,39%), carbonatos (0,84-1,68%), fósforo (631-877 mg Kg^{-1}) y la acidez de los suelos (pH= 5,2-8,1) diferencia el terreno en dos zonas: M1, desde el centro de la hacienda hacia la carretera, con suelos tipo arena de la clase arenosos, pH ácidos y los mayores valores de P, $\%\text{CO}_3^{2-}$ y $\%\text{MO}$; y M2, la zona desde el centro de la hacienda hacia el río Tuy, la zona inundable, con suelos tipo limo de la clase franco arenoso, pH básicos y las menores concentraciones de P, CO_3^{2-} y MO.

Los resultados de contenido total de los elementos en los suelos y en sus fracciones granulométricas mostraron el efecto antropogénico proveniente de las inundaciones periódicas del río Tuy sobre el terreno, observándose el aumento de la concentración de todos los elementos, excepto para el Cu, en la dirección hacia el río Tuy, un enriquecimiento ligero con Cu y Cr en la fracción $\leq 63 \mu\text{m}$ y un aumento del aporte porcentual de todos los elementos de esta fracción en la misma dirección. Adicionalmente, todas las muestras presentaron concentraciones superiores de Cd, Cu

y Zn respecto a los promedios límites de Lindsay, W. (1979) y los Índices de Geoacumulación determinados indicaron que los suelos presentan riesgo de moderadamente a fuertemente contaminado con Cd, moderadamente contaminado con Zn y de no contaminado a moderadamente contaminado con Cu y Pb. Adicionalmente, la fracción biodisponible mostró cerca del 50% del Cd del suelo se encuentra biodisponible y que los suelos presentan un riesgo de alto a muy alto de Cd, de bajo a medio de Cu, de bajo para Cr y Pb y sin riesgo de Zn.

Los resultados de Análisis de Componentes Principales (PCA) y de correlaciones múltiples mostraron que las fracciones granulométricas se comportan de manera comparable al suelo completo (Sc), donde los elementos Cd, Cr, Ni, Pb y Zn se correlacionan positivamente entre sí ($P < 0,0885$), así como con el aumento de la fracción fina y el pH, lo cual señalaría su introducción conjunta, típica de una introducción antropogénica. El Cu presentó un comportamiento opuesto con el pH debido a su hidrólisis a pH 6 que lo inmoviliza como $\text{Cu}(\text{OH})_2$, lo cual ya ha sido señalado por otros autores. El contenido de P, CO_3^{2-} , MO y la acidez se correlacionan negativamente a los elementos. Análisis realizados por separado a las dos zonas del terreno, M1 y M2, mostraron que el P se asocia con los elementos, excepto con el Cd, por lo que posiblemente su origen sería los fertilizantes de tipo nitrogenado, de uso no reciente, por la baja concentración de P. Adicionalmente, la correlación entre la concentración de los elementos en el suelo y su fracción extraíble señaló que la tendencia de la biodisponibilidad de los elementos sigue la de su concentración en el suelo, excepto para Cd y Cr, para los cuales aumenta con la acidez del suelo.

Las correlaciones entre la concentración de los elementos en los granos y las correspondientes en el suelo y su fracción biodisponible resultaron complejas y el comportamiento observado en todo el terreno fue diferente al determinado en las zonas M1 y M2. Los resultados mostraron que las diferencias entre las dos zonas del terreno estarían determinadas por el efecto del pH del suelo, observándose en la zona ácida, M1, que la concentración de Cd en los granos aumenta con la fracción biodisponible de

los suelos, la del Cu con la concentración total en el suelo, mientras que para el Cr, Pb y Zn su comportamiento sería parecido en ambas zonas.

Finalmente, la relación entre la concentración de los elementos en los granos y en los suelos mostró la bioacumulación del cadmio en los granos, presentándose los valores mayores en la zona ácida, M1, (1,3-5,6) respecto a la básica, M2 (0,7-1,7).

Todos los resultados obtenidos indican que el Rio Tuy afecta antropogénicamente el terreno aumentando la concentración de todos los elementos en el suelo, sin embargo, la elevada concentración de Cd en los granos está determinada por la elevada biodisponibilidad que presenta el elemento y la acidez del suelo en estudio, lo que descartaría a las inundaciones del terreno por el rio Tuy como responsables del contenido de cadmio en el grano cosechado en esta hacienda.

Palabras Claves: Cacao, suelos, cadmio, metales pesados, Rio Tuy.

ARADECIMIENTOS

Quiero agradecer:

En primer lugar a DIOS, el responsable de este logro alcanzado.

Al Profesor Fernando González y a su familia por permitirnos realizar el muestreo en su hacienda.

A la Facultad de Ciencias por el transporte utilizado durante el muestreo.

Al Centro de Química Analítica por la infraestructura, equipos y reactivos utilizados.

Al Sr. Arturo por la enseñanza y ayuda.

A mis madres, Alicia y Andrea por su amor, educación, constancia, entrega y apoyo incondicional en todo momento.

A mi tutora, María de los Ángeles Álvarez por creer y confiar en mí.

A mi familia por el apoyo y amor en todo momento durante este transitar, Andersón, Ramón, José Luis, Marisol, Gladys, Alexis, Alejandrina, Ysamari, Katherine y Ángel.

A la familia Mejías por haberme acogido durante estos años en su familia como un miembro más. Rodulfo a ti eternamente agradecida por el amor, cariño y apoyo durante estos años.

A mis preciados compañeros, que forman parte del maravilloso equipo de trabajo del CQA, Mayra, Jhorbelys, Ángel, Iris, Jaime y Omerlin

A mi compañera de tesis quien se convirtió en una gran amiga, Jhakelym Pérez.

INDICE DE CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1 Ecología	4
2.1.1 Temperatura	4
2.1.2 Agua	5
2.1.3 Viento y sombra	6
2.2 Suelo.....	6
2.2.1 Clasificación textural, estructural y características fisicoquímicas delos suelos	7
2.3 Normas internacionales para la ingesta de metales pesados en productos derivados de cacao	10
2.4 Características y tipos de cacaos cultivados en américa central y suramérica	10
2.5 Presencia de metales pesados en suelos.....	16
2.6 Disponibilidad de cadmio en suelos inundables.....	18
2.7 Metales pesados en suelos de cultivos de cacao a nivel mundial	20
2.8 Estudios realizados en suelos en zonas de alta producción de cacao en venezuela.....	21
2.9 Litología del municipio acevedo, estado miranda-venezuela.....	27
2.10 Técnicas analíticas empleadas para la detección de metales pesados en suelos de cultivos de cacao.....	29
III. OBJETIVOS	31
3.1 Objetivo general.....	31
3.2 Objetivos específicos	31
IV. PARTE EXPERIMENTAL	32
4.1 Equipos	32
4.2 Reactivos	33
4.3 Metodología.....	33
4.3.1 Muestreo.....	33
4.3.2 Tratamiento químico.....	35
4.3.2 Análisis químico.....	37
4.3.4 Figuras de mérito.....	42
4.3.5 Estudio ambiental de las muestras.....	42
4.3.6 Lugar de trabajo	43
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.1 Figuras de mérito de las metodologías empleadas.....	44
5.2 Análisis fisicoquímico de los suelos	45
5.3 Concentración de los elementos.....	49

5.3.1 Índice de geoacumulación (I _{geo}).....	52
5.3.2 Riesgo ambiental.....	53
5.4 Composición en la fracción granulométrica ≤ 63 μm del suelo	55
5.5 Análisis de componentes principales y correlaciones múltiples.....	58
5.5.1 Suelo completo y sus fracciones granulométricas.....	58
5.5.2 Muestras de suelo completo (Sc).....	59
5.5.3 Muestras de suelo completo y extracción secuencial E1	62
5.5.4 Relación entre la concentración de los elementos en los granos y el suelo.....	65
5.6 Bioacumulación.....	71
VI. CONCLUSIONES	73
VII. RECOMENDACIONES	75
VIII. REFERENCIAS	76
IX. APÉNDICES	84
Apéndice 1. Factores de dilución aplicados en el análisis de las diferentes muestras	84
Apéndice 2. Figuras de mérito	85
Apéndice 3. Análisis fisicoquímicos de los suelos	86
Apéndice 4. Resultados obtenidos en las muestras	88
Apéndice 5. Índice de geoacumulación (I _{geo}).....	90
Apéndice 6. Resultados de los extractos E1 y E2.....	91
Apéndice 7. Porcentaje p/p de las fracciones granulométricas.....	93
Apéndice 9. Análisis de componentes principales en la fracción de suelo ≤ 63 μm.....	96
Apéndice 10. Análisis de componentes principales en la fracción de suelo > 63 μm.....	98
Apéndice 11. Análisis de componentes principales entre el Sc y E1 en MT 100	
Apéndice 12. Concentración de los granos de cacao analizados por Pérez, J. (2019).....	102
Apéndice 13. Análisis de componentes principales entre el sc y granos	104
a.13.1. Muestreo total (MT)	104
a.13.2. Muestreo etapa uno (M1)	106
a.13.3. Muestreo etapa dos (M2).....	110
Apéndice 14. análisis de componentes principales entre los granos y E1 ..	111
a.14.1. Muestreo etapa uno (MT)	111
a.14.2. Muestreo etapa uno (M1)	112
a.14.3. Muestreo etapa dos (M2).....	114

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Tipos y clases de suelo de acuerdo a su textura	8
Tabla 2.	Intervalos de las concentraciones normales y anómalas de metales pesados en suelos agrícolas (mg kg ⁻¹)	9
Tabla 3.	Niveles máximos de metales pesados establecidos por diferentes organizaciones mundiales	11
Tabla 4.	Características generales que distinguen cultivos de cacao criollo, forastero y trinitario en países tropicales de América	13
Tabla 5.	Variedades de cacao en países de Centroamérica	14
Tabla 6.	Variedades de cacao en Suramérica y ubicación específica	15
Tabla 7.	Características de las variedades de cacao en Venezuela	16
Tabla 8.	Toxicidad de algunos metales pesados	17
Tabla 9.	Concentración de metales pesados en suelos de cacao a nivel mundial	21
Tabla 10.	Localidades que comprenden las Sub cuencas del Río Tuy	24
Tabla 11.	Concentración de metales en sedimentos del Río Tuy y afluentes, durante el periodo de lluvia (Agosto) 1979 (mg kg ⁻¹)	25
Tabla 12.	Concentración de metales en sedimentos totales recolectados en afluentes del Río Tuy (mg kg ⁻¹)	27
Tabla 13.	Literatura sobre determinación de metales en suelos de cacao	30
Tabla 14.	Detalle del muestreo de suelos en la zona de Barlovento	35
Tabla 15.	Programa del digestor de microondas	36
Tabla 16.	Programa térmico empleado en la determinación simultánea de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb mediante ET AAS	41
Tabla 17.	Condiciones Instrumentales empleadas para las medidas de ET AAS	41
Tabla 18.	Figuras de mérito del análisis por curva de calibración externa	44
Tabla 19.	Resultados de los análisis físicoquímicos realizados en el suelo	45
Tabla 20.	Concentraciones obtenidas en los suelos analizados y otras reportadas en la literatura (mg Kg ⁻¹)	50
Tabla 21.	Índice de Geoacumulación obtenidos	52
Tabla 22.	Clasificación del grado de contaminación	52
Tabla 23.	Concentración total y extraída mediante procedimiento BCRa (mg Kg ⁻¹)	53
Tabla 24.	Porcentaje de muestras para cada nivel de riesgo	55
Tabla 25.	Biacumulación de los metales en el grano de cacao	71
Tabla 26.	Factores de dilución empleados en los análisis de ET AAS	84
Tabla 27.	Factores de dilución empleados en los análisis de FAAS	84
Tabla 28.	Ecuaciones de las curvas de calibración obtenidas	85

Tabla 29.	Distribución granulométrica de los suelos	86
Tabla 30.	Análisis de Carbonatos totales y materia orgánica	86
Tabla 31.	Análisis de fósforo en Sc	87
Tabla 32.	Determinación de pH en Sc y fracción $\leq 63 \mu\text{m}$	87
Tabla 33.	Concentración de elementos en Sc (mg Kg-1)	88
Tabla 34.	Concentración de elementos en las fracciones granulométricas (mg Kg-1)	89
Tabla 35.	Índice de Geoacumulación obtenido	90
Tabla 36.	Concentraciones determinadas en los extractos E1 y E2 de la extracción secuencial BCR modificado(mg Kg-1)	91
Tabla 37.	Porcentaje p/p de los elementos en los diferentes extractos de la extracción secuencial	92
Tabla 38.	Porcentaje p/p de las fracciones granulométricas	93
Tabla 39.	Análisis de componentes principales en Sc	94
Tabla 40.	Peso de los componentes principales en Sc	94
Tabla 41.	Componentes principales en Sc	94
Tabla 42.	Correlación Ordinal de Spearman en Sc	95
Tabla 43.	Análisis de componentes principales en la fracción de suelo $\leq 63 \mu\text{m}$	96
Tabla 44.	Peso de los componentes en la fracción de suelo $\leq 63 \mu\text{m}$	96
Tabla 45.	Componentes principales en la fracción de suelo $\leq 63 \mu\text{m}$	96
Tabla 46.	Correlación ordinal de Spearman en la fracción de suelo $\leq 63 \mu\text{m}$	97
Tabla 47.	Análisis de componentes principales en la fracción de suelo $> 63 \mu\text{m}$	98
Tabla 48.	Peso de los componentes en la fracción de suelo $> 63 \mu\text{m}$	98
Tabla 49.	Componentes principales en la fracción de suelo $> 63 \mu\text{m}$	98
Tabla 50.	Correlación ordinal de Spearman en la fracción de suelo $> 63 \mu\text{m}$	99
Tabla 51.	Análisis de componentes principales entre el Sc y E1	100
Tabla 52.	Peso de los componentes entre el Sc y E1	100
Tabla 53.	Componentes principales entre el Sc y E1	100
Tabla 54.	Correlación ordinal de Spearman entre el Sc y E1	101
Tabla 55.	Concentración de los granos de cacao (mg Kg-1)	102
Tabla 56.	Análisis de componentes principales entre el Sc y Granos (MT)	104
Tabla 57.	Peso de los componentes entre el Sc y Granos (MT)	104
Tabla 58.	Componentes principales entre el Sc y Granos (MT)	104
Tabla 59.	Correlación ordinal de Spearman entre el Sc y Granos (MT)	105
Tabla 60.	Análisis de componentes principales entre los Granos y Sc (M1)	106
Tabla 61.	Peso de los componentes entre los Granos y Sc (M1)	106
Tabla 62.	Componentes principales entre los Granos y Sc (M1)	106
Tabla 63.	Correlación ordinal de Spearman entre los Granos y Sc (M1)	107

Tabla 64.	Análisis de componentes principales entre los Granos y Sc (M2)	108
Tabla 65.	Peso de los componentes entre los Granos y Sc (M2)	108
Tabla 66.	Componentes principales entre los Granos y Sc (M2)	108
Tabla 67.	Correlación ordinal de Spearman entre los Granos y Sc (M2)	109
Tabla 68.	Análisis de componentes principales entre los Granos y E1 (MT)	110
Tabla 69.	Peso de los componentes entre los Granos y E1 (MT)	110
Tabla 70.	Componentes principales entre los Granos y E1 (MT)	110
Tabla 71.	Correlación ordinal de Spearman entre los Granos y E1 (MT)	111
Tabla 72.	Análisis de componentes principales entre los Granos y E1 (M1)	112
Tabla 73.	Peso de los componentes entre los Granos y E1 (M1)	112
Tabla 74.	Componentes principales entre los Granos y E1 (M1)	112
Tabla 75.	Correlación ordinal de Spearman entre los Granos y E1 (M1)	113
Tabla 76.	Análisis de componentes principales entre los Granos y E1 (M2)	114
Tabla 77.	Peso de los componentes entre los Granos y E1 (M2)	114
Tabla 78.	Componentes principales entre los Granos y E1 (M2)	114
Tabla 79.	Correlación ordinal de Spearman entre los Granos y E1 (M2)	115

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Tipos de suelo, de acuerdo a su textura	9
Figura 2.	Fuentes de contribución de cadmio al suelo	22
Figura 3.	Distribución Granulométrica de los sedimentos en diferentes puntos	26
Figura 4.	Mapa del Municipio Acevedo, Estado Miranda	28
Figura 5.	Ubicación satelital de la zona de muestreo	34
Figura 6.	Esquema para la disolución total de las muestras de suelos	36
Figura 7.	Esquema de la extracción secuencial BCR – modificado	38
Figura 8.	Esquema para la determinación de carbonatos totales en suelos	39
Figura 9.	Esquema para la determinación de materia orgánica (MO) en suelos	
Figura 10.	Esquema para la determinación de fósforo	39
Figura 11.	Distribución granulométrica de los suelos en función de la distancia al río (DR)	40
Figura 12.	pH del suelo y su fracción $\leq 63 \mu\text{m}$ en función de la distancia al río Tuy	46
Figura 13.	Porcentaje de MO y carbonatos y pH en función de la distancia al río Tuy	47
Figura 14.	Porcentaje p/p de los elementos en las fracciones E1 y E2	48
Figura 15.	Concentración de los elementos en las fracciones del suelo vs DR	54
Figura 16.	Porcentaje p/p de los elementos por fracción granulométrica en función de la distancia al río Tuy (DR)	56
Figura 17.	Biplots del PCA en A: Sc,;B: $\leq 63 \mu\text{m}$; y C: $> 63 \mu\text{m}$	58
Figura 18.	Biplots del PCA en Sc en el muestreo total (MT)	60
Figura 19.	Concentración de los elementos en el Sc en función del pH	61
Figura 20.	Correlaciones del fósforo en suelo completo (Sc)...	62
Figura 21.	Análisis de Componentes principales en MT para Sc y E1...	64
Figura 22.	Correlaciones entre elementos en Sc y E1 con la distancia al río (DR)	65
Figura 23.	PCA para granos de cacao y suelos: A: Sc; y B: E1	68
Figura 24.	Concentración de los elementos en Sc, Granos y E1 en función de DR	69
Figura 25.	Concentración de los elementos en Sc, Granos y E1 en función del pH	70
Figura 26.	Contenido de metales pesados en las muestras de granos analizadas	103

I. INTRODUCCIÓN

Las fuentes hidrológicas como ríos, lagos y mares están expuestas a ser contaminadas mediante sustancias tóxicas, pinturas, metales, ácidos, fuentes naturales referidas a la litología, actividades antropogénicas como la ganadería, agricultura, industrias y actividades domésticas, generando como consecuencia que muchos ecosistemas sean alterados, sobrepasando su capacidad de recuperación (Bautista, F. 1999 y Escobar, J. 2002).

Las actividades agrícolas contribuyen a la contaminación a través del uso de pesticidas y fertilizantes, que se introducen a las aguas que se desplazan sobre la superficie cuando llueve. Por otro lado, los residuos de las actividades industriales son generadoras de metales pesados, que pueden estar disueltos o suspendidos y así entrar en contacto con los suelos de cultivos y de esta forma llegar al hombre. El contenido de metales pesados en las aguas de riego e inundaciones de ríos también pueden producir efectos importantes sobre la composición de los suelos y sus productos agrícolas (Barrón, G. 2016 y Prieto, J. *et al.*, 2009).

La solubilidad de los metales pesados, específicamente el cadmio, se debe a tres factores, dureza del agua, pH y por último la presencia de materia orgánica. En suelos ácidos de cultivos de cacao el cadmio se encuentra en solución, dando paso a que pueda ser adsorbido por la planta fácilmente (Barrón, G. 2016).

Los granos de cacao dan origen al licor, pasta y manteca que son la base para la industria chocolatera. La población, específicamente los niños, es la principal afectada por el contenido de trazas metálicas que pueda contener el chocolate. Por esta razón la Unión Europea ha establecido un límite del contenido de cadmio en

productos derivados del cacao, que entro en vigencia a partir del 01 de enero del 2019 (FAO/ OMS, 2016)

En este trabajo se estudió el contenido de metales pesados en suelos de cultivos de cacao de la Región de Barlovento y su relación con las inundaciones del Rio Tuy.

II. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

El cacao, *Theobroma cacao* L. es una planta de origen americano. Las especies del genero *Theobroma* son arboles ramificados con hojas simples y con un fruto indehisciente carnoso, conocido como mazorca. Puede crecer entre 12-20 metros en su forma silvestre y en cultivos tiende a tener un tamaño entre 4-8 metros. Es de copa baja, densa y extensa con hojas grandes, alternas, colgantes, elípticas u oblongas, de 20 a 35 cm de largo por 4 a 15 cm de ancho, de punta larga, ligeramente gruesas (Linnaeus, C. 1753).

Presentan muchas flores en racimos a lo largo del tronco y de las ramas, sostenidas por un pedicelo de 1 a 3 cm. La flor es de color rosa, púrpura y blanco de pequeña talla, de 0,5 a 1 cm de diámetro y 2 a 2,5 cm de largo, en forma de estrella. Cuenta con 5 pétalos, de 6 mm de largo, blancos o teñidos de rosa. Las inflorescencias después de producir flores durante varios años se convierten en tubérculos engrosados que reciben el nombre de cojinetes florales (Linnaeus, C. 1753).

El fruto es una mazorca, carnosa, oblonga u ovada, amarilla o púrpura, de 15 a 30 cm de largo por 7 a 10 cm de grueso, puntiaguda y con camellones longitudinales; cada mazorca contiene entre 30-40 semillas dispuestas en placentación axial e incrustadas en una masa de pulpa desarrollada de las capas externas de la testa (Linnaeus, C. 1753).

Por otro lado, las semillas son del tamaño de una almendra, color chocolate, de 2 a 3 cm de largo y de sabor amargo. Estas semillas se encuentran recubiertas por una pulpa mucilaginoso de color blanco y de sabor dulce y acidulado. Todo el volumen de la semilla se encuentra ocupado por dos cotiledones del embrión, conocido coloquialmente como habas o granos, siendo abundante en almidón y azúcar formando del 20 al 25 % del peso del grano. En general, el contenido de ceniza es

del 4 % y la theobromina del 1 %. Varios estudios, sin embargo, reportan diferencias muy amplias en el contenido de theobromina, siendo del 2,5 al 0,5%, proteínas, siendo el ingrediente más importante o los elementos nitrogenados, incluidos la theobromina y la cafeína, que existen en pequeñas cantidades en el grano (De la Cruz, J. *et al.*, 2012).

La materia grasa contenida en los cotiledones es conocida como la manteca de cacao, lo que equivale aproximadamente a la mitad el peso de la semilla seca. La cantidad de grasa y sus propiedades tales como el punto de fusión y la dureza depende de la variedad de cacao y las condiciones ambientales (De la Cruz, J. *et al.*, 2012).

2.1 Ecología

Los factores ecológicos más importantes para el desarrollo óptimo de los cultivos de cacao, son los factores climáticos, temperatura, lluvia y el suelo. El árbol de cacao se desarrolla bajo la sombra, pero bajo condiciones especiales de luminosidad y de distribución de agua, puesto que reacciona en forma muy sensible a la cantidad de agua en el suelo y es susceptible a sequedad (Paredes, M. 2003).

2.1.1 Temperatura

De acuerdo a la zona, el árbol de cacao puede crecer óptimamente sin la intervención del productor, para esto, la temperatura no debe disminuir de 15 a 15,5 °C (Enríquez, G., y Paredes, A.1989). Este factor es muy importante en cuanto a la formación de flores y la maduración de las mazorcas.

En las localidades con temperaturas bajas, la maduración de frutos tarda desde 167 hasta 205 días, mientras que en las zonas más calientes con promedios de 25 a 26 °C las mazorcas maduran entre 140 a 175 días. Aunque las temperaturas muy altas pueden afectar momentáneamente el funcionamiento de cualquiera de los órganos del árbol. En los lugares de mejor producción cacaotera, la temperatura media fluctúa entre 25 a 26 °C (Enríquez, G., y Paredes, A.1989).

Se debe acotar que existen varios factores que afectan la temperatura, tales como, latitud, topografía, nubosidad y precipitaciones, pero las influencias de estos factores se pueden alterar con el uso de sombra.

2.1.2 Agua

Los cultivos de cacao requieren lluvias durante todo el año de manera uniforme, en las zonas bajas y cálidas entre 1500-2500 mm pero siendo menores de 2800 mm y en las zonas altas o frescas lluvias anuales entre 1000-1500 mm (Johnson, M. *et al.*, 2008).

En las zonas donde, por causa de la lluvia, el contenido de agua del cultivo excede la cantidad de agua que puede evaporarse se debe contar con un sistema de drenaje puesto que la planta de cacao puede sufrir daños haciendo que su producción sea menor.

Por otro lado, la falta de agua durante la época de sequía puede ocasionar un daño en el poder fotosintético de la planta y por consiguiente una afectación en la capacidad de producción de la planta. Por este motivo muchos cultivos de cacao cuentan con sistemas de riego provenientes de fuentes naturales como ríos o lagunas.

2.1.3 Viento y sombra

Los vientos constantes y con velocidades considerables, pueden provocar la caída de las hojas prematuramente. Por este motivo, en ciertas zonas cacaoteras suelen usar cortinas rompe viento o árboles de sombra si los vientos son ligeros (Enríquez, G., y Paredes, A.1989). Los árboles de sombra pueden ser palmeras, arbustos o matas de plátano. Durante los primeros tres años de la plantación de cacao es fundamental regular la exposición a los rayos solares, permitiendo que los arboles de sombra le brinden un recubrimiento del 50-70% (Johnson, M. *et al.*, 2008), una vez lleguen a su vida adulta, el cacaotero puede proporcionar su propia sombra por lo que el recubrimiento puede disminuirse a un 25-35% (Johnson, M. *et al.*, 2008).

2.2 Suelo

Los mejores suelos para el cultivo de cacao son aquellos considerados como arcillosos agregados y suelos franco arenosos (Johnson, M. *et al.*, 2008). En los países con zonas húmedas los suelos están compuestos por rellenos minúsculos, espaciosos, porosos e interconectados permitiendo el movimiento libre del aire y agua (Enríquez, G., y Paredes, A.1989). Por lo general, las raíces de los árboles de cacao pueden soportar inundaciones por períodos muy cortos y su tamaño se ve influenciado por el tipo de material que constituye el suelo.

En suelos arcillosos las raíces son profundas pero delgadas (Johnson, M. *et al.*, 2008). Por otro lado, en suelos arenosos y secos las raíces son más profundas y gruesas con mayor número de ramificaciones (Johnson, M. *et al.*, 2008).

El pH óptimo del suelo es de 5,0-7,5, en la capa superficial. No deben ser excesivamente ácidos $\text{pH} < 4$ o altamente alcalinos $\text{pH} > 8$ (Leiva, E. 2012). Adicionalmente, los suelos presentan una relación de nutrientes ideales, siendo, $\text{C:N} > 9$ y una relación $\text{N:P} = 1,5$. De igual forma, estos suelos requieren una disponibilidad de fósforo (P) de 8 ppm, calcio (Ca) 8 ppm, potasio (K) 0,24 ppm y magnesio (Mg) 2 ppm (Dostert, N. *et al.*, 2011).

El árbol de cacao, aunque es adaptable al clima tropical, requiere para su adecuado crecimiento y producción de por lo menos 12 nutrientes (Johnson, M. *et al.*, 2008) de los cuales los más importantes son nitrógeno (N), potasio (K) y fósforo (P). Una plantación cuya cosecha sea 1000 kg/ha absorbe del suelo aproximadamente 44 kg de N, 10kg de P y 77 kg de K. Los demás nutrientes los absorbe en menor proporción (Dostert, N. *et al.*, 2011).

2.2.1 Clasificación textural, estructural y características fisicoquímicas de los suelos

El estado natural del suelo corresponde a su estructura primaria. La disposición y estado de agregación de los granos depende del ambiente de meteorización de los suelos residuales.

Durante el proceso de sedimentación, las partículas sólidas se encuentran sometidas a fuerzas eléctricas que afectan a las partículas finas (atracción, repulsión y enlaces iónicos en medios acuosos) y mecánicas que afectan a todas las partículas (ambientes turbulentos y gravedad) (Duque, E. *et al.*, 2016).

El tamaño de las partículas que conforman el suelo otorgan las propiedades físicas como textura, estructura, porosidad y color. En la Tabla 1 se clasifican los suelos de acuerdo a su textura evidenciándose tres tipos de suelo (ver Figura 1), arena, arcilla

y limo, y cuatro clases de suelo (Departamento de Desarrollo Sostenible, FAO. 1999).

Tabla 1. Tipos y clases de suelo de acuerdo a su textura*

Tamaño de partículas (μm)	Tipos de suelo	Característica	Clase de suelo	Característica
63-2000	Arena	Son suelos sueltos de fácil manipulación, su contenido de nutrientes en escaso, se encuentran en diversos ríos.	Arenosos	Ásperos y no manchan la mano
2-63	Limo	Contienen gránulos de tamaño intermedio, son fértiles y fáciles de trabajar. Forman terrones fáciles de desagregar cuando están secos.	Franco arenosos	Ásperos, manchan la mano y no son moldeables.
<2	Arcilla	Contienen partículas muy finas, formando barro cuando están saturadas de agua. Este tipo de suelos son pesados y de difícil manipulación cuando se encuentran muy secos, no drenan ni se desecan fácilmente y su contenido de nutrientes en alto.	Franco arcillosos	Manchan la mano y se pueden moldear
			Arcillosos Limosos	Son fáciles de moldear y pegajosos.

*Departamento de Desarrollo Sostenible, FAO. 1999.

La estructura o forma del suelo se determina evaluando tres características, aspecto o forma de grumos, tamaño de los grumos y el grado de distinción de los grumos. El color de los suelos varía desde negro, rojo, amarillo y gris (Departamento de desarrollo sostenible, FAO 1999).

Las propiedades químicas de los suelos dependen de los minerales y otras sustancias que lo componen. El contenido de nitrógeno, fósforo, potasio, calcio y magnesio debe ser abundante y equilibrado. El suelo puede ser ácido, neutro

(disponibilidad de boro, aluminio, zinc, hierro y litio) o alcalino (presencia de azufre, calcio, magnesio, manganeso y molibdeno (Departamento de desarrollo sostenible, FAO 1999). La Tabla 2 contiene los intervalos normales y anómalos de algunos metales pesados encontrados en suelos agrícolas (Galán, E., y Romero, A. 2008).

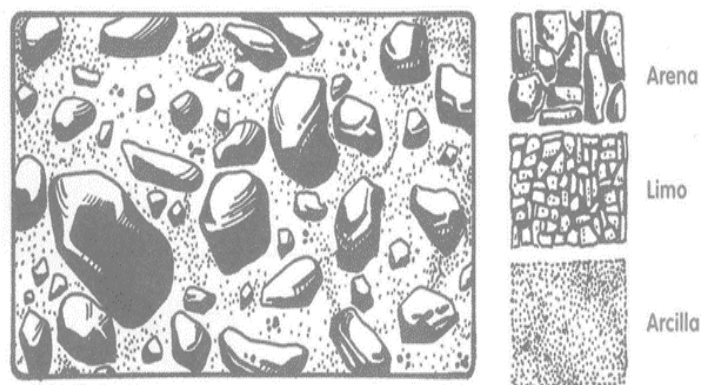


Figura 1. Tipos de suelo, de acuerdo a su textura

(Departamento de desarrollo sostenible, 1999)

Tabla 2. Intervalos de las concentraciones normales y anómalas de metales pesados en suelos agrícolas (mg kg.1)*

Elemento	Normal	Anómalo
As	< 5-40	2.500
Cd	< 1-2	30
Cu	60	2.000
Ni	2-100	8.000
Pb	10-150	10.000
Se	< 1-2	500
Zn	25-200	10.000

*Galán, E, 2008.

2.3 Normas Internacionales para la ingesta de metales pesados, en productos derivados de cacao

El comité mixto FAO/OMS de expertos en aditivos alimentarios (JECFA) en su reunión febrero de 2016 concluyeron (FAO/OMS. 2016), de acuerdo al 98% de los datos analizados de cacao en polvo por SIMUVINA/Alimentos y CAOBISCO, que las concentraciones de Cd son más elevadas en las muestras de América Latina.

En la actualidad, la UE de acuerdo al reglamento 488/2014 (FAO/OMS. 2016) del 12 de mayo de 2014 establece que el nivel máximo para cadmio en chocolate, cacao y en los productos derivados debe ser inferior a $0,8 \text{ mg Kg}^{-1}$. Por otra parte, el Reglamento interno de Mercosur sobre límites máximos de contaminantes inorgánicos en alimentos N° 12/11 establece un nivel inferior para cadmio de $0,30 \text{ mg Kg}^{-1}$ (Tabla 3) (MERCOSUR/GMC/RES. 2011).

La Comisión del Codex Alimentarius en su sesión n° 40 del 22 de julio de 2017 no establece un nivel máximo de plomo en productos de cacao. Esta comisión sugiere que se realicen estudios más profundos con respecto a alimentos derivados de cacao. Los niveles máximos de algunos metales pesados propuestos por organizaciones mundiales se encuentran en la Tabla 3.

2.4 Características y tipos de cacao cultivados en América Central y Suramérica

Debido al sistema de vida nómada que llevaron los primeros habitantes de continente americano, es difícil decir a ciencia cierta cuál fue el lugar de origen del cacao. Durante la revisión bibliográfica de Enríquez, G., y Paredes, A. (1989)

encontraron estudios de Pound, Cheesman y Ros, que establecieron que el cacao es originario de América del Sur, en el área del alto amazonas, que comprende países como Colombia, Ecuador, Perú y Brasil.

Tabla 3. Niveles máximos de metales pesados establecidos por diferentes organizaciones mundiales*

Elemento	Producto	Nivel máximo mg kg ⁻¹	Organización
Cd	- Chocolate con leche con contenido de materia seca total de cacao < 30 %.	0,10	UE (2014)
	- Chocolate con contenido de materia seca total de cacao <50 %; chocolate con leche con contenido de materia seca total de cacao ≥ 30 %.	0,30	
	- Chocolate con contenido de materia seca total de cacao ≥ 50 %.	0,80	
	- Cacao en polvo vendido al consumidor final (chocolate para beber)		
	- Granos sin cascara		
Cd	- Chocolates y productos de cacao con menos de 40% de cacao.	0,20	MERCOSUR (2011)
	- Chocolates y productos a base de cacao con más de 40% de cacao.	0,30	
	- Pasta de cacao	0,30	
As	- Chocolates y productos de cacao con menos de 40% de cacao.	0,20	MERCOSUR (2011)
	- Chocolates y productos a base de cacao con más de 40% de cacao.	0,40	
Pb	- Chocolates y productos de cacao con menos de 40% de cacao.	0,20	MERCOSUR (2011)
	- Chocolates y productos a base de cacao con más de 40% de cacao.	0,40	
Cu	- Granos sin cascara	30,0	CODEX-STAN 1983

*FAO/OMS. 2016; MERCOSUR/GMC/RES. 2011; Unión Europea. 2014: CODEX-STAN 1983

Ese centro de origen ha producido las mejores semillas progenitoras para transmitir características deseables, por lo que el cacao se clasificó en un comienzo de acuerdo a sus complejos genéticos (Enríquez, G. 1985) como criollo y forastero. Más adelante en Trinidad surgió el cacao trinitario como un híbrido de los tipos criollo y forastero (De la Cruz, J. *et al.*, 2012).

Hoy en día, junto con el criollo, el cacao trinitario constituye la base de "los sabores," que se utilizan para realzar el sabor de chocolate. Se han clasificado como criollos, los cacaos de "buen sabor" debido a sus características de impartir un sabor más acentuado. En cambio, el forastero tiene un sabor más pronunciado a "chocolate". Por último el cacao trinitario se considera de alta calidad para la producción de chocolate (De la Cruz, J. *et al.*, 2012).

Existen algunas otras características anatómicas o morfológicas de estos tipos de cacao que los distinguen, como son, tamaño de las hojas y color, forma, grosor y rugosidad de la mazorca; color de la almendra, todas estas características se encuentran en la Tabla 4.

Por mucho tiempo los investigadores en cacao han venido clasificando el cacao de acuerdo con la forma de la mazorca en 4 tipos básicos: angoleta (base ancha y punta), cundeamore (mazorca alargada, cuello de botella y punta), amelonado (forma de melón) y calabacillo (forma de calabaza) (Enríquez, G., y Paredes, A. 1989).

Los árboles del cacao en plantación comienzan a producir flores entre el tercer y sexto año, dependiendo de las condiciones ecológicas y del genotipo. Algunos clones llegan a producir 3,7 toneladas/haxaño de grano (estación experimental en Ghana) y un promedio de 18 a 22 mazorcas por kilogramo de producto seco. La producción de mazorcas es muy variable año a año. Se estima que en plantación deben mantenerse de 25 a 30 años (Enríquez, G., y Paredes, A. 1989).

Tabla 4. Características generales que distinguen cultivos de cacao criollo, forastero y trinitario en países tropicales de América*

Tipo y Origen	Forma del fruto	Superficie	Semillas	Características
Criollo Norte de América del Sur y América Central	Alargado, con punta pronunciada, doblada y aguda	Rugosa, delgada, de color verde frecuentemente con salpicaduras de rojo a púrpura oscuro y marcada por 10 surcos muy profundos.	Son grandes, gruesas, de sección casi redonda con los cotiledones blancos o muy ligeramente pigmentados.	-Se obtiene el chocolate de más alta calidad. - Tiene baja producción. -Es muy susceptible a enfermedades
Forastero Cuenca del Amazonas	De forma elíptica y corta, de color verde o amarilla cuando maduro	Superficie lisa.	Pequeños y más o menos aplastados con los cotiledones entre Púrpura claro y oscuro.	-Domina la producción mundial. -Resistentes a enfermedades.
Trinitario Isla de Trinidad	No están normalmente en punta, y la piel de las vainas es relativamente suave. Fruto de color verde o pigmentado	Polimorfo	Planos y de color purpura.	-Es originado por el cruce entre el cacao trinitario y el forastero. - Conocido como cacao fino, gracias a su germoplasma criollo.

* Enríquez, G., y Paredes, A. 1989

En la Tabla 5 y Tabla 6 se presentan las diferentes variedades del cacao cultivados en diversos países de América Latina, teniendo como característica común las variedades de criollo México y Nicaragua un grano de color blanco, así como una forma de mazorca angoleta y/o cundeamore.

Tabla 5. Variedades de cacao en países de Centroamérica*

País	Variedad	Grano	Color de la mazorca	Forma de la Mazorca	Color de la cascara
México	Criollo de México	Blanca	Verdes	Angoleta, Cundeamore	Verde claro con superficie blanquecina.
México-Guatemala	Criollo Lagarto o pentágona	Morado			Rojo claro, menor frecuencia de verde.
México-Guatemala	Ceylán (forastero)	Morado	Verde blanquecino	Amelonado	Verde claro
México	Tipo criollo (trinitario)	Blanca		Amelonada	
		Morado		Angoleta	Verde – rojo
Nicaragua	Criollo de Nicaragua o Cacao Real	Blanco	Rojo Intenso	Cundeamore Angoleta	Verde claro- Rojo Claro

* Enríquez, G., y Paredes, A. 1989

En botánica “se llaman variedades aquellos individuos que se apartan del tipo primitivo de la especie por caracteres de poca importancia” (Richard, A. 1839). En botánica, la variedad, dice Linnéo C, es una planta que ha experimentado algún cambio por causas accidentales, como el clima, la naturaleza, el sol, calor, vientos, etc. (Richard, A. 1839).

Tabla 6. Variedades de cacao en Suramérica y ubicación específica*

País	Ubicación	Variedad	Semilla Color/tamaño	Color de Mazorca	Forma de Mazorca
Colombia	Valle del cauca	Criollo de Colombia	Blanca/ grueso	Verde	Angoleta
	Antioquia				
Colombia	Antioquia	Pajarito (Forastero)	Morada/Pequeña		Amelonada
	Santander				Calabacillo
Colombia	Vichada	Amanaven	Morada/pequeña	Verde	Amelonada
Ecuador	Provincia de Guayas	Nacional o Arriba (Forastero Amazónico)	Violeta-Morado Medianas- gruesas		Amelonada
Ecuador/Perú	Dpto. de Cuzco	Trinitario (Venezolano Morado)	Morada/ pequeña	Verde	Amelonada

* Enríquez, G., y Paredes, A. 1989

En Venezuela contamos con grandes variedades de cacao, destacando entre ellas el cacao porcelana quien es del tipo criollo. Por su utilidad en la fabricación de chocolate de alta calidad es conocido mundialmente como cacao de aroma. En la Tabla 7 se encuentran las características de la diversidad cacaotera existente en Venezuela (Enríquez, G., y Paredes, A. 1989).

Tabla 7. Características de las variedades de cacao en Venezuela*

Variiedad	Semilla Color/tamaño	Color de Mazorca	Forma de Mazorca	Ubicación
Criollo de Venezuela	Rosadas Blancas/ gruesas	Morado Rojo sangre	Cundeamore	Norte del estado Aragua
Trinitario	Características entre los criollos y Forasteros		Amelonados	Norte del estado Aragua Los Andes.
Porcelana (Criollo)	Blanco-Rosada/ gruesa	Rosado brillante Blanco mate	Angoleta casi amelonada	Oeste del lago de Maracaibo
Forastero de Barlovento	Morada/pequeña		Amelonado	Norte del estado Miranda
Camacita	Morada/pequeña		Calabacillo	Tucupita
Trinitario	Características entre los criollos y Forasteros Nativos			Tucupita/ Península de Paria

* Enríquez, G., y Paredes, A. 1989

2.5 Presencia de metales pesados en suelos

Los metales pesados son aquellos elementos químicos con propiedades metálicas que tienen una relativa alta densidad y son tóxicos o venenosos incluso en concentraciones muy bajas.

Estos elementos por lo general se encuentran en forma de minerales, sales u algunos otros compuestos en la corteza terrestre. Se caracterizan porque no pueden

ser degradados o destruidos con facilidad mediante mecanismos naturales o biológicos, debido a que no cumplen funciones metabólicas específicas para los seres vivos (Prieto, J. *et al.*, 2009). Por estas razones es importante conocer su grado de toxicidad para el ser humano. En la Tabla 8 se presentan los daños que los metales pesados como arsénico, cadmio, cobre, cromo, estaño, manganeso, mercurio y plomo pueden causar.

Tabla 8. Toxicidad de algunos metales pesados*

Elemento	Toxicidad	Elemento	Toxicidad
As	Cáncer y lesiones cutáneas, enfermedades cardiovascular, neurotoxicidad y diabetes	Sn	Daño hepático, cromosómico, cerebrales y escasez de glóbulos rojos,
Cd	Riñones, sistema óseo y respiratorio	Mn	Intolerancia a la glucosa, coágulos de sangre, bajos niveles de colesterol, cambio en el color de cabello y problemas neurológicos-
Cu	Nauseas, Vomito, daño hepático y daño renal	Hg	Daño en el sistema nervioso e inmunitario, aparato digestivo, piel, pulmones y riñones.
Cr	Problemas respiratorios, daño en riñones e hígado y cáncer.	Pb	Daño en el cerebro, huesos, riñones e hígado.

*ScienceLab.com, Inc. (2005)

Los metales pesados que suelen encontrarse en cultivos de cacao son cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb). Estos metales son peligrosos ya que tienden a bioacumularse en los suelos y pueden ser adsorbidos por las plantas y/o animales y de esta forma llegan al ser humano, constituyendo un riesgo para la salud (Prieto, J. *et al.*, 2009).

Estos elementos metálicos, específicamente el cadmio, pueden llegar al suelo por varias vías. Una de ellas es por componentes naturales del mismo suelo o a través del agua, una segunda vía son las actividades antropogénicas como, la minería y metalurgia, fabricación de baterías, PVC, producción de hierro y de acero, fusibles,

fabricación de cemento, fabricación y uso de fertilizantes y pesticidas (Barrón, G. 2016).

Lo anteriormente expuesto nos lleva a hablar sobre los fertilizantes, estas sustancias normalmente nitrogenadas, fosfatadas y potásicas (NPK) usadas en suelos agrícolas para beneficiar la fertilidad y por consiguiente la producción del cultivo. Estos elementos, al llegar a las fuentes hídricas, dan lugar a la eutrofización, es decir, el enriquecimiento de las aguas con nutrientes que pueden originar un cambio en la población de los organismos, por ende causan problemas de acumulación de materia orgánica que los lleva a convertirse en pantanos (Bautista, F. 1999).

A su vez, la contaminación por cadmio a través de los fertilizantes depende de la cantidad usada y la proporción de Cd: P_2O_5 , en los mismos. El consumo medio actual europeo de P_2O_5 es 22 kg/ha con una aplicación media de 21 kg/ha para cereales y 45 kg/ha para patatas. Las concentraciones de cadmio en numerosos fertilizantes fosfatados oscilaron entre 0,1 a 120 mg Cd kg P_2O_5 (Barrón, G. 2016).

2.6 Disponibilidad de cadmio en suelos inundables

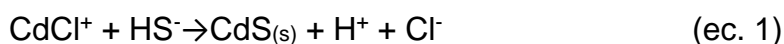
El cadmio es un metal de color blanco plata, pertenece al grupo número 12 de la tabla periódica, número atómico 48, estado de oxidación +2 y densidad 8,65 g/ml. La contaminación del suelo a causa del cadmio se relaciona con la movilidad, transporte y distribución del metal en el perfil de suelo. Esta dinámica se ve asociada por dos procesos específicos, adsorción y desorción, que dependen de la forma en que se encuentra el metal y de sus propiedades físicas y químicas (Sánchez, N. *et al.*, 2011).

En aquellos cultivos donde existen zonas inundables, teóricamente, el total de agua aprovechable está comprendida entre la capacidad total de almacenamiento y el

coeficiente de marchitez. Este último término se refiere cuando la fuerza con la que el suelo retiene el agua se iguala en magnitud a la fuerza de succión ejercida por las raíces y entonces la planta se marchita (Enríquez, G, 1985).

La cantidad de agua que queda en el suelo cuando se llega al punto de marchitez permanente, en términos de volumen, se llama coeficiente de marchitez.

En los suelos donde el agua queda estancada en el fondo existe una baja concentración de cadmio soluble, debido a la reducción microbiana del sulfato a sulfuro, que precipita como sulfuro de cadmio insoluble (ec. 1) (Barrón, G. 2016).



La precipitación del sulfato de cadmio impide que el metal sea adsorbido por la planta, ya que solo es adsorbido en solución. Las proteínas responsables de la entrada del cadmio en la planta son las encargadas de transportar el calcio, LCT1, y la proteína IRT1, que pertenece a la familia transportadora de Zn y Fe (Rodríguez, M. *et al.*, 2008).

El cadmio es móvil en ambientes ácidos y en su forma natural se encuentra como Cd^{2+} permitiendo la formación de especies químicas como CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ y quelatos.

Los compuestos solubles se movilizan en agua, mientras que los insolubles son depositados o precipitados en los suelos. La solubilidad del cadmio se ve influenciada por tres factores, dureza del agua, pH y por último la presencia de materia orgánica (Barrón, G, 2016).

En suelos ácidos la materia orgánica controla la solubilidad del metal, debido a que forma complejos que ayudan a la movilidad del metal en el perfil del suelo, y en

suelos básicos o alcalinos precipita en forma de carbonatos o fosfatos insolubles (Barrón, G. 2016).

2.7 Metales pesados en suelos de cultivos de cacao a nivel mundial

En la Tabla 9 se muestra el contenido de metales pesados determinados en suelos de cultivos de cacao. Los países seleccionados fueron aquellos que, de acuerdo al reporte anual del año 2015 de la Organización Internacional de Cacao (ICCO) Perú, República Dominicana y Ecuador, son los principales exportadores a países europeos cubriendo un 32% del total de sus importaciones.

Teniendo en cuenta que los estudios fueron realizados en distintas especies de cacao, se observa que el contenido de cadmio en suelos es inferior a 1 mg kg^{-1} en Perú y República Dominicana, mientras que las provincias el Oro y Esmeralda ubicadas en el litoral de Ecuador poseen los valores de cadmio más elevados. En esta última localidad se encuentran las refinerías de petróleo del país, por lo que el alto contenido de metales en los cultivos de la zona, puede estar asociado a las refinerías (Barraza, F. *et al.*, 2017).

Por otra parte, se han analizado otros metales como plomo (Pb) mostrando mayor contenido en Perú, específicamente la localidad de Filadelfia.

Tabla 9. Concentración de metales pesados en suelos de cacao a nivel mundial

Elemento	País	Localidad	N°	Concentración	Referencia
			muestras	mg kg ⁻¹	
Cd	Perú	Filadelfia	20	< 1	Rengifo, J., y Rodríguez, M. 2017
		Huánuco	20	0,31-1,52	Huamani, H. <i>et al.</i> , 2012
		Ucayali	20	0,43-0,49	Huamani, H. <i>et al.</i> , 2012
	Rep Dominicana	Monseñor de Nouel	35	0,3-0,7	Reyes, E. <i>et al.</i> , 2004
	Ecuador	Esmeralda	9	0,22-0,88	Mite, F. <i>et al.</i> , 2010
		El oro	19	0,33-2,53	Mite, F. <i>et al.</i> , 2010
		Sierra	19	0,17-1,01	Mite, F. <i>et al.</i> , 2010
		Oriente	34	0,11-1,73	Mite, F. <i>et al.</i> , 2010
		Sur Ecuador Amazonas	31	0,21-0,50	Barraza, F. <i>et al.</i> , 2017
		Guayas y El Oro	19	1,39	Chávez, E. <i>et al.</i> , 2015
Bolivia	Alto Beni	20	0,5-1,2	Gramlich, A., <i>et al.</i> , 2016	
Cu	Rep Dominicana	Monseñor de Nouel	34	31-68	Reyes, E. <i>et al.</i> , 2004
Pb	Perú	Filadelfia	20	<8	Rengifo, J., y Rodríguez, M. 2017
		Huánuco	20	1,07-6,83	Huamani, H. <i>et al.</i> , 2012
		Ucayali	20	1,89-2,85	Huamani, H. <i>et al.</i> , 2012
	Rep Dominicana	Monseñor de Nouel	35	1,4-3,4	Reyes, E. <i>et al.</i> , 2004

2.8 Estudios realizados en suelos en zonas de alta producción de cacao en Venezuela

Uno de los primeros estudios del contenido de cadmio en cultivos de cacao en Venezuela fue realizado por Izquierdo, A. (1998) quien encontró que el nivel de cadmio total en suelos no inundados, recolectados en diferentes meses varía entre el 2,25-2,50 mg Kg⁻¹ en la localidad de Araguaita y 1,75 mg Kg⁻¹ en la localidad de Tapipa, Barlovento.

De acuerdo a Rodríguez, M. *et al.*, (2008) las fuentes naturales aportan solo el 21% de cadmio al suelo, mientras que las contribuciones antropogénicas son responsables del 79% siendo el uso de fertilizantes fosfatados quien le emite mayor cantidad de cadmio al suelo en un 34% (Figura 2).

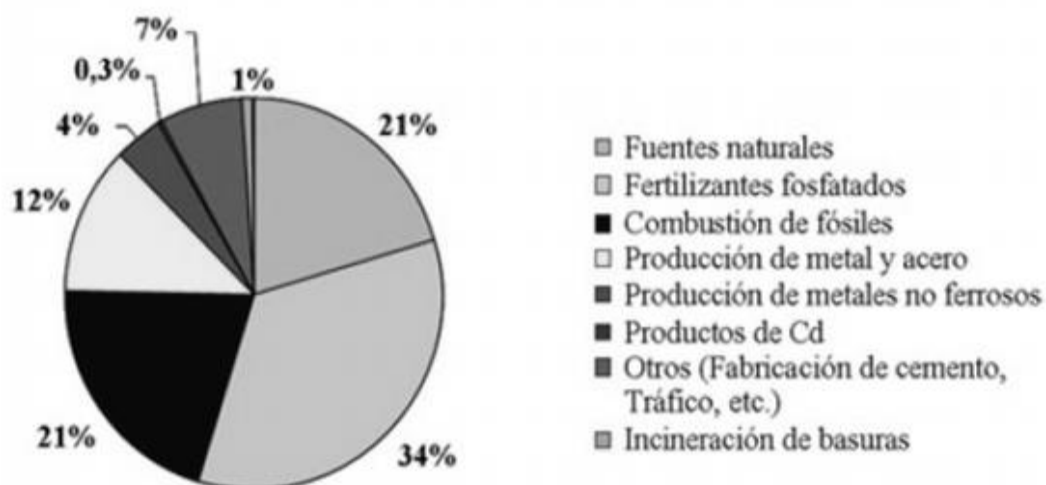


Figura 2. Fuentes de contribución de cadmio al suelo (Rodríguez, M., et al., 2008)

En el trabajo de Sánchez, N. *et al.*, (2011) se evaluó la capacidad de adsorción de los suelos de 4 regiones en Venezuela: Mariara (Estado Carabobo), Bailadores (Estado Mérida), Lomas de Níquel (Estado Miranda) y el Tigre (Estado Anzoátegui); aplicando un tiempo de agitación de dos horas y una relación suelo-solución enriquecedora de cadmio de 1:50, obtuvieron resultados con los que elaboraron isotermas de adsorción para los suelos y compararon los modelos de Freundlich y Langmuir. Los resultados mostraron que los suelos de Mariara y Lomas de Níquel contenían la mayor concentración de cadmio ($0,08$ y $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) y que el suelo de Bailadores tiene mayor capacidad de adsorción de cadmio, ajustándose al modelo de Langmuir, esto atribuido a su alto contenido de calcio y de materia orgánica, así como también su pH, seguido por los suelos de Mariara, Lomas de Níquel y por

último el Tigre. También obtuvieron que la adición de calcio disminuye la cantidad de cadmio disponible, debido a que ambos compiten por los sitios activos de adsorción del suelo, al poseer ambos cationes una gran afinidad química Cd^{2+} y Ca^{2+} .

Cuando se habla del cacao en Venezuela es inevitable hablar de Barlovento, Estado Miranda. Esta región del país presenta la producción de cacao más significativa en el mercado. Contreras, F., Herrera, T., e Izquierdo, A. (2005) estudiaron dos suelos, Cumbo y Tapipa, donde analizaron el efecto del carbonato de calcio (CaCO_3) sobre la absorción del cadmio por plantas de cacao y estudiaron el efecto del pH aumentando la concentración de calcio por medio de CaCl_2 . El pH de Cumbo fue de 5,8, posee una estructura del suelo franco-arcillosa y un contenido de materia orgánica de 3,0%. Por su lado, Tapipa tuvo con un pH de 6,7, una estructura de suelo tipo franco y un contenido de materia orgánica de 3,9%. Por último, los suelos mostraron un contenido de cadmio de 2,05 mg Kg^{-1} (Cumbo) y 1,32 mg Kg^{-1} (Tapipa).

La región de Barlovento se encuentra atravesada por el Río Tuy, en el cual se han realizado estudios sobre el contenido de metales pesados en sus sedimentos.

La cuenca del Río Tuy, cuyo nacimiento ocurre en la parte sur de la Serranía del Litoral en el Estado Aragua y su desembocadura en la Boca de Paparo en el Estado Miranda, tiene coordenadas U.T.M. en su nacimiento 683000E y 1151700N y en su desembocadura 829000E y 1150500N (Henríquez, R. 2011). La cuenca se encuentra dividida litológicamente en dos sub cuencas, norte y sur (Mogollón *et al.*, 1990).

La sub cuenca norte formada por terreno metasedimentado (Mogollón, J. *et al.*, 1990) se encuentra rodeada de una gran actividad agropecuaria, doméstica e industrial, estando contaminado en gran medida por los afluentes que drenan hacia ella, como lo son el Río Guaire, Río Caucagua y Quebrada Sapo, generando un elevado aporte de carbono, nitrógeno y fósforo en el Mar Caribe. Mientras, la sub

cuenca sur, denominada como No Contaminada por los autores, está sustentada por rocas metavolcánicas y ultramáficas donde drenan hacia los ríos Cuira y Panaquirito (Mogollón, J. *et al.*, 1990).

En la cuenca del río Tuy entre los años 1979-1985, se realizaron estudios geoquímicos de los sedimentos de fondo recolectados en 16 sitios no contaminados y 13 sitios contaminados, con el objetivo de establecer las influencias naturales y humanas en cuanto a la abundancia y distribución de Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Ni, Pb y Zn. La determinación de los metales se realizó por espectrometría de absorción atómica y carbono orgánico por combustión seca (Mogollón, J. *et al.*, 1990).

La cuenca principal del Río Tuy fue dividida en: sub cuenca sur y ésta a su vez en sur-oeste y sur-este, sub cuenca norte y cuenca principal, las localidades que comprenden estas sub cuencas se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Localidades que comprenden las Sub cuencas del Río Tuy*

Cuenca Principal	Sub Cuenca Sur		Sub Cuenca Norte
	Oeste	Este	
Tuy (Buen Paso)	Guare	Taguaza	Araguita
Hda. Sta. Teresa	Tarma	Cuira	Panaquire
Guayas	Ocumarito	Panaquirito	Agua Clara
Tácata	Sucuta	Yaguapo	Paparo

*Mogollón, J. *et al.*, 1990

Los resultados arrojaron mayores concentraciones de Fe, Mn, y Cu en la sub cuenca sur en los sitios No Contaminados sur (Tabla 11), indicado que las rocas metavolcánicas y ultramáficas producen mayores concentraciones de metales pesados que las rocas metasedimentarias.

Tabla 11. Concentración de metales en sedimentos del Río Tuy y afluentes, durante el periodo de lluvia (Agosto) 1979 (mg kg⁻¹)*

Cuenca	Muestra	Fe (%)	Mn	Cu	Pb	Zn
	Tuy (Hda Sta. Teresa)	3,0	310	39	24	92
Contaminado- Principal	Cúa	3,1	250	37	42	73
	Ocumare	3,0	340	32	21	92
	Panaquire	3,1	490	37	36	95
Contaminado Norte	Guaire	2,8	310	30	62	110
No Contaminado-Norte	Tuy (Buen paso)	1,8	270	18	15	56
No contaminado-Sur	Cuira	4,5	830	59	18	77
	Panaquirito	5,4	940	85	19	74

*Mogollón et al., 1990.

Por otra parte, las concentraciones mayores de Pb y Zn fueron determinadas en la sub cuenca norte, específicamente en el río Guaire.

La distribución granulométrica obtenida para los sedimentos, presentó una mayor fracción <63 μm (limos y arcillas) en el área del Río Tuy, Río Abajo convirtiéndose en un sitio perfecto para la acumulación de contaminantes.

Estos autores no encontraron una correlación significativa entre el contenido de metales y el tamaño de grano de los sedimentos. Indicaron que las características de fondo fueron determinadas para cada sub cuenca y que las influencias litológicas, del clima y la vegetación son diferentes. Adicionalmente señalan que los ríos Guaire y Caucagua presentan enriquecimientos con Cu, Pb y Zn atribuido a fuentes antropogénicas, y que la abundancia de Cr, Ni y Cu en la sub cuenca sur se debe a razones litológicas. Sin embargo, en esta sub cuenca de la zona este en los ríos Araguaita y Panaquire, encontraron concentraciones de Cot, Cu, Pb y Zn indicando contaminación, posiblemente derivada de desechos industriales, domésticos y agrícolas. Finalmente, en base a un promedio de todas las muestras,

señalan que el enriquecimiento del Río Tuy y sigue la secuencia $Cot > Pb > Zn > Cr > Cu > Ni > Co$.

Por su parte Henríquez, R. (2011) evaluó el contenido de metales Al, Cr, Ni, Hg, Cu, Al, Pb, Mn, Fe y Zn en los sedimentos del fondo a lo largo de la cuenca del Río Tuy y afluentes con el fin de establecer la distribución de los metales en las diferentes fracciones granulométricas del sedimento. El resultado obtenido fue que los elementos se acumulan preferiblemente en la fracción <230 mallas ($63 \mu m$). El procedimiento para el análisis de sedimentos fue la extracción ácida secuencial empleando HCl (1M) en frío y HNO_3 concentrado en caliente.

La distribución granulométrica realizada en los seis puntos de estudio muestra las fracciones gruesas en Río Arriba (Hacienda Buen Paso y Río Guare) y las fracciones de arenas Río Abajo (Boca de Paparo, Río Guaire, Santa Teresa y Río Cuira) Figura 3.

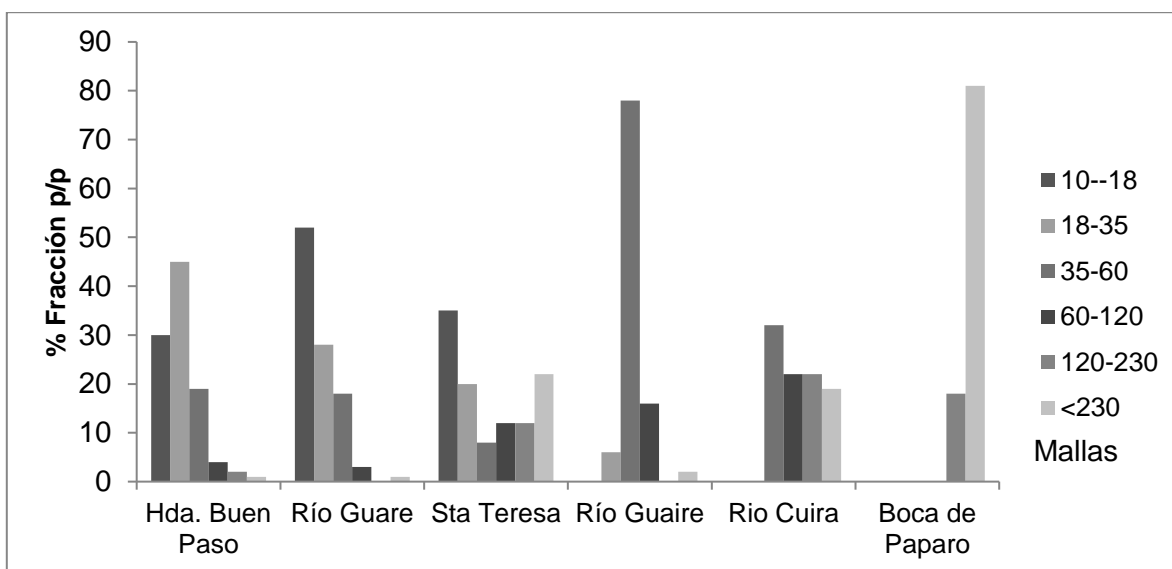


Figura 3. Distribución Granulométrica de los sedimentos en diferentes puntos. (Henríquez, R. 2011)

En la Tabla 12 se muestran las concentraciones de diversos metales en los sedimentos totales encontradas en diversos afluentes del Río Tuy. Las zonas con mayor alteración ambiental fueron Santa Teresa, Araguaita, y Panaquire Henríquez, R. (2011) especificó que la contaminación de Araguaita y Panaquire es debida a los efluentes domésticos, industriales y agropecuarios de las poblaciones de Tejería, San Juan, Santa Teresa y Cúa, que son atravesadas por el Río Guaire.

Teniendo en cuenta que el Río Tuy puede afectar el contenido de metales pesados en las zonas donde discurre, se propone realizar un estudio para determinar el contenido de metales pesados en suelos de una hacienda de la región de Barlovento cercana al Río Tuy. La Hacienda Sucesión Vargas se encuentra en el Municipio Acevedo del Estado Miranda.

Tabla 12. Concentración de metales en sedimentos totales recolectados en afluentes del Río Tuy (mg kg⁻¹)*

Elemento	Concentración	Zona de mayor concentración
Cu	5-45	Araguita -Boca de Paparo
Pb	6-14	Araguita
Cd	0,3-1,1	Colonia Tovar- Sta. Teresa
	0,7	Panaquire
Mn	150-400	Consejo- Panaquire
	400	Panaquire
Fe (%)	0,75-2,7	Panaquire-Boca de Paparo
	1,25	Panaquire

*Henríquez, R. 2011.

2.9 Litología del Municipio Acevedo, Estado Miranda-Venezuela

El municipio Acevedo se encuentra ubicado en el centro del Estado Miranda, al suroeste de la región de Barlovento. El municipio se divide en ocho (8) parroquias:

Araguita, Arévalo González, Capaya, Caucagua, Panaquire, Ribas, El Café y Marizapa (Figura 4).

La composición litología del municipio es de esquistos cuarzo-micáceos con bandas grafitosas, de granulación gruesa a fina muy meteorizados, intercalados con estos esquistos se encuentran capas de conglomerados que incluye capas de calizas impuras, lutitas arcillosas gris verdosas con arcillas areniscas (Instituto nacional de estadísticas. 2011).

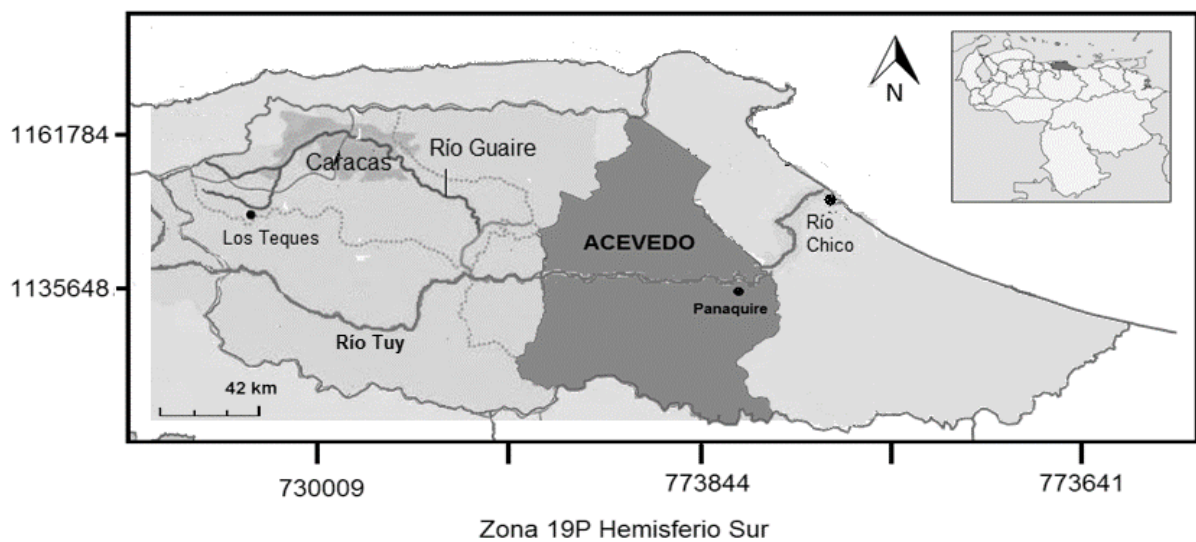


Figura 4. Mapa del Municipio Acevedo, Estado Miranda

La parte esquistosa se encuentra constituida por suelos de textura franco-arcillosa, zonas de alto contenido de arcilla. Las intensas precipitaciones y la lenta percolación favorecen la formación de pantanos (Instituto nacional de estadísticas. 2011).

2.10 Técnicas Analíticas empleadas para la detección de metales pesados en suelos de cultivos de cacao

La Tabla 13 contiene información sobre las metodologías analíticas implementadas en estudios en suelos agrícolas de cacao, para la determinación de metales pesados, los países y localidades donde realizaron los estudios junto con las concentraciones obtenidas se encuentran en la Tabla 9.

La extracción secuencial es llevada a cabo en la mayoría de los estudio puesto que arroja información detallada sobre el origen, mineralogía, disponibilidad biológica y fisicoquímica, movilización y transporte de elementos (Medina, F. 2014).

Tabla 13. Literatura sobre determinación de metales en suelos de cacao

Trabajo	M	Tecnica	Tratamiento de la muestra	Observacion
Rengifo, J., y Rodriguez, M. 2017	Cd Pb	FAAS	-Masa: 5 g -Sol. 20 ml EDTA 0,05 M pH 7 agitacion por 15 min.	Patrones de Cd 1ppm, 2ppm y 3ppm. Metodo Westerman, 1990.
Barraza, F. et al., 2017	Cd	FAAS	-Tamiz de 2mm -molino con anillo de agata -Masa 0,1 g -Vol Dig 11ml agua regia + 3ml HF	SRM2709 SAN JOAQUIN para determinar metal traza, especificamente cadmio en suelos. SRM1648a polvo urbano
Gramlich, A. et al., 2016	Cd Fe Zn	FAAS GFAAA	-Secado en horno 70°C 72 hrs. -Dig. Acida HNO ₃ / HCL (1:1) asistida por microondas.	EPA 213.2 (Cd) EPA 236.1 (Fe) EPA 289.1 (Zn)
Chavez, E. et al., 2015	Cd	ICP-OES	-Tamiz : 2 mm -Masa: 1 g -Vol Dig. 10 ml (1:1) HNO ₃ conc + H ₂ O ₂ (30%) -Calentamiento 95,5°C y reflujo 10-15 min. -En frio, agregar 5 ml HNO ₃ conc, reflujo 30min	Método USEPA 3050B Cadmio total extraible
Huamani, H. et al., 2012	Cd Pb Ca	FAAS	-Masa: 1 kg -Sol. 20 ml EDTA 0,05 M pH 7 agitacion por 15 min	Método Westerman 1990
Mite, F. et al., 2010	Cd Pb	FAAS	-Masa 0,5 g particulas <63µm -1ml agua desionizada+ 5ml agua regia reposo por 16 hrs. -Calentamiento 105°C 2 hrs	Método Bacon & Hudson (2001)
Reyes, E. et al., 2004	Ni Cd Cu Pb Mn	FAAS	-Masa: 2 g -25ml agua destilada+2ml HNO ₃ y calentamiento a sequedad. -3 gotas H ₂ SO ₄ +10ml HF calentar hasta 200°C, evaporacion a sequedad. -15ml HNO ₃ +2ml H ₂ SO ₄ +5ml HClO ₄ -calentamiento hasta observar humos de SO ₃	Método Amacher 1960

III. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Evaluar el posible efecto antrópico de las inundaciones del Río Tuy, sobre el contenido de metales pesados en el suelo de una hacienda cacaotera de la Región de Barlovento.

3.2 Objetivos Específicos

- Determinar la concentración total de Cd, Ca, Cu, Cr, P, Fe, Mn, Hg, Ni, N, Pb, K, Zn y C_{OT} en suelos procedentes de una Región de Barlovento.
- Determinar la biodisponibilidad de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn en suelos procedentes de la Región de Barlovento.
- Estudiar posibles relaciones entre el contenido de los elementos en los suelos analizados y el determinado en granos de cacao de la misma zona.
- Establecer el nivel del posible efecto antrópico producido por la inundación del Río Tuy sobre el contenido de metales y C_{OT} en el suelo en estudio.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Equipos

Se emplearon tamices de $<2000 \mu\text{m}$ y $<63 \mu\text{m}$.

En la digestión de las muestras se empleó un digestor de microondas marca CEM, modelo MDS 2000 de 630 watts. Este equipo cuenta con un control de presión (máximo 200 psi) y temperatura (máximo 200 °C). Se emplearon recipientes de teflón para altas presiones, ACV-50.

La determinación de la concentración de los metales se realizó empleando los siguientes equipos:

- Espectrofotómetro de absorción atómica con atomización electro térmica (ET AAS), marca Perkin Elmer, modelo SIMA 6000. El espectrofotómetro está equipado con un corrector de fondo, basado en el efecto Zeeman longitudinal; emplea hornos calentados transversalmente y un detector CMOS, con capacidad de detección simultánea de hasta 6 elementos.
- Espectrofotómetro de absorción atómica con llamas (FAAS), marca Analytik Jena, modelo novAA 350. El equipo consta de un monocromador Czerny - Turner con modo de haz sencillo y doble haz, una rejilla holográfica con longitud focal de 279,7/252,6 mm, 1800 líneas/mm y un detector fotomultiplicador UV con respuesta espectral en el intervalo de 185 a 900 nm.

4.2. Reactivos

Se emplearon estándares unielementales de 1000 mg L⁻¹ de Cu, Ni, Pb, Zn, Cd y Cr marca Assurance® SpexCertiprep, y soluciones de 10000 mg L⁻¹ de Pd(NO₃)₂ y Mg (NO₃)₂ como modificadores químicos.

Los reactivos utilizados en el procedimiento de digestión total de las muestras fueron: ácido nítrico (HNO₃) al 65% p/p de marca Riedel de Haën y ácido fluorhídrico (HF) al 46% m/v marca Riedel de Haën.

En la determinación de la fracción disponible en los sedimentos se utilizó: ácido acético glacial (CH₃CO₂H) al 96% p/p, marca Merck; clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) al 98% p/p, marca Scharlau; y ácido nítrico (HNO₃) al 65% p/p, marca Riedel de Haën. En la determinación del fósforo se utilizó Heptamolibdato de amonio tetrahidratado ($[(NH_4)_6Mo_7O_{24}] * 4H_2O$) y Metavanadato de amonio (NH₄VO₃).

Los ácidos, HNO₃ y HCl, fueron tetradestilados en un destilador de teflón que opera por debajo del punto de ebullición. El agua empleada fue destilada y desionizada a 18 MΩ.

4.3 Metodología.

4.3.1 Muestreo

Las muestras de suelo fueron tomadas en el estado Miranda, en la zona de Barlovento, sector La Cumaca, parroquia Panaquire municipio Acevedo, específicamente en la hacienda Sucesión Vargas (Figura 5).

El muestreo fue realizado en dos etapas, por razones logísticas de la hacienda. La primera en el mes de noviembre del 2017, cuando se realizó el muestreo en la sección no inundable, desde la carretera hasta la mitad de la hacienda, y el segundo

muestreo se realizó en el mes de marzo de 2018, que abarcó la zona inundable, desde la mitad de la hacienda hasta el lecho del río Tuy. Entre ambos muestreos no hubo lluvias importantes ni inundaciones o variaciones climatológicas importantes. Ambas fechas correspondieron a épocas de cosecha.

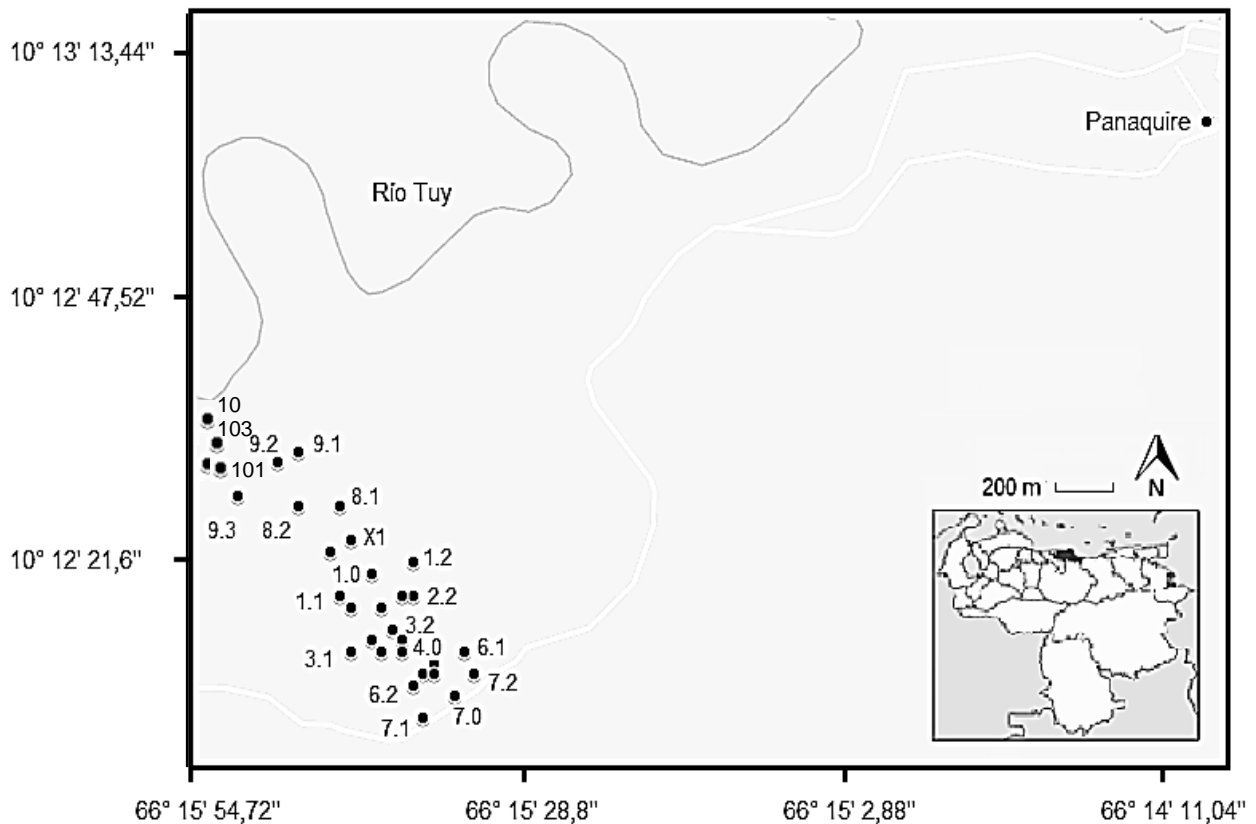


Figura 5. Ubicación satelital de la zona de muestreo

El muestreo de los suelos fue realizado por duplicado empleando un barreno de acero inoxidable captando los primeros 15 cm, en 24 puntos de la hacienda ubicados a partir de una transecta Norte-Sur, con separaciones de aproximadamente 100 m entre cada punto. En cada punto se tomaron muestras de

mazorcas maduras que fueron analizadas por Pérez, J. (2019). En la Figura 5 se muestra la ubicación de la hacienda y en la Tabla 14 se presentan las coordenadas GTM de los puntos de muestreo.

Las muestras se colocaron en bolsas plásticas herméticas y una vez en el laboratorio, se dejaron secar a temperatura ambiente a la sombra y posteriormente se almacenaron en bolsas plásticas identificadas apropiadamente.

Tabla 14. Detalle del muestreo de suelos en la zona de Barlovento

Coordenadas GTM Primer muestreo				Coordenadas GTM Segundo muestreo			
ID	DR(m)	Norte	Oeste	ID	DR(m)	Norte	Oeste
70	1031,6	10°12'07"	66°15'33"	x1	507,6	10°12'21"	66°15'43"
72	1012,0	10°12'11"	66°15'31"	x2	503,5	10°12'20"	66°15'45"
60	946,1	10°12'07"	66°15'34"	x3	462,6	10°12'21"	66°15'49"
62	940,0	10°12'08"	66°15'38"	81	416,2	10°12'25"	66°15'45"
51	828,5	10°12'11"	66°15'43"	83	366,3	10°12'24"	66°15'51"
40	823,0	10°12'12"	66°15'38"	82	347,5	10°12'24"	66°15'49"
31	772,0	10°12'13"	66°15'39"	91	221,0	10°12'29"	66°15'48"
32	718,4	10°12'14"	66°15'36"	93	206,3	10°12'26"	66°15'54"
21	665,0	10°12'16"	66°15'46"	92	203,7	10°12'28"	66°15'51"
11	618,0	10°12'18"	66°15'42"	101	165,0	10°12'28"	66°15'56"
10	614,0	10°12'19"	66°15'40"	102	114,5	10°12'30"	66°15'56"
				103	77,0	10°12'31"	66°15'56"
				104	54,1	10°12'31"	66°15'57"

4.3.2 Tratamiento químico

Las muestras de suelo (suelo completo y la fracción $\leq 63 \mu\text{m}$) fueron tratadas químicamente empleando dos procedimientos:

- Digestión total asistida con digestor de microondas, para obtener una disolución de la muestra donde se determinó la concentración total de los elementos. El procedimiento aplicado se muestra en la Figura 6 y el programa de calentamiento del digestor de microondas en la Tabla 15. Este procedimiento se aplicó a la muestra de suelo completo y a la fracción $\leq 63 \mu\text{m}$.

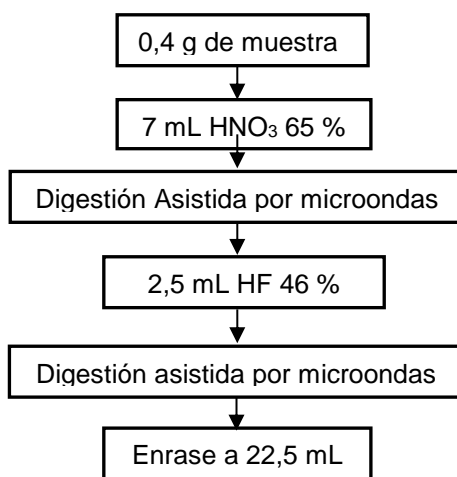


Figura 6. Esquema para la disolución total de las muestras de suelos

Tabla 15. Programa del digestor de microondas

ETAPA	(1)	(2)	(3)	(4)
Potencia (%)	65	65	65	65
Presión (psi)	40	90	120	150
Tiempo Rampa (min)	05	05	20	15
TAP* (min)	05	05	15	08
Fan Speed (%)	100	100	100	100

*TAP: Tiempo que permanece la muestra a la presión indicada

- Extracción secuencial basada en el protocolo BCR- modificado (Rauret, G. *et al.*, 1999). Se aplicaron las dos primeras etapas del esquema de la extracción secuencial de los metales en los suelos, cuyo procedimiento se muestra en la Figura 7. La concentración de los elementos en la solución de la Etapa 1 del procedimiento es la concentración biodisponible del elemento, asociada a especies solubles en agua, intercambiables y asociadas a

carbonatos. Este procedimiento se aplicó solamente a la muestra de suelo completo (Sc). La tercera etapa del procedimiento, que contempla la digestión total del sólido remanente, no fue aplicada y su concentración se determinó por diferencia respecto a la concentración total obtenida en el sedimento.

La extracción secuencial se realizó solo a catorce muestras de suelo completo (n=14), distribuidas de manera homogénea con la distancia al río. Este grupo de muestras también fue analizado para determinar las concentraciones de materia orgánica (MO) y carbonatos totales.

4.3.2 Análisis químico

Determinación del pH

El pH de las muestras de suelo completo y de la fracción fina $\leq 63 \mu\text{m}$ se determinó aplicando el procedimiento *ASTM D4972 - 01 Standard Test Methods for pH of Soils* (Norma ASTM). El procedimiento consiste en colocar la muestra de suelo (10 g) en agua, empleando una relación 1:1. Posteriormente la mezcla se agita vigorosamente y se deja en reposo por 1 h antes de realizar la medida del pH mediante un pH-metro.

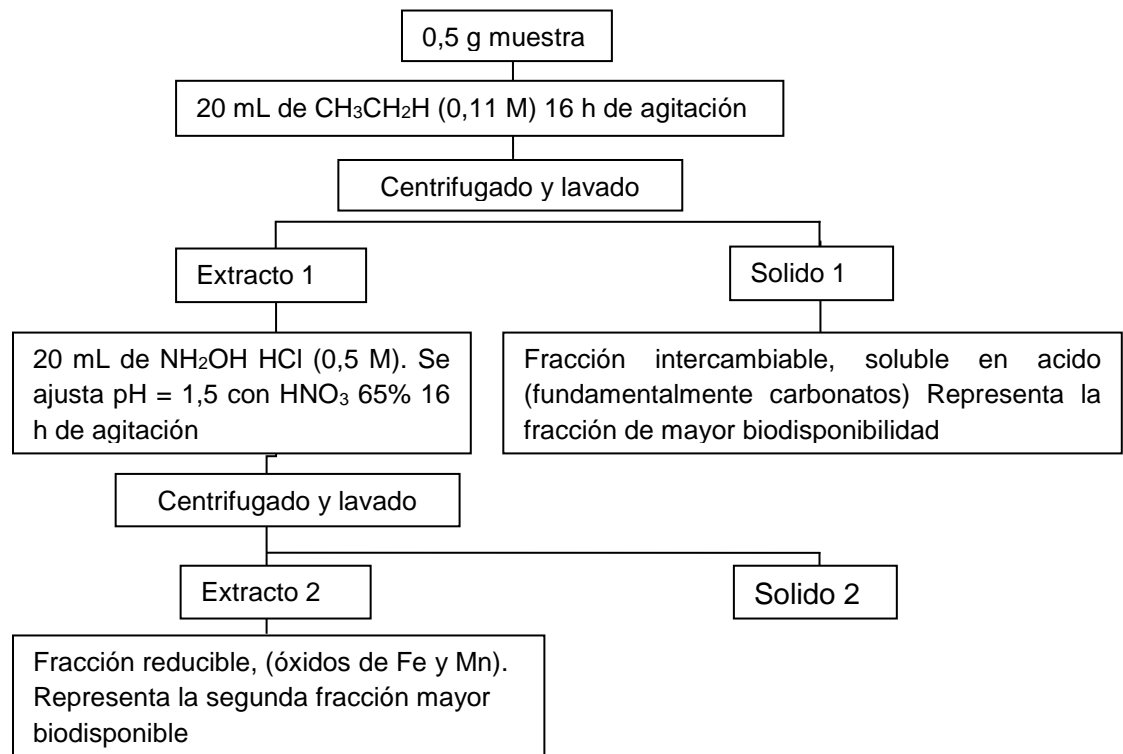


Figura 7. Esquema de la extracción secuencial BCR – modificado
(Rauret, G. et al., 1999)

Determinación de carbonatos

El contenido de CO_3^{2-} se determinó en una porción de muestras ($n=14$) de suelos aplicando el esquema presentado en la Figura 8 (Taboada, M., y Álvarez, C. 2008).

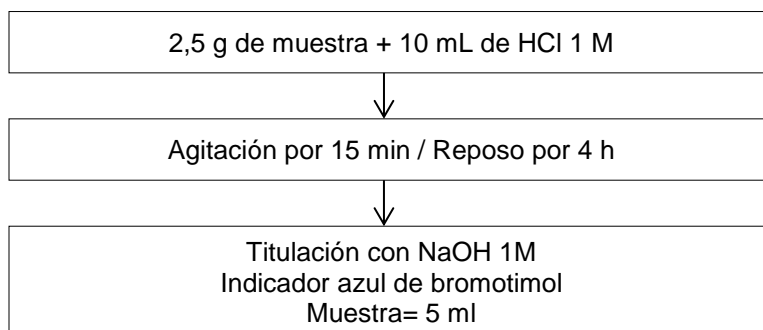


Figura 8. Esquema para la determinación de carbonatos totales en suelos

Determinación de MO

Se determinó el contenido de materia orgánica MO en suelo completo mediante el método de pérdida por ignición LOI, el método se encuentra descrito en la Figura 9 (Heiri, O. *et al.*, 2001).

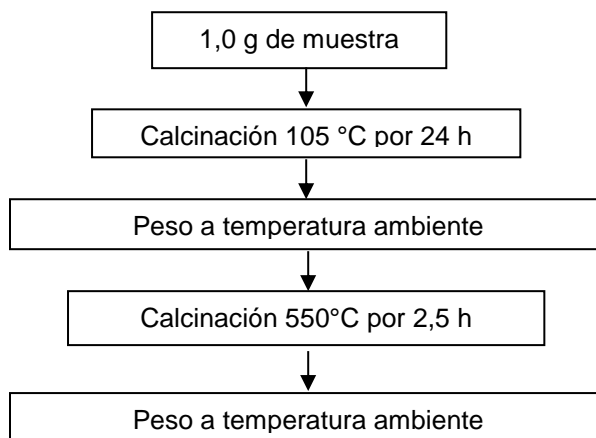


Figura 9. Esquema para la determinación de materia orgánica (MO) en suelos

Determinación de Fósforo por espectrofotometría

El contenido de P se determinó en una parte de las muestras (n=14) de suelo completo (Sc) que fueron llevadas a solución bajo una digestión ácida, empleando la técnica de curva de calibración externa, aplicando el esquema de la Figura 10 (AOAC. 1995).

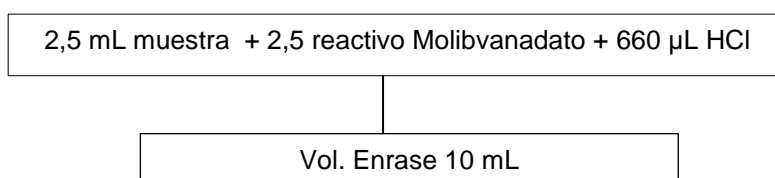


Figura 10. Esquema para la determinación de fósforo

Determinación simultánea de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb mediante ET AAS

El contenido de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb en todas las muestras se determinó de manera simultánea por ET AAS, empleando la técnica de curva de calibración externa y las condiciones señaladas por Álvarez, M. *et al.*, 2012. Se usó la mezcla de 5 µg de Pd(NO₃)₂ + 5 µg de Mg(NO₃)₂, denominada modificador universal, como modificador químico y un volumen de inyección de 20 µL. El programa térmico empleado se muestra en la Tabla 16 y las condiciones instrumentales empleadas en la Tabla 17 y los factores de dilución en el Apéndice 1, Tabla 27.

Tabla 16. Programa térmico empleado en la determinación simultánea de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb mediante ET AAS (Álvarez, M. *et al.*, 2012)

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de permanencia	Flujo de Ar (mL min ⁻¹)
Secado I	110	5	20	250
Secado II	130	5	20	250
Calcinado	300	10	20	250
Enfriamiento	30	1	3	250
Atomización	2100	0	6	**
Limpieza	2450	1	2	250

Tabla 17. Condiciones Instrumentales empleadas para las medidas de ET AAS

Elemento	λ (nm)	Tiempo de lectura (s)	Intervalo ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd	228,8	4,5	0,75 - 4,0
Cr	357,9	6,0	3,75 - 30
Cu	324,8	4,0	12,5 - 150
Ni	232,0	5,0	12,5 - 100
Pb	283,3	3,0	2,5 - 20

Determinación de Cu, Ni y Zn mediante FAAS

El contenido de Zn en todas las muestras y el de Cu y Ni en las soluciones de extracción secuencial (E1 y E2) fue determinado mediante FAAS usando la mezcla acetileno-aire y las condiciones de operación indicadas en el manual del equipo y aplicando la técnica de curva de calibración externa. La determinación se realizó tanto en las soluciones de digestión total como en las de extracción secuencial. Los factores de dilución aplicados a las muestras aparecen en el Apéndice 1, Tabla 28. La determinación de Ca, Fe, Hg, Mg y Mn no pudo ser realizado por problemas instrumentales en los equipos de FAAS y CV-AFS que no pudieron resolverse.

4.3.4. Figuras de mérito

Las figuras de mérito de los métodos analíticos empleados fueron determinadas. La sensibilidad se evaluó mediante la pendiente de la curva de calibración (m), la masa característica para los análisis por ET AAS ($m_o=0,0044/m$) y los límites de detección instrumental ($LOD_i=3sdv_B/m$) y del método ($LDO_m=(LOD_x V)/(masa \times Fd)$), donde sdv_B es la desviación estándar del valor promedio de diez lecturas del blanco, m es la pendiente de la curva de calibración, X es el valor promedio de la medida, V es el volumen de aforo y Fd es el factor de dilución. La precisión del análisis se evaluó mediante el coeficiente de variación ($CV = (sdv/\bar{X}) \times 100\%$). La exactitud del método no fue evaluada ya que se aplicaron métodos analíticos cuya exactitud fue evaluada en su momento (Álvarez, Ma., y Carrillo, G. 2012). El análisis del contenido metálico en cada muestra se realizó por duplicado.

4.3.5. Estudio ambiental de las muestras

Los resultados de las variables fisicoquímicas y contenido metálico determinados en las muestras de suelos fueron comparados con los valores reportados en suelos de cultivo de cacao por otros autores a nivel nacional e internacional y con las establecidas en normas nacionales e internacionales.

También se aplicaron análisis de correlaciones múltiples empleando al coeficiente de Spearman como estadístico y Análisis de componentes principales (PCA) para establecer las posibles correlaciones entre las variables y determinar los posibles factores que explican su variabilidad en los suelos.

Aplicando las mismas herramientas matemáticas, se estudió la relación entre el contenido metálico en los suelos y el determinado en los granos, que fueron recogidos de manera simultánea durante el muestreo de los suelos y que fueron analizados por Pérez, J. (2019).

4.3.6 Lugar de Trabajo

El tratamiento de las muestras y su análisis químico se realizó en los laboratorios del Centro de Química Analítica (CQA) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Figuras de mérito de las metodologías empleadas

La determinación de los elementos en las muestras de suelo se realizó, de manera multielemental, mediante ET AAS para Cd, Cu, Cr, Ni y Pb; mediante FAAS para la determinación de Cu, Ni y Zn en las soluciones de la extracción secuencial, E1; la determinación de P se realizó mediante UV-Visible. En todos los casos se aplicó curva de calibración externa.

Las figuras de mérito obtenidas para las metodologías de análisis aplicadas se muestran en la Tabla 18 (Apéndice 2, Tabla 29).

Las figuras de mérito determinadas asociadas a la sensibilidad fueron la pendiente de la curva de calibración (m), la masa característica (m_0) y los límites de detección instrumental (LOD_i) y metodológico (LOD_m). Los valores obtenidos para dichas figuras de mérito corresponden con los esperados para las técnicas instrumentales empleadas.

Tabla 18. Figuras de mérito del análisis por curva de calibración externa

Elemento	m_0 pg	LOD_i $\mu\text{g L}^{-1}$	LOQ $\mu\text{g L}^{-1}$	LOD_m mg kg^{-1}	$LOD_{i\text{reportado}}^c$ $\mu\text{g L}^{-1}$
Cd	3	0,03	0,11	0,0003	5
Cu	26	0,68	2,3	0,0013	3
Cr	8	0,95	3,2	0,0018	
P	-	28 ^d	95 ^d	0,18	
Ni	4	0,85	2,9	0,0068	8
Pb	60	1,1	3,6	0,0087	6
Zn	-	0,3 ^d	0,90 ^d	3,4	5

^a Metodología aplicada al análisis de todos los elementos en suelos

^bCd, Ni y Pb analizados en ET AAS con $F_d=7$; Cr y Cu con $F_d=30$ y Zn analizado en FAAS con $F_d=5$.

^c (Addis y Abebaw 2017) determinación mediante FAAS

^d Unidades en mg L^{-1}

5.2 Análisis fisicoquímico de los suelos

La granulometría de las muestras de suelo completo (Sc) analizadas estuvo por debajo de 2000 μm . De acuerdo al estudio granulométrico (Tabla 19), el 54-90% de las muestras presentaron un porcentaje superior de la fracción $> 63 \mu\text{m}$. De acuerdo al % p/p de la fracción fina y gruesa determinado, la mayoría de las muestras pertenecen a suelos tipo arena de la clase arenosos, que se encuentran en mayor proporción en la dirección hacia la carretera, y suelos tipo limo de la clase franco arenoso, en la medida que la muestra del suelo se acerca al río. Los valores individuales de los puntos recolectados se encuentran en el Apéndice 3, Tabla 30.

Tabla 19. Resultados de los análisis fisicoquímicos realizados en el suelo

	%p/p ^a	pH	%CO ₃ ²⁻	%MO	P ^c
Suelo Completo (Sc)		5,2-8,1 ^b	0,84-1,68	3,61-11,39	631-877
		7±1	1±0,3	7±2	759±77
		(14)	(23)	(33)	(10)
Fracción > 63 μm	47-90				
	68±13				
	(19)				
Fracción ≤ 63 μm	10-53	5,3-8,1			
	32±13	7±1			
	(40)	(15)			

^a % granulométrico

^b Intervalo, promedio ± desviación estándar, coeficiente de variación

^c Concentración en mg Kg⁻¹ de fósforo

El aumento del % p/p de la fracción $\leq 63 \mu\text{m}$ en los suelos en dirección hacia el río Tuy (Figura 11), sugiere que la granulometría del terreno es modificada mediante el aporte de material con menor tamaño de grano introducido por las inundaciones de este río, en cuyos sedimentos del fondo se han reportado porcentajes mayoritarios de limos y arcillas (fracción $\leq 63 \mu\text{m}$) (Mogollón, J. 1990).

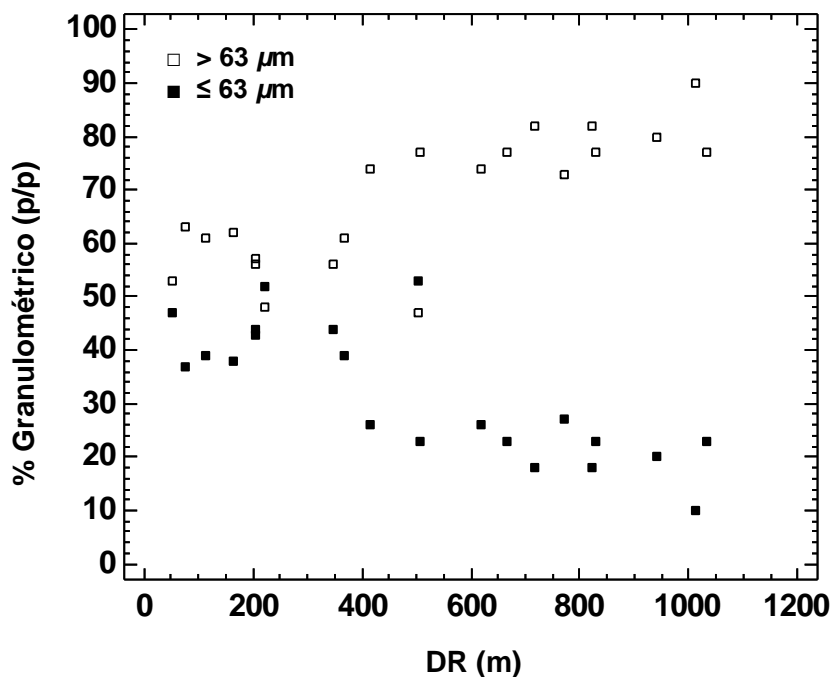


Figura 11. Distribución granulométrica de los suelos en función de la distancia al río (DR)

El porcentaje del ion carbonato determinado en los suelos fue muy bajo (0,84-1,80) < 5% (Tabla 19, Apéndice 3, Tabla 31) de acuerdo a los términos utilizados por Andrades, M., y Martínez, M. (2014).

El intervalo del contenido de fósforo total determinado en los suelos analizados (631-877 mg Kg⁻¹) (Tabla 19, Apéndice 3: Tabla 32) es comparable al reportado en suelos arables de cultivos agrícolas (790-1028 mg Kg⁻¹) y difiere notablemente del señalado para suelos no agrícolas (70-156 mg Kg⁻¹) (Wal, A., *et al.*, 2006).

El pH determinado en los suelos en estudio estuvo en el intervalo 5,3-8,1, presentando zonas de pH más básicos que los descritos como óptimos en la capa superficial de suelos de cultivo de cacao, donde, de acuerdo a Leiva, E. (2012) el intervalo es de 5,0-7,5 y no deben ser ácidos (<4) o alcalinos (>8). Por su parte, Prasad, R., and Power, J. (1997) han señalado que el intervalo de pH adecuado en

suelos agrícolas está entre 6,5-7,5. El intervalo de pH determinado en los suelos también presenta valores más básicos respecto a los señalados por otros autores en la misma zona agrícola: 5,2-7,0 en Araguaita y Tapipa (Izquierdo, A. 1998) y 5,8-6,7 en Cumbo y Tapipa (Contreras, F., Herrera, T., e Izquierdo, A. 2005).

De acuerdo a los valores de pH determinados en los suelos en estudio, el terreno presenta dos zonas diferentes, una zona desde aproximadamente el centro del terreno hacia la carretera (M1), caracterizada por un pH ligeramente ácido (pH: 5,3-6,5), y la otra zona, desde el centro (DR aprox. 500 m) hacia el río (M2), con un pH básico (pH: 6,7-8,1) (resultados en el Apéndice 3, Tabla 33). En la fracción granulométrica $\leq 63 \mu\text{m}$ el comportamiento del pH con la DR fue similar (Figura 12).

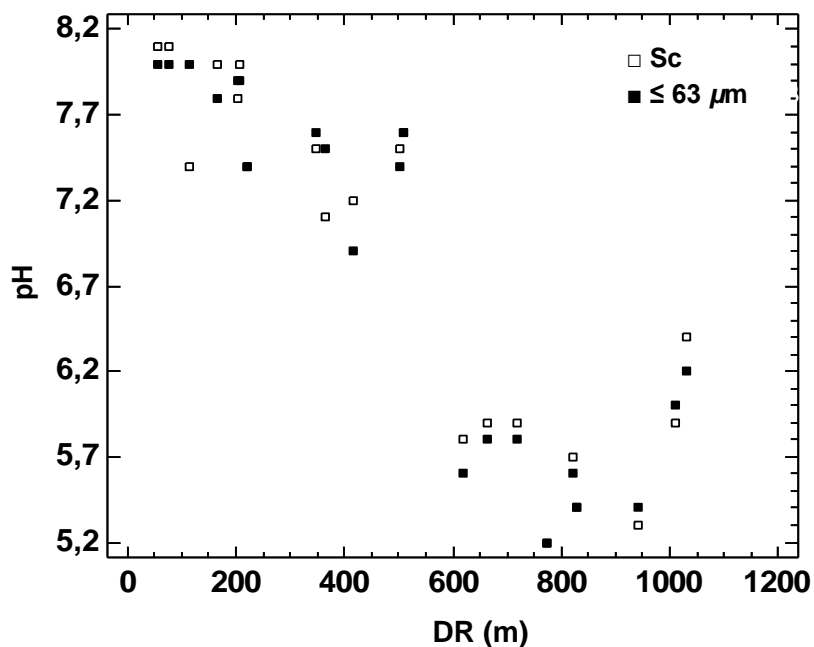


Figura 12. pH del suelo y su fracción $\leq 63 \mu\text{m}$ en función de la distancia al río Tuy

El intervalo del porcentaje de materia orgánica (MO) determinado en las muestras estuvo entre 3,61 - 11,39, valores que en su mayoría son superiores a los señalados por Contreras, F., Herrera, T., e Izquierdo, A. (2005) en suelos de la región de Barlovento, en las localidades de Cumbo (3,0%) y Tapipa (3,9%). La diferencia del contenido de MO entre las dos zonas del terreno en estudio fue considerable (M1: 7,0-11,4; y M2: 3,6-9,0).

En los suelos en estudio, la acidez y los porcentajes de MO y de CO_3^{2-} aumentaron en dirección opuesta al río (Figura 13). Este comportamiento es esperado, ya que, el aumento de la acidez en los suelos limita la acción bacteriana y de la macroflora, favoreciendo la reproducción de hongos y dando como resultado una acumulación de materia orgánica (Fassbender, H., y Bornemisza. E. 1987). Y por otra parte, la materia orgánica del suelo tiene grupos carboxílicos y fenólicos que se comportan como ácidos débiles y tienden a disminuir el pH del suelo (Carrasco, M. 1992).

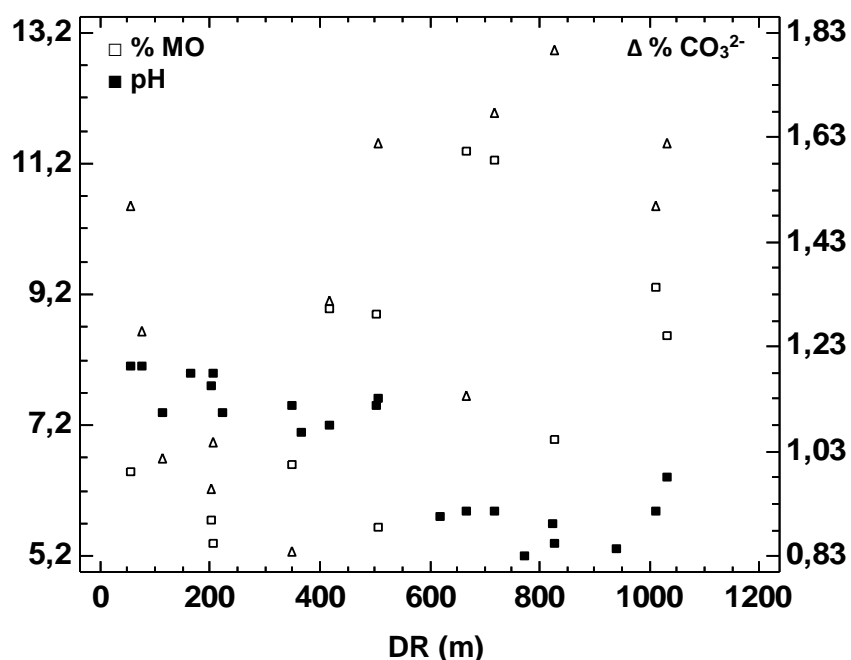


Figura 13. Porcentaje de MO y carbonatos y pH en función de la distancia al río Tuy

Nuevamente, el comportamiento del MO y CO_3^{2-} observado en el terreno lo divide en dos zonas, al igual que se describió en la sección del pH. Hay que destacar que el muestreo de los suelos se realizó en dos etapas, y que cada una de ellas corresponde a las zona descritas, M1, la zona no inundable, con mayor nivel de sombra, más cultivada y productiva del terreno, y M2, la zona inundable cercana al río.

5.3 Concentración de los elementos

En la Tabla 20 se presentan los intervalos de concentración obtenidos para los elementos en el suelo completo (Sc) y en las dos fracciones granulométricas ($> 63 \mu\text{m}$ y $\leq 63 \mu\text{m}$) (Apéndice 4, Tabla 34 y 35).

Las concentraciones totales determinadas en suelo completo presentaron concentraciones superiores de Cd, Cu y Zn para el 100%, de Ni y Pb para el 50% de las muestras, y todas presentaron valores inferiores de Cr que los establecidos como valores promedios límite por Lindsay, W. (1979). En relación a los establecidos en la US EPA (1992), el 8% de las muestras sobrepasó el límite superior establecido para Cd y Zn, solo el 1% de las muestras superó el límite establecido para Cu, mientras que para el resto de los elementos, las concentraciones de las muestras se encontraron dentro del intervalo establecido.

Respecto a los valores señalados en suelos de cultivo de cacao en América Latina, el contenido de Cd en los suelos estudiados fue superior que los determinados en Filadelfia, Perú (Rengifo, J., y Rodríguez, M. 2017), superior o debajo que los determinados en Ucayali y Esmeralda, Ecuador (Huamani, H., *et al.*, 2012 y Mite, F., *et al.*, 2010) y Monseñor de Nouel, Costa Rica (Reyes, E., *et al.*, 2004) y por

Tabla 20. Concentraciones obtenidas en los suelos analizados y otras reportadas en la literatura (mg Kg⁻¹)

	Localidad	n	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
Este trabajo	Edo. Miranda							
S _c	Panaquire	24	0,16-0,58 0,47±0,19 (39)	37-101 67±17 (25)	28-95 59±24 (40)	15-63 41±16 (38)	7-22 13±6 (42)	243-344 282±22 (8)
SF _{≤ 63 μm}	Panaquire	24	0,15-1,05 0,4±0,2 (52)	48-100 71±13 (18)	31-108 67±28 (41)	15-59 37±15 (42)	3-19 11±5 (50)	139-288 219±42 (19)
SF _{> 63 μm}	Panaquire	24	0,14-0,70 0,49±0,15 (31)	20-101 64±22 (35)	23-105 57±24 (42)	20-72 44±17 (39)	7-26 15±6 (44)	241-387 313±36 (11)
Venezuela	Edo. Miranda							
Contreras, <i>et al.</i> , 2005	Cumbo		2,05					
	Tapipa		1,32					
Izquierdo, A. 1998	Tapipa		1,75					
Mogollón <i>et al.</i> , 1990 *	Río Tuy			39			24	92
	Panaquire			37			36	95
	Panaquirito			85			19	74
Henríquez, R. 2011*	Panaquire		0,7					
	Edo. Aragua							
Henríquez, R. 2011*	Araguita-Boca de Paparo			5-45				
	Araguita						6-14	
Izquierdo, 1998	Araguita		2,25-2,50					
Henríquez, R. 2011*	Colonia Tovar-Sta Teresa		0,3-1,1					
	Edo. Carabobo							
Latinoamérica								
Cárdenas A, 2012	Perú, Tingo		0,35-1,82					
Rengifo y Rodríguez, 2017	Perú, Filadelfia		< 0,1				<8	
Huamani <i>et al.</i> , 2012	Ecuador, Huánuco		0,31-1,52				1,07-6,83	
	Ecuador, Ucayali		0,43-0,49				1,89-2,85	
Mite <i>et al.</i> , 2010	Ecuador, Esmeralda		0,22-0,88					
Reyes <i>et al.</i> , 2004	Costa Rica		0,3-0,7	31-68			1,4-3,4	
	Monseñor de Nouel							
Límites en normas								
Lindsay (1979)			0,06	30	100	40	10	50
EPA (1992)			0,01-0,70	2-100	1-1000	5-500	2-200	10-300
FAO, 2003			0,35	30	70	50	35	90

^b intervalo de concentración, promedio ± desviación estándar y coeficiente de variación entre paréntesis.* Sedimentos de fondo del río Tuy en diferentes localidades

debajo e inferior que en Tingo María, Perú (Cárdenas, A. 2012) y en Huánuco, Ecuador (Huamani, H., et al., 2012) Para Cu los resultados obtenidos fueron superiores o comparables a los reportados en Costa Rica (Reyes, E., et al., 2004); y superiores para Pb respecto a los señalados en Perú, Ecuador y Costa Rica, (Rengifo, J., y Rodríguez, M. 2017; Huamani. H., et al., 2012; Reyes, E., et al., 2004)

En relación a otros valores reportados en suelos de cultivo de cacao en territorio nacional, los resultados obtenidos para Cd en este trabajo (Panaquire, Edo. Miranda) fueron menores que los determinados en la misma zona en suelos de las localidades de Cumbo y Tapipa (Izquierdo, A. 1998; Contreras, F. Herrera, T. e Izquierdo, A. 2005), y comparables o mayores que los determinados en sedimentos de fondo del Rio Tuy en Panaquire (Henríquez, R. 2011). Por otra parte, las concentraciones de Cd determinadas en este trabajo fueron inferiores que las determinadas en suelos de cultivos en Aragüita, Edo Aragua (Izquierdo, A. 1998).

En el caso del Cu los valores obtenidos en este trabajo fueron superiores a los reportados en Panaquire y Aragüita - Boca de Paparo, Edo Mirando y Edo Aragua respectivamente (Mogollón, J., et al., 1990; Henríquez, R. 2011) e inferiores en Panaquirito, Edo Miranda (Mogollón, J., et al., 1990).

Para el Pb, los valores determinados en este trabajo fueron inferiores a los reportados en Rio Tuy y Panaquire, Edo. Miranda (Mogollón, J., et al., 1990) y superiores a los encontrados en Panaquirito y Araguita también Edos. Miranda y Aragua (Mogollón, J., et al., 1990 y Henríquez, R. 2011). Por último, la concentración de Zn en las muestras de suelo analizadas en este trabajo duplicó las reportadas en las localidades Rio Tuy, Panaquirito y Panaquire (Mogollón, J., et al., 1990).

5.3.1 Índice de Geoacumulacion (I_{geo})

La Tabla 21 presenta los valores de I_{geo} determinados en las muestras de suelo completo (S_c) así como en las fracciones granulométricas analizadas (S_F). De acuerdo a los valores obtenidos y a la clasificación establecida por Müller, G. (1981), (Tabla 22) el suelo completo analizado (S_c) se encuentra de moderadamente a fuertemente contaminado con Cd, moderadamente contaminado con Zn, de no contaminado a moderadamente contaminado con Cu y Pb, y no contaminado con Cr y Ni. De acuerdo a los I_{geo} determinados, las fracciones granulométricas no presentaron diferencias apreciables en su nivel de contaminación respecto al suelo completo (Apéndice 5, Tabla 36).

Tabla 21. Índice de Geoacumulacion obtenidos*

	I_{geo}					
	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
S_c	1 - 3	0 - 1	-2 - -1	-2 - 0	-1 - 1	2
$S_{F \leq 63 \mu m}$	1 - 4	0 - 1	-2 - 0	-2 - 0	-2 - 0	1 - 2
$S_{F > 63 \mu m}$	1 - 4	-1 - 1	-3 - -1	-2 - 0	-1 - 1	2

* Valores determinados en base al promedio de Lindsay (1979).
En negrita valores de I_{geo} que indican algún nivel de contaminación

Tabla 22. Clasificación del grado de contaminación (Müller, G. 1981)

Valor I_{geo}	Clase	Calidad del sedimento
<0	0	No contaminado
0-1	1	No contaminado-moderadamente
1-2	2	Moderadamente contaminado
2-3	3	Moderadamente- fuertemente contaminado
3-4	4	Fuertemente contaminado
4-5	5	Fuertemente - Extremadamente
>5	6	Extremadamente contaminado

5.3.2 Riesgo Ambiental

El Código de Evaluación de Riesgo (RAC) evalúa el riesgo ambiental que puede representar un sedimento, de acuerdo al porcentaje del elemento que se encuentra en formas solubles, intercambiables y ligadas a los carbonato. Los resultados de concentración obtenidos con el esquema de extracción secuencial aplicado en las soluciones de extracción secuencial E1 y E2 del procedimiento BCR-modificado (Rauret, G. *et al.*, 1999) se muestran en la Tabla 23 (Apéndice 6, Tabla 37).

Tabla 23. Concentración total y extraída mediante procedimiento BCR^a (mg Kg⁻¹)

	Localidad	n	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
Sc	Panaquire	24	0,16- 0,96	37-101	28-95	15-63	07-22	243-344
			0,47±0,19 (39)	67±17 (25)	59±24 (40)	41±16 (38)	13±6 (42)	282±22 (8)
E1	Panaquire	14	0,18-0,28 ^a	1-13	0,2-1,4	245-808	0,21-0,48	0,4-1,1
			0,23±0,04 (19)	5±5 (90)	0,5±0,4 (86)	452±1174 (38)	0,34±0,09 (26)	0,6±0,2 (31)
			42-77	2-18	1-5	2-4	0,1-0,3	
E2	Panaquire	14	0,04-0,16	21-67	3-22		6,3-15,1	25-53
			0,10±0,03 (31)	37±14 (37)	13±6 (44)		10±3 (28)	35±7 (20)

^a Intervalo de concentración, promedio ± desviación estándar, coeficiente de variación entre paréntesis y en negrita el %p/p del metal extraído

En la Figura 14 se muestran los porcentajes de cada elemento determinados en las soluciones de extracción (E1 y E2) (Apéndice 6, Tabla 38). Destaca el Cd, el cual se presenta en un porcentaje elevado en la fracción biodisponible ≤60 % (E1: formas solubles, intercambiables y asociadas a los carbonatos), seguido por el Cu. Para el resto de los elementos la fracción intercambiable es escasa.

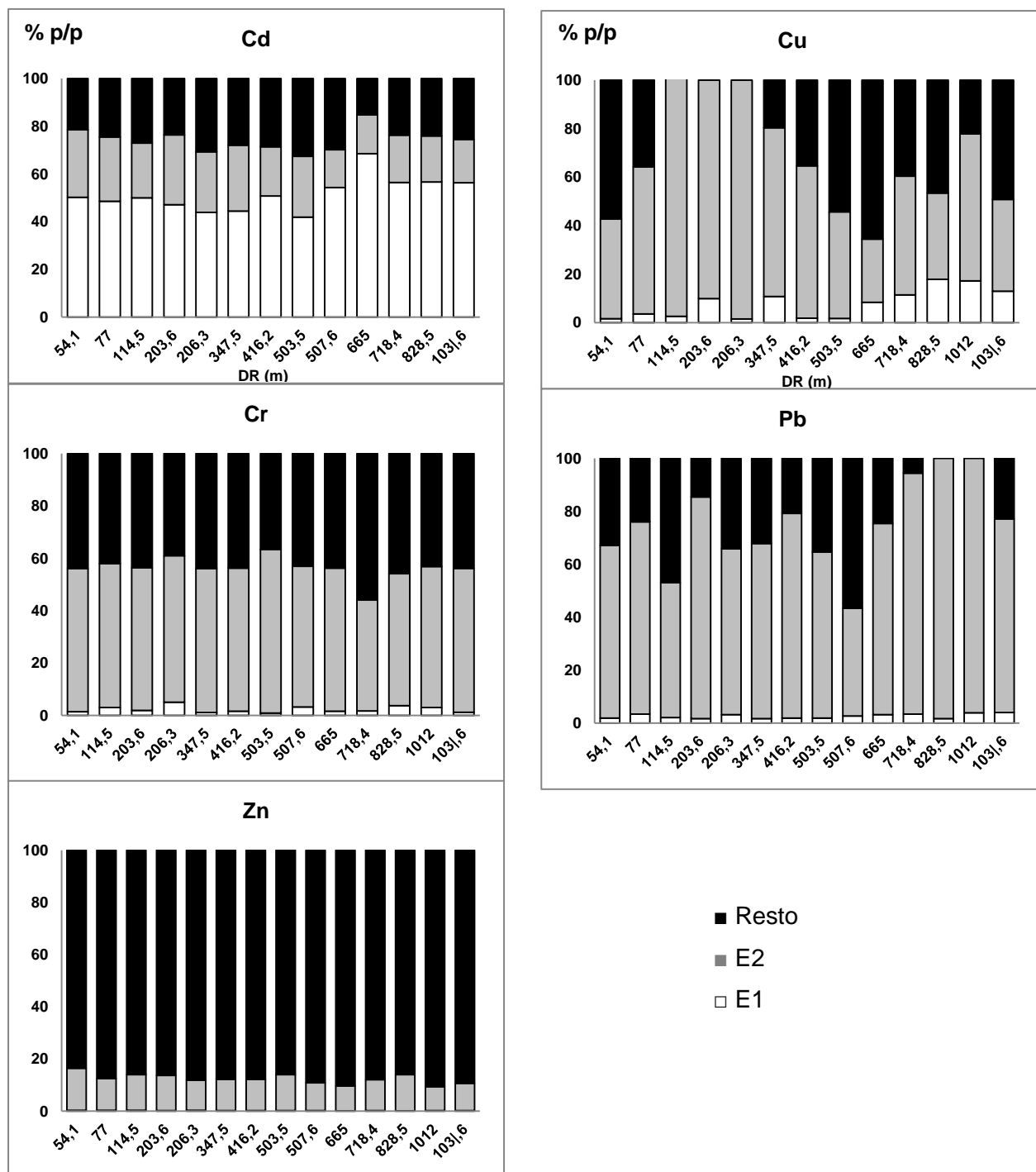


Figura 14. Porcentaje p/p de los elementos en las fracciones E1 y E2

En la Tabla 24 se muestra el porcentaje de las muestras que presentan cada nivel de riesgo, de acuerdo a Perin, G. *et al.*, (1985). De acuerdo a estos valores, los suelos estudiados presentan riesgo Alto (50% de las muestras) y Muy alto (50% de las muestras) respecto a su contenido de Cd. En el caso del cobre se determinó un índice de riesgo de Bajo (57% de las muestras) a Medio (43% de las muestras). Todo el terreno en estudio presentó un índice de riesgo Bajo respecto a los elementos Cr y Pb, y Ningún riesgo respecto a Zn. Para el Ni no se pudo determinar el Riesgo ambiental (RAC) dado que los resultados en E1 no pudieron ser considerados por estar afectados por la contaminación.

Estos resultados muestran que el Cd en el suelo se encuentra biodisponible en concentraciones apreciables.

Tabla 24. Porcentaje de muestras para cada nivel de riesgo (Perin, G. *et al.*, 1985)

Riesgo RAC	% Metal en forma soluble, intercambiable o carbonato	Cd	Cu	Cr	Pb	Zn
Ninguno	<1					100%
Bajo	1-10		57%	100%	100%	
Medio	11-30		43%			
Alto	31-50	50%				
Muy alto	>50	50%				

5.4 Composición en la fracción granulométrica $\leq 63 \mu\text{m}$ del suelo

Las concentraciones de los elementos en la fracción $\leq 63 \mu\text{m}$ presentaron un comportamiento similar al determinado en la fracción $> 63 \mu\text{m}$ (Figura 15). Para los elementos Cu y Cr se determinaron concentraciones ligeramente superiores en la fracción $\leq 63 \mu\text{m}$ respecto a la determinada en la fracción $> 63 \mu\text{m}$, lo cual indicaría

un enriquecimiento de la fracción fina con estos elementos. Para el Zn el enriquecimiento se observó en la fracción gruesa.

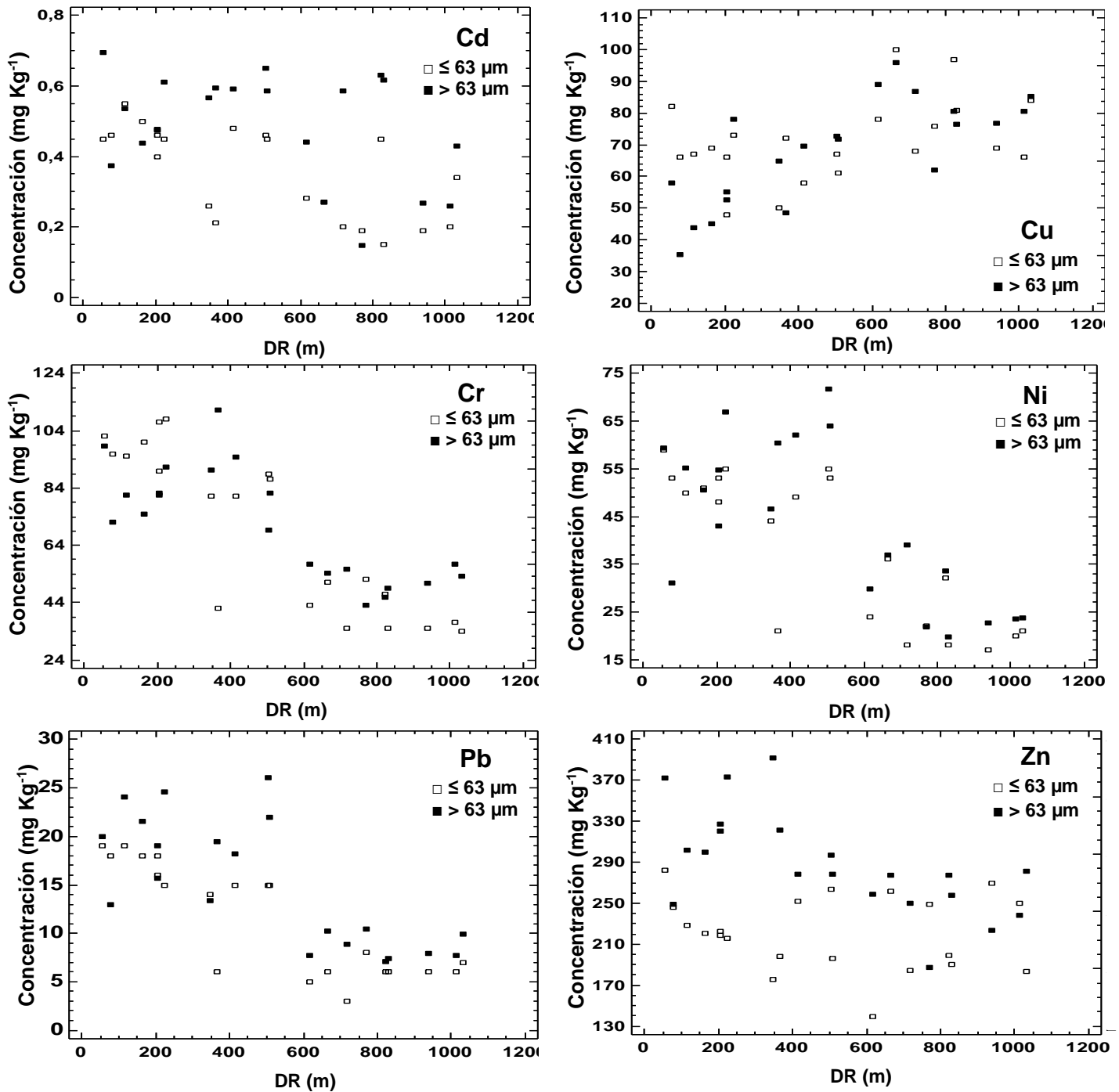


Figura 15. Concentración de los elementos en las fracciones del suelo vs DR

En términos % p/p, la fracción $\leq 63 \mu\text{m}$ aporta al suelo la masa minoritaria de todos los elementos en todo el terreno analizado y dicho aporte aumenta hacia el río. (Figura 16, Apéndice 7, Tabla 39), esto último como consecuencia del aumento del porcentaje p/p de la fracción fina hacia el río (Figura 11).

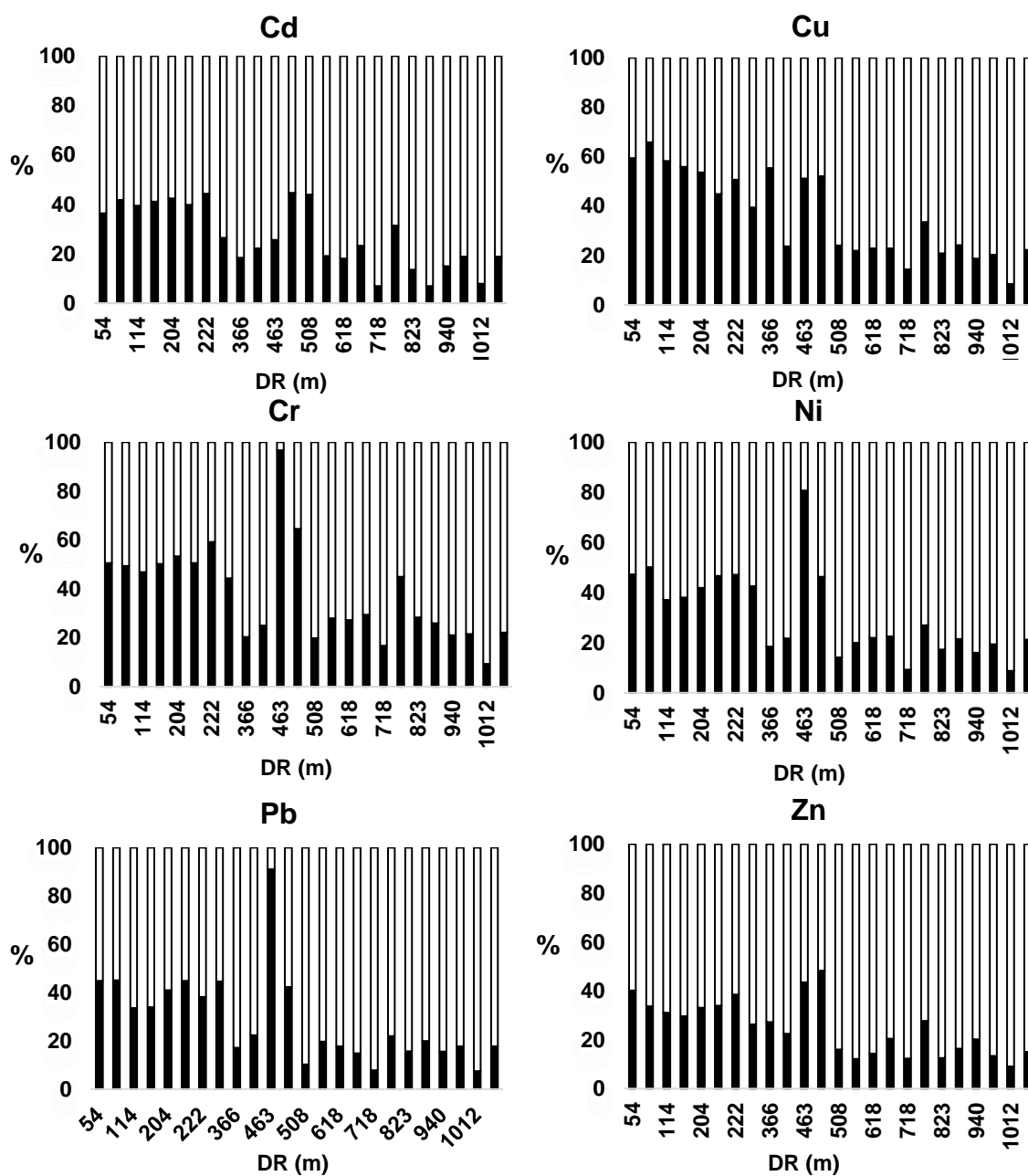


Figura 16. Porcentaje p/p de los elementos por fracción granulométrica en función de la distancia al río Tuy (DR)

5.5 Análisis de componentes principales y correlaciones múltiples

5.5.1 Suelo completo y sus fracciones granulométricas

El análisis de componentes principales (PCA) aplicado en las muestras de suelo completo (Sc) y sus fracciones granulométricas ($\leq 63 \mu\text{m}$ y $> 63 \mu\text{m}$) de todo el terreno (MT) mostró, en cada caso, dos componentes principales que explican el 85,5%, 83,1 % y 82,7 % de la variabilidad de la data, respectivamente (Apéndice 8, 9 y 10). Los biplots correspondientes se muestran en la Figura 17.

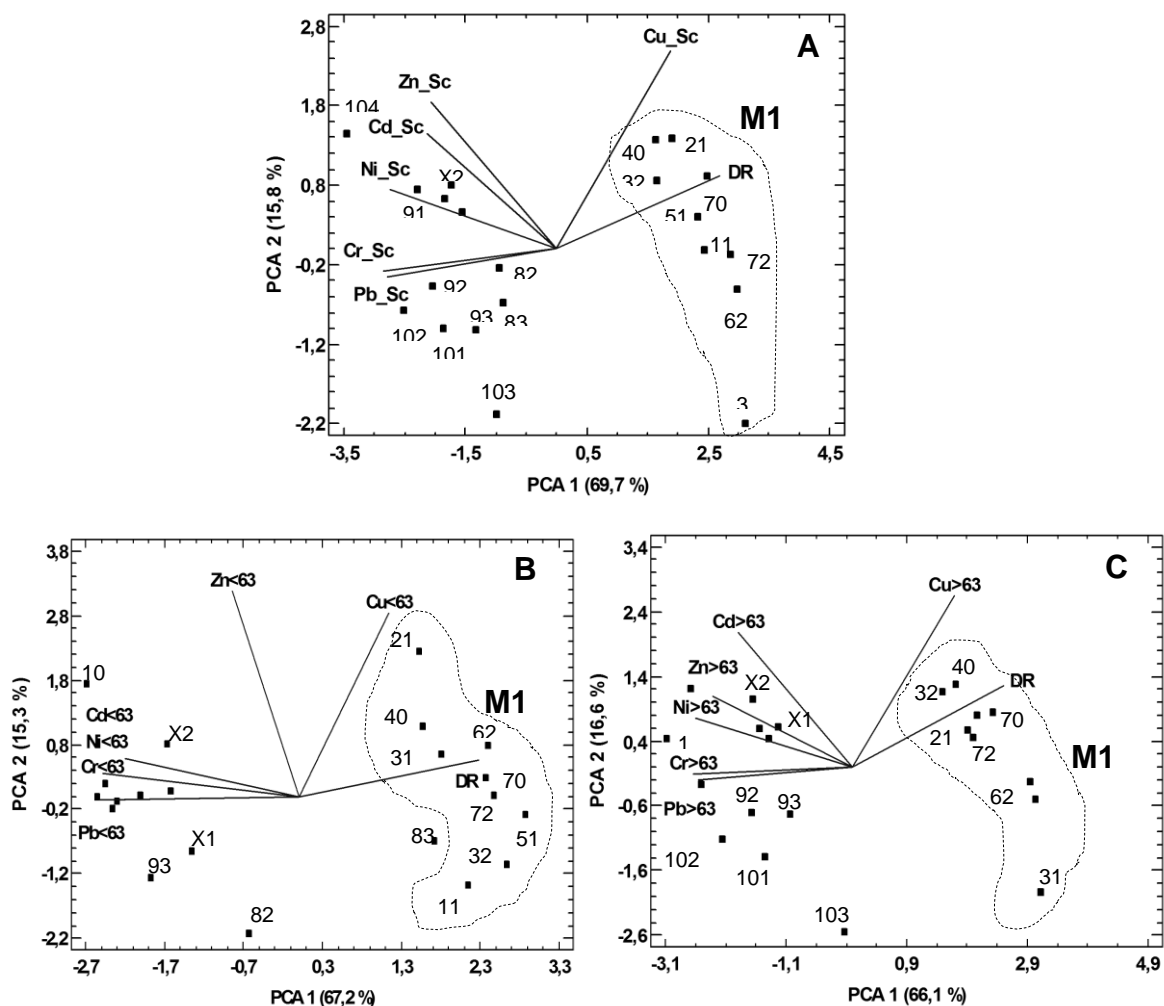


Figura 17. Biplots del PCA en A: Sc; B: $\leq 63 \mu\text{m}$; y C: $> 63 \mu\text{m}$
(M1: Primera etapa del muestreo)

Las correlaciones que se observan en los tres biplots (Figura 17) son similares y corresponden a la correlación negativa del Cd, Cr, Ni, Pb y Zn con la DR, y la correlación positiva del Cu con la DR. En los biplots se destaca M1, la zona más alejada del río, no inundable, y que presenta la mayor acidez y mayores porcentajes de MO y CO_3^{2-} en el suelo.

El análisis de correlaciones múltiples (coeficiente de Spearman) aplicado por separado a Sc y sus fracciones granulométricas, mostró diferencias ligeras. Esto muestra que el comportamiento de los elementos en las fracciones granulométricas sigue la tendencia que presenta en el Sc.

5.5.2 Muestras de suelo completo (Sc)

El análisis de componentes principales (PCA) aplicado al Sc de todo el terreno (MT), incluyendo las variables de pH, % MO, % CO_3^{2-} y la concentración de P, mostró tres componentes principales que explicarían el 88,1 % de la variabilidad de la data (Figura 18, Apéndice 8, Tablas 40, 41, 42 y 43).

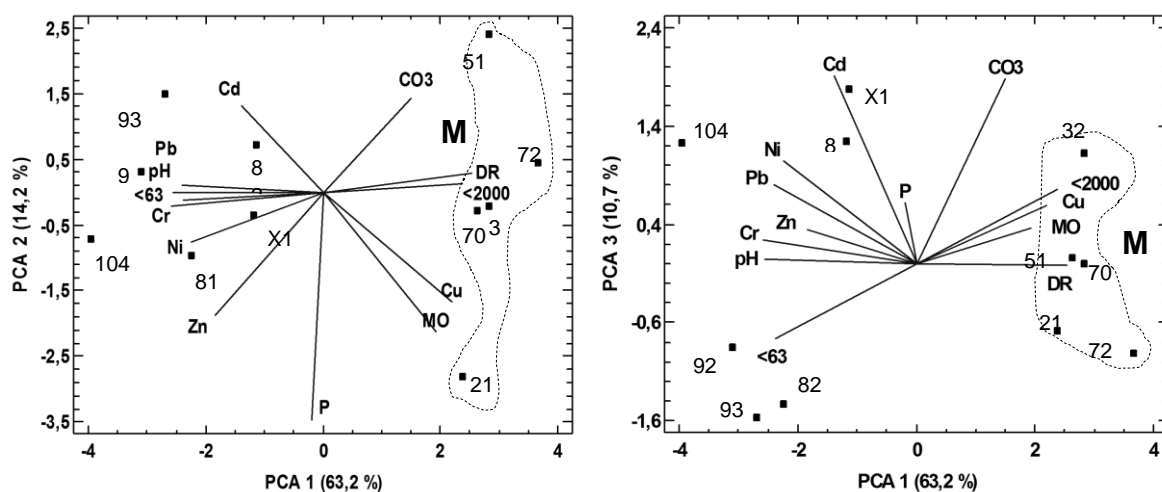


Figura 18. Biplots del PCA en Sc en el muestreo total (MT)
(M1: Primera etapa del muestreo)

Las correlaciones entre las variables que se observan en los biplots muestran que el % p/p de la fracción $\leq 63 \mu\text{m}$, el pH y la concentración de los elementos Pb, Ni, Cr, Cd y Zn crece en la dirección hacia el río, mientras que las correspondientes al Cu, %MO y % CO_3^{2-} lo hacen en sentido opuesto. La concentración de Cu en el suelo aumenta con la acidez y se debe a la hidrólisis del elemento que ocurre a $\text{pH}=6$ y que lo precipita y lo retiene en el suelo (US EPA, 1992). Para el resto de los elementos, Cd, Cr, Ni, Pb y Zn, ocurre lo opuesto, a pH ácidos se facilita la movilidad de los elementos y en consecuencia disminuye su concentración en los suelos (Figura 19).

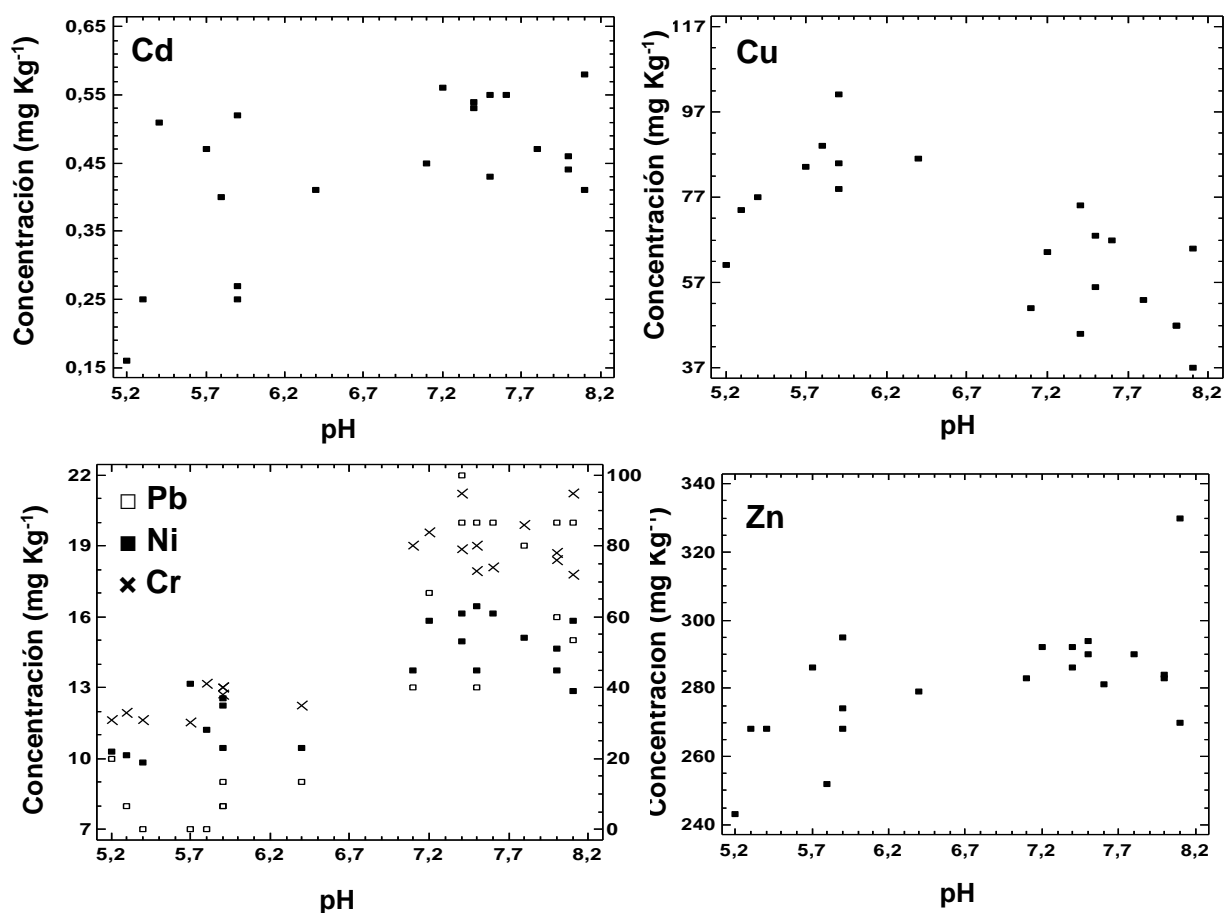


Figura 19. Concentración de los elementos en el Sc en función del pH

Adicionalmente, se determinaron correlaciones significativas (coeficiente de Spearman) entre todos los elementos, excepto para el Cu con los elementos Cd y Zn. El fósforo, por su parte, solo se correlacionó significativa (>92%) y positivamente con el Cu y el Zn (Figura 20) y su concentración tiende a aumentar hacia la carretera.

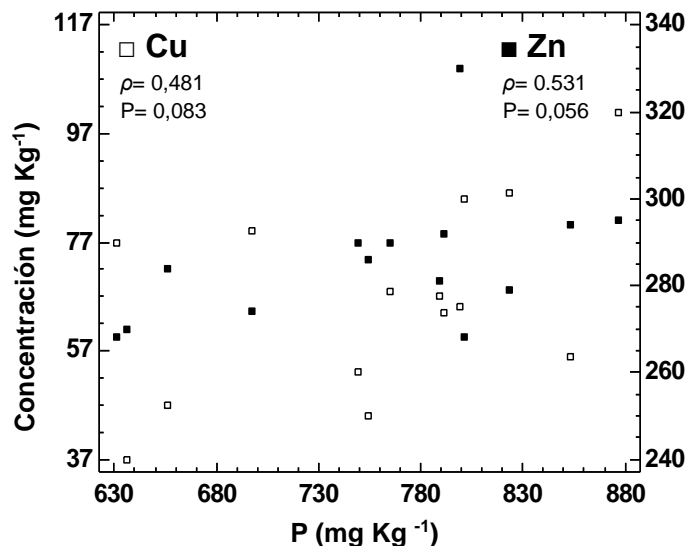


Figura 20. Correlaciones del fósforo en suelo completo (Sc)

Las correlaciones significativas (95%) y positivas entre los elementos Cd, Cr, Ni, Pb y Zn y el aumento de su concentración en dirección hacia el río, habla de un posible origen común, el cual pudiera relacionarse con la posible contaminación por el río en sus periodos de inundación.

La correlación positiva significativa obtenida entre el P y los elementos Cu y Zn estaría asociada a la presencia de fertilizantes. Sin embargo, la correlación negativa determinada entre el Cu y el Zn descartaría esta hipótesis.

No obstante, al realizar un análisis multivariado por separado a los dos sectores del terreno correspondientes al muestreo de la primera y segunda zona (M1 y M2), se

determinó, en ambas zonas, además de las correlaciones entre el P con el Cu y Zn determinadas en MT, las correlaciones significativas positivas entre el Cu con el Zn y con el resto de los elementos, excepto el Cd en M1. El P también presentó correlaciones positivas con la mayoría de los elementos, excepto con el Cd en M1. Esto mostraría que el P viene en conjunto con los metales, en los cuales predominan las concentraciones de Zn y Cu, y cuyo origen podría ser la presencia de las aguas que inundan el terreno en M2, o introducido como fertilizantes en M1. La tendencia del aumento de la concentración del P hacia la carretera indicaría su introducción al terreno como fertilizante del suelo, especialmente en el sector M1; la ausencia de la correlación P-Cd, indicaría que el fertilizante empleado es de tipo nitrogenado y no fosfatado (Martí *et al.*, 2002). La correlación no significativa del P con DR y su baja concentración respecto a la reportada en suelos cultivados (790-1020 mg Kg⁻¹ Wal, A., et al., 2006), indicaría que los fertilizantes no han sido empleados recientemente, por lo que su concentración se ve disminuida.

5.5.3 Muestras de suelo completo y extracción secuencial E1

El análisis de componentes principales aplicado en MT para las variables determinadas en el Sc y su fracción biodisponible (extracción secuencial E1) de Sc, mostró tres componentes principales (85 % de la variabilidad de la data). En los biplots (Figura 21, Apéndice 11, Tabla 52-55) destaca la tendencia opuesta que presentan los elementos Cd y Cr en la E1 en relación a la observada en Sc respecto a la DR, es decir, la concentración de estos elementos en la E1 crece en dirección opuesta al río, con el aumento del % CO₃, el %MO y el aumento de la acidez del suelo, tal como ocurre para el Cu.

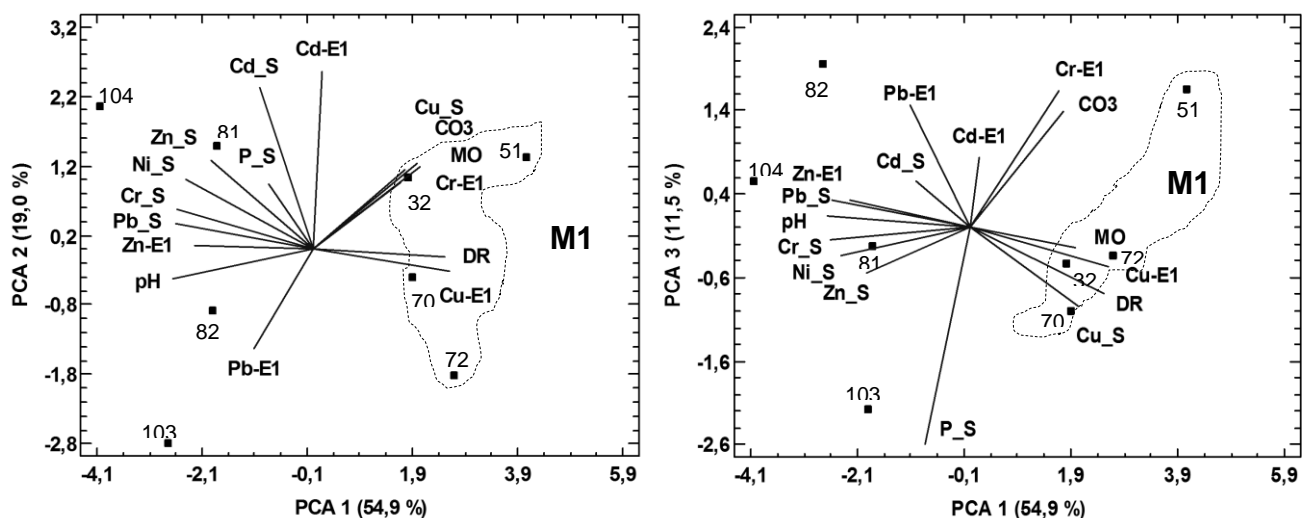


Figura 21. Análisis de Componentes principales en MT para Sc y E1

Adicionalmente, se observa la correlación entre la concentración extraída en E1 y la determinada en el Sc para Cd ($P=0,0138$), Cu ($P=0,0713$), Pb ($0,0250$) y Zn ($0,3178$), así como la correlación entre la concentración en E1 con DR, excepto para el Cd, y en el caso del Cr no se observa la correlación entre Sc y E1, y tampoco con DR.

En la Figura 22 se muestran los gráficos de las correlaciones entre la concentración de los elementos y su distancia al río donde se observa que las concentraciones de los elementos en E1 y Sc presentan diferencias notables entre las dos zonas del terreno, M1 y M2.

Estos resultados muestran que la fracción extraíble E1 de los elementos se correlaciona con su concentración en el suelo completo, por lo que la tendencia de la biodisponibilidad de los elementos sigue la de su concentración en el suelo, excepto para el Cd y el Cr, para los cuales aumenta con la acidez del suelo, diferenciándose de ña tendencia determinada en el suelo.

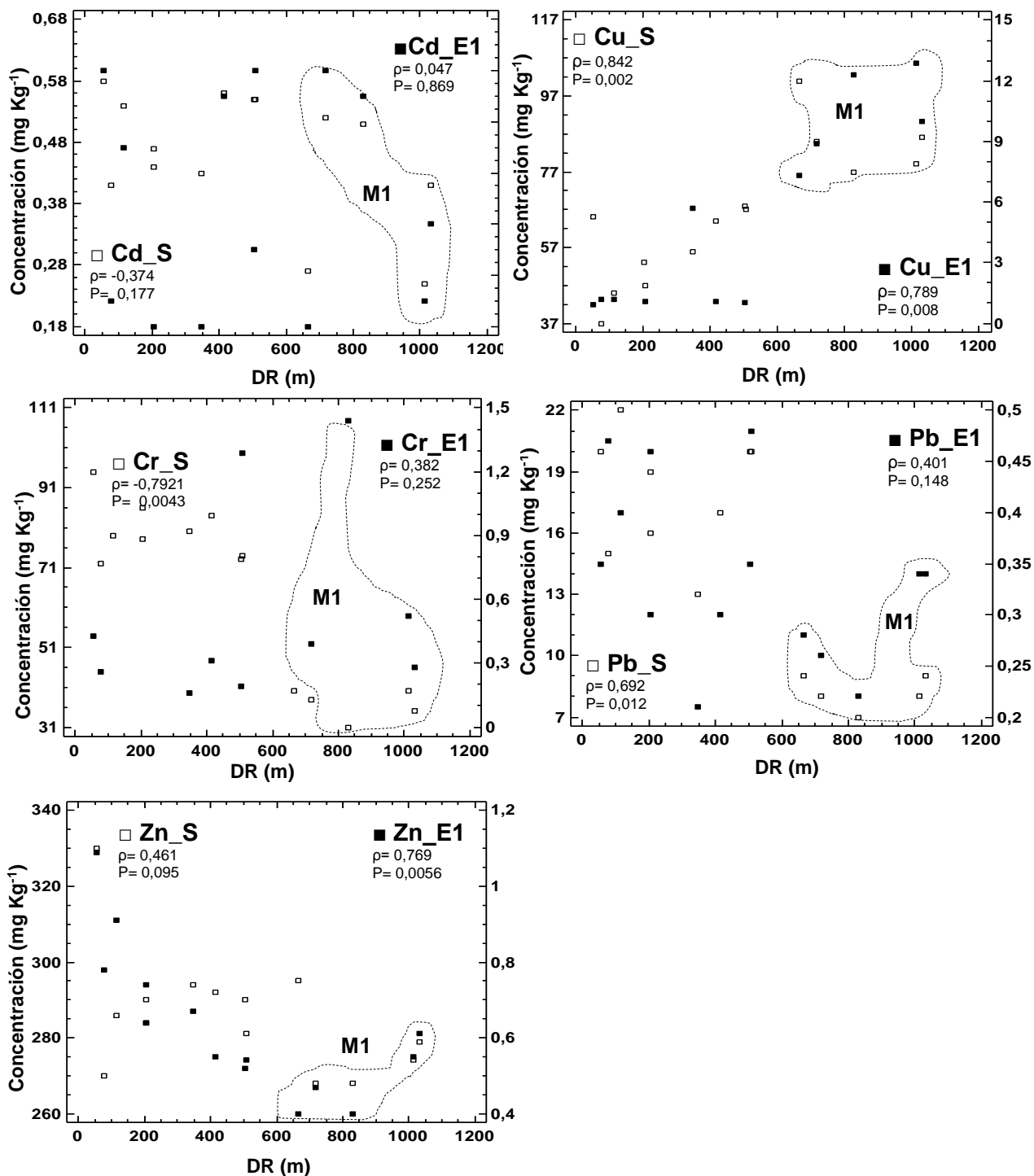


Figura 22. Correlaciones entre elementos en Sc y E1 con la distancia al río (DR)
(M1: Primera etapa del muestreo)

5.5.4 Relación entre la concentración de los elementos en los granos y el suelo

En esta misma hacienda, simultáneo al muestreo de los suelos, se realizó un muestreo de frutos de cacao en época de cosecha, los cuales, sin pasar por el proceso de la fermentación, fueron descascarillados y posteriormente secados a temperatura ambiente antes de su análisis químico (Pérez, J. 2019) los resultados de todo el muestreo de granos se muestra en el Apéndice 12, Tabla 56.

En este trabajo los intervalos de concentración determinados en los granos fueron, en mg Kg^{-1} : 0,37-1,87 para Cd; 12-39 para Cu; 0,12-0,52 para Cr; 5,7-14,0 para Ni; 1,0-2,7 para Pb; y 37,7- 55,5 para Zn.

Los granos de cacao presentaron niveles de Cd superiores a los establecidos en la norma COVENIN 50:2018 y el 78% de ellos superó el límite establecido por la UE 488/2014; el 82% de los granos presentaron niveles de Cu superiores a la norma venezolana y el 35% el nivel establecido en el CODEX-STAN 141-1983; y en el caso del Pb, el 91% de las granos superó los límites de la norma venezolana y el 15% el establecido en el CODEX-STAN 141-1983 (Apéndice 12, Figura 26).

En este trabajo Pérez, J. (2019) concluye que la concentración de Cd, Cu y Zn en los granos se relaciona negativamente con el pH de los suelos, por lo que la concentración de los elementos en los frutos crece con la acidez del terreno.

La concentración de los elementos en los granos supera notablemente el valor obtenido en los suelos para el Cd, para el Cu y Ni es comparable o menor y para el resto de los elementos es mucho menor.

El análisis de componentes principales y de correlaciones múltiples aplicado a los datos determinados en los granos de cacao (Pérez J. 2019) y los obtenidos en el Sc y su fracción disponible (E1) mostraron los resultados que se presentan en el Apéndice 13 y 14. En este estudio no se incluyó la MO y los CO_3^{2-} para aumentar el número muestras con datos completos de todas las variables.

En el PCA aplicado a las muestras de granos y de suelos, Sc, en el terreno completo (MT) y en las zonas M1 y M2, correspondientes a la primera y segunda etapa del muestreo, se obtuvieron los biplots de la Figura 23. A. En el biplot de MT, destaca que la concentración de los elementos en los granos y en los suelos solo se correlaciona en el caso del Cu ($P=95\%$) y que la tendencia de la concentración de Cd y Zn en los granos con la DR es opuesta a la observada en el Sc. En M1 se encontró la correlación granos-suelos para Cu y Zn, en M2 las correlaciones determinadas fueron negativas con Cu, Ni y Cr.

En relación al pH, en las muestras de suelo los elementos se correlacionaron de manera positiva, excepto el Cu, tanto en MT como en M1; mientras que en M2 la correlación de todos los elementos con el pH fue negativa, excepto para el Pb. En los granos, las correlaciones con el pH fueron positivas para el Cr, Ni y Pb en MT, mientras que en M1 el Cr y Ni se correlacionaron negativamente; por su parte en M2 todos los elementos en el grano se correlacionaron de forma positiva con el pH (resultados en Apéndice 13).

En el análisis aplicado a los granos de cacao y la fracción disponible E1 de los suelos en MT, M1 y M2, se obtuvieron los biplots de la Figura 23.B donde se observan las correlaciones positivas entre la concentración de los elementos en los granos y en la fracción biodisponible E1, en todo el terreno, MT, para Cd, Cu y Pb. ($P>87\%$). En M1 se determinaron las correlaciones también positivas para Cd y Cu y en M2 para Cu, Pb y Zn.

Específicamente para el Cd, se determinó que la concentración en el suelo se correlaciona positiva y significativamente con su concentración biodisponible, y ésta a su vez con el contenido en los granos. Sin embargo, el contenido del elemento en los granos no se correlaciona significativamente con su contenido en el suelo.

Estos resultados muestran que las concentraciones y su distribución espacial de los elementos en el suelo, su fracción biodisponible y en los granos, guarda relaciones complejas que deben relacionarse con las variables fisicoquímicas del suelo que

definen la movilidad o inmovilidad de los elementos en el suelo y su biodisponibilidad, como el pH y MO.

En las secciones 5.2 y 5.4 se destacó que dado el contenido granulométrico, el pH y el contenido de MO y CO_3^{2-} determinados, el terreno se separa en dos zonas diferentes, entre las cuales también se han determinado diferencias en el comportamiento y distribución espacial de los elementos. Una zona del terreno cercana al río (M2) y la lejana al río (M1). Por esto, los resultados obtenidos en todo el terreno (MT) resultan del comportamiento promedio, el cual está determinado en muchos casos, por las grandes diferencias que presentan las variables entre las dos zonas del terreno, tal como puede observarse en la Figura 24, y no representan el comportamiento en cada zona.

La forma química en que se encuentran los elementos y el pH de los suelos son dos de las variables más importantes que definen la biodisponibilidad de los elementos y por tanto la concentración en los frutos. En la Figura 25 se muestra la tendencia de la concentración de los elementos en el suelo, la fracción biodisponible y la determinada en los frutos en función del pH.

En estos gráficos se aprecia que en la zona ácida del terreno, M1, zona opuesta al río, la concentración de Cd y Cr en los granos crece con su fracción extraíble de los suelos, mientras que la de Cu y Ni crece con la concentración total en el suelo; para Pb y Zn la concentración en los granos crece con la correspondiente en los suelos y su fracción biodisponible. En la zona básica, M2, zona cercana al río, la concentración de los granos crece con la fracción extraíble para Cr, Pb y Zn, y con la de los suelos en el caso del Pb y Ni.

Estos resultados muestran nuevamente diferencias entre las dos zonas del terreno y destacan las diferencias entre los elementos respecto al efecto de la concentración biodisponible del elemento, la concentración en el suelo y pH en la concentración de los elementos en los granos. El Cd, Cu y el Cr serían más sensibles al efecto del pH que el Pb y Zn.

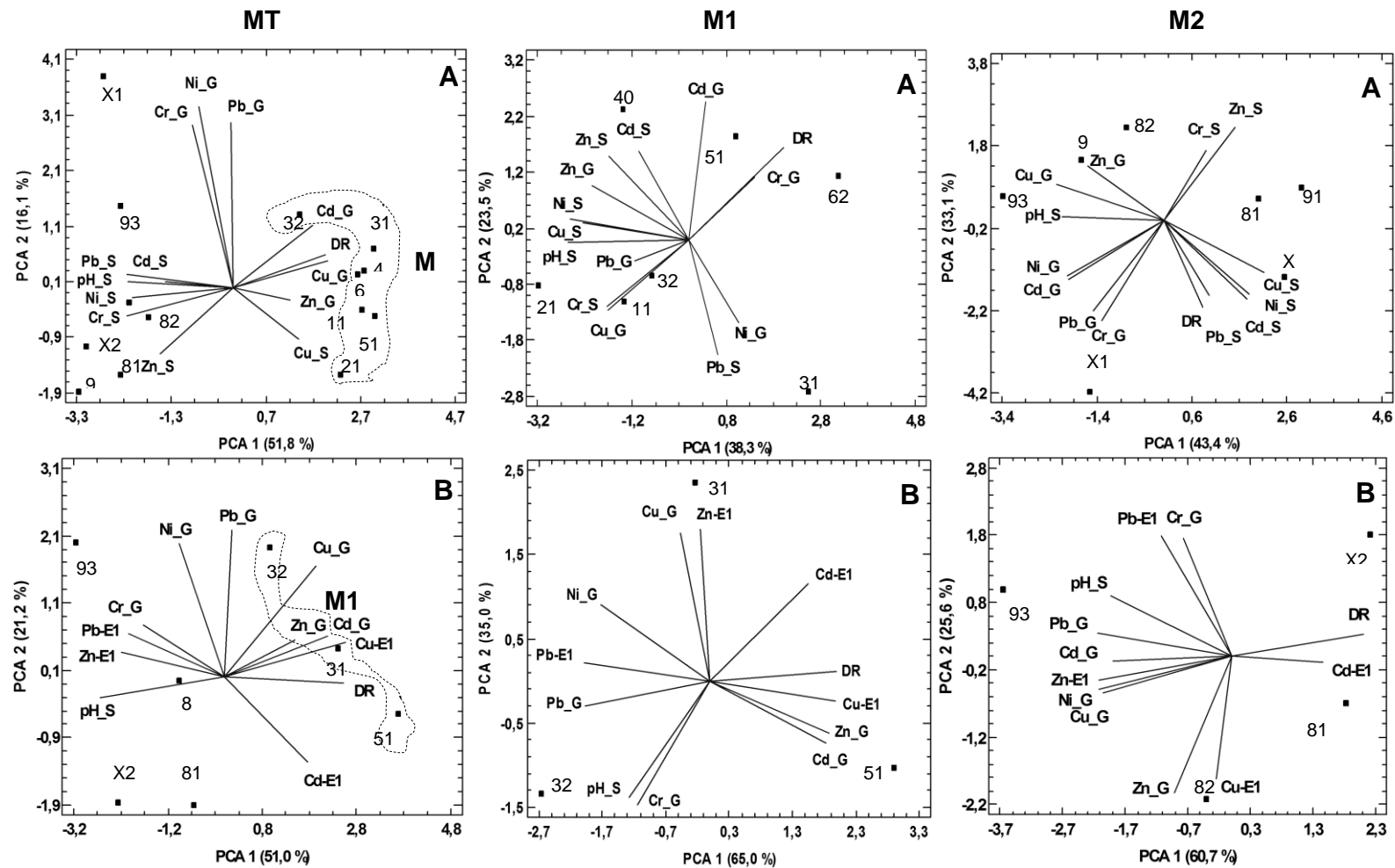


Figura 23. PCA para granos de cacao y suelos: A: Sc; y B: E1

MT: Muestreo total; M1: Primera etapa del muestreo; M2: Segunda etapa del muestreo

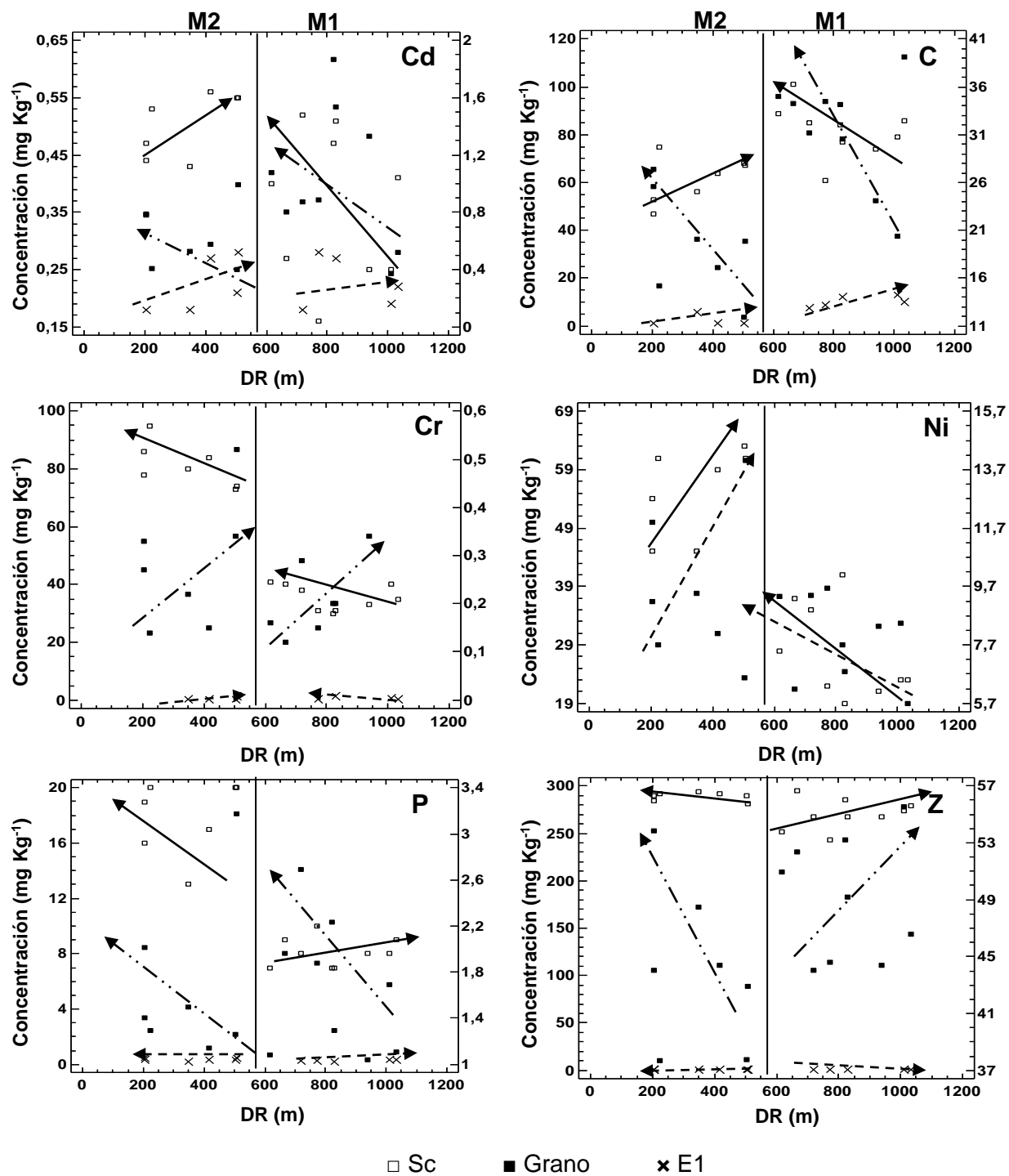


Figura 24. Concentración de los elementos en Sc, Granos y E1 en función de DR

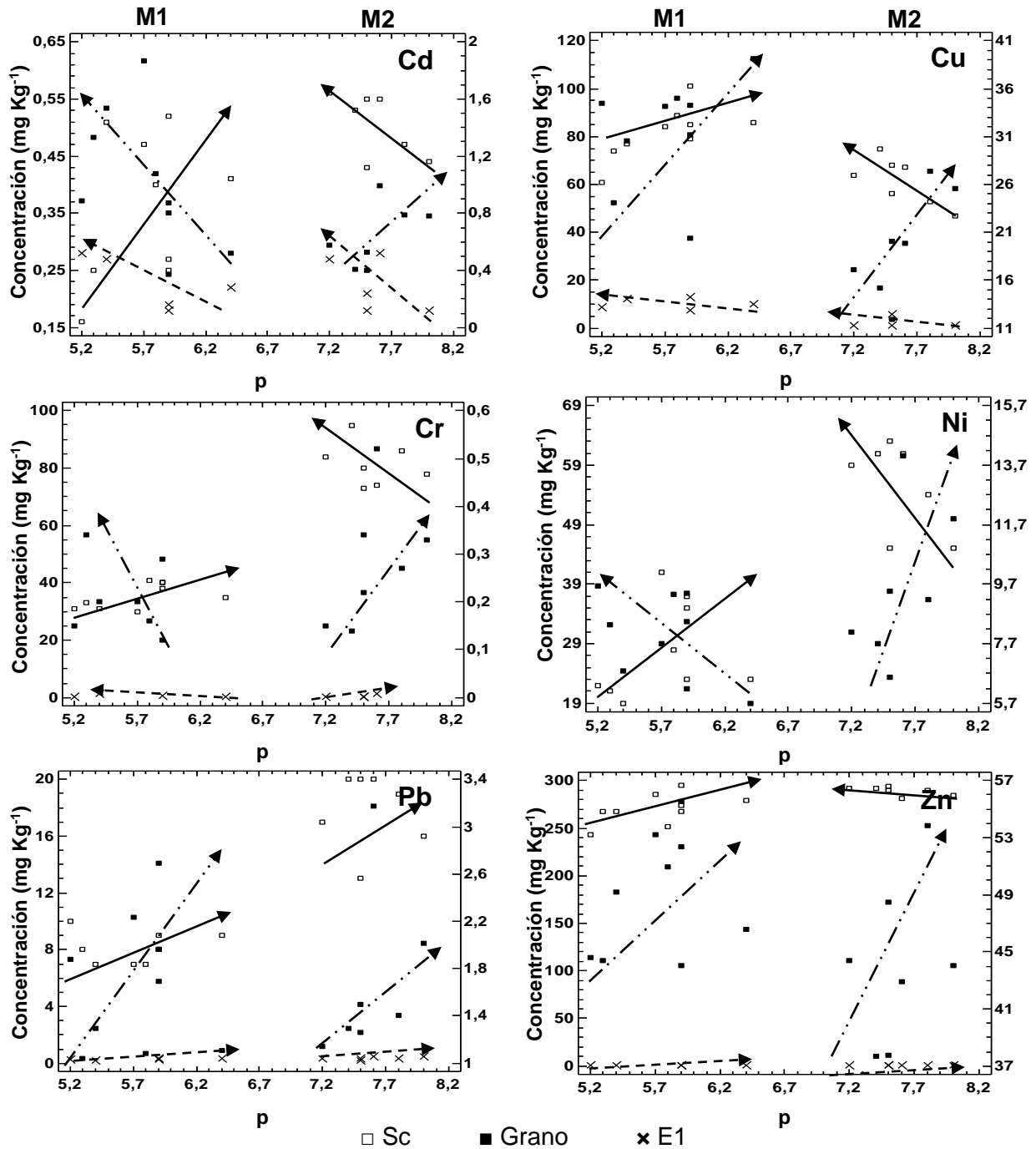


Figura 25. Concentración de los elementos en Sc, Granos y E1 en función del pH

5.6 Bioacumulación

Se determinó la bioacumulación de los metales en los granos mediante la relación entre la concentración en los granos y la correspondiente en los suelos. Los resultados se muestran en la Tabla 26, y de acuerdo a los valores, el orden de bioacumulación de los elementos es Cd>Cu>Ni>Pb≈Zn>Cr.

Tabla 25. Biacumulación de los metales en el grano de cacao*

	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
MT	0,7-5,6	0,2-0,6	0,001-0,010	0,1-0,4	0,06-0,34	0,13-0,20
	2,3±1,5	0,4±0,1	0,005±0,002	0,3±0,1	0,2±0,1	0,15±0,02
M1	1,3-5,5	0,3-0,6	0,003-0,010	0,017-0,44	0,1-0,3	0,17-0,20
	3,1±1,6	0,04±0,1	0,005±0,003	0,3±0,1	0,2±0,1	0,18±0,01
M2	0,7-1,8	0,2-0,5	0,001-0,007	0,10-0,26	0,06-0,16	0,13-0,20
	1,3±0,5	0,3±0,1	0,004±0,002	0,2±0,1	0,10±0,04	0,15±0,02

* Intervalo y Promedio ± desviación estándar

Solo para el cadmio se determinaron valores importantes de biacumulación que indican que el grano presenta concentraciones superiores que en el suelo. La bioacumulación determinada para este elemento difirió de manera importante entre ambas zonas del terreno, en M1 se determinó el intervalo 1,3-5,6 mientras que en M2 fue de 0,7-1,7.

La concentración de Cu y Pb en los suelos de todo el terreno es superior a las señaladas como límites en los granos. Sin embargo, en los granos se obtienen concentraciones para Cu superiores a las señaladas en las normas, en la zona acida del terreno, M1, y para el Pb en la zona M2.

Para el Cd, el contenido en suelos es inferior al determinado en los granos, sin embargo, en estos se determinaron concentraciones superiores en la zona acida, M1.

Por esto, se concluye que la bioacumulación importante que presenta el Cd está relacionada con la concentración elevada del elemento que se encuentra biodisponible en todo el terreno (cerca del 50% del elemento se encuentra en forma de carbonates o en formas solubles o intercambiables), pero la variación importante observada entre M1 y M2 es consecuencia de la acidez en M1. El Cu presenta una pequeña fracción biodisponible solo en la zona M1 (<20%) y la concentración elevada en los granos se debe a las concentraciones elevadas que se encuentran en el suelo, donde el pH inmoviliza al elemento, por lo que en M1 la bioacumulación es ligeramente mayor que en M2. Para el resto de los elementos, la escasa concentración biodisponible hace que la bioacumulación sea mucho menor y menos dependiente del pH de los suelos y por tanto comparable entre ambas zonas del terreno. Este es el caso del Cr, Pb, Ni y Zn, por lo que, para estos elementos, la concentración de los granos depende de su concentración en el suelo.

VI. CONCLUSIONES

El terreno de la hacienda se encuentra diferenciado en dos zonas que presentan regímenes fisicoquímicos bien diferenciados: M1 es la zona opuesta al río, ácida y con el mayor contenido de fracción $> 2000 \mu\text{m}$, P, MO, CO_3^{-2} , mientras que M2 es la zona inundable, de pH básico y que presenta niveles mayores de la fracción $\leq 63 \mu\text{m}$ y los menores de P, MO, CO_3^{-2} .

Los estudios realizados muestran que las inundaciones del río Tuy afectan el contenido metálico de los suelos de la hacienda, observándose el aumento de la concentración de todos los elementos considerados hacia el río, excepto la del Cu, debido a la hidrólisis que lo precipita como hidróxido a $\text{pH}=6$, por lo que su concentración aumenta en la dirección de la acidez del terreno, es decir opuesta al río, junto con el incremento del contenido de P, MO y CO_3^{-2} .

La concentración biodisponible de los elementos es escasa para el Zn, Cr, Ni y Pb, para el Cu es cercana al 20% en la zona ácida y para el Cd alcanza al 50% de su concentración en todo el terreno. La tendencia de la biodisponibilidad de los elementos sigue la de su concentración en el suelo, excepto para Cd y Cr, para los cuales aumenta con la acidez del suelo.

La bioacumulación determinada para el Cr, Ni, Pb y Zn no es significativa debido a su escasa biodisponibilidad en los suelos, por lo que el pH ejerce poco efecto en su bioacumulación y la concentración de los granos depende de la concentración en el suelo. Por el contrario, para Cd, la bioacumulación en los granos es importante debido a la elevada concentración biodisponible del elemento que se encuentra en todo el terreno, y la variación de la bioacumulación observada entre M1 y M2 es consecuencia de la diferencia de pH entre ambas zonas. En el caso del Cu, aunque no hay bioacumulación importante las concentraciones elevadas en los granos se

deben al aumento de la concentración del elemento por su inmovilización en pH ácidos.

Los resultados muestran que las concentraciones elevadas Pb, Cd y Cu en los granos de cacao, por encima de los valores en normativas nacionales e internacionales, se deben a dos factores. La contribución antropogénica de las inundaciones del río Tuy es el factor determinante en el caso del Pb, en el caso del Cu es el pH de los suelos el que ejerce el control y en el del Cd es la elevada biodisponibilidad del elemento que se encuentra en el suelo y el pH.

VII. RECOMENDACIONES

Aumentar el número de muestras para el análisis del porcentaje de MO, Carbonatos totales y fosforo.

Plantear ecuaciones que expliquen la concentración de la concentración de cada elemento en los granos de cacao, en función de las variables del suelo y de las concentraciones en el suelo completo y su fracción biodisponible.

VIII. REFERENCIAS

Addis, W., y Alemayehu A. (2017). «Determination of heavy metal concentration in soils used for cultivation of *Allium sativum* L. (garlic) in East Gojjam Zone, Amhara Region, Ethiopia.» *Cogent Chemistry*. 1-12.

Álvarez, Ma., y Carrillo, G. (2012). Simultaneous determination of arsenic, cadmium, cooper, chromium, nickel, lead and thallium in total digested sediment samples and available fractions by electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy (ETAAS). *Talanta*, 97, 505-512.

Andrades, M., y Martinez, M. (2014). «FERTILIDAD DEL SUELO Y PARAMETROS QUE LA DEFINEN .» *UNIVERSIDAD DE LA RIOJA*. 1-34.

Barraza, F., Schreck, E., Leveque, T., Usu, G., Lopez, 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.

Barron, G. (2016). Ecotoxicología del Cadmio (Tesis de pregrado).Universidad Complutense, Madrid, España.

Bautista, F. (1999). Introduccion al estudio de la contaminacion del suelo por Metales Pesados.*Universidad Autonoma de Yucatan*, 1-69.

Carrasco, M. A., (1992). El suelo como sistema químico. En Vera W.: Suelos, una visión actualizada del recurso. Publicaciones Misceláneas Agrícolas N° 38, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, 345 p.

Codex - Stan (1983). Cacao sin cáscara ni germen, cacao en pasta, torta de prensado de cacao y polvillo de cacao (finos de cacao) para el uso en la fabricación de productos de cacao y chocolate. Consultado e 27 de febrero de 2019. Disponible en: <http://www.colpos.mx/bancodenormas/ninternacionales/CODEX-STAN-141-1983.pdf>

Contreras, F., Herrera, T., e Izquierdo, A. (2005) Efecto de dos fuentes de carbonato de calcio CaCO_3 sobre la disponibilidad de cadmio para plantas de cacao (*Theobroma Cacao L.*) en suelos de Barlovento, Estado Miranda. *Venesuelos*, 13, 52-63.

Chavez, E., He, Z., Stoffella, p., Mylavarapu, R., Li, Y., Moyano, B., y Baligar, V. (2015). Concentration of cadmium in cacao beans and its relationship with soil cadmium in southern Ecuador. *Science of the Total Environment*, 533,205-214.

Departamento de desarrollo sostenible. (1999). Educación ambiental para el trópico de Cochabamba. *Deposito de documento de la FAO*. Consultado el 13 de noviembre del 2017. Disponible en <http://www.fao.org/docrep/009/ah645s/AH645S04.htm>

De La Cruz, J., Vargas, M., y Del Angel, A. (2012) *Cacao Operaciones Poscosecha*. AGST/FAO. Consultado el 18 de noviembre del 2017. Disponible en <http://www.fao.org/3/a-au995s.pdf>

Dostert, N., Roque, J., Cano, A., La Torre, M., y Weigend, M. (2011) *Hoja Botánica: Cacao* . Giacomotti Comunicación Gráfica S.A.C, 1-20.

Duque, E., Gonzalo, P., y C, Enrique. (2016). Geomecanica. Universidad Nacional de Colombia, Consultado el 15 de noviembre de 2017. Disponible en <http://www.bdigital.unal.edu.co/53252/17/estructuradelsueloygranulometria.pdf>

Enriquez, G.(1985) Curso sobre el cultivo del Cacao. Primera edición. Costa Rica: Centro Agronomico Tropical de Investigacion y Enseñanza. Catie. Consultado el 11 de noviembre de 2017. Dponible en: https://books.google.co.ve/books?id=eZgOAQAIAAJ&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

Enriquez, G., y Paredes A. (1989).*El cultivo del Cacao. 2^{da} edición* : Costa Rica: Universidad Estatal a Distancia. Consultado el 20 de noviembre del 2017. Disponible en: https://books.google.co.ve/books?id=3JRfK0v_pYMC&printsec=frontcover&dq=El+cultivo+del+Cacao.&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwichZeUnoPZAhXLzIkKHTeFBQYQ6AEIjAA#v=onepage&q=El%20cultivo%20del%20Cacao.&f=false

Escobar, J. (2002).La contaminación de los ríos y sus efectos en las areas costeras y el mar. *Serie. Naciones Unidas*, S.02.II.G.112, 68.

Fassbender, H., y Bornemisza, E. (1987). *Quimica de suelos con énfasis en suelos de America Latina* . Costa Rica: IICA.

FAO/OMS (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación/Organización Mundial de la Salud). (2003).

FAO/OMS. (2016). Niveles Maximos de cadmio para el cacao y productos derivados del cacao. Comision del CODEX Alimentario.

Galán, E., y Romero, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Departamento de cristalografía, mineralogía y química agrícola*. Facultad de Química, 10, 48-60.

Gramlich, A., Tandy, S., Chincheros, J., Armengot, L., Schneider, M., y Shulin, R. (2016). Cadmium uptake by cocoa trees in agroforestry and monoculture systems

under conventional and organic management. *Science of the Total Environment*, 605-606, 1-10.

Heiri, O., André L., y Gerry, L. (2001) «Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results.» *Journal of Paleolimnology*. 25: 101-110.

Henriquez, R. (2011). Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy (Tesis de pregrado). Venezuela. *Facultad de Ciencias, UCV*.

Huamani, H., Huauya, M., Mansilla, L., Florida, N., y Neira G. (2012). Presencia de Metales pesados en cultivo de cacao (*Theobroma cacao L.*) Organico. *Acta agronomica* 61 (4) 339-344.

ICCO. (2017). Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics Vol. XLIII, No. 3, Cocoa year 2016/17. Consultado el 27 de octubre de 2017. Disponible en: <https://www.icco.org/statistics/production-and-grindings/production.html>

Instituto Nacional de Estadísticas. (2011). Republica Bolivariana de Venezuela. *Informe Geoambiental 2011*. Estado Miranda. Consultado 20 de noviembre de 2017. Disponible en http://www.ine.gov.ve/documentos/Ambiental/PrinIndicadores/pdf/Informe_Geoambiental_Miranda.pdf

Izquierdo, A. (1998). Determinacion de contaminacion con cadmio en el cultivo de cacao (*Theobroma cacao L.*) y su posible origen en la región de Barlovento, Edo. Miranda. Facultad de Agronomía UCV. Comisión de estudios de postgrado.

Johnson, M., Bonilla, C., y Castillo, L. (2008). Manual de Manejo y Producción del Cacaotero. Nicaragua.

Leiva, E. (2012). Aspectos para la nutrición del cacao *Theobroma cacao* L. *Facultad de Ciencias Agrarias*, 1-13.

Lindsay, W. L. 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons. New York.

Linnaeus, C. (1753). *Theobroma Cacao* L. *Species Plantarum* 2, 253-254.

Martí, Luis, Juan N. Burba, y Martín Cavagnaro. (2002). «METALES PESADOS EN FERTILIZANTES FOSFATADOS, NITROGENADOS Y MIXTOS.» *FCA UNcuyo*. 1-6.

McLean J. E y Bledsoe B. E. (1992). Ground Water Issue. Behavior of metals in soils. *United States Environmental Protection Agency US EPA*. Washington, DC.

Medina, F. (2015). Optimización de la extracción secuencial aplicada a la interpretación geoquímica de sulfuros en Pórfidos Cupríferos. *Universidad de Chile, Departamento de Geología*, 1-118.

MERCOSUR/GMC/RES N°12/11. (2011). Reglamento técnico MERCOSUR sobre límites máximos de contaminantes inorgánicos en alimentos, 1-18.

Mite, F., Carrillo M., y Durango, W.(2010). Avances del monitoreo de presencia de cadmio en almendras de cacao, suelos y aguas de Ecuador. *ResearchGate*. Consultado el 16 de noviembre de 2017. Disponible en https://www.researchgate.net/publication/304346639_AVANCES_DEL_MONITOREO_DE_PRESENCIA_DE_CADMIO_EN_ALMENDRAS_DE_CACAO_SUELOS_Y_AGUAS_EN_ECUADOR

Mogollón, J., Ramirez, A., Guillen, R., y Bifano, C.(1990). Heavy metals and organic carbon in sediments from the Tuy River basin, Venezuela. *Environ Geochem Health*, 12 (4) 277-87.

Müller, G. (1981). «Die Schwermetallbelastung der sedimente des Neckars und Seiner Nebenflüsse.» *Chemiker-Zeitung*, 6: 157-164.

Norma ASTM D 4972, 2001. Standard Test Method for pH of Soils, ASTM International, West Conshohocken, PA.

Official methods of analysis of AOAC International. AOAC. (1995). 16th ed. Arlington: AOAC International

Paredes, M. (2003). Manual del cultivo de cacao. *Ministerio de agricultura*, 1-100.

Pérez, Jhakelyn. (2019). «Contenido de metales pesados en cacao de la región de Barlovento y chocolate comercial Venezolano.» Caracas: UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA (UCV), FACULTAD DE CIENCIAS, ESCUELA DE QUIMICA.

Perin, G, y otros. (1985). «Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination. In: Lakkas, T. D. (Ed).» *Heavy Metals in the environment*, 2.

Prasad, R. and Powe, J. F. (1997). «Soil fertility management for sustainable agriculture». Lewis Publishers. Boca Raton. New York. 356 p.

Prieto, J., González, C., Román, A., y Prieto, F.(2009). « Contaminacion y Fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua ». *Trop. SubTrop. Agroecosyst*, 10 (1) 29- 44.

Rauret, G., López-Sánchez, J., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., y Ure, A. (1999). «Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediments and soil reference materials ». *J. Environ Monitor*, 1, 57-61.

Rengifo, J., y Rodriguez, M. (2017). « Evaluación del contenido de metales pesados (Cd y Pb) en diferentes edades y etapas fenológicas del cultivo de cacao en dos zonas del Alto Huallaga, Huánuco (Perú) ». *Agroproducción sustentable*, 1 (1) 87-94.

Reyes, E., y Maria, A. (2004). «Contenido de metales pesados toxicos (niquel, plomo, cobre, cadmio y manganeso) en el cacao de la provincia Monseñor Nouel. *Instituto Dominicano de Investigaciones Agropecuarias y Forestales* ». Santo Domingo, 62 - 73.

Richard, A. (1839). «Nuevos Elementos de Botanica y de Fisiologia Vegetal ». *Imprenta de José Rubio*. Barcelona Vol. (1) 229.

Rodriguez, M., Martinez, N., Romero, M., Del Rio, L., y Sandalio M. (2008). «Toxicidad del Cadmio en las plantas ». *Ecosistemas*, 17 (3) 139-1 46.

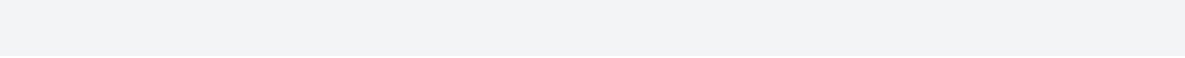
Sanchez, N., Subero, N., y Rivero, C. (2011). «Determinacion de la adsorcion de Cadmio mediante isoterma de adsorcion en suelos agricolas venezolanos ». *Acta Agronomica*, 60 (2) 190-197.

ScienceLab.com, Inc. (2005). Chemicals & Laboratory Equipment. Consultado el 15 de noviembre de 2017. Disponible en <http://www.sciencelab.com/>

Taboada, M., y Alvarez, C. (2008). «Fertilidad Física de los Suelos ». Segunda edicion. Editorial Facultad Agronomía (UBA). ISBN 978-950-29-1074-1.

Unión Europea (2014). Reglamento (UE) N° 488/2014 de la Comisión de 12 de mayo de 2014 que modifica el Reglamento (CE) N° 1881/2006 por lo que respecta al contenido máximo de cadmio en los productos alimenticios. Consultado el 25 de octubre de 2017. Disponible en: <https://www.boe.es/doue/2014/138/L00075-00079.pdf>

Wal, Annemieke, Johannes Veen, Wiecher Smant , Wim Putten, y Wietse Boer.
(2006). «Fungal biomass development in a chronosequence of land abandonment.»
Soil Biology & Biochemistry . 51-60.



IX. APÉNDICES

Apéndice 1. Factores de dilución aplicados en el análisis de las diferentes muestras

Tabla 26. Factores de dilución empleados en los análisis de ET AAS

Elemento	λ (nm)	S_c	$S_{f<63}$	Extracción Secuencial 1	Extracción Secuencial 2
Cd	228.8	7	7	2	3
Cr	357.9	30	30	2	50
Cu	324.8	30	30		
Ni	232.0	7	7		
Pb	283.3	7	7	2	50

*Ni y Cu en soluciones de extracción secuencial 1 y 2 no fueron determinadas por ET AAS

Tabla 27. Factores de dilución empleados en los análisis de FAAS

Elemento	λ (nm)	S_c	$S_{f<63}$	extracción Secuencial 1	extracción Secuencial 2
Cu	324,7			1	3
Ni	232,0			3	25
Zn	213,9	5	5	1	1

Apéndice 2. Figuras de Merito

Tabla 28. Ecuaciones de las curvas de calibración obtenidas

		Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	P
Sc; f≤63 μm	m	0,02897	0,0034	0,01102	0,00254	0,00147	0,14089	0,05103
	int	0,00455	0,0042	0,00545	0,0026	0,00012	0,0028	-0,00295
	R2	0,99823	0,9993	0,99869	0,99905	0,99913	0,99816	0,99910
E1;E2	m		0,0288		0,00898			
	int		0,0061		0,00342			
	R2		0,9862		0,9995			

- m: pendiente de la recta en $\frac{s}{\mu\text{g L}^{-1}}$ para ET AAS y $\frac{\text{ua}}{\text{mg L}^{-1}}$ para FAAS; int: intercepto en s para ET AAS y ua para FAAS.

- Cd, Cu, Cr, Ni y Pb: Curvas de calibración estándar externo para el análisis. Zn, Curva de calibración estándar externo en FAAS para todas las muestras.

- E1; E2: Cu y Ni analizadas en FAAS, curva de calibración externa.

Apéndice 3. Análisis fisicoquímicos de los suelos

Tabla 29. Distribución granulométrica de los suelos

ID	DR (m)	<2000-63 (μm)	≤ 63 (μm)	ID	DR (m)	<2000-63 (μm)	≤ 63 (μm)
70	1031,6	77	23	x2	503,5	47	53
72	1012	90	10	x3	462,6	48	52
60	946,1	81	19	81	416,2	74	26
62	940	80	20	83	366,3	61	39
51	828,5	77	23	82	347,5	56	44
40	823	82	18	91	222	48	52
31	772	73	27	93	206,3	56	44
32	718,4	82	18	92	203,6	57	43
21	665	77	23	101	164,9	62	38
11	618	74	26	102	114,5	61	39
10	614	76	24	103	77,0	63	37
x1	507,6	77	23	104	54,1	53	47

Tabla 30. Análisis de Carbonatos totales y materia orgánica

M	DR (m)	%CO ₃ ²⁻	%MOT	M	DR (m)	%CO ₃ ²⁻	%MOT
70	1031,6	1,62±0,25 (16)	8,57±0,18 (2)	81	416,2	1,32±0,17 (13)	9±2 (18)
72	1012	1,5±0,4 (28)	9,31±0,11 (1)	82	347,5	0,84±0,17 (20)	6,59±0,18 (3)
51	828,5	1,8±0,2 (9)	6,99±0,49 (7)	93	206,3	1,05±0,04 (4)	5,39±0,01 (0)
32	718,4	1,68±0,08 (0)	11,26±0,06 (1)	92	203,6	0,96±0,04 (0)	5,74±0,16 (3)
21	665	1,14±0,08 (7)	11,39±0,31 (3)	102	114,5	1,02±0,08 (8)	4,21±0,36 (9)
x1	507,6	1,62±0,08 (5)	5,64±0,57 (10)	103	77,0	1,26±0,08 (7)	3,61±0,19 (5)
x2	503,5	-	8,893±0,004 (0)	104	54,1	1,5±0,1 (6)	6,48±0,18 (3)

Promedio ± desviación estándar y coeficiente de variación en paréntesis

Tabla 31. Análisis de fósforo en Sc

ID	DR (m)	P (mg Kg ⁻¹)	ID	DR (m)	P (mg Kg ⁻¹)
104	54,1	799 ± 4 (1)	x2	503,5	765 ± 24 (3)
103	77	636 ± 30 (5)	x1	507,6	789 ± 32 (4)
102	114,5	754 ± 84 (11)	21	665	877 ± 144 (16)
92	203,6	749 ± 63 (8)	32	718,4	801 ± 29 (4)
93	206,3	656 ± 9 (1)	51	828,5	631 ± 54 (9)
82	347,5	853 ± 75 (9)	72	1012	697 ± 23 (3)
81	416,2	791 ± 103 (13)	70	1031,6	823 ± 56 (7)

Promedio ± desviación estándar y coeficiente de variación en paréntesis

Tabla 32. Determinación de pH en Sc y fracción ≤ 63 μm

ID	DR (m)	pH _{Sc}	pH _{f≤63}	ID	DR (m)	pH _{Sc}	pH _{f≤63}
70	1031,6	6,4±0,1 (2)	6,3±0,1 (1)	x2	503,5	7,46±0,03 (0)	7,5±0,1 (1)
72	1011,9	5,9±0,1 (1)	6,1±0,1 (0)	x3	462,6	6,67±0,04 (0)	6,31±0,02 (0)
60	946,1	6,0±0,1 (1)	6,1±0,1 (1)	81	416,2	7,23±0,01 (0)	7,01±0,02 (0)
62	940	5,3±0,3 (6)	5,53±0,03 (0)	83	366,3	7,1±0,6 (8)	7,61±0,02 (0)
51	828,5	5,4±0,1 (1)	5,5±0,1 (1)	82	347,5	7,5±0,1 (1)	7,68±0,01 (0)
40	823	5,7±0,21 (4)	5,7±0,1 (1)	91	221,9	7,43±0,04 (0)	7,5±0,1 (1)
31	772	5,19±0,04 (0)	5,30±0,03 (0)	93	206,3	8±0,1 (1)	8,04±0,01 (0)
32	718,4	5,9±0,1 (1)	5,90±0,03 (0)	92	203,7	7,80±0,03 (0)	8,04±0,02 (0)
21	665	5,9±0,1 (2)	5,9±0,1 (1)	101	164,9	8,02±0,03 (0)	7,95±0,03 (0)
11	618	5,8±0,2 (3)	5,71±0,01(0)	102	114,5	7±1 (15)	8,08±0,02 (0)
10	614	6,46±0,04 (0)	6,44±0,03 (0)	103	77	8,06±0,01 (0)	8,05±0,01 (0)
x1	507,6	7,63±0,01 (0)	7,7±0,1(1)	104	54,1	8,06±0,01(0)	8,05±0,01 (0)

Promedio ± desviación estándar y coeficiente de variación en paréntesis

Apéndice 4. Resultados obtenidos en las muestras

Tabla 33. Concentración de elementos en Sc (mg Kg⁻¹)

ID	DR	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
104	54,1	0,58±0,01	65±7	95±1	59±4	20,4 ±2,	330±7
103	77,0	0,406±0,001	37±1	72±1	39,2±0,2	15,0±0,2	270±5
102	114,5	0,535±0,004	45±1	79±1	53±1	22,1±0,1	286±7
101	164,9	0,457±0,001	47±2	76±1	51,1±0,2	20,4±0,1	283±6
92	203,7	0,47±0,01	53±1	86±3	54±4	19,1±0,1	290±7
93	206,3	0,442±0,004	47±1	78±3	45,2±0,1	15,9±0,1	284±4
91	221,9	0,53±0,01	75±1	95±4	61±1	20,8±0,2	292±4
82	347,5	0,43±0,01	56±1	80±3	45,4±0,5	13,4±0,2	294±1
83	366,3	0,446±0,001	51±2	80±3	45,2±0,6	14,3±0,6	283±7
81	416,2	0,558±0,003	64±4	84±5	59±1	17,1±0,1	292±7
x3	462,6	0,91±0,01	62±5	47±1	34,2±0,1	8,69±0,03	344±7
x2	503,5	0,55±0,01	68±1	73±3	62,6±0,2	19,13±0,01	290±2
x1	507,6	0,536±0,003	67±1	74±2	61,4±0,3	19,2±0,1	281±6
10	614	0,96±0,01	90±3	56±2	41±1	9,7±0,3	275±6
11	618	0,41±0,02	89±2	41±2	28±3	7,5±0,1	252±7
21	618	0,27±0,04	101±3	40±2	36,6±0,1	9,3±0,5	295±6
32	718,4	0,517±0,002	85±3	38±4	35,3±0,2	7,9±0,1	268±9
31	772	0,16±0,01	61±10	31±3	21,9±0,1	9,7±0,3	243±14
40	823	0,60±0,01	84±10	30±5	33,25 ± 0,04	6,9±0,1	286±12
51	828,5	0,511±0,003	77±1	31±3	19,4 ± 0,2	7,05±0,03	268±3
62	940	0,250±0,004	74±2	33±3	21,42 ± 0,01	7,50±0,04	268±15
60	946,1	0,281±0,003	49±2	28±3	15 ± 2	6,7±0,3	249±3
72	1011,9	0,25±0,01	79±1	40±1	23,4 ± 0,03	7,6 ± 0,1	274±6
70	1031,6	0,409±0,004	86±2	35±2	23,2 ± 0,3	9,2 ± 0,2	279±3

Sc: suelo completo; los datos en negrita fueron considerados anómalos
Promedio ± desviación estándar

Tabla 34. Concentración de elementos en las fracciones granulométricas (mg Kg⁻¹)

ID	DR	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
Fracción ≤ 63 μm								Fracción > 63 μm					
104	54,1	0,45±0,01	82±6	102±4	59,3±0,7	19±1	282±13	0,70±0,01	50±6	88±4	58,7±0,7	21±1	372±13
103	77,0	0,463±0,002	65,8±0,9	96±1	53±1	18,29±0,03	246±13	0,379±0,002	20±1	57±1	31±1	13,07±0,03	284±13
102	114,5	0,546±0,003	67±2	95±1	50,4±0,2	19,0±0,2	228±2	0,536±0,003	31±2	68±1	54,6±0,2	24,06±0,02	323±2
101	164,9	0,497±0,003	69±1	100±4	51,2±0,7	18,2±0,1	221±4	0,437±0,003	33±1	61±4	51,0±0,7	21,7±0,1	321±4
92	203,7	0,46±0,01	66,1±0,5	106,6±0,4	53±3	18,3±0,6	223±5	0,47±0,01	43,1±0,5	70,4±0,4	55±3	19,8±0,6	340±5
93	206,3	0,40±0,01	48±8	90±11	47,91±0,06	16,21±0,05	219±5	0,47±0,01	46±8	69±11	43,07±0,1	15,66±0,05	335±5
91	221,9	0,452±0,003	73,0±0,4	108,0±0,2	55,2±0,1	15,26±0,06	216±7	0,615±0,003	77,1±0,4	80,9±0,2	67,3±0,1	26,80±0,06	374±7
82	347,5	0,258±0,004	50,2±0,1	80,7±0,5	44,0±0,4	13,579±0,008	176±1	0,565±0,004	60,5±0,1	79,4±0,5	46,5±0,4	13,26±0,01	386±1
83	366,3	0,212±0,007	72±1	41,6±0,6	21,3±0,2	6,302±0,003	198±7	0,602±0,007	37±1	104±1	60,5±0,2	19,41±0,003	337±7
81	416,2	0,477±0,007	58±2	81±1	49,2±0,7	14,66±0,06	252±12	0,589±0,007	66±2	85±1	62,4±0,7	17,96±0,06	306±12
x3	462,6	1,05±0,01	70,0±0,4	64±4	37,64±0,07	8,58±0,03	288±11	1,41±0,01	63,0±0,4	3,2±0,4	13,75±0,07	1,62±0,03	404±11
x2	503,5	0,463±0,003	66,8±0,4	89±3	54,6±0,6	15,2±0,1	264±27	0,648±0,003	69,4±0,4	55±3	71,6±0,6	23,4±0,1	319±27
x1	507,6	0,45±0,01	61±2	87±1	53,1±0,7	15,2±0,1	196±6	0,40±0,01	66±2	77±1	68,5±0,7	22,4±0,1	306±6
10	614	0,77±0,02	82±13	65±5	34±2	8,0±0,2	139±11	1,02±0,02	92±13	53±5	43±2	10,2±0,2	317±11
11	618	0,28±0,07	78±2	43±1	23,±0,8	5,1±0,4	139±11	0,44±0,07	93±2	40±1	29,5±0,8	8,3±0,4	291±11
21	618	0,27±0,02	100±2	51±1	36±2	6,0±0,4	262±16	0,27±0,02	101±2	37±1	36±2	10,3±0,4	304±16
32	718,4	0,20±0,06	68±18	35±8	18,1±0,2	3,4±0,2	184±32	0,59±0,06	89±18	39±8	39,1±0,2	8,9±0,2	286±32
31	772	0,19±0,04	75,7±0,2	51,6±0,4	21,8±0,2	8±1	249±14	0,15±0,04	55,5±0,2	23,4±0,4	21,9±0,2	10±1	240±14
40	823	0,45±0,02	97±4	47,3±0,7	32±1	6,2±0,3	199±1	0,63±0,02	81±4	26,2±0,7	33±1	7,1±0,3	305±1
51	828,5	0,15±0,02	81,1±0,2	35±1	18±2	6,1±0,3	190±23	0,62±0,02	75,8±0,2	30±1	19±2	7,3±0,3	291±23
62	940	0,186±0,006	69±7	35±2	17,1±0,6	5,86±0,05	270±30	0,272±0,006	75±7	32±2	22,5±0,6	7,91±0,05	267±30
60	946,1	0,27±0,01	51±6	31±2	15,1±0,8	6,1±0,3	172±4	0,28±0,01	48±6	27±2	14,9±0,8	6,83±0,3	267±4
72	1011,9	0,20±0,03	66±1	37,4±0,8	20,5±0,6	5,7±0,3	250±24	0,26±0,03	80±1	40,3±0,8	23,7±0,6	7,81±0,3	276±24
70	1031,6	0,34±0,01	84±11	34±3	21±1	7,1±0,1	183±1	0,43±0,01	87±11	35±3	23±1	9,8±0,1	307±1

*Concentración ± desviación estándar; valores en negrita ndescartados por aomalo

Apéndice 5. Índice de Geoacumulacion (Igeo)

Tabla 35. Índice de Geoacumulacion obtenido

ID	DR	Sc						f≤ 63 μm						f> 63 μm					
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
104	1031,6	3	-1	1	0	0	2	2	-1	1	0	0	2	3	-1	0	0	0	2
103	1011,9	2	-1	0	-1	0	2	2	-1	1	0	0	2	2	-1	-1	-1	0	2
102	946,1	3	-1	0	0	1	2	3	-1	1	0	0	2	3	-1	-1	0	1	2
101	940	2	-1	0	0	0	2	2	-1	1	0	0	2	2	-1	0	0	1	2
92	828,5	2	-1	0	0	0	2	2	0	1	0	0	2	2	-1	0	0	0	2
93	823	2	-1	0	0	0	2	2	-1	0	0	0	2	2	-1	0	0	0	2
91	772	3	-1	1	0	0	2	2	0	1	0	0	2	3	-1	1	0	1	2
82	718,4	2	-1	0	0	0	2	2	-1	0	0	0	1	3	-1	0	0	0	2
83	665	2	-1	0	0	0	2	1	-2	1	-1	-1	1	3	-1	0	0	0	2
81	618	3	-1	1	0	0	2	2	-1	0	0	0	2	3	-1	1	0	0	2
x3	614	3	-2	0	-1	-1	2	2	-1	0	0	0	2	3	-1	1	0	1	2
x2	507,6	3	-1	1	0	0	2	2	-1	1	0	0	2	3	-1	1	0	1	2
x1	503,5	3	-1	1	0	0	2	4	-1	1	-1	-1	1	3	-2	0	-1	-1	2
10	462,6	3	-1	1	-1	-1	2	3	-1	1	-1	-1	1	4	-1	1	0	0	2
11	416,2	2	-2	1	-1	-1	2	2	-2	1	-1	-2	1	2	-2	1	-1	-1	2
21	366,3	2	-2	1	-1	-1	2	2	-2	1	-1	-1	2	2	-2	1	-1	-1	2
32	347,5	3	-2	1	-1	-1	2	1	-2	1	-2	-2	1	3	-2	1	-1	-1	2
31	221,9	1	-2	0	-1	-1	2	1	-2	1	-1	-1	2	1	-3	0	-1	-1	2
40	206,3	3	-2	1	-1	-1	2	2	-2	1	-1	-1	1	3	-3	1	-1	-1	2
51	203,7	3	-2	1	-2	-1	2	1	-2	1	-2	-1	1	3	-2	1	-2	-1	2
62	164,9	1	-2	1	-1	-1	2	1	-2	1	-2	-1	2	2	-2	1	-1	-1	2
60	114,5	2	-2	0	-2	-1	2	2	-2	0	-2	-1	1	2	-2	0	-2	-1	2
72	77	1	-2	1	-1	-1	2	1	-2	1	-2	-1	2	2	-2	1	-1	-1	2
70	54,1	2	-2	1	-1	-1	2	2	-2	1	-1	-1	1	2	-2	1	-1	-1	2

Apéndice 6. Resultados de los extractos E1 y E2

Tabla 36. Concentraciones determinadas en los extractos E1 y E2 de la extracción secuencial BCR modificado*(mg Kg⁻¹)

E1							E2					
ID	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
104	0,277±0,006	0,92±0,01	0,4±0,1	246±63	0,35±0,07	1,09±0,06	0,157±0,005	24±3	17±13	7927±1434	12±1	53,5±0,1
103	0,19±0,01	1,2±0,2	0,259±0,006	383±190	0,47±0,02	0,78±0,04	0,103±0,007	20,7±0,1	7,00±0,04	3901±67	10,2±0,3	33±1
102	0,253±0,005	1,2±0,3	0,70±0,02	563±91	0,40±0,01	0,91±0,04	0,116±0,005	45±1	12±1	6255±2177	10,1±0,5	39±2
92	0,21±0,03	6,29±0,04	0,61±0,05	386±292	0,30±0,01	0,64±0,01	0,130±0,004	57,4±0,3	18±6	8411±552	15±1	39±3
93	0,18±0,02	1,1±0,1	0,32±0,01	245±93	0,46±0,03	0,7±0,2	0,108±0,004	66,8±0,4	3,1±0,4	10653±1	9±2	34±1
82	0,18±0,01	5,74±0,03	0,16±0,02	254±96	0,21±0,07	0,7±0,1	0,111±0,004	36,9±0,1	8±1	6714±11	8,2±0,7	35±1
81	0,27±0,03	1,07±0,02	0,31±0,07	481±5	0,30±0,08	0,55±0,05	0,108±0,004	37±9	10±1	10290±1683	12,7±0,4	35±1
x2	0,21±0,01	1,0±0,3	0,19±0,03	374±118	0,35±0,1	0,52±0,04	0,130±0,009	26±2	11±2	7436±1043	12±1	40±3
x1	0,28±0,01	40±10	1,3±0,1	2017±656	0,5±0,1	0,54±0,03	0,082±0,007	42,0±0,2	21,4±0,2	9389±125	7,3±0,3	30±1
21	0,18±0,01	7±2	0,250±0,001	808±41	0,28±0,07	0,40±0,02	0,042±0,001	22,74±0,04	8,80±0,03	9648±877	6,3±0,1	28±1
32	0,275±0,007	8,9±0,1	0,391±0,004	543±126	0,26±0,06	0,47±0,06	0,097±0,001	38±1	15,57±0,06	7575±127	7,1±0,8	32±1
51	0,27±0,05	12,3±0,2	1,440±0,001	1258±117	0,2±0,1	0,40±0,09	0,093±0,001	24±5	22±2	8622±621	13±2	37±3
72	0,19±0,01	12,9±0,1	0,52±0,2	666±65	0,34±0,07	0,55±0,03	0,06±0,01	45,8±0,2	9,4±0,5	9108±85	8±1	25±1
70	0,22±0,02	10,00±0,05	0,28±0,1	481±4	0,34±0,07	0,61±0,02	0,070±0,007	29,1±0,1	13,55±0,04	5763±32	6,39±0,06	29,0±0,4

* Valores anómalos por presunta contaminación que no fueron considerados en el análisis de los datos.

Tabla 37. Porcentaje p/p de los elementos en los diferentes extractos de la extracción secuencial

ID	DR (m)	Cd			Cu			Cr			Pb			Zn		
		E1	E2	RESTO	E1	E2	RESTO	E1	E2	RESTO	E1	E2	RESTO	E1	E2	RESTO
104	54,1	50	28	21	2	41	57	1	55	44	2	65	33	0,3	16	84
103	77,0	49	27	25	4	61	36	2	54	44	3	73	24	0,3	12	88
102	114,5	50	23	27	3	98	-1	3	55	42	2	51	47	0,3	14	86
92	203,6	47	29	24	11	104	-15	2	54	44	2	84	15	0,2	14	86
93	206,3	44	25	31	2	130	-32	5	56	39	3	63	34	0,3	12	88
82	347,5	44	28	28	11	70	20	1	55	44	2	66	32	0,2	12	87
81	416,2	51	21	29	2	63	35	2	55	44	2	77	21	0,2	12	88
x2	503,5	42	25	33	2	44	54	1	63	37	2	63	35	0,2	14	86
x1	507,6	54	16	30	57	60	-17	3	54	43	3	41	57	0,2	11	89
21	665	68	16	15	8	26	66	2	55	44	3	72	25	0,1	9	90
32	718,4	57	19	24	18	36	47	4	50	46	3	156		0,2	12	88
51	828,5	56	20	24	11	49	40	2	43	56	3	91	6	0,1	14	86
72	1012	77	22	1	17	61	22	3	54	43	4	110		0,2	9	91
70	1031,6	56	18	26	13	38	49	1	55	44	4	73	23	0,2	10	89

Apéndice 7. Porcentaje p/p de las fracciones granulométricas

Tabla 38. Porcentaje p/p de las fracciones granulométricas

ID	DR (m)	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
		f ≤ 63 μm						f > 63 μm					
104	1031,6	36,36	59,43	50,53	47,24	44,83	40,16	63,64	40,57	49,47	52,76	55,17	59,84
103	1011,9	41,75	65,76	49,40	50,18	45,13	33,71	58,25	34,24	50,60	49,82	54,87	66,29
102	946,1	39,43	58,18	46,88	37,10	33,60	31,09	60,57	41,82	53,12	62,90	66,40	68,91
101	940	41,03	55,82	50,22	38,07	33,94	29,67	58,97	44,18	49,78	61,93	66,06	70,33
92	828,5	42,41	53,64	53,28	41,87	40,95	33,07	57,59	46,36	46,72	58,13	59,05	66,93
93	823	39,82	44,88	50,60	46,63	44,85	33,93	60,18	55,12	49,40	53,37	55,15	66,07
91	772	44,32	50,62	59,12	47,07	38,15	38,47	55,68	49,38	40,88	52,93	61,85	61,53
82	718,4	26,42	39,44	44,42	42,59	44,59	26,34	73,58	60,56	55,58	57,41	55,41	73,66
83	665	18,41	55,34	20,29	18,39	17,19	27,29	81,59	44,66	79,71	81,61	82,81	72,71
81	618	22,13	23,75	24,98	21,69	22,28	22,44	77,87	76,25	75,02	78,31	77,72	77,56
x3	614	25,55	51,19	96,71	80,70	91,06	43,53	74,45	48,81	100,00	19,30	8,94	56,47
x2	507,6	44,60	52,05	64,55	46,24	42,30	48,25	55,40	47,95	35,45	53,76	57,70	51,75
x1	503,5	43,97	24,02	19,89	14,10	10,27	16,04	56,03	75,98	80,11	85,90	89,73	83,96
10	462,6	19,14	21,93	27,99	19,96	19,68	12,13	80,86	78,07	72,01	80,04	80,32	87,87
11	416,2	18,09	22,87	27,24	21,96	17,73	14,34	81,91	77,13	72,76	78,04	82,27	85,66
21	366,3	23,17	22,83	29,48	22,48	14,84	20,43	76,83	77,17	70,52	77,52	85,16	79,57
32	347,5	6,97	14,35	16,80	9,22	7,86	12,36	93,03	85,65	83,20	90,78	92,14	87,64
31	221,9	31,44	33,52	44,92	26,90	21,99	27,67	68,56	66,48	55,08	73,10	78,01	72,33
40	206,3	13,56	20,86	28,39	17,28	15,71	12,52	86,44	79,14	71,61	82,72	84,29	87,48
51	203,7	6,87	24,21	25,94	21,52	19,93	16,31	93,13	75,79	74,06	78,48	80,07	83,69
62	164,9	14,91	18,69	21,11	15,97	15,62	20,15	85,09	81,31	78,89	84,03	84,38	79,85
60	114,5	18,82	20,29	21,49	19,41	17,74	13,34	81,18	79,71	78,51	80,59	82,26	86,66
72	77	7,86	8,39	9,35	8,75	7,49	9,12	92,14	91,61	90,65	91,25	92,51	90,88
70	54,1	18,87	22,34	22,20	21,23	17,76	15,09	81,13	77,66	77,80	78,77	82,24	84,91

Apéndice 8. Análisis de componentes principales en suelo completo (Sc)

Tabla 39. Análisis de componentes principales en Sc

Componente Número	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado
1	8,21628	63,202	63,202
2	1,84762	14,212	77,415
3	1,39449	10,727	88,141
4	0,64599	4,969	93,111
5	0,404279	3,110	96,220
6	0,302896	2,330	98,550
7	0,105487	0,811	99,362
8	0,0605938	0,466	99,828
9	0,0189767	0,146	99,974
10	0,00339332	0,026	100,000
11	4,5206E-16	0,000	100,000
12	1,41658E-16	0,000	100,000
13	0,0	0,000	100,000

Tabla 40. Peso de los componentes principales en Sc

	Componente 1	Componente 2	Componente 3
DR	0,33303	0,0535136	-0,0032232
<2000	0,313121	0,0260541	0,227888
<63	-0,313121	-0,0260541	-0,227888
pH Sc	-0,335405	-0,000787925	0,0142482
CO3	0,19751	0,27	0,563936
MO	0,253615	-0,406979	0,109694
Pb_Sc	-0,316282	0,0175404	0,24133
Cd_Sc	-0,181621	0,24855	0,572163
Ni_Sc	-0,294872	-0,14626	0,314893
Cr_Sc	-0,338529	-0,0406816	0,0717585
Cu_Sc	0,289688	-0,321973	0,175211
Zn_Sc	-0,241081	-0,360139	0,103789
P_Sc	-0,0237397	-0,66238	0,185676

Tabla 41. Componentes principales en Sc

Fila	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Fila	Componente 1	Componente 2	Componente 3
1	-3,95321	-0,723646	1,22569	12	-1,14795	0,71776	1,77347
2				13			
3				14	2,38347	-2,81841	-0,68038
4				15	2,82777	-0,214951	1,1218
5	-3,10275	0,306481	-0,844132	16			
6	-2,68819	1,49018	-1,55638	17			
7				18	2,82072	2,40504	-0,000854202
8	-2,23607	-0,967086	-1,43235	19			
9				20	3,66494	0,450837	-0,912999
10	-1,19144	-0,351738	1,24593	21	2,62272	-0,294466	0,0602007
11							

Apéndice 9. PCA en la fracción de suelo $\leq 63 \mu\text{m}$

Tabla 43. Análisis de componentes principales en la fracción de suelo $\leq 63 \mu\text{m}$

Componente Número	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado
1	5,5356	69,195	69,195
2	1,1095	13,869	83,064
3	0,7755	9,694	92,759
4	0,3041	3,801	96,560
5	0,1315	1,644	98,204
6	0,0783	0,979	99,183
7	0,0504	0,630	99,813
8	0,0150	0,187	100,000

Tabla 44. Peso de los componentes en la fracción de suelo $\leq 63 \mu\text{m}$

	Componente 1	Componente 2
DR	0,384893	0,100551
pH_F	-0,393733	-0,18129
Pb_F	-0,415788	0,0318835
Cd_F	-0,358434	0,177212
Ni_F	-0,40814	0,125533
Cr_F	-0,415649	0,0353174
Cu_F	0,20065	0,617862
Zn_F	-0,125995	0,725151

Tabla 45. Componentes principales en la fracción de suelo $\leq 63 \mu\text{m}$

Fila	Componente 1	Componente 2
1	-2,87849	1,74657
2	-2,68604	0,232898
3	-2,79404	0,0417449
4	-2,49162	-0,0106845
5	-2,57904	-0,149586
6	-2,1488	-1,2422
7	-2,05858	0,124546
8	-0,918222	-2,14487
9	1,30398	-0,984391
10	-1,52696	0,222921
11	-1,72688	0,861945
12	-1,54715	-0,829193
13	2,39125	-1,34118
14	1,81817	2,21123
15	2,77112	-1,11413
16	2,26728	0,735176
17	1,91457	1,12071
18	3,15168	-0,323961
19	2,74076	0,760607
20	2,49152	0,18387
21	2,50549	-0,102018

Apéndice 10. PCA en la fracción de suelo > 63 μm

Tabla 47. Análisis de componentes principales en la fracción de suelo > 63 μm

Componente Numero	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado
1	4,62771	66,110	66,110
2	1,16381	16,626	82,736
3	0,505838	7,226	89,962
4	0,365269	5,218	95,181
5	0,193154	2,759	97,940
6	0,119923	1,713	99,653
7	0,0242878	0,347	100,000

Tabla 48. Peso de los componentes en la fracción de suelo > 63 μm

	Componente 1	Componente 2
DR	0,405464	0,325207
Pb>63	-0,411977	-0,0519377
Cd>63	-0,306039	0,540523
Ni>63	-0,419884	0,195541
Cr>63	-0,425859	-0,0301588
Cu>63	0,272691	0,6916
Zn>63	-0,374425	0,286219

Tabla 49. Componentes principales en la fracción de suelo > 63 μm

Fila	Componente 1	Componente 2	Fila	Componente 1	Componente 2
1	-3,07724	0,441085	11	-1,66508	1,04655
2	-0,129041	-2,55294	12	-1,24316	0,613664
3	-2,17035	-1,10544	13	1,90245	0,569704
4	-1,45981	-1,39088	14	2,01132	0,452107
5	-1,66722	-0,698719	15	1,49671	1,15636
6	-1,04665	-0,718993	16	3,11613	-1,93629
7	-2,68846	1,20756	17	1,70555	1,27079
8	-1,55496	0,58427	18	2,07533	0,787721
9	-2,51768	-0,277799	19	3,03511	-0,507219
10	-1,3914	0,439926	20	2,94414	-0,220377
			21	2,3243	0,838924

Tabla 50. Correlación ordinal de Spearman en la fracción de suelo > 63 μm

	DR	Pb>63	Cd>63	Ni>63	Cr>63	Cu>63	Zn>63
DR		-0,6987 (21) 0,0018	-0,2636 (21) 0,2384	-0,6078 (21) 0,0066	-0,7390 (21) 0,0010	0,7545 (21) 0,0007	-0,6348 (21) 0,0045
Pb>63			0,3234 (21) 0,1481	0,8662 (21) 0,0001	0,7130 (21) 0,0014	-0,5571 (21) 0,0127	0,6615 (21) 0,0031
Cd>63				0,5948 (21) 0,0078	0,4117 (21) 0,0656	-0,0532 (21) 0,8118	0,5140 (21) 0,0215
Ni>63					0,7987 (21) 0,0004	-0,3169 (21) 0,1564	0,7160 (21) 0,0014
Cr>63						-0,5013 (21) 0,0250	0,7732 (21) 0,0005
Cu>63							-0,3665 (21) 0,1012

Apéndice 11. Análisis de componentes principales entre el Sc y E1 en MT

Tabla 51. Análisis de componentes principales entre el Sc y E1

Componente Numero	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado
1	8,79069	54,942	54,942
2	3,03588	18,974	73,916
3	1,84024	11,501	85,418
4	1,08985	6,812	92,229
5	0,768749	4,805	97,034
6	0,371163	2,320	99,354
7	0,103427	0,646	100,000
8	4,39161E-16	0,000	100,000
9	2,87101E-16	0,000	100,000
10	1,70322E-16	0,000	100,000
11	6,59222E-17	0,000	100,000
12	0,0	0,000	100,000
13	0,0	0,000	100,000
14	0,0	0,000	100,000
15	0,0	0,000	100,000
16	0,0	0,000	100,000

Tabla 52. Peso de los componentes entre el Sc y E1

	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4
DR	0,311974	-0,0240822	0,193087	0,191373
pH	-0,330204	-0,0882028	-0,0315184	0,0296872
MO	0,246586	0,254299	0,0591251	-0,140074
CO3	0,216948	0,237155	-0,33669	0,429801
Cd_S	-0,124363	0,477884	-0,136411	-0,142321
Cr_S	-0,323588	0,0756404	0,0379744	-0,147497
Cu_S	0,253023	0,247006	0,228984	0,373542
Ni_S	-0,29865	0,209253	0,0801731	-0,0843515
Pb_S	-0,320347	0,119299	-0,0771224	0,0389688
P_S	-0,102597	0,191511	0,628293	0,18334
Zn_S	-0,239779	0,265778	0,133038	0,197924
Cd-E1	0,0210525	0,528224	-0,205199	0,111005
Cr-E1	0,207597	0,199617	-0,398477	-0,284739
Cu-E1	0,320365	-0,0633467	0,115524	0,0495618
Pb-E1	-0,137661	-0,295424	-0,356577	0,50745
Zn-E1	-0,276788	0,0115863	-0,0785771	0,376589

Tabla 53. Componentes principales entre el Sc y E1

Fila	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Fila	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4
1	-4,03031	2,04781	-0,562933	1,08421	8				
2	-2,75781	-2,79764	-1,94765	-0,107751	9				
3					10				
4					11	1,82904	1,0254	0,428313	0,361979
5					12	4,06249	1,31943	-1,64711	-1,18558
6	-1,89351	-0,879308	2,17224	-1,45098	13	2,70006	-1,8122	0,330849	0,564177
7	-1,82004	1,49167	0,229077	-0,684759	14	1,91008	-0,395158	0,997211	1,4187

Apéndice 12. Concentración de los granos de cacao analizados por Pérez, J. (2019)

Tabla 55. Concentración de los granos de cacao (mg Kg⁻¹)

ID	DR	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
92	203,75	0,79	27,42	0,27	9,18	1,4	53,82
93	206,29	0,78	25,58	0,33	11,9	2,01	44,02
91	221,91	0,41	15,24	0,14	7,7	1,29	37,66
82	347,55	0,53	20,04	0,22	9,46	1,5	48,45
81	416,17	0,58	17,15	0,15	8,08	1,14	44,41
x2	503,48	0,4	11,94	0,34	6,56	1,26	37,75
x1	507,57	0,99	19,82	0,52	14,01	3,17	42,94
11	617,97	1,08	34,99	0,16	9,37	1,08	50,98
21	664,93	0,8	34,24	0,12	6,19	1,96	52,34
32	718,36	0,87	31,22	0,29	9,4	2,69	44,05
31	772,05	0,89	34,47	0,15	9,64	1,88	44,61
40	823,05	1,87	34,15	0,2	7,7	2,23	53,24
51	828,55	1,54	30,55	0,2	6,8	1,29	49,19
62	940,04	1,33	24,12	0,34	8,33	1,04	44,41
72	1011,92	0,37	20,36		8,44	1,69	55,53
70	1031,59	0,52	39,18		5,7	1,11	46,58

El análisis de los granos de cacao estos compuestos por más puntos, pero en la tabla se presentan los relacionados con los puntos de suelos analizados en este trabajo

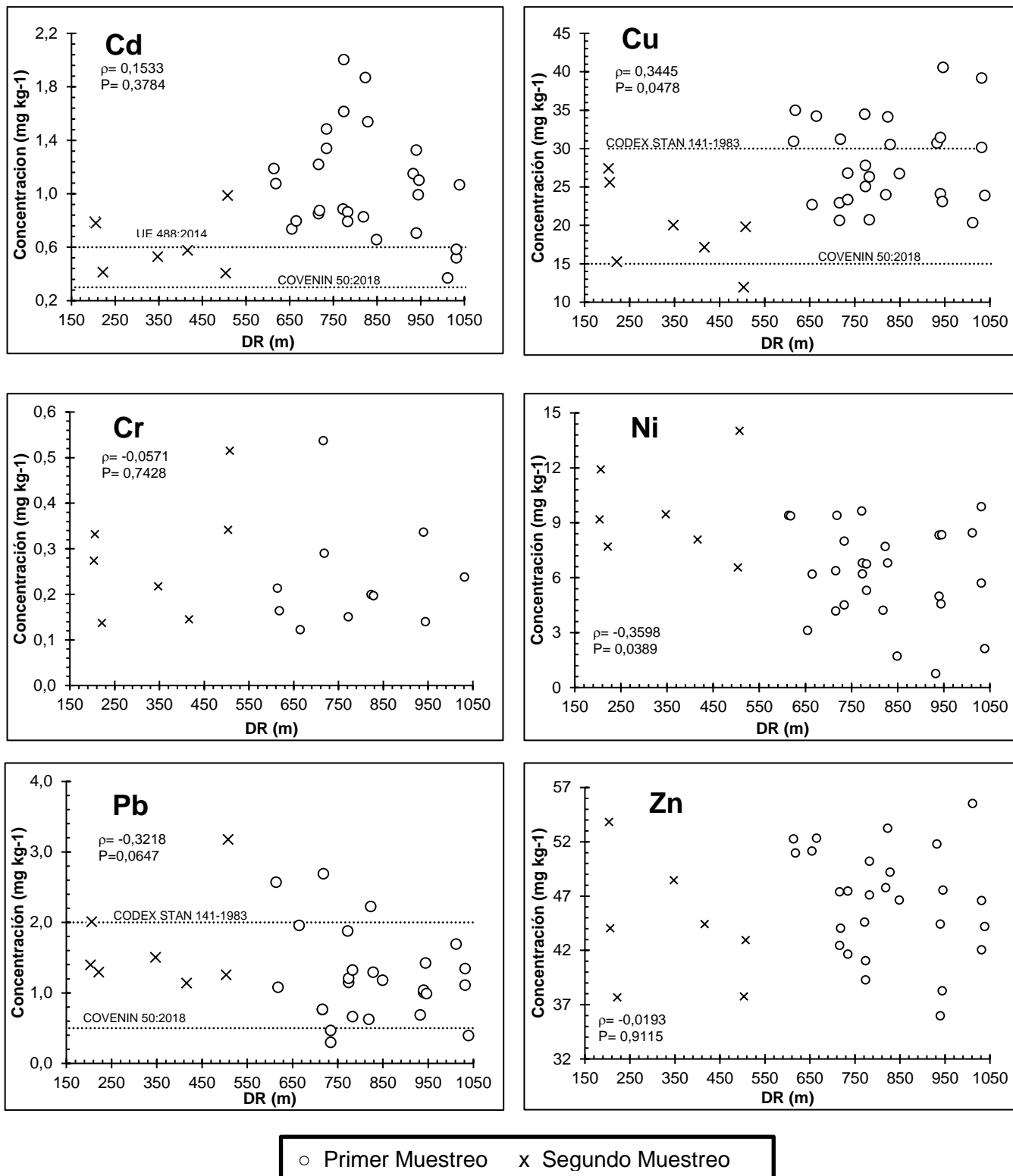


Figura 26. Contenido de metales pesados en las muestras de granos analizados

Apéndice 13. Análisis de componentes principales entre el Sc y Granos

A.13.1. Muestreo Total (MT)

Tabla 56. Análisis de componentes principales entre el Sc y Granos (MT)

Componente Número	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado	Componente Número	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado
1	7,88187	46,364	46,364	10	2,29776E-16	0,000	100,000
2	4,32274	25,428	71,792	11	9,81826E-17	0,000	100,000
3	2,27951	13,409	85,201	12	7,37321E-17	0,000	100,000
4	1,32622	7,801	93,002	13	0,0	0,000	100,000
5	0,623751	3,669	96,671	14	0,0	0,000	100,000
6	0,325505	1,915	98,586	15	0,0	0,000	100,000
7	0,240412	1,414	100,000	16	0,0	0,000	100,000
8	6,95854E-16	0,000	100,000	17	0,0	0,000	100,000
9	3,26985E-16	0,000	100,000				

Tabla 57. Peso de los componentes entre el Sc y Granos (MT)

	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	
DR	0,321225	0,13136	0,124885	-0,132349	Cd_G	0,213552	0,27324	-0,282819	0,150643
pH_S	-0,351142	-0,0183337	-0,0289088	0,119456	Cu_G	0,279637	-0,0665725	-0,0457609	0,442352
Cd_S	-0,100645	0,345574	-0,086578	-0,482518	Cr_G	-0,164812	0,364059	0,152372	0,328417
Cu_S	0,299131	-0,0580669	0,314913	0,0182178	Ni_G	-0,244237	0,293759	0,162739	0,247596
Cr_S	-0,347303	-0,0792992	-0,0484432	-0,099034	Pb_G	-0,00819025	0,281228	0,459078	0,363281
P_S	-0,0128508	-0,252879	0,521881	-0,0650456	Zn_G	0,0905762	-0,329104	-0,233002	0,30081
Ni_S	-0,30856	-0,0180733	0,236189	-0,118131	CO3	0,197157	0,364922	0,0634409	-0,211109
Pb_S	-0,330095	0,0458086	0,0241474	0,0259633	MO	0,239496	-0,149677	0,365561	-0,227375
Zn_S	-0,183934	-0,382177	0,10651	0,0115618					

Tabla 58. Componentes principales entre el Sc y Granos (MT)

Fila	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Fila	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4
1	-2,14232	-1,31639	-1,35145	0,796453	8				
2	-2,28083	0,702429	-1,02916	0,988432	9	3,16123	-3,03898	1,42465	0,956627
3					10	2,78009	1,57733	1,56343	-0,293556
4	-1,72954	-1,82233	0,0345149	-0,213248	11				
5	-1,58779	-0,835077	0,1886	-2,49186	12				
6					13	4,10334	1,62806	-2,44203	-0,309034
7	-2,30419	3,10495	1,61145	0,566182					

Tabla 59. Correlación ordinal de Spearman entre el Sc y Granos (MT)

	pH_S	CO3	MO	Cd_S	Cu_S	Cr_S	P_S	Ni_S	Pb_S	Zn_S	Cd_G	Cu_G	Cr_G	Ni_G	Pb_G	Zn_G
DR	-0,7528 (16)	0,7538 (10)	0,5273 (11)	-0,4790 (16)	0,6147 (16)	-0,8542 (16)	0,0909 (11)	-0,7767 (16)	-0,6934 (16)	-0,5687 (16)	0,2618 (16)	0,4794 (16)	-0,0132 (14)	-0,3576 (16)	-0,1325 (16)	0,3311 (16)
pH_S	0,0036	0,0237	0,0954	0,0636	0,0173	0,0009	0,7737	0,0026	0,0072	0,0276	0,3107	0,0633	0,9619	0,1660	0,6080	0,1997
CO3	-0,6523 (10)	-0,7495 (11)	0,5170 (16)	-0,5107 (16)	0,8204 (16)	-0,1241 (11)	0,7951 (16)	0,7616 (16)	0,6027 (16)	-0,5506 (16)	-0,5166 (16)	0,3680 (14)	0,2290 (16)	0,1979 (16)	-0,3255 (16)	
MO	0,0503	0,0178	0,0452	0,0479	0,0015	0,6946	0,0021	0,0032	0,0196	0,0330	0,0454	0,1846	0,3752	0,4433	0,2082	
Cd_S	0,2979	0,2979	0,5654	-0,8110	-0,2553	-0,4985	-0,5291	-0,8232	0,4377	0,2979	0,0238	-0,2675	0,0243	-0,2249		
Cu_S	0,3715	0,3715	0,0899	0,0150	0,4437	0,1348	0,1125	0,0135	0,1892	0,3715	0,9498	0,4223	0,9418	0,4998		
Cr_S	-0,1777 (11)	0,7727 (11)	-0,4191 (11)	0,4364 (11)	-0,3014 (11)	-0,4623 (11)	0,0137 (11)	-0,1727 (11)	0,2455 (11)	-0,5833 (9)	-0,5818 (11)	-0,1091 (11)	0,2727 (11)			
P_S	0,5742	0,0145	0,1850	0,1676	0,3406	0,1438	0,9654	0,5849	0,4376	0,0990	0,0658	0,7301	0,3884			
Ni_S	-0,2004 (16)	0,4583 (16)	-0,1595 (16)	0,7179 (16)	0,4985 (16)	0,3953 (16)	-0,1194 (16)	-0,5881 (16)	0,2077 (14)	-0,0745 (16)	0,1150 (16)	-0,5243 (16)				
Pb_S	0,4376	0,0759	0,6141	0,0054	0,0535	0,1258	0,6438	0,0228	0,4539	0,7730	0,6559	0,0423				
Zn_S	-0,4728 (16)	0,4182 (11)	-0,3773 (16)	-0,6058 (16)	-0,1876 (16)	0,1735 (16)	0,5029 (16)	-0,3440 (14)	0,5548 (16)	-0,1074 (16)	0,2899 (16)					
Cd_G	0,0671	0,1860	0,1439	0,0190	0,4675	0,5015	0,0514	0,2149	0,0316	0,6773	0,2615					
Cu_G	0,0182	0,7653	0,7517	0,6154	-0,5714	-0,6141	-0,0177	0,2240	-0,0803	-0,3095						
Cr_G	0,9540	0,0030	0,0036	0,0172	0,0269	0,0174	0,9492	0,3856	0,7557	0,2306						
Ni_G	0,0913	0,0366	0,5114	-0,0909	0,2273	-0,3500	-0,2273	-0,0091	-0,0182							
Pb_G	0,7727	0,9078	0,1058	0,7737	0,4723	0,3222	0,4723	0,9771	0,9541							
Zn_G	0,8088	0,7010	-0,4245	-0,6647	0,1812	0,0922	0,2013	-0,4631								
DR	0,0017	0,0066	0,1002	0,0100	0,5135	0,7211	0,4355	0,0729								
CO3	0,5459	-0,5598	-0,6608	0,2127	0,1635	0,0832	-0,5959									
MO	0,3715	0,3715	0,0899	0,0150	0,4437	0,1348	0,1125	0,0135	0,1892	0,3715	0,9498	0,4223	0,9418	0,4998		
Cd_S	-0,1777 (11)	0,7727 (11)	-0,4191 (11)	0,4364 (11)	-0,3014 (11)	-0,4623 (11)	0,0137 (11)	-0,1727 (11)	0,2455 (11)	-0,5833 (9)	-0,5818 (11)	-0,1091 (11)	0,2727 (11)			
Cu_S	0,5742	0,0145	0,1850	0,1676	0,3406	0,1438	0,9654	0,5849	0,4376	0,0990	0,0658	0,7301	0,3884			
Cr_S	-0,2004 (16)	0,4583 (16)	-0,1595 (16)	0,7179 (16)	0,4985 (16)	0,3953 (16)	-0,1194 (16)	-0,5881 (16)	0,2077 (14)	-0,0745 (16)	0,1150 (16)	-0,5243 (16)				
P_S	0,4376	0,0759	0,6141	0,0054	0,0535	0,1258	0,6438	0,0228	0,4539	0,7730	0,6559	0,0423				
Ni_S	-0,4728 (16)	0,4182 (11)	-0,3773 (16)	-0,6058 (16)	-0,1876 (16)	0,1735 (16)	0,5029 (16)	-0,3440 (14)	0,5548 (16)	-0,1074 (16)	0,2899 (16)					
Pb_S	0,0671	0,1860	0,1439	0,0190	0,4675	0,5015	0,0514	0,2149	0,0316	0,6773	0,2615					
Zn_S	0,0182	0,7653	0,7517	0,6154	-0,5714	-0,6141	-0,0177	0,2240	-0,0803	-0,3095						
CO3	0,0913	0,0366	0,5114	-0,0909	0,2273	-0,3500	-0,2273	-0,0091	-0,0182							
MO	0,7727	0,9078	0,1058	0,7737	0,4723	0,3222	0,4723	0,9771	0,9541							
Cd_S	0,8088	0,7010	-0,4245	-0,6647	0,1812	0,0922	0,2013	-0,4631								
Cu_S	0,0017	0,0066	0,1002	0,0100	0,5135	0,7211	0,4355	0,0729								
Cr_S	0,5459	-0,5598	-0,6608	0,2127	0,1635	0,0832	-0,5959									
Ni_S	0,3715	0,3715	0,0899	0,0150	0,4437	0,1348	0,1125	0,0135	0,1892	0,3715	0,9498	0,4223	0,9418	0,4998		
Pb_S	-0,1777 (11)	0,7727 (11)	-0,4191 (11)	0,4364 (11)	-0,3014 (11)	-0,4623 (11)	0,0137 (11)	-0,1727 (11)	0,2455 (11)	-0,5833 (9)	-0,5818 (11)	-0,1091 (11)	0,2727 (11)			
Zn_S	0,5742	0,0145	0,1850	0,1676	0,3406	0,1438	0,9654	0,5849	0,4376	0,0990	0,0658	0,7301	0,3884			
CO3	-0,2004 (16)	0,4583 (16)	-0,1595 (16)	0,7179 (16)	0,4985 (16)	0,3953 (16)	-0,1194 (16)	-0,5881 (16)	0,2077 (14)	-0,0745 (16)	0,1150 (16)	-0,5243 (16)				
MO	0,4376	0,0759	0,6141	0,0054	0,0535	0,1258	0,6438	0,0228	0,4539	0,7730	0,6559	0,0423				
Cd_G	-0,4728 (16)	0,4182 (11)	-0,3773 (16)	-0,6058 (16)	-0,1876 (16)	0,1735 (16)	0,5029 (16)	-0,3440 (14)	0,5548 (16)	-0,1074 (16)	0,2899 (16)					
Cu_G	0,0671	0,1860	0,1439	0,0190	0,4675	0,5015	0,0514	0,2149	0,0316	0,6773	0,2615					
Cr_G	0,0182	0,7653	0,7517	0,6154	-0,5714	-0,6141	-0,0177	0,2240	-0,0803	-0,3095						
Ni_G	0,0913	0,0366	0,5114	-0,0909	0,2273	-0,3500	-0,2273	-0,0091	-0,0182							
Pb_G	0,7727	0,9078	0,1058	0,7737	0,4723	0,3222	0,4723	0,9771	0,9541							
Zn_G	0,8088	0,7010	-0,4245	-0,6647	0,1812	0,0922	0,2013	-0,4631								
DR	0,0017	0,0066	0,1002	0,0100	0,5135	0,7211	0,4355	0,0729								
CO3	0,5459	-0,5598	-0,6608	0,2127	0,1635	0,0832	-0,5959									
MO	0,3715	0,3715	0,0899	0,0150	0,4437	0,1348	0,1125	0,0135	0,1892	0,3715	0,9498	0,4223	0,9418	0,4998		
Cd_S	-0,1777 (11)	0,7727 (11)	-0,4191 (11)	0,4364 (11)	-0,3014 (11)	-0,4623 (11)	0,0137 (11)	-0,1727 (11)	0,2455 (11)	-0,5833 (9)	-0,5818 (11)	-0,1091 (11)	0,2727 (11)			
Cu_S	0,5742	0,0145	0,1850	0,1676	0,3406	0,1438	0,9654	0,5849	0,4376	0,0990	0,0658	0,7301	0,3884			
Cr_S	-0,2004 (16)	0,4583 (16)	-0,1595 (16)	0,7179 (16)	0,4985 (16)	0,3953 (16)	-0,1194 (16)	-0,5881 (16)	0,2077 (14)	-0,0745 (16)	0,1150 (16)	-0,5243 (16)				
P_S	0,4376	0,0759	0,6141	0,0054	0,0535	0,1258	0,6438	0,0228	0,4539	0,7730	0,6559	0,0423				
Ni_S	-0,4728 (16)	0,4182 (11)	-0,3773 (16)	-0,6058 (16)	-0,1876 (16)	0,1735 (16)	0,5029 (16)	-0,3440 (14)	0,5548 (16)	-0,1074 (16)	0,2899 (16)					
Pb_S	0,0671	0,1860	0,1439	0,0190	0,4675	0,5015	0,0514	0,2149	0,0316	0,6773	0,2615					
Zn_S	0,0182	0,7653	0,7517	0,6154	-0,5714	-0,6141	-0,0177	0,2240	-0,0803	-0,3095						
CO3	0,0913	0,0366	0,5114	-0,0909	0,2273	-0,3500	-0,2273	-0,0091	-0,0182							
MO	0,7727	0,9078	0,1058	0,7737	0,4723	0,3222	0,4723	0,9771	0,9541							
Cd_S	0,8088	0,7010	-0,4245	-0,6647	0,1812	0,0922	0,2013	-0,4631								
Cu_S	0,0017	0,0066	0,1002	0,0100	0,5135	0,7211	0,4355	0,0729								
Cr_S	0,5459	-0,5598	-0,6608	0,2127	0,1635	0,0832	-0,5959									
Ni_S	0,3715	0,3715	0,0899	0,0150	0,4437	0,1348	0,1125	0,0135	0,1892	0,3715	0,9498	0,4223	0,9418	0,4998		
Pb_S	-0,1777 (11)	0,7727 (11)	-0,4191 (11)	0,4364 (11)	-0,3014 (11)	-0,4623 (11)	0,0137 (11)	-0,1727 (11)	0,2455 (11)	-0,5833 (9)	-0,5818 (11)	-0,1091 (11)	0,2727 (11)			
Zn_S	0,5742	0,0145	0,1850	0,1676	0,3406	0,1438	0,9654	0,5849	0,4376	0,0990	0,0658	0,7301	0,3884			
CO3	-0,2004 (16)	0,														

A.13.2. Muestreo Etapa uno (M1)

Tabla 60. Análisis de componentes principales entre los Granos y Sc (M1)

Componente Numero	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado	Componente Numero	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado
1	5,36453	38,318	38,318	8	3,21689E-16	0,000	100,000
2	3,29206	23,515	61,833	9	2,40718E-16	0,000	100,000
3	1,88174	13,441	75,274	10	9,74347E-17	0,000	100,000
4	1,57044	11,217	86,491	11	3,34085E-17	0,000	100,000
5	1,4656	10,469	96,960	12	0,0	0,000	100,000
6	0,425619	3,040	100,000	13	0,0	0,000	100,000
7	5,8213E-16	0,000	100,000	14	0,0	0,000	100,000

Tabla 61. Peso de los componentes entre los Granos y Sc (M1)

	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Componente 5
DR	0,316451	0,327106	0,0132123	0,254899	0,037009
pH_S	-0,39853	-0,00943364	-0,276418	-0,0306224	0,0305806
Cd_S	-0,164708	0,311614	-0,306624	-0,255129	-0,290048
Cu_S	-0,392841	0,0716907	-0,0870508	-0,0245986	0,307705
Cr_S	-0,266962	-0,250786	-0,252563	-0,229392	0,373931
Ni_S	-0,350925	0,0582793	-0,13308	0,298999	-0,211582
Pb_S	0,0979862	-0,408271	0,148575	0,470024	0,0824492
Zn_S	-0,26484	0,295865	0,0410002	0,401416	0,232654
Cd_G	0,0574003	0,487122	0,164578	-0,0972998	-0,266409
Cu_G	-0,272142	-0,235488	0,282793	-0,0978114	-0,416675
Cr_G	0,21874	0,221792	-0,531299	0,0885281	0,128755
Ni_G	0,165609	-0,292671	-0,339012	-0,220102	-0,351389
Pb_G	-0,176423	-0,0751301	-0,255983	0,50022	-0,433679
Zn_G	-0,318852	0,192153	0,383113	-0,137035	-0,0254364

Tabla 62. Componentes principales entre los Granos y Sc (M1)

Fila	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 3	Componente 4
1	-1,36177	-1,10513	-0,0814972	-2,45797	0,130811
2	-3,19594	-0,833455	0,958802	1,19803	1,5197
3	-0,784931	-0,64627	-2,7406	0,524969	-0,622168
4	2,54495	-2,71128	1,15256	0,618363	-1,05051
5	-1,37938	2,32772	0,551583	0,647354	-1,58292
6	0,993285	1,83329	0,856853	-0,868632	0,0335973
7	3,18379	1,13513	-0,697704	0,337889	1,57149

A.13.3. Muestreo Etapa dos (M2)

Tabla 64. Análisis de componentes principales entre los Granos y Sc (M2)

Componente Número	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado	Componente Número	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado
1	6,08306	43,450	43,450	8	4,00652E-16	0,000	100,000
2	4,63125	33,080	76,531	9	3,24602E-16	0,000	100,000
3	1,52963	10,926	87,457	10	1,55837E-16	0,000	100,000
4	0,85175	6,084	93,541	11	7,5537E-17	0,000	100,000
5	0,694301	4,959	98,500	12	0,0	0,000	100,000
6	0,210008	1,500	100,000	13	0,0	0,000	100,000
7	4,78061E-16	0,000	100,000	14	0,0	0,000	100,000

Tabla 65. Peso de los componentes entre los Granos y Sc (M2)

	<i>Componente</i> 1	<i>Componente</i> 2	<i>Componente</i> 3
DR	0,130033	-0,327723	-0,465193
pH_S	-0,339799	0,0111068	0,16142
Cd_S	0,277757	-0,296411	0,12122
Cu_S	0,337623	-0,196991	0,142922
Cr_S	0,141824	0,262782	0,545641
Ni_S	0,286013	-0,278418	0,240833
Pb_S	0,151371	-0,283197	0,492182
Zn_S	0,237546	0,348267	-0,137975
Cd_G	-0,32304	-0,210649	0,179684
Cu_G	-0,357536	0,137123	0,244147
Cr_G	-0,207053	-0,377708	-0,0976469
Ni_G	-0,319356	-0,224149	0,0451123
Pb_G	-0,233869	-0,345404	0,0256322
Zn_G	-0,251971	0,205822	0,0359383

Tabla 66. Componentes principales entre los Granos y Sc (M2)

Fila	<i>Componente</i> 1	<i>Componente</i> 2	<i>Componente</i> 3
1	-1,74301	1,46117	1,40699
2	-3,37566	0,579882	0,0112473
3	2,9201	0,768197	1,65151
4	-0,788896	2,24762	-1,77304
5	2,00077	0,505886	-0,371083
6	2,54591	-1,37668	-1,07957
7	-1,55921	-4,18607	0,153946

Apéndice 14. Análisis de componentes principales entre los Granos y E1

A.14.1. Muestreo Etapa uno (MT)

Tabla 68. Análisis de componentes principales entre los Granos y E1 (MT)

Componente Número	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado
1	6,12342	51,028	51,028
2	2,54627	21,219	72,247
3	1,66374	13,864	86,112
4	0,869034	7,242	93,354
5	0,675561	5,630	98,984
6	0,121976	1,016	100,000
7	1,66573E-16	0,000	100,000
8	9,65948E-17	0,000	100,000
9	5,43302E-17	0,000	100,000
10	0,0	0,000	100,000
11	0,0	0,000	100,000
12	0,0	0,000	100,000

Tabla 69. Peso de los componentes entre los Granos y E1 (MT)

	Componente 1	Componente 2	Componente 3
DR	0,368899	-0,0201337	-0,309958
pH_S	-0,386422	-0,0768636	0,153368
Cd_G	0,318679	0,157571	0,0510082
Cr_G	-0,252871	0,200095	-0,430389
Cu_G	0,284363	0,422318	0,0369604
Ni_G	-0,142335	0,505818	0,282998
Pb_G	0,0217821	0,560724	-0,250295
Zn_G	0,219604	0,143611	0,568586
Cd-E1	0,256771	-0,323458	0,103868
Cu-E1	0,375849	0,133034	0,0445499
Pb-E1	-0,297207	0,167467	-0,176811
Zn-E1	-0,322093	0,0959714	0,425608

Tabla 70. Componentes principales entre los Granos y E1 (MT)

Fila	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Fila	Componente 1	Componente 2	Componente 3
1				8			
2	-3,15856	2,00521	0,559478	9			
3				10	0,954769	1,92321	-1,51234
4	-0,974051	-0,048242	1,70097	11	2,40107	0,429077	0,085566
5	-0,657875	-1,89947	0,850731	12			
6	-2,2556	-1,86066	-1,9237	13	3,69025	-0,549122	0,23929
7							

A.14.2. Muestreo Etapa uno (M1)

Tabla 72. Análisis de componentes principales entre los Granos y E1 (M1)

Componente Número	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado
1	7,7949	64,958	64,958
2	4,2051	35,042	100,000
3	5,81901E-16	0,000	100,000
4	5,00262E-16	0,000	100,000
5	2,97558E-16	0,000	100,000
6	2,1304E-16	0,000	100,000
7	3,77286E-17	0,000	100,000
8	0,0	0,000	100,000
9	0,0	0,000	100,000
10	0,0	0,000	100,000
11	0,0	0,000	100,000
12	0,0	0,000	100,000

Tabla 73. Peso de los componentes entre los Granos y E1 (M1)

	Componente 1	Componente 2
DR	0,357534	0,0291457
pH_S	-0,228443	-0,375592
Cd_G	0,32663	-0,200108
Cu_G	-0,0833932	0,474252
Cr_G	-0,205937	-0,398989
Ni_G	-0,309876	0,244562
Pb_G	-0,35331	-0,0801002
Zn_G	0,336507	-0,167039
Cd-E1	0,276461	0,310046
Pb-E1	-0,355784	0,0562476
Cu-E1	0,355133	-0,0634117
Zn-E1	-0,0266683	0,486301

Tabla 74. Componentes principales entre los Granos y E1 (M1)

Fila	Componente 1	Componente 2
1		
2		
3	-2,66417	-1,33333
4	-0,240035	2,3613
5		
6	2,9042	-1,02797

A.14.3. Muestreo Etapa dos (M2)

Tabla 76. Análisis de componentes principales entre los Granos y E1 (M2)

Componente Número	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado
1	7,28229	60,686	60,686
2	3,07331	25,611	86,297
3	1,6444	13,703	100,000
4	5,71477E-16	0,000	100,000
5	2,18874E-16	0,000	100,000
6	1,74705E-16	0,000	100,000
7	5,54888E-17	0,000	100,000
8	0,0	0,000	100,000
9	0,0	0,000	100,000
10	0,0	0,000	100,000
11	0,0	0,000	100,000
12	0,0	0,000	100,000

Tabla 77. Peso de los componentes entre los Granos y E1 (M2)

	Componente 1	Componente 2	Componente 3
DR	0,3609	0,0821818	-0,136715
pH_S	-0,328133	0,230277	-0,179419
Cd_G	-0,322496	-0,0153883	0,383532
Cu_G	-0,35047	-0,137005	0,170558
Cr_G	-0,131938	0,445969	-0,39915
Ni_G	-0,361532	-0,0900379	0,118907
Pb_G	-0,363409	0,0901884	-0,0897895
Zn_G	-0,15591	-0,515596	0,0602857
Cd-E1	0,250151	-0,0204048	0,574655
Pb-E1	-0,191825	0,457416	0,232655
Cu-E1	-0,0413108	-0,463433	-0,446286
Zn-E1	-0,360113	-0,125805	-0,0651651

Tabla 78. Componentes principales entre los Granos y E1 (M2)

Fila	Componente 1	Componente 2	Componente 3
1			
2	-3,65489	0,992339	0,395743
3			
4	-0,4062	-2,1129	-1,12869
5	1,8338	-0,69331	1,6381
6	2,22729	1,81387	-0,905145

Tabla 79. Correlación ordinal de Spearman entre los Granos y E1 (M2)

	pH_S	Cd_G	Cu_G	Cr_G	Ni_G	Pb_G	Zn_G	Cd-E1	Pb-E1	Cu-E1	Zn-E1
DR	-0,3964 (7)	-0,1071 (7)	-0,6429 (7)	0,4286 (7)	0,0000 (7)	-0,0357 (7)	-0,4286 (7)	0,8721 (5)	0,4638 (6)	-0,6325 (4)	-0,7714 (6)
pH_S	0,3315	0,7930 0,5766 (7)	0,1153 0,7207 (7)	0,2938 0,6307 (7)	1,0000 0,6126 (7)	0,9303 0,7388 (7)	0,2938 0,2883 (5)	0,0811 -0,2368 (5)	0,2997 0,4706 (6)	0,2733 0,0000 (4)	0,0845 0,4928 (6)
Cd_G		0,1578	0,0775 0,7143 (7)	0,1224 0,3929 (7)	0,1334 0,8214 (7)	0,0704 0,6429 (7)	0,4801 0,4643 (5)	0,6357 0,4104 (5)	0,2927 0,4928 (6)	1,0000 0,3162 (4)	0,2705 0,1429 (6)
Cu_G			0,0802	0,3359 0,1071 (7)	0,0442 0,6786 (7)	0,1153 0,5714 (7)	0,2554 0,7857 (5)	0,4118 -0,5643 (6)	0,2705 -0,1449 (6)	0,5839 0,6325 (4)	0,7494 0,7714 (6)
Cr_G				0,7930	0,0965 0,4286 (7)	0,1616 0,5357 (7)	0,0543 -0,0714 (5)	0,2591 0,3591 (6)	0,7459 0,8407 (6)	0,2733 -0,6325 (4)	0,0845 -0,4286 (6)
Ni_G					0,2938	0,1894 0,8929 (7)	0,8611 0,3571 (5)	0,4726 0,1539 (6)	0,0601 0,4638 (4)	0,2733 0,6325 (6)	0,3379 0,4286 (6)
Pb_G						0,0287 0,3817 0,1071 (7)	0,7582 0,7582 (5)	0,4726 0,2997 (6)	0,2733 0,2997 (4)	0,2733 0,3162 (6)	0,3379 0,3143 (6)
Zn_G						0,7930	0,9183 -0,4104 (5)	0,2181 -0,7247 (6)	0,5839 0,9487 (4)	0,4822 0,6000 (6)	
Cd-E1							0,4118	0,1051 0,4617 (5)	0,1003 -0,5000 (4)	0,1797 -0,6669 (5)	
Pb-E1								0,3558	0,3865 -0,6325 (4)	0,1823 -0,2899 (6)	
Cu-E1									0,2733	0,5169 0,6325 (4)	0,2733