

Avances de investigación de cadmio (Cd) en el cultivo de cacao: Plataforma multiagencia cacao 2030 - 2050

Eduardo Chávez, Laura Ramírez, Daniel Bravo, Byron Moyano, Ruth Quiroga, Kevin Carrillo, Luis Solano

Laboratorio de Suelos y Nutrición Vegetal

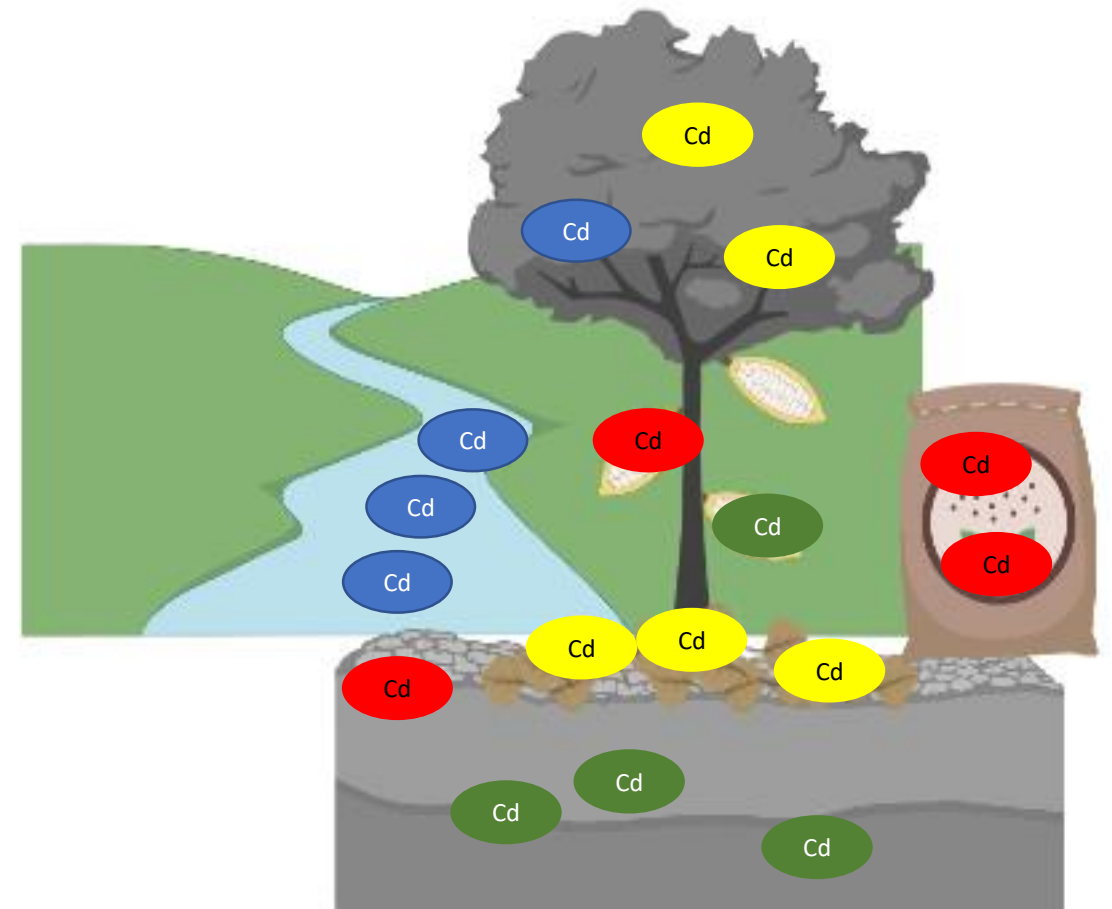
Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL)

Facultad de Ciencias de la Vida – FCV

fchavez@espol.edu.ec

Cadmio, ¿Qué es y por qué se origina?

- El cadmio es un elemento natural, que se origina de la formación de los suelos.
- Normalmente, en suelos NO contaminados la concentración es $< 1,00 \text{ mg kg}^{-1}$.
- Puede existir también en fertilizantes y otros productos químicos. Pero ¿es un peligro en cacao?



Entonces, ¿Por qué es un problema?



- New regulation started January 1st 2019.

Specific cocoa and chocolate products	mg kg ⁻¹
- Milk chocolate with <30 % total dry cocoa solids	0.10
- Chocolate with < 50% total dry cocoa solids or Milk chocolate with ≥ 30% total dry cocoa solids	0.30
- Chocolate with ≥ 50% total dry cocoa solids	0.80
- Cocoa powder sold to the final consumer or as an ingredient in sweetened cocoa powder sold to the final consumer (drinking chocolate)	0.60

Cd in chocolate and byproducts

13.5.2014

EN

High Levels Of Heavy Metals Found In Popular Chocolate Brands

Companies say heavy metals are naturally occ



BY JULIE FIDLER

POSTED ON APRIL 11, 2016

BerkeleyWellness



SUPPLEMENTS

HEALTHY EATING

FITNESS

HEALTHY MIND

HEALTHY COMMUNITY

SELF CARE

SHOP

FREE ALERTS



Is There Cadmium In Your Cocoa?

by BERKELEY WELLNESS | JULY 08, 2015

Follow us on



amendi

THE EUROPEAN C

Having regard to

Having regard to
contaminants in

3.2.7

Speci

— M

— C

w

— C

— C

sweetened cocoa powder sold to the final consumer (drinking chocolate)

Fuentes y mitigación – ¿que investigar?



Fuente: desde el suelo (natural or artificial) a las plantas de cacao (hoja/almendra)

Mitigación: aplicación de enmiendas de suelo, genética, fito o bio - remediación, etc



Fuente: partículas de polvo por los carros, aerosoles y otros contaminantes por viento, cajas de fermentación contaminadas

Mitigación: bioremediación, procesos de fermentación que favorezcan la lixiviación de Cd, i.e. lavado.



Fuente: desconocidos – poco probables

Mitigación: mezcla de lotes con alta y baja concentración de Cd

Esfuerzos en investigación

Muestreo nacional... identificación

Muestreo conducido en 2017: 159 fincas, 571 árboles.

En cada finca, 3 a 4 árboles fueron seleccionados (dependiendo del tamaño de finca). 3-4 mazorcas maduras fueron colectadas (en cada árbol)

Información sobre prácticas agrícolas fueron conocidas (fertilización, pesticidas, riego etc)

Preparación de muestras (lab)

- Granos pelados y no-fermentados (de 3 a 4 mazorcas).
- Muestras compuestas de suelo, 6-8 submuestras alrededor del árbol.
- Muestras compuestas de hojas

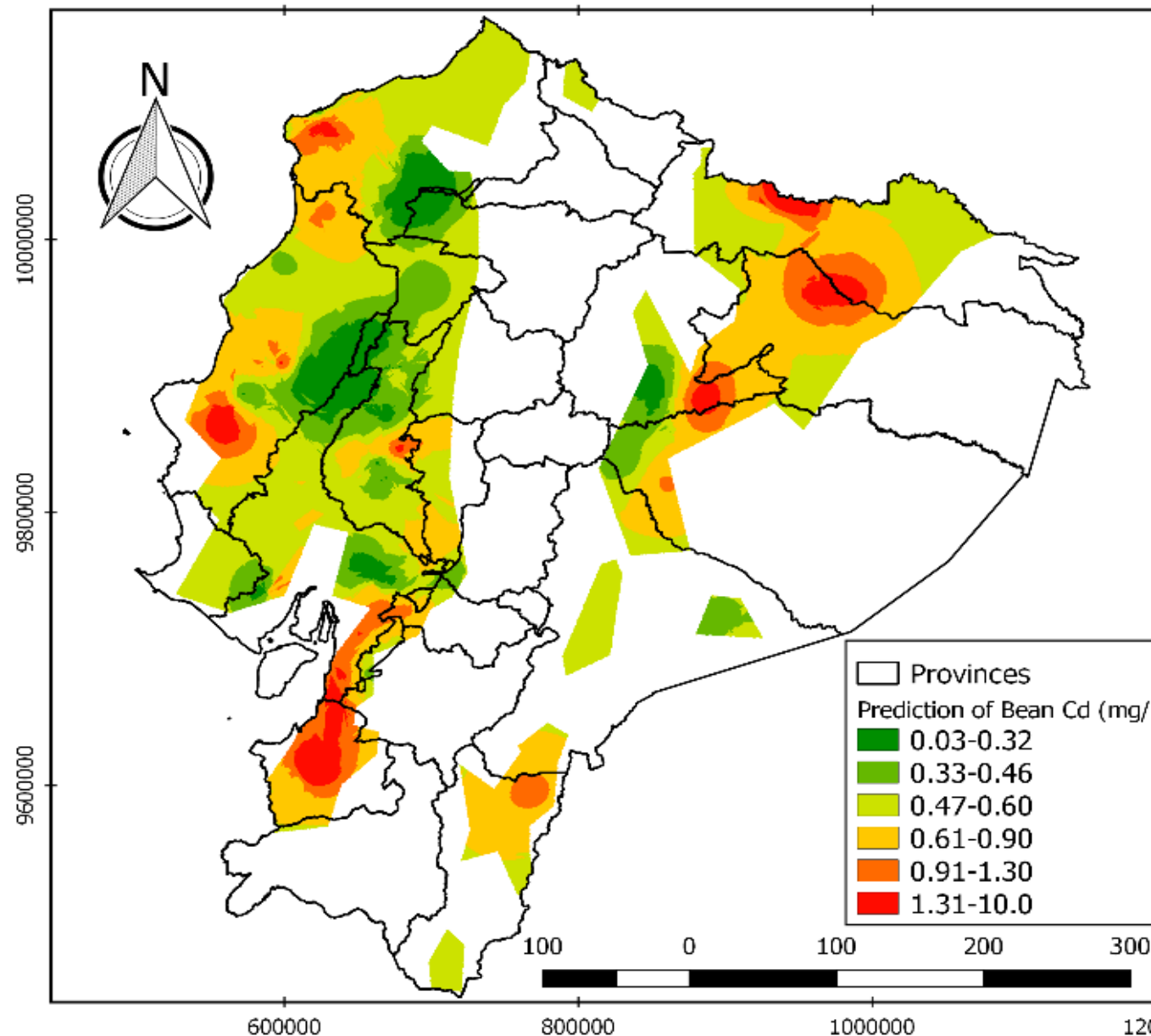
Parámetros analíticos

- Almendras y hojas: Cd y nutrientes
- Suelos: Cd total, pH, MO, macro y micro nutrientes



Provincia	# muestras	Cadmio en almendras		
		Promedio	Mínimo	Máximo
Azuay	19	1.17	0.27	4.12
Bolívar	8	0.52	0.07	0.84
Cañar	18	0.97	0.46	2.67
El Oro	17	1.98	0.68	4.43
Esmeraldas	87	1.04	0.05	5.12
Guayas	114	0.7	0.07	6.24
Imbabura	6	0.13	0.03	0.27
Los Ríos	122	0.51	0.09	4.15
Manabí	111	0.88	0.07	5.54
Morona Santiago	9	0.4	0.22	0.96
Napo	13	1.03	0.06	4.38
Orellana	9	1.44	0.53	3.52
Pastaza	10	0.65	0.25	1.75
Santo Domingo	2	0.3	0.25	0.34
Sucumbios	21	2.96	0.33	10.39
Zamora Chinchipe	5	1.07	0.68	1.63

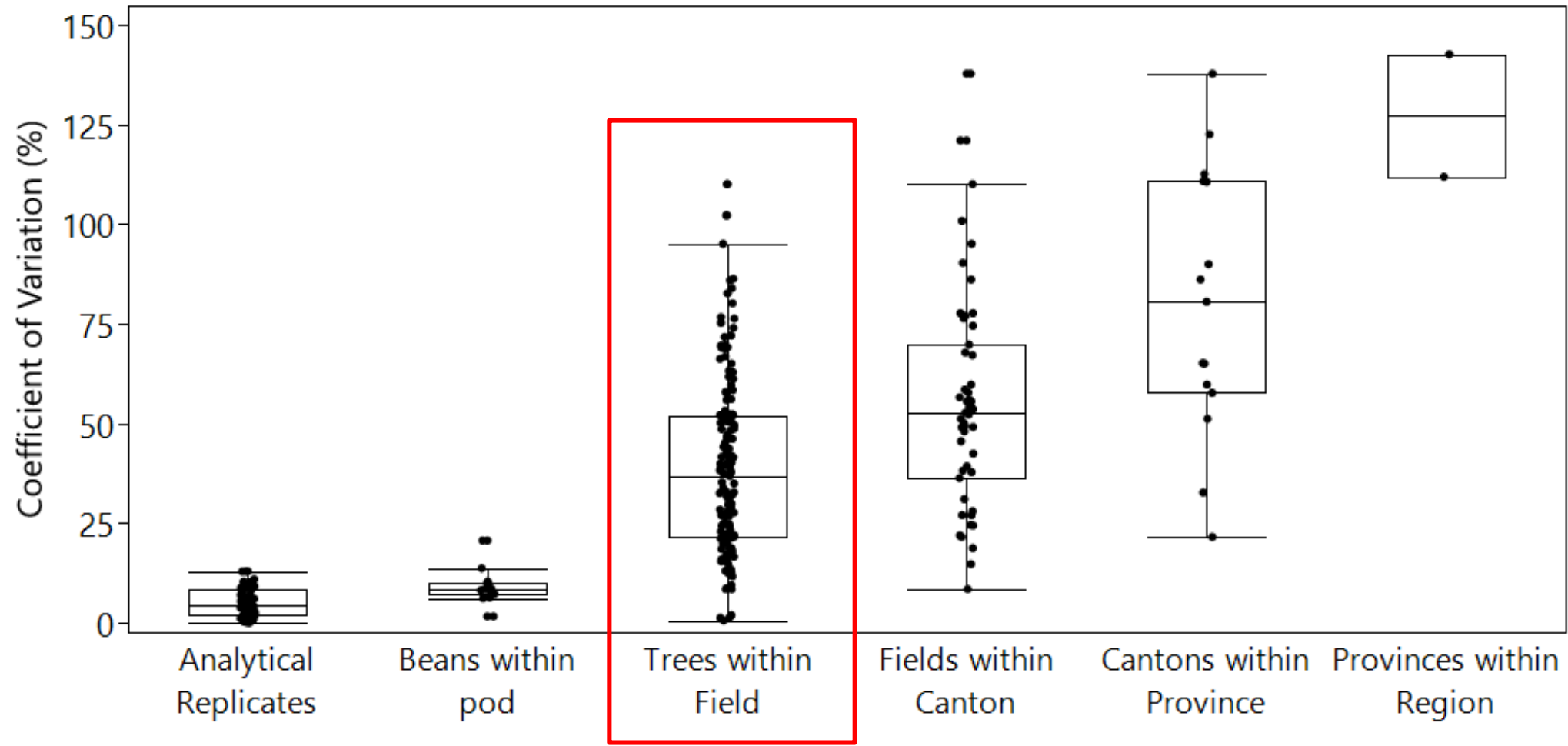
Spatial class	n	CV (%)	CV (%)
		Soil Cd	Bean Cd
Analytical replicates (duplicates of ground samples)	72	7	5
Field (1–18 trees/field)	157	32	39
Canton (1–14 field/canton)	38	44	49
Province (1–10 canton/province)	15	60	71
Region (6–10 province/region)	2	80	84
All (1–2 region)	560	101	129



Muestreo complementario

- En el marco del proyecto “Clima LoCa”, se están colectando muestras en 400 fincas adicionales, no muestreadas anteriormente.
- Este muestreo tiene la intención de complementar el conocimiento actual (gap filling) incluyendo muestras de sitios no o poco muestreados.
- Datos colectados hasta el momento, no sugieren cambios mayores sobre la extensión y localización del problema.

Variability of Cd in beans

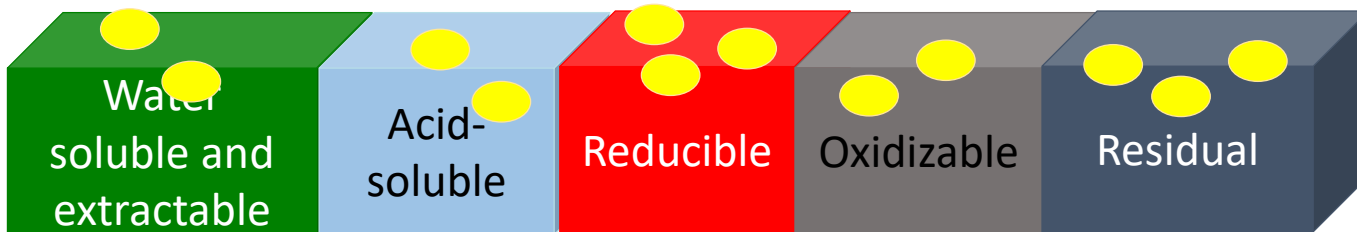


¿Qué afecta la absorción de Cd en cacao?

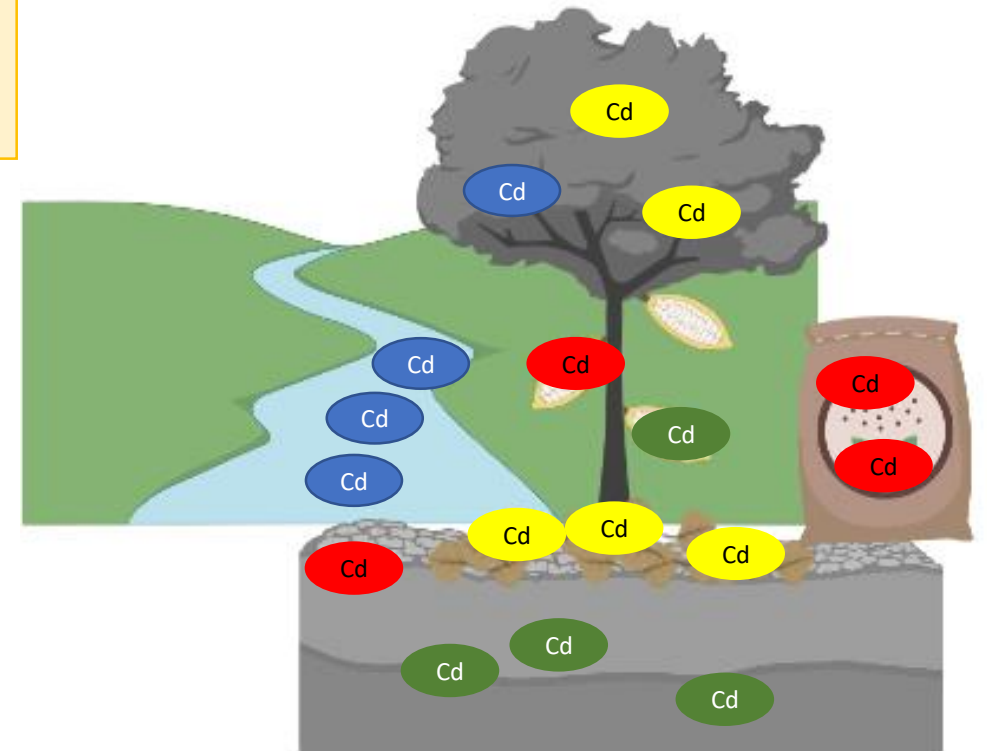
How does Cd circulate within cacao systems

One of the major characteristics of Cd in soil/plant system is its mobility, once in the soil it is distributed among different “compartments”, which can then be rearranged after plant uptake or any other change. For instance, organic matter addition, change in soil pH, etc.

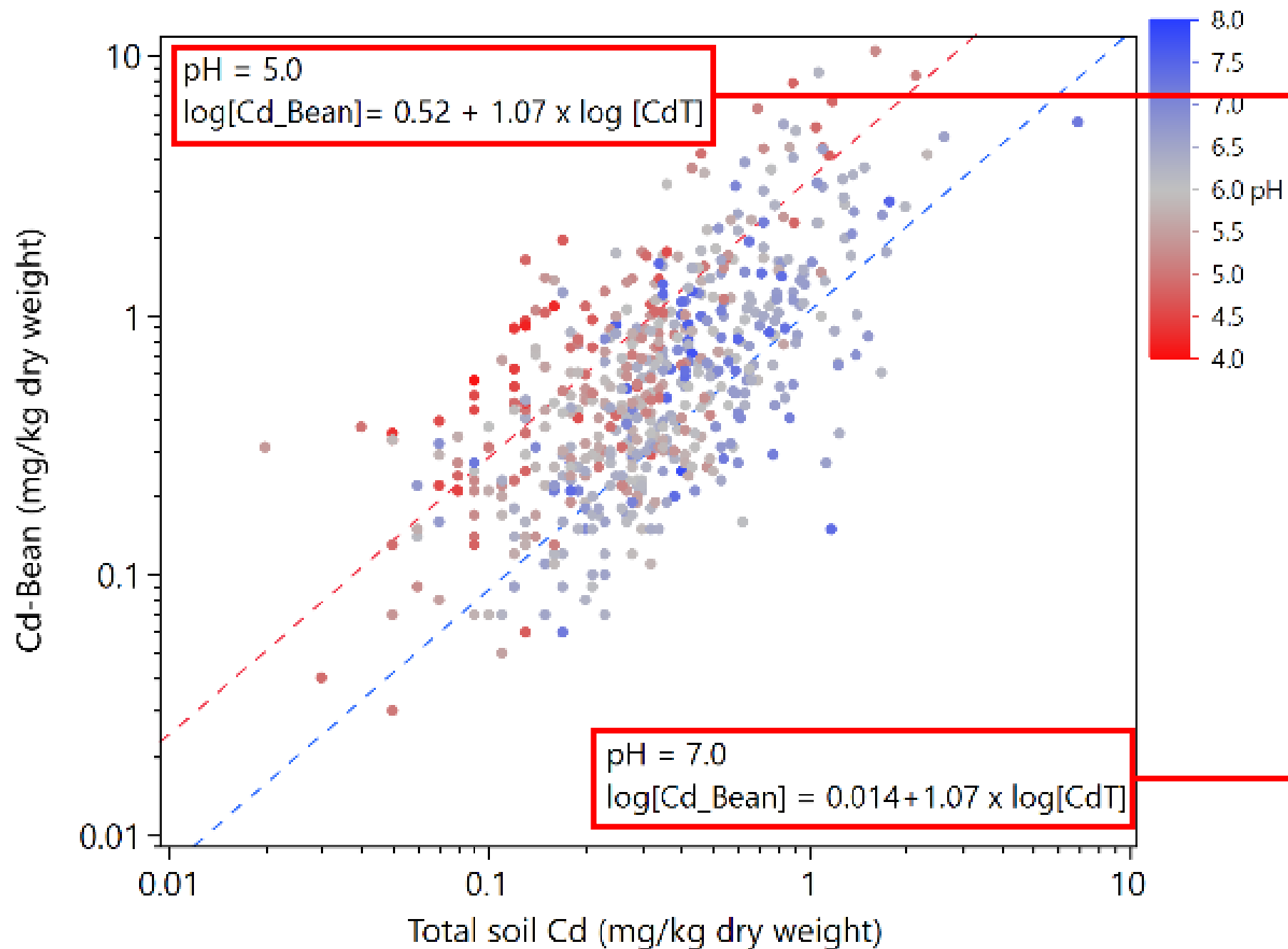
The sum of all these fractions are known as the “total” Cd, which is different that plant-available, or soluble Cd.



**Facilidad de acceso del metal dependerá relación
suelo-planta**



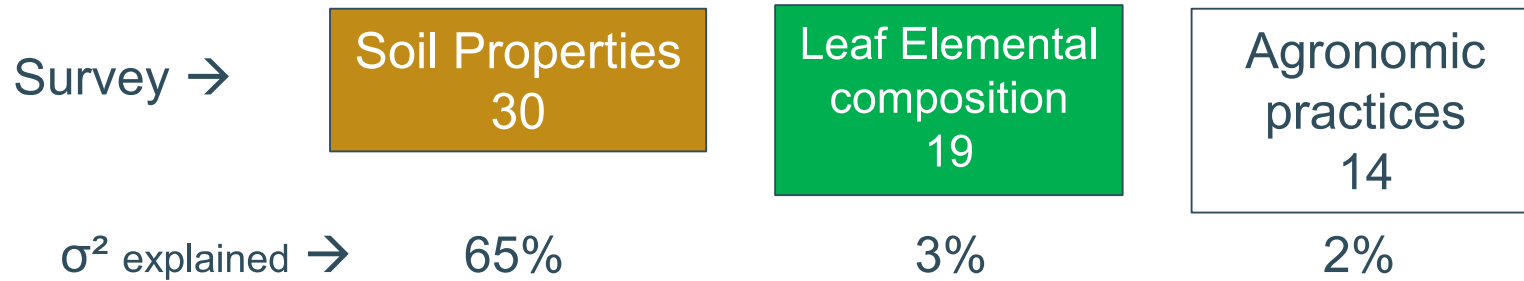
Composición dependerá de tipo de suelo –
origen y manejo.



A este pH, para tener una concentración de Cd en almendras de 0.80 mg kg⁻¹, solo se requeriría **0.27 mg Cd por kg de suelo**

A este pH, para tener una concentración de Cd en almendras de 0.80 mg kg⁻¹, solo se requeriría **0.79 mg Cd por kg de suelo**

Factores que interfieren en Cd en almendras



$$\log_{10}(Cd_{Bean}) = 1.66 + 0.94 \times \log_{10}(soil\ Cd_T) - \underbrace{0.21 \times pH}_{\text{Increasing pH by 1 unit}} - \underbrace{0.63 \times \log_{10}(\%OC)}_{\text{Double \%OC}} \quad (R^2 = 0.57)$$

Parameter	95 % CI
Intercept	1.42 – 1.90
Soil Cd _T	0.86 – 1.01
pH	-0.24 – -0.17
%OC	-0.74 – -0.52

Assuming all the
average values

Bean Cd = 0.67 mg kg⁻¹

Increasing pH by 1 unit

Bean Cd = 0.42 mg kg⁻¹

RF = 1.6

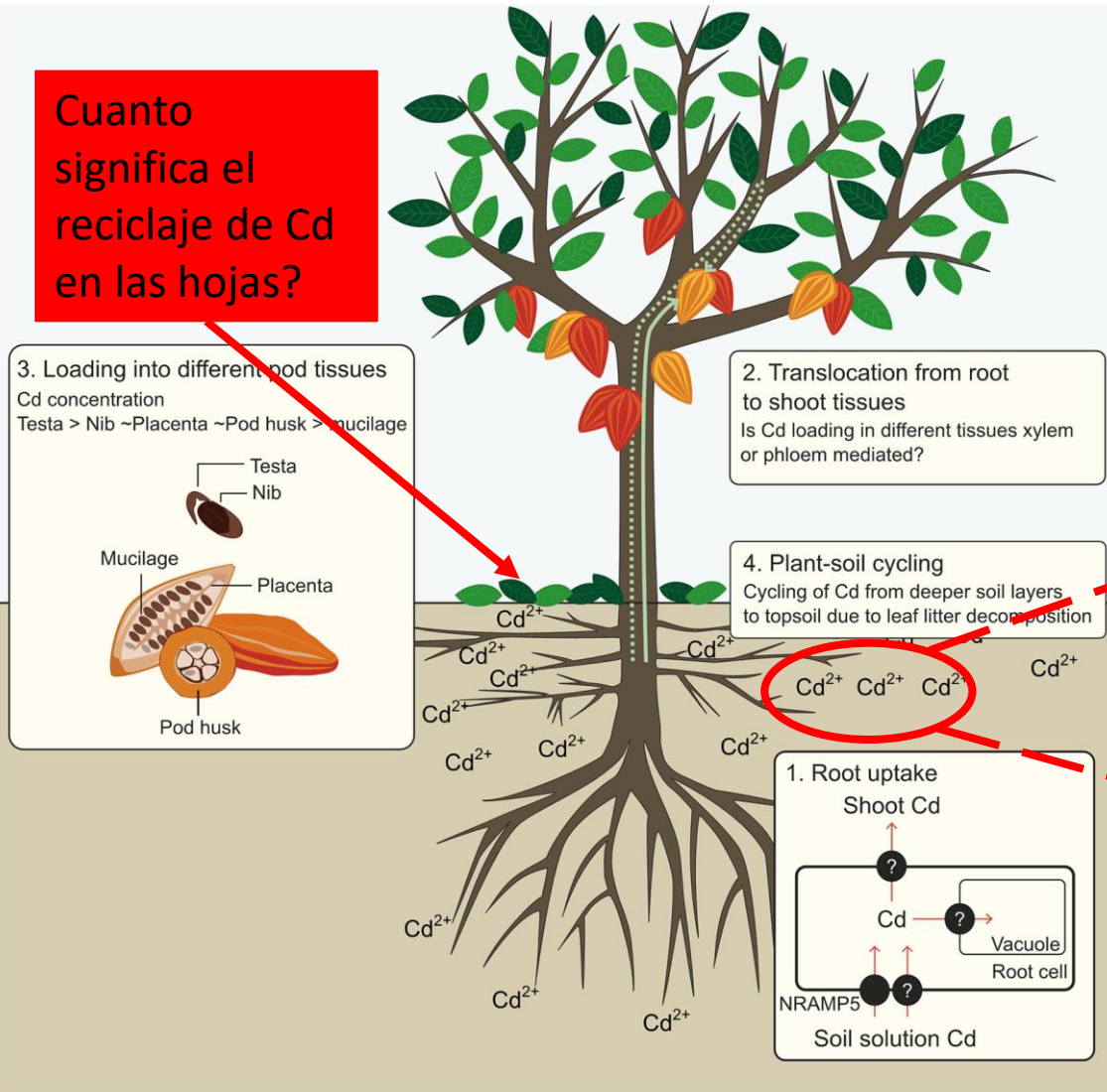
Double %OC

Bean Cd = 0.44 mg kg⁻¹

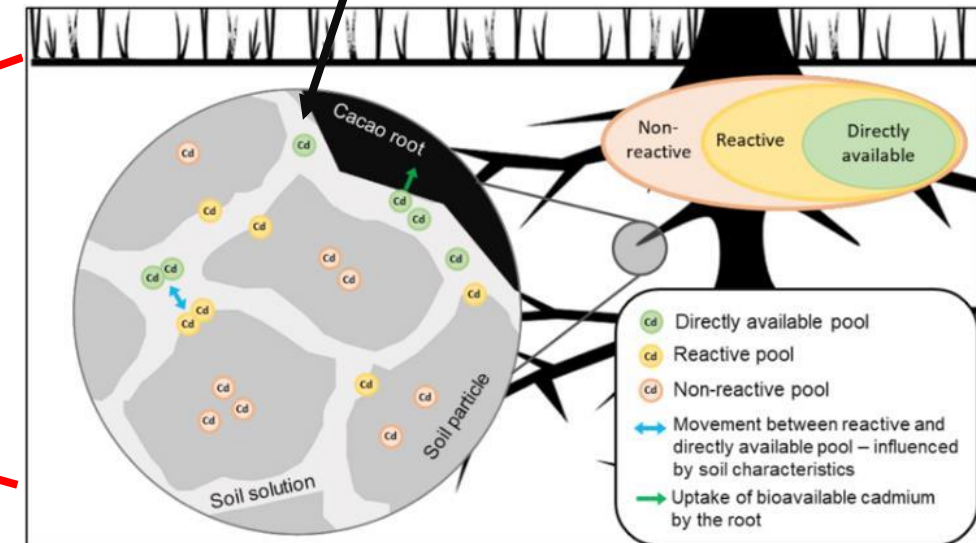
RF = 1.5

Que debemos conocer antes de todo?

Cuanto significa el reciclaje de Cd en las hojas?



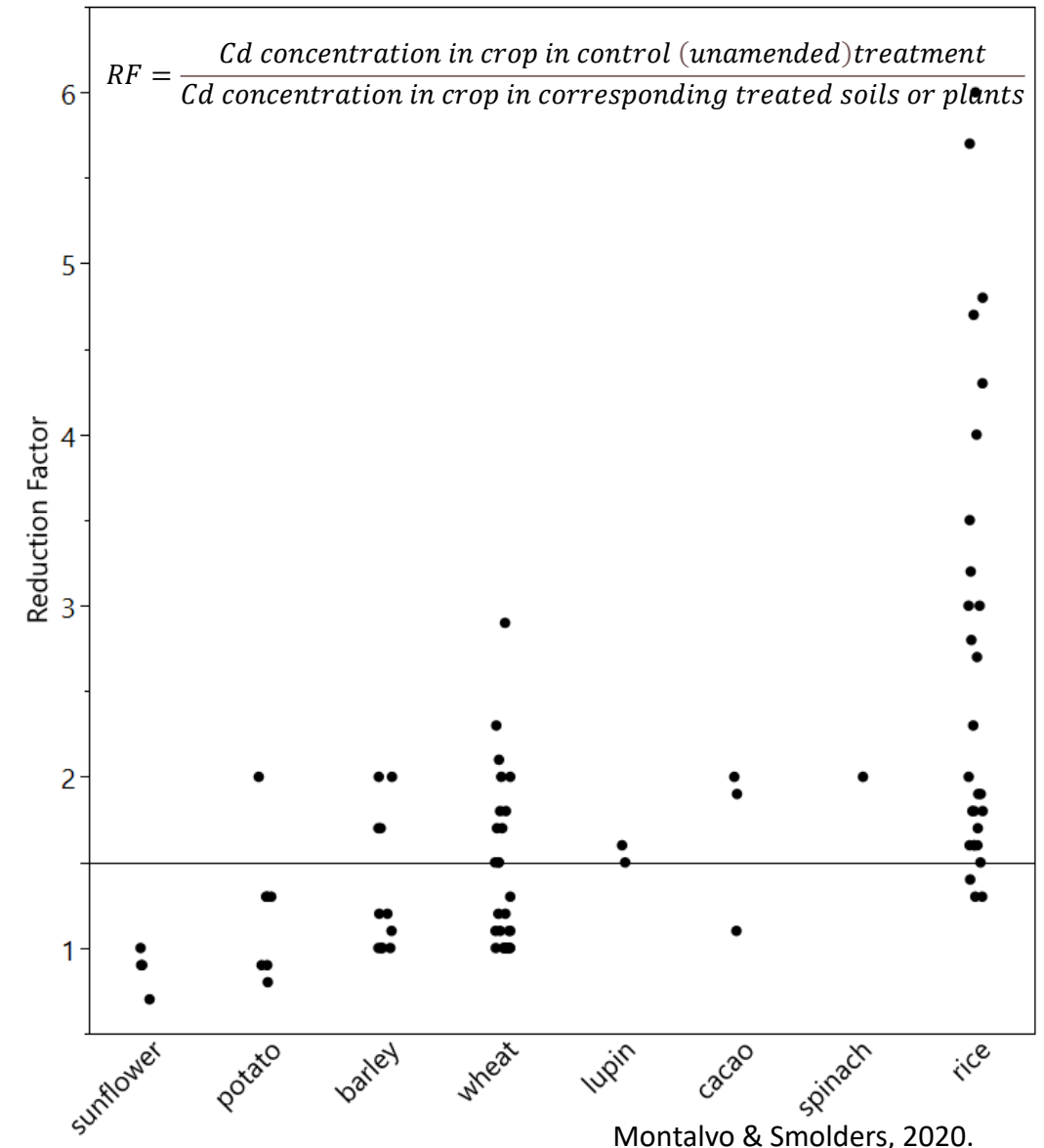
Como podemos disminuir el Cd directamente disponible?



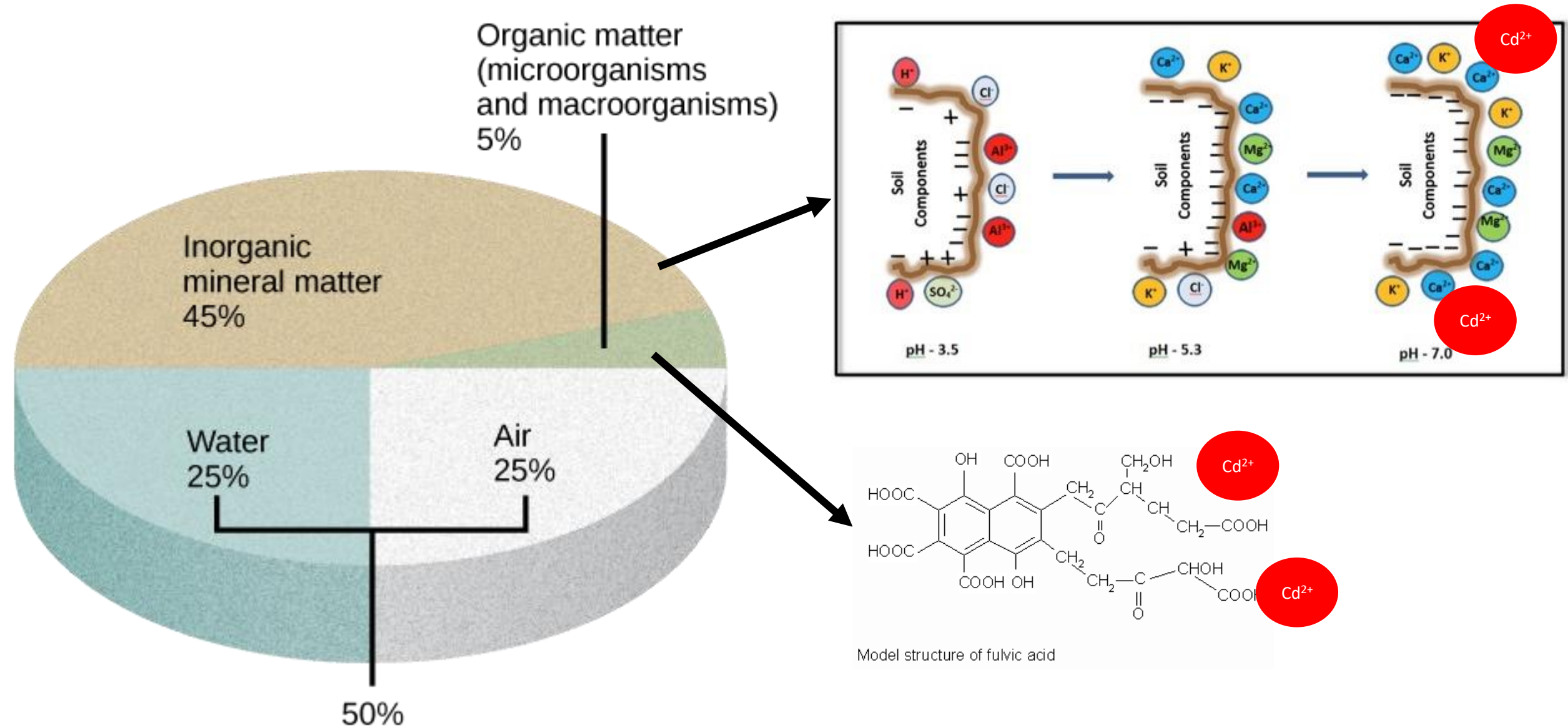
Meter et al., 2019

Alternativas más aplicadas en mitigación

Amendment	Plant	N	Reduction factor		
			Min	Max	Mean
Biochar	cocoa	1	1.9	1.9	1.9
	rice	6	1.8	3.0	2.1
	wheat	6	1.0	1.2	1.1
Clay	rice	9	1.6	4.3	2.5
Compost	spinach	1	2.0	2.0	2.0
Gypsum	rice	1	3.0	3.0	3.0
	wheat	2	2.0	2.0	2.0
Lime	barley	13	1.0	2.0	1.3
	cocoa	2	1.1	2.0	1.6
	potato	2	0.8	0.9	0.9
	rice	6	1.3	5.7	3.6
	sunflower	4	0.7	1.0	0.9
Lime+Clay	wheat	12	1.0	2.3	1.4
	rice	4	1.4	6.0	3.0
Zinc	lupin	2	1.5	1.6	1.6
	potato	5	0.9	2.0	1.4
	rice	2	1.3	1.7	1.5
	wheat	7	1.1	2.9	1.7



La importancia del pH en el movimiento de Cd



Revealing the pathways of cadmium uptake and translocation in cacao trees (*Theobroma cacao* L.): A ¹⁰⁸Cd pulse-chase experiment



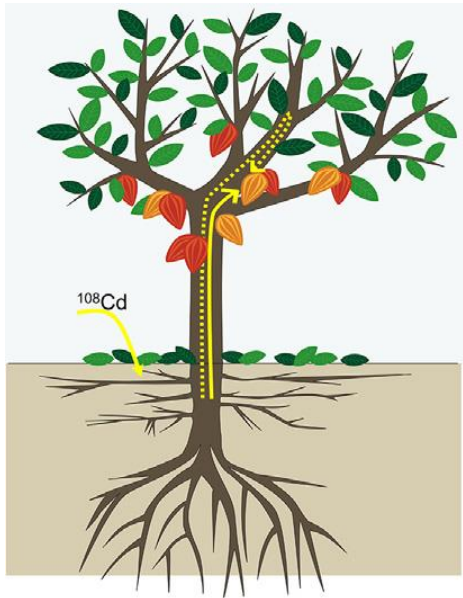
Ruth Vanderschueren^a, Léna Wantiez^a, Hester Blommaert^{a,b}, Julia Flores^c, Eduardo Chavez^c, Erik Smolders^{a,*}

^a Division of Soil and Water Management, KU Leuven, Kasteelpark Arenberg 20, 3001 Heverlee, Belgium
^b Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSTTAR, ISTERRE, Grenoble, France
^c Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Facultad de Ciencias de la Vida, Campus Gustavo Galindo Km. 30.5 Vía Perimetral, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador

HIGHLIGHTS

- Surface irrigation with ¹⁰⁸Cd spike increased soil and plant ¹⁰⁸Cd isotopic abundance by a factor 10.
- Follow-up of the tracer signal revealed that Cd loading in cacao beans is likely not driven by direct xylem uptake.
- Cacao nib Cd loading is likely related to redistribution from the mature leaves, the woody tissues, or a combination of both.

GRAPHICAL ABSTRACT



	Estimated time to reach half of background corrected equilibrium IA (day) ^b			
	Tree A		Tree B	
	Estimate	95 % CL	Estimate	95 % CL
Immature leaves	124	104–145	111	98–124
Mature leaves	152	131–173	151^a	137–164
Flowers	191	67–316	93	– 25–210
Cherelles	156	91–222	80	61–99
Nibs	225^a	152–299	163^a	135–190

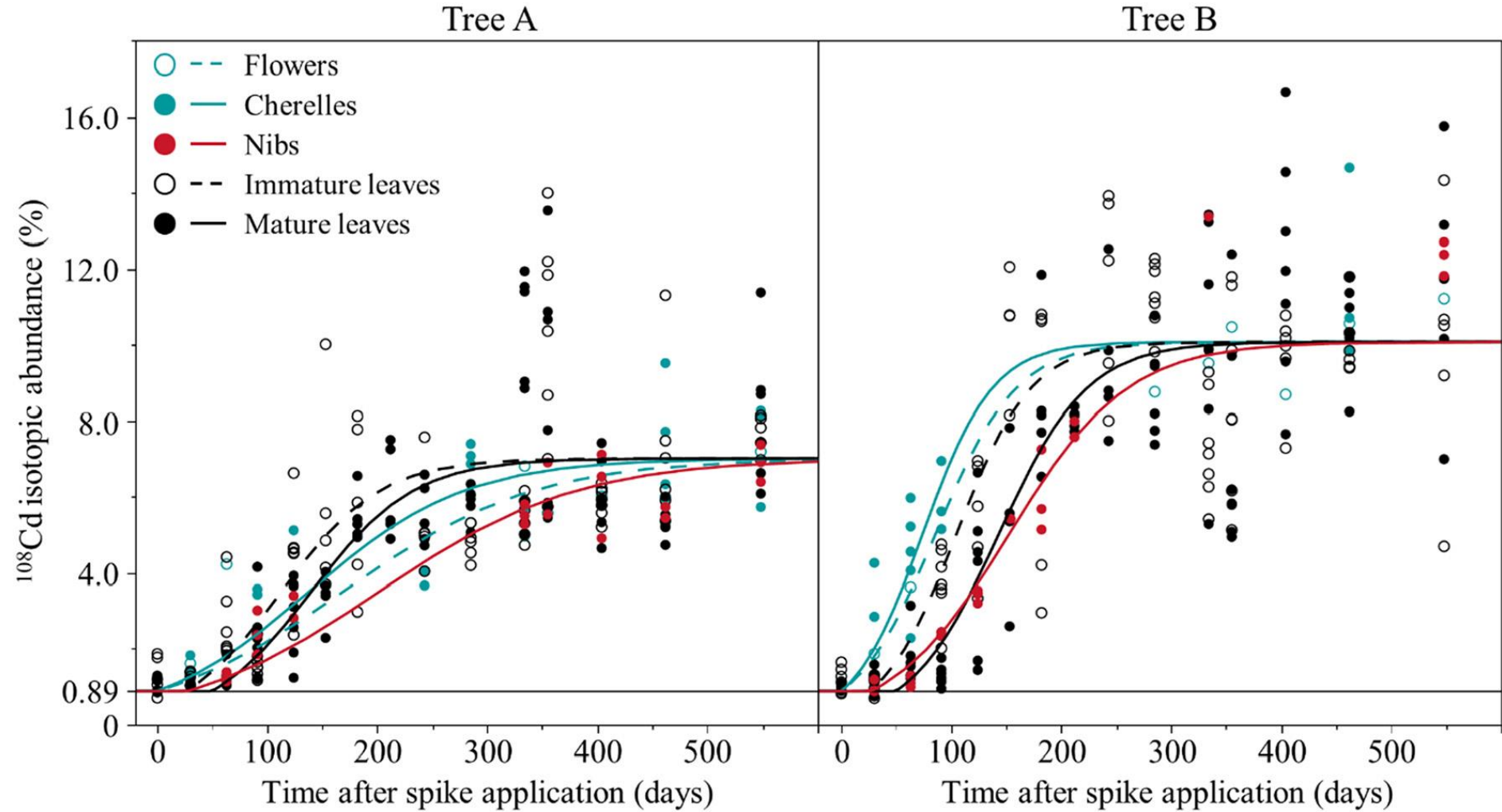
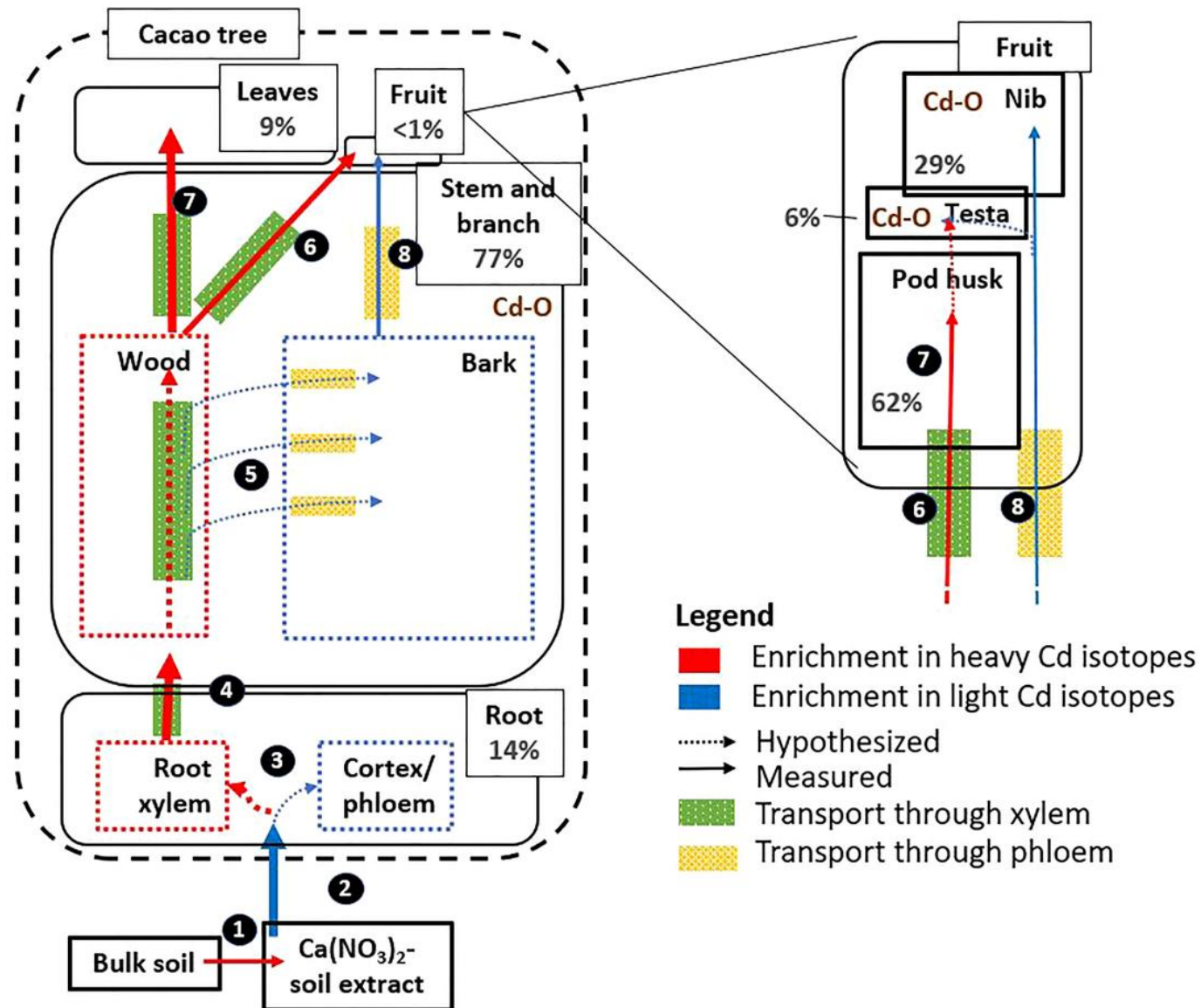


Fig. 1. Increase of the isotopic abundance of ^{108}Cd in the different plant tissues after spike application (symbols) and logistic model fits for the different tissues. The model parameter estimates can be found in [Table 2](#). The natural abundance of ^{108}Cd is 0.89 % and indicated by the horizontal line.



¿Qué materiales se están probando?

Características y resultados de su aplicación

Materia orgánica y carbonizados

Propiedades que se busca modificar:

Incrementar materia orgánica y pH de suelo – aumentar la absorción de Cd en minerales de suelo

Productos más utilizados:

Materiales fermentados = Compost, vermi-compost, sustancias húmicas, bokashi.

Materiales producto de pirólisis = biocarbonizados (biochar)

Características del producto:

Asegurar una concentración alta de materia orgánica (al menos 40%), producto debe tener un pH alcalino (> 7.5).
“Libre” (baja concentración) de Cd, si el material es hecho de estiércol, puede contener altas concentraciones de Cd.
Tamaño de partícula fina (malla 200) permitirá percolación en suelo



Encalantes y minerales

Propiedades que se busca modificar:

Incrementar pH – aumentar la absorción de Cd en minerales de suelo

Competencia entre Cd^{2+} y Ca^{2+}

Productos más utilizados:

Como encalante = Carbonato de calcio (CaCO_3),

Carbonato de calcio y magnesio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)

Como aporte de Ca = Yeso agrícola (CaSO_4)

Características del producto:

Asegurar una pureza superior a 90%, la pureza asegurará la reacción suelo-enmienda.

“Libre” (baja concentración) de Cd, este producto mineral puede contener Cd y otros metales.

Tamaño de partícula fina (malla 200) permitirá penetración en suelo



Estado nutricional y su efecto en Cd en la planta

- Para cacao, no existe evidencia robusta de relación entre elementos de suelo – planta afecte la absorción de Cd.
- Existen, sin embargo, claras tendencias de que Zn en suelo (ratio Zn:Cd) influya en las concentraciones de Cd en almendras (datos de mapeo en varios países), pero no se ha consolidado con experimentos de invernadero – campo (en marcha).

Dos alternativas como nutrientes podrían afectar la concentración de Cd en plantas:

- 1) Desbalance de nutrientes y **competencia entre elementos similares** al contaminante – Zn, Mn, Ca, Mg, Fe.
- 2) Incremento en productividad por lo tanto un **efecto de dilución**, ejemplo en pequeño cálculo.

▪ Ejemplo de potencial efecto dilutorio

- Suponiendo una producción de 300 kg de cacao seco.
- Una concentración de 2 mg de Cd por kg de cacao seco (ppm).
- Total de Cd “exportado” en almendras = $2 * 300 = 600$ mg Cd
- Si la producción se incrementa a 1500 kg de cacao seco.
- La concentración se disminuye a, para el ejemplo, 0.5 mg de Cd por kg de cacao seco (ppm).
- Total de Cd “exportado” en almendras = $0.5 * 1500 = 750$ mg Cd

Estrategias de mitigación – ¿que hacer desde la agronomía?

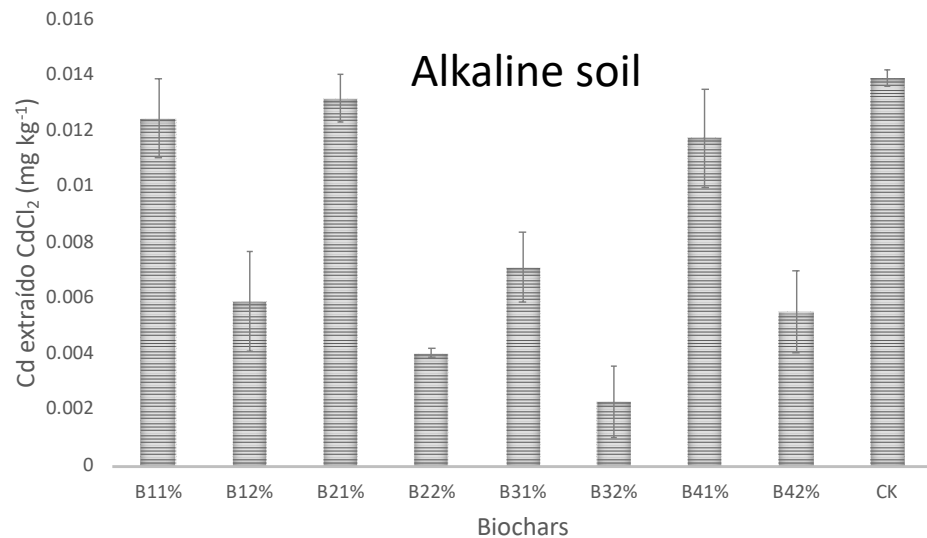
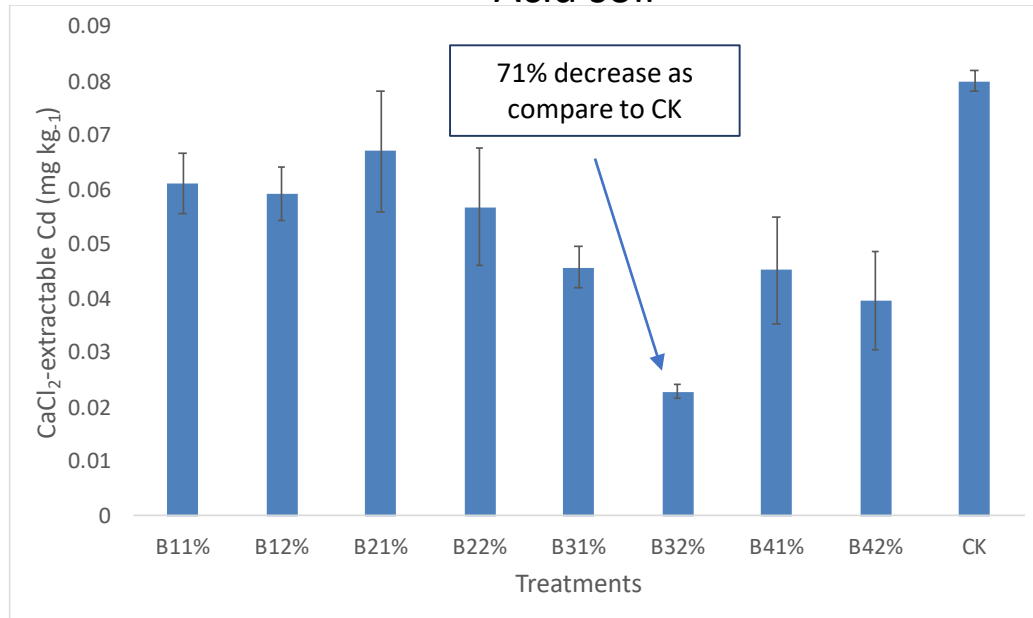
- La primera fase debe de ser a pequeña escala – laboratorio o invernadero: a pesar de las limitaciones y críticas, si estos experimentos son bien ejecutados, proveen la información necesaria para entender procesos que serían muy complicados de ver en campo.
- Luego, o simultáneamente, estas hipótesis u observaciones se deben de probar en campo, bajo condiciones de cultivo.
- Las recomendaciones finales serán sitio-específico y deberán basarse en condiciones de suelo y clima.
- Las evaluaciones deben de contener la concentración de Cd en ensayos de largo plazo, el cual debe ser no menor a 2 años.

Testing organic amendments - biochar

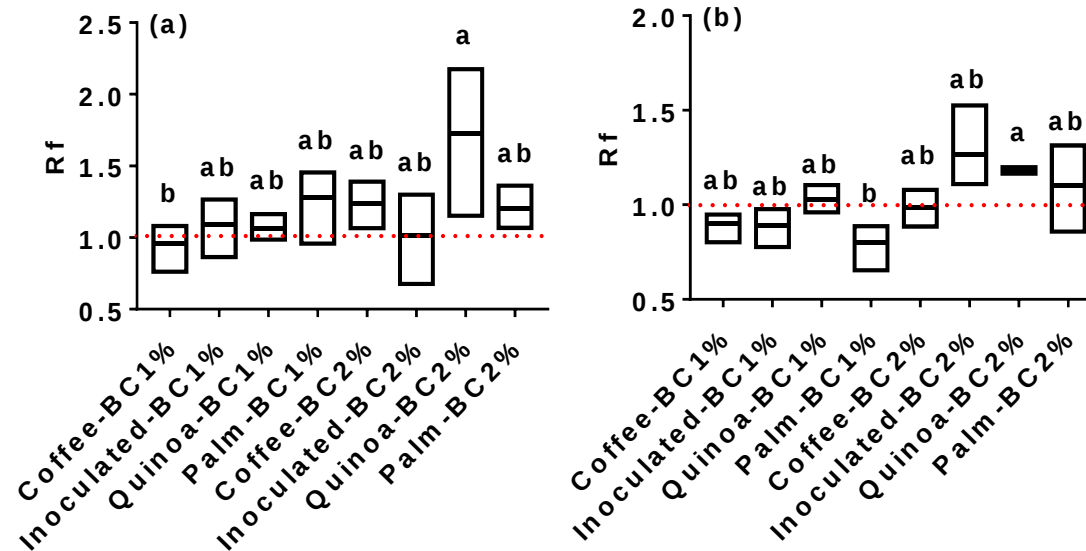
1. All four bBCs were tested in this experiment.
 2. Three rates = 0, 1 y 2 % (w:w)
 3. Two contrasting soils (pH) = 5.2 and 7.9 located at high-Cd areas.
 4. Cd in soils= 0.57 and 0.61, respectively.
 5. Plants grew for 180 d.
- Leaves, stem and roots were collected and analyzed separately.
 - Total and extractable soil Cd were measured.
 - Soil pH was measured at different time intervals.
 - organic matter was measured at the end.



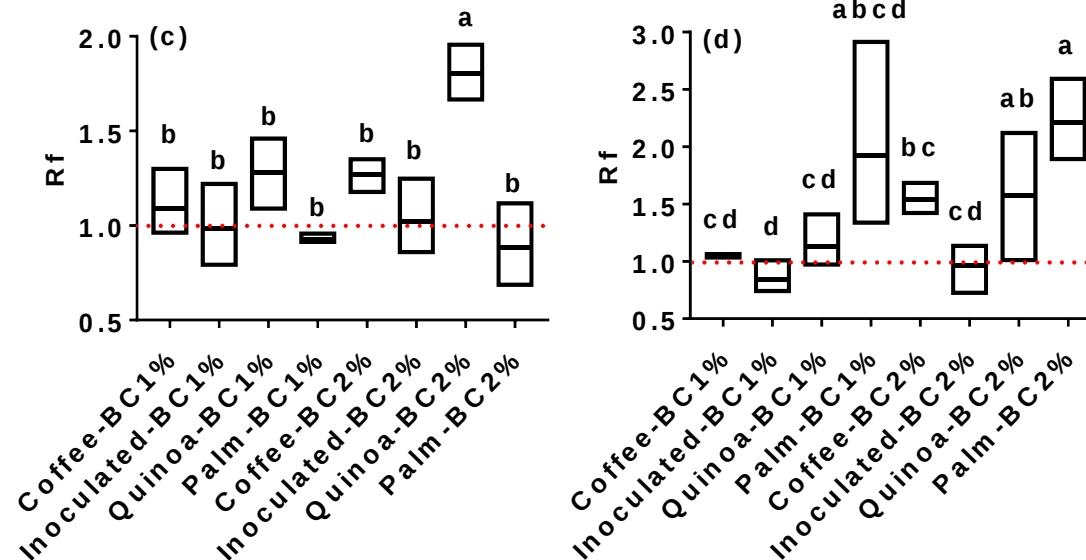
Acid soil



Acid soil



Alkaline soil



All biochars, at 2%, decreased CaCl₂-extractable Cd from 57 to 83 % as compared to control.

Root uptake Cd tracing

Soil (acid) collected at two depths: 0-15 y 15-30 cm.

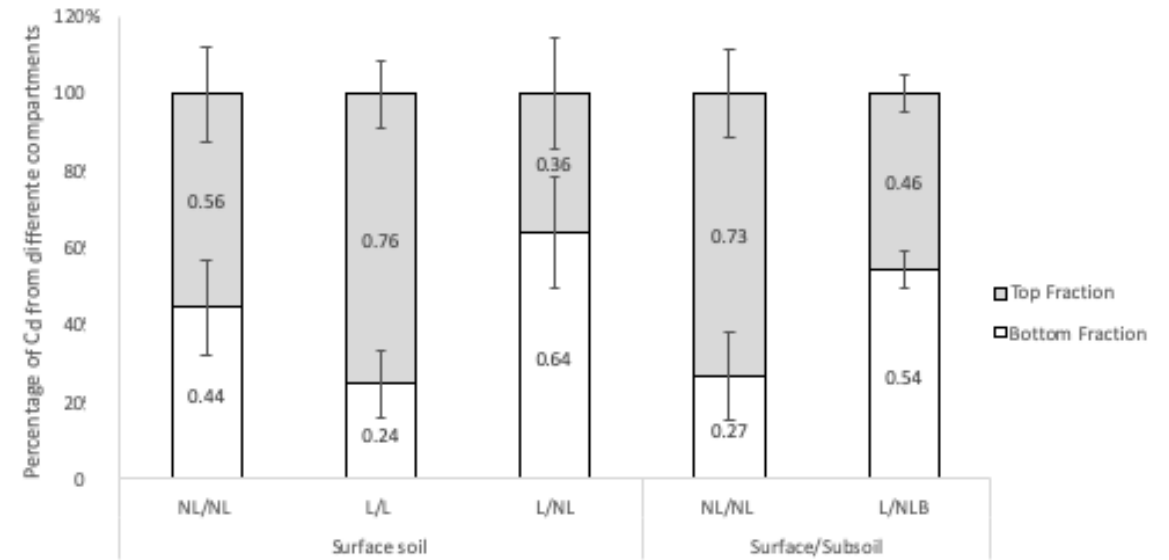
Depths were spiked with Cd stable isotope (Cd^{108}) in different combinations.

Plants (root cutting), with small roots were planted.

CaCO_3 was applied at different combinations (depth) to reduce Cd bioavailability

Pots were divided according to depths

Roots were separated and Cd^{108} taken up in aerial part was determined



Cultivar effect, what to expect?

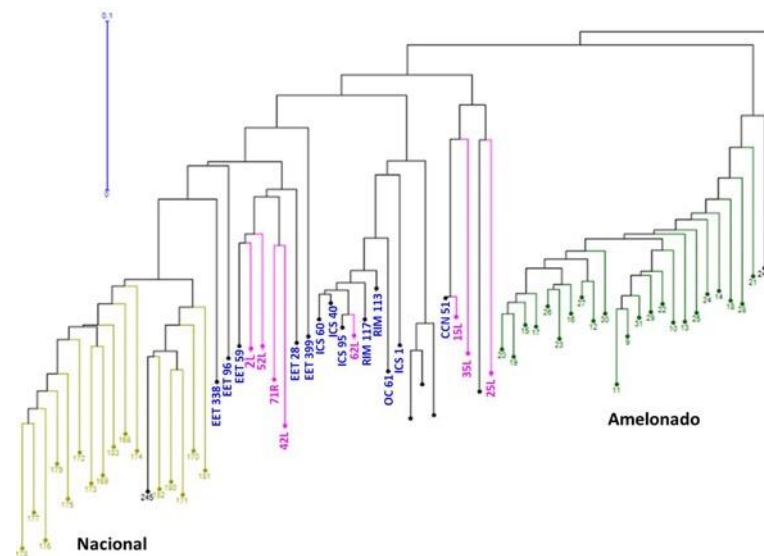
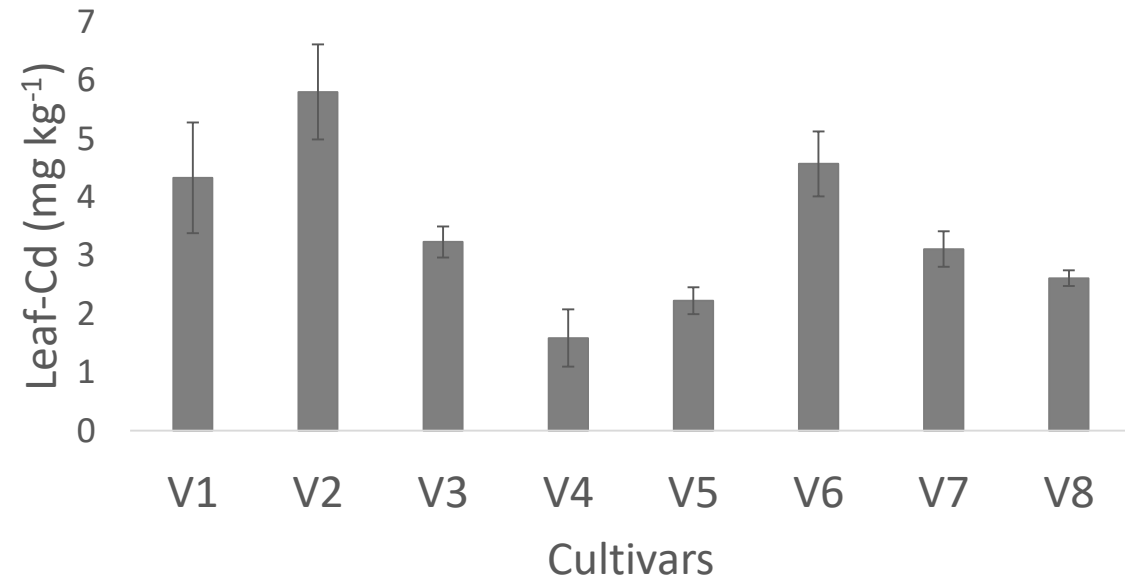
Differential uptake by cacao plants

Cultivars = 8

Cd levels = 2 (0 and 50 ppb)

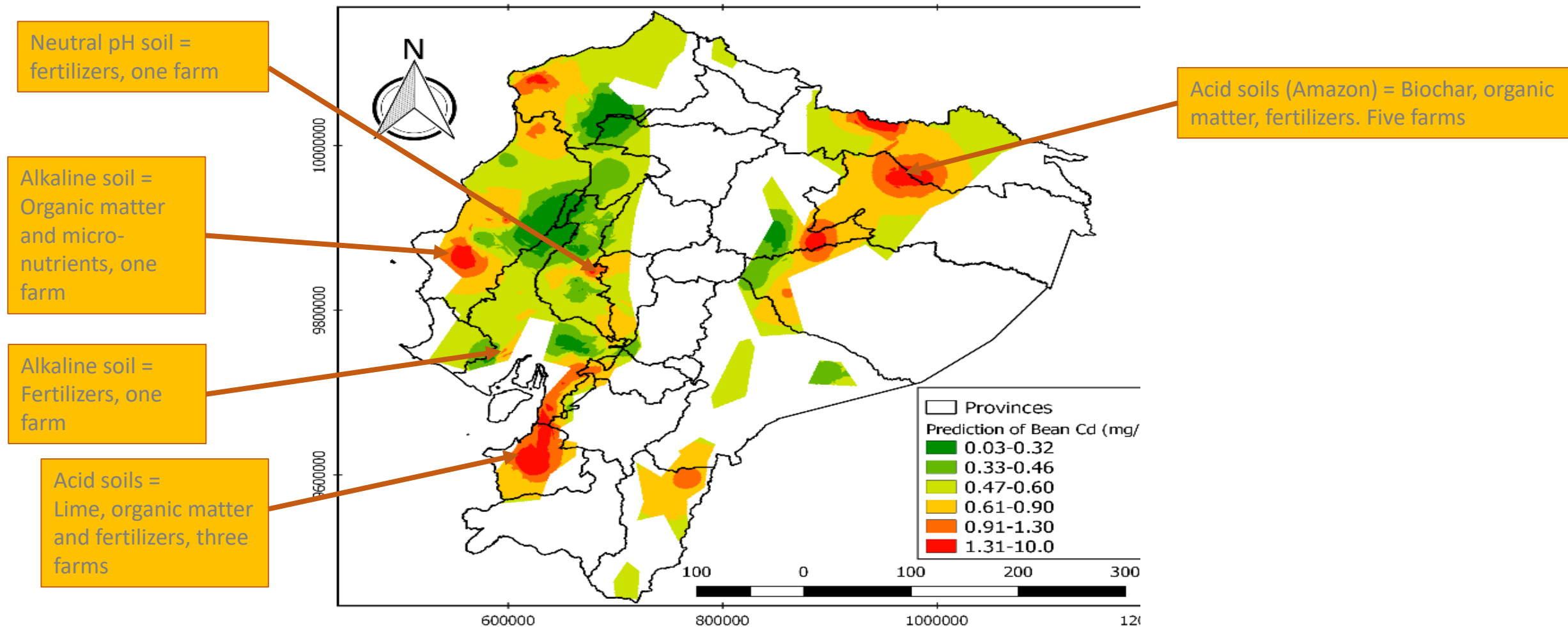
Reps = 3

Hydroponic solution = Nutrients & Cd mixed with EGTA



HMA3 (non-specific metal uptake protein) differences is currently being analyzed.

Ensayos de campo para mitigar el problema



Description	pH [‡]	SOC %	WHC (ml kg ⁻¹)	Fe _{ox} [£]	Al _{ox} [£]	Mn _{ox} [£]	eCEC	Ca-exc [Ⓜ]	Total Cd
				g kg ⁻¹			cmol _c kg ⁻¹		mg kg ⁻¹
Field Trial Farm 1	6.6	1.18	380	4.02	1.01	0.40	14.5	13.3	1.01
Field Trial Farm 2	5.1	3.54	430	10.2	2.07	1.46	17.3	12.2	0.85
Incubation and column experiment	4.9	7.14	560	9.57	28.1	0.45	6.39	3.88	0.56

Treatments Farm 1

- Lime 2 Mg Ha⁻¹
- Gypsum 2 Mg Ha⁻¹
- Compost 25 Mg Ha⁻¹
- Compost 50 Mg Ha⁻¹
- Control

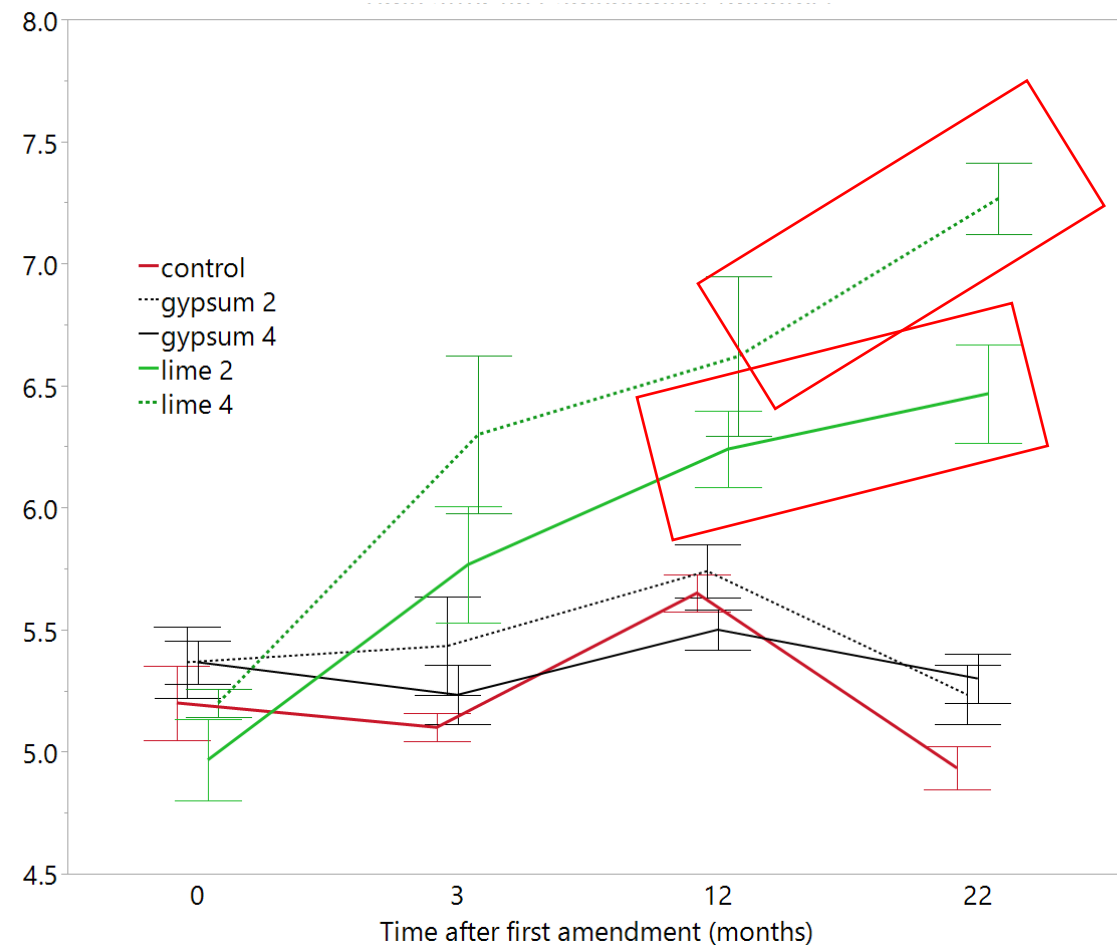
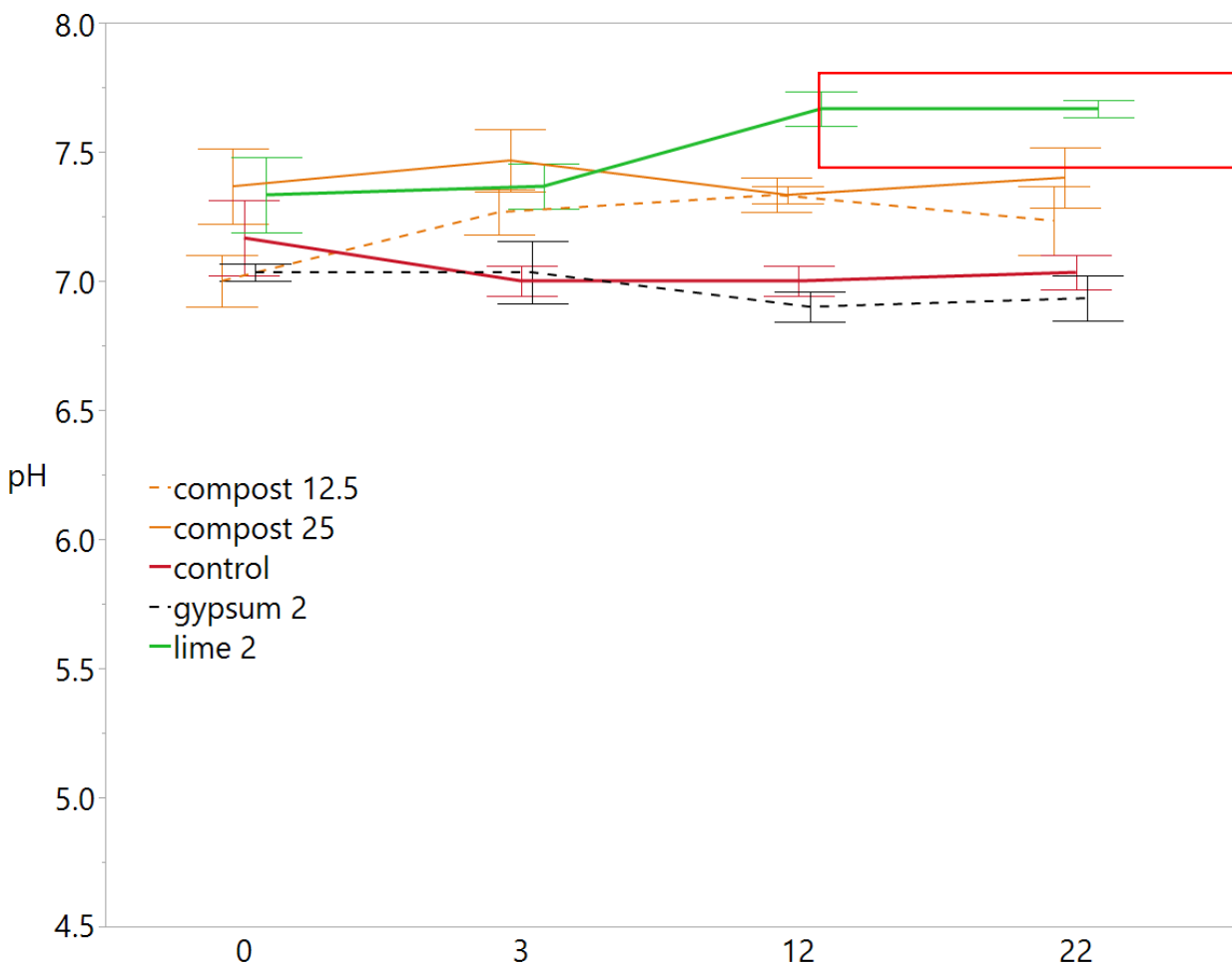
Treatments Farm 2

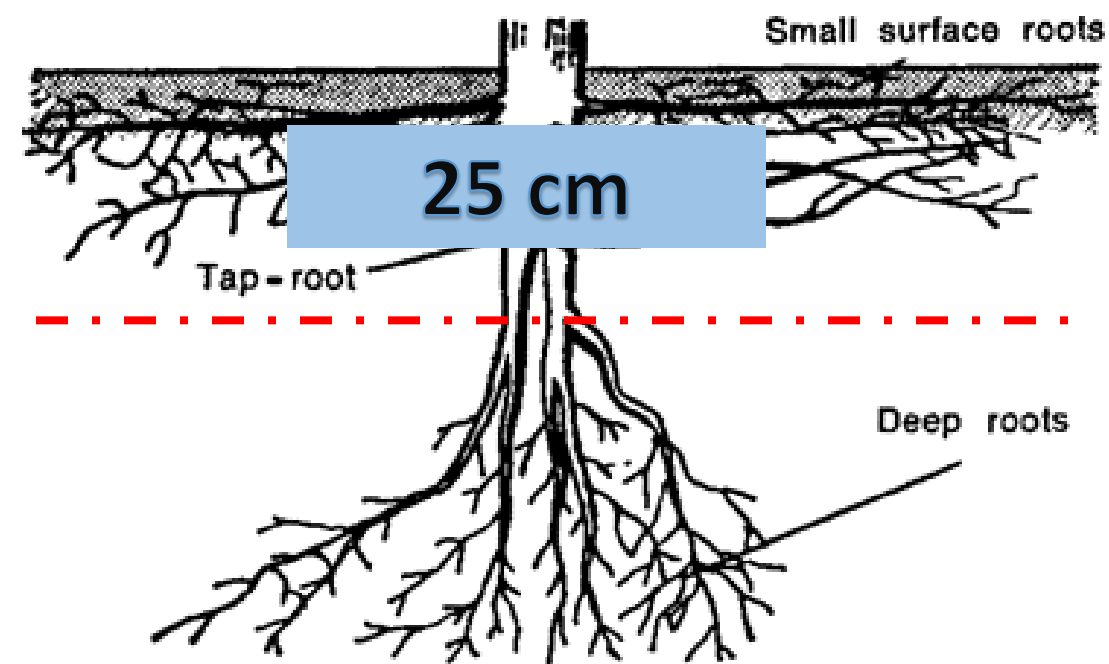
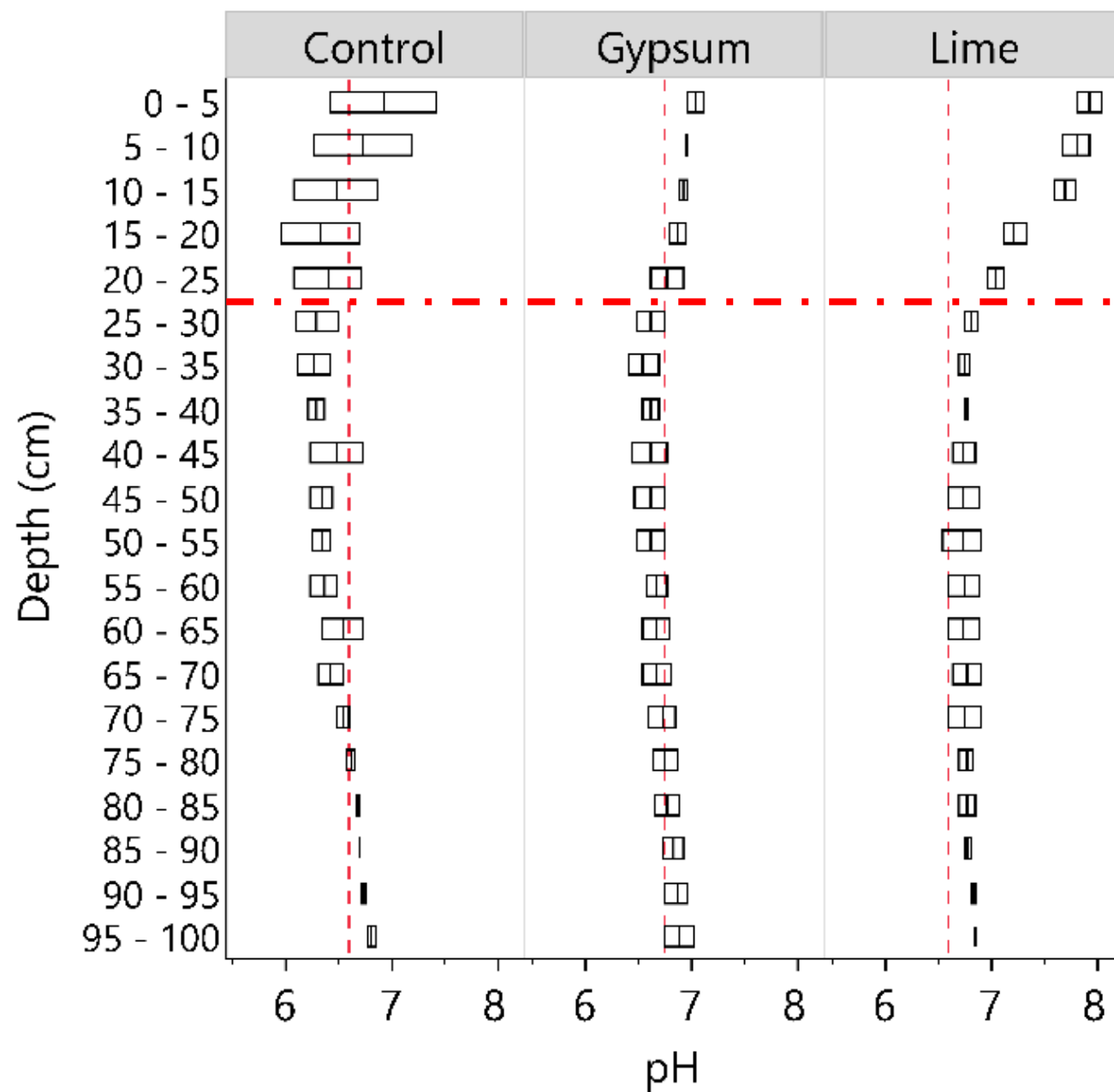
- Lime 2 Mg Ha⁻¹
- Lime 4 Mg Ha⁻¹
- Gypsum 2 Mg Ha⁻¹
- Gypsum 4 Mg Ha⁻¹
- Control

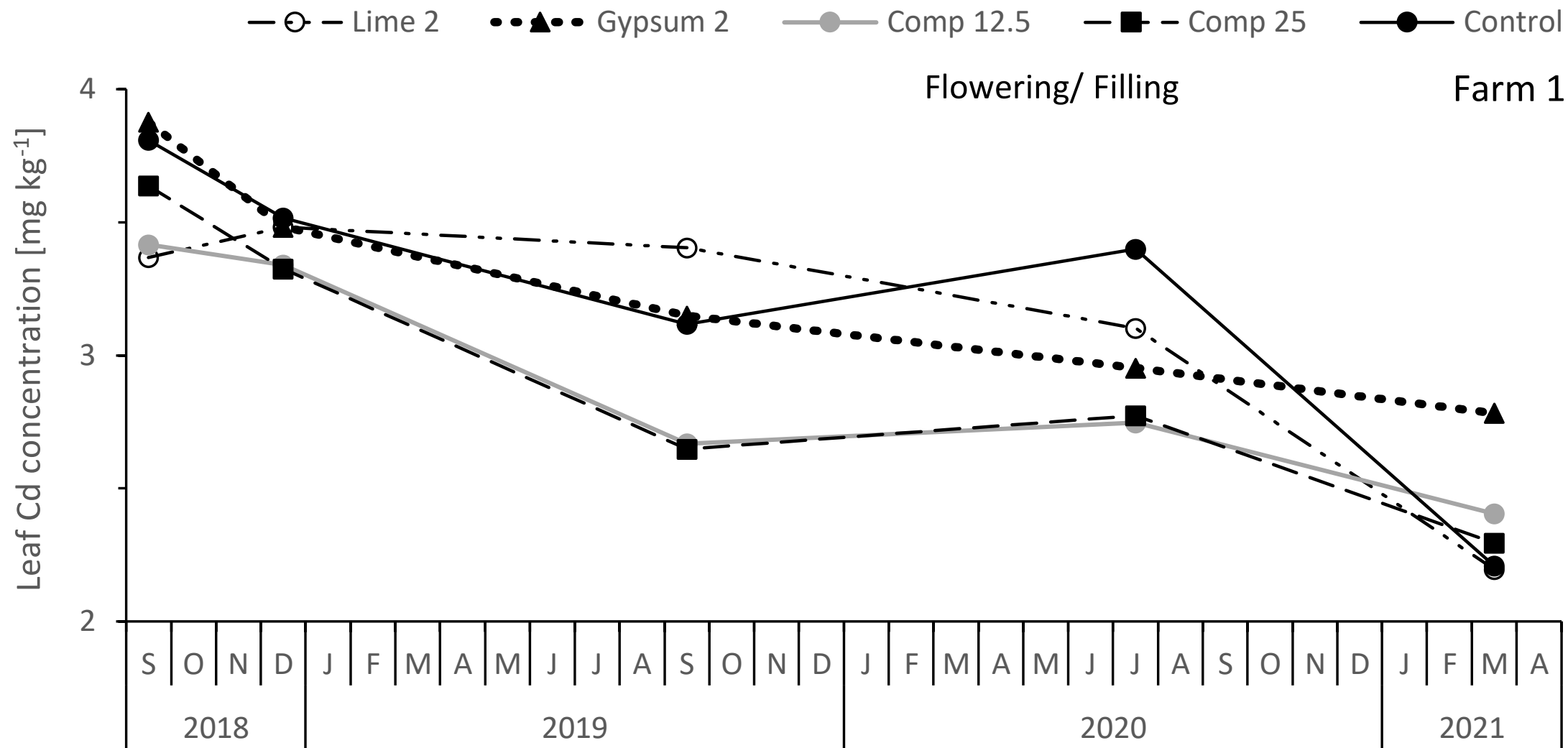


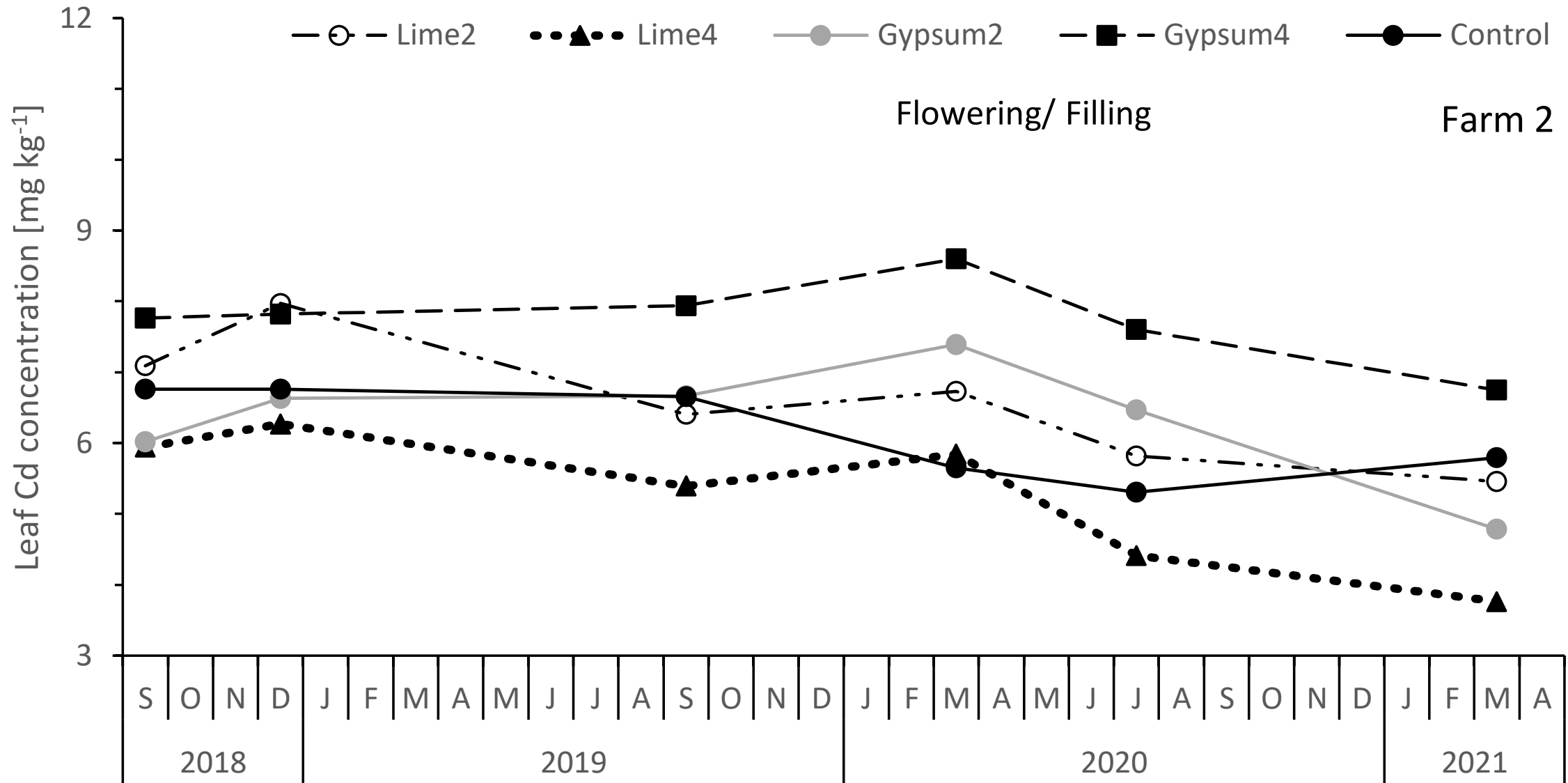
Treatments were applied at the Surface of the soil, doses were divided in two applications every 6 months.











Farm 1 (pH 6.6)									
Months after 1st application	Control	Lime (2 Mg ha ⁻¹)		Gypsum (2 Mg ha ⁻¹)		Compost (25 Mg ha ⁻¹)		Compost (50 Mg ha ⁻¹)	
	Bean Cd [mg kg ⁻¹]	Bean Cd [mg kg ⁻¹]	RF [-]	Bean Cd [mg kg ⁻¹]	RF [-]	Bean Cd [mg kg ⁻¹]	RF [-]	Bean Cd [mg kg ⁻¹]	RF [-]
12	0.99 ± 0.12	0.93 ± 0.17	1.1 ± 0.2	0.94 ± 0.10	1.1 ± 0.1	0.88 ± 0.03	1.1 ± 0.1	1.00 ± 0.20	1.0 ± 0.3
22	1.45 ± 0.15	1.24 ± 0.04	1.2 ± 0.1	1.21 ± 0.18	1.2 ± 0.3	1.13 ± 0.12	1.3 ± 0.2	1.09 ± 0.48	1.5 ± 0.7
30	0.91 ± 0.06	1.12 ± 0.13	0.8 ± 0.1	1.18 ± 0.15	0.8 ± 0.1	1.00 ± 0.28	1.0 ± 0.3	1.00 ± 0.25	1.0 ± 0.2
Effect [§] of									
time	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
treatment	-	n.s.	-	n.s.	-	n.s.	-	n.s.	-
time*treatment	-	n.s.	-	n.s.	-	n.s.	-	n.s.	-
Farm 2 (pH 5.1)									
	Control	Lime (2 Mg ha ⁻¹)		Lime (4 Mg ha ⁻¹)		Gypsum (2 Mg ha ⁻¹)		Gypsum (4 Mg ha ⁻¹)	
22	1.71 ± 0.80	1.65 ± 0.50	1.0 ± 0.3	1.54 ± 1.18	1.5 ± 1.0	1.63 ± 0.43	1.2 ± 0.7	2.87 ± 1.80	0.8 ± 0.5
Effect [§] of									
treatment	-	n.s.	-	n.s.	-	n.s.	-	n.s.	-

SUELOS ÁCIDOS – AMAZONÍA y SUR

Tratamiento 1 (T1): Tratamiento 2 (T2): Cal (2.8 kg por planta al año)

Tratamiento 2 (T2): Yeso agrícola (2.8 kg por planta al año)

Tratamiento 3 (T3): Materia orgánica B (8.6 kg por planta al año)

Tratamiento 4* (T4): Materia orgánica A (17.2 kg por planta al año)

Tratamiento 5 (T5): Fertilización (166 N, 110 P₂O₅, 180 K₂O, 78 Ca, 27 Mg. Todos los nutrientes en Kg por hectárea)

Tratamiento 6 (T6): Control (sin aplicación de productos)

SUELOS ALCALINOS - COSTA

Tratamiento 1 (T1): Materia orgánica B (8.6 kg por planta al año)

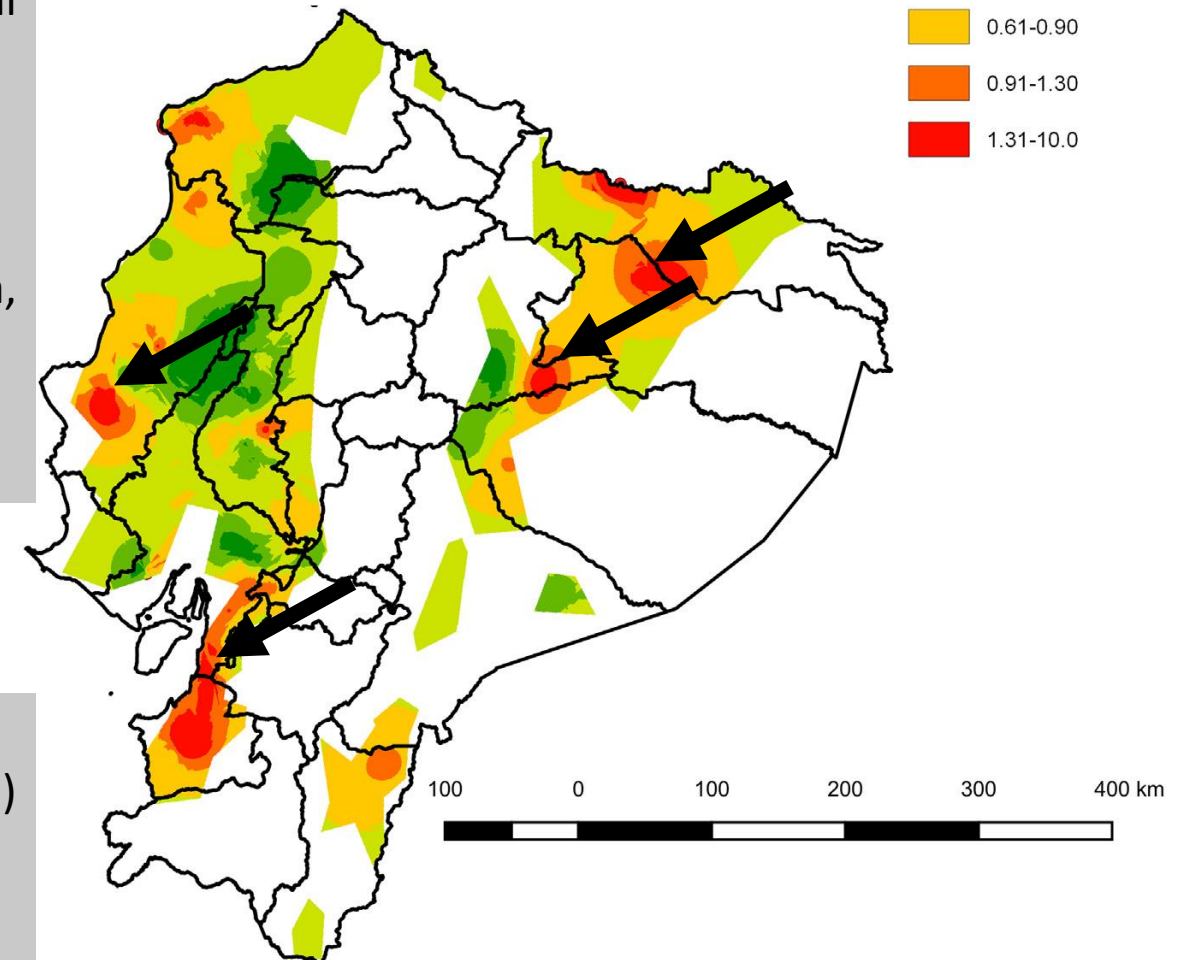
Tratamiento 2 (T2): Materia orgánica A (17.2 kg por planta al año)

Tratamiento 3 (T3): Zinc-EDTA (6 kg ha⁻¹)

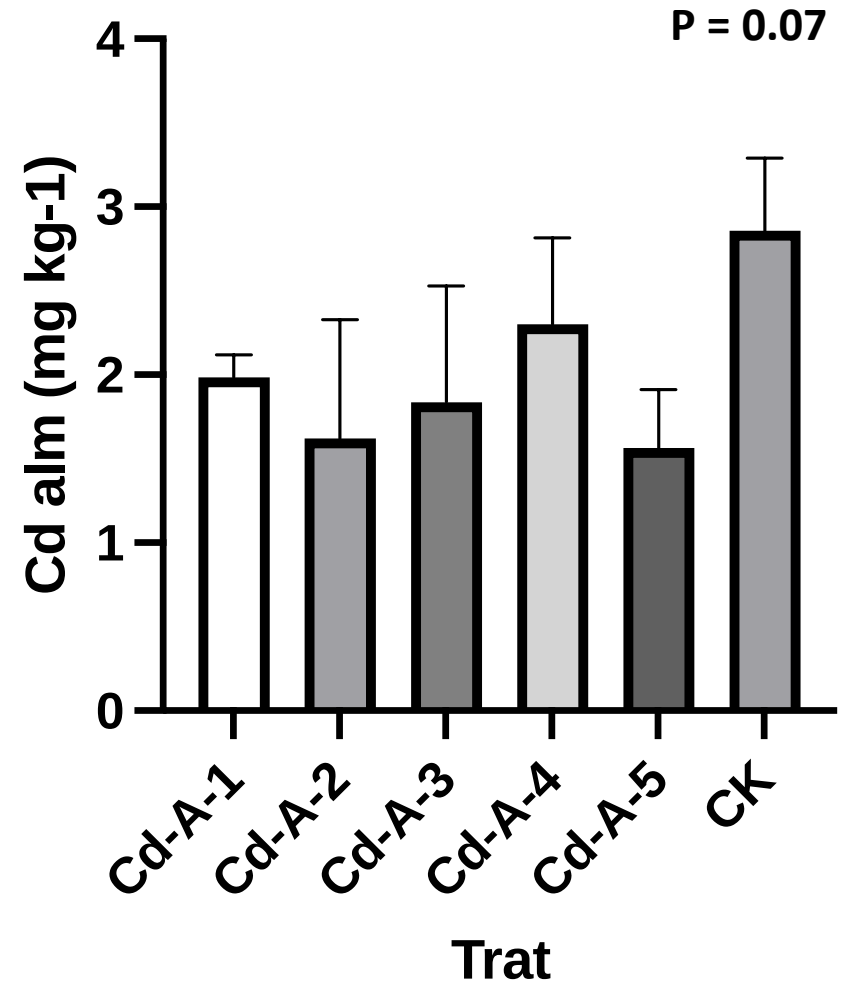
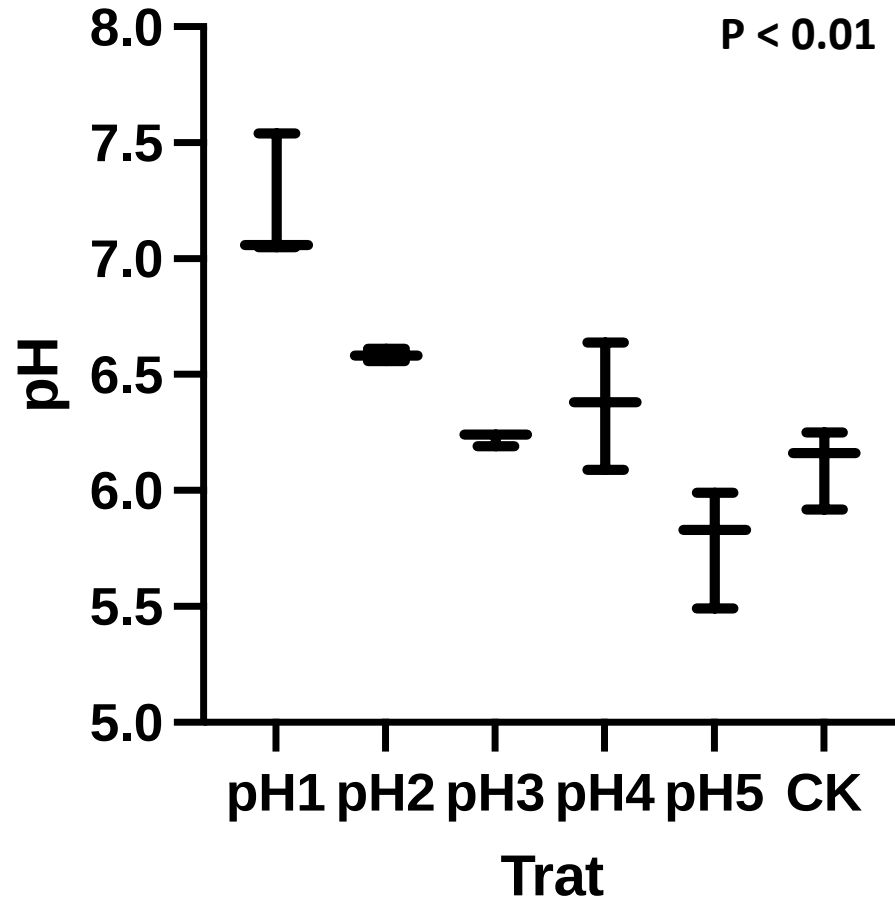
Tratamiento 4 (T4): Manganeso-EDTA (6 kg ha⁻¹)

Tratamiento 5 (T5): Hierro-EDTA (6 kg ha⁻¹)

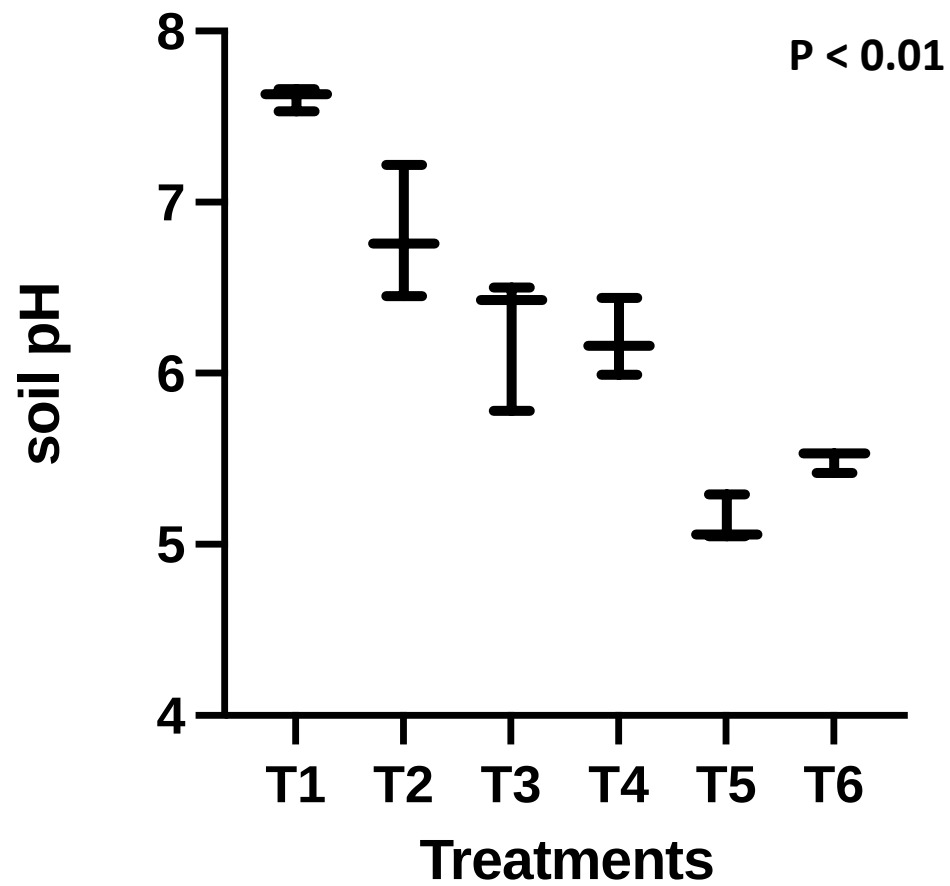
Tratamiento 6 (T6): Control (sin aplicación de productos)



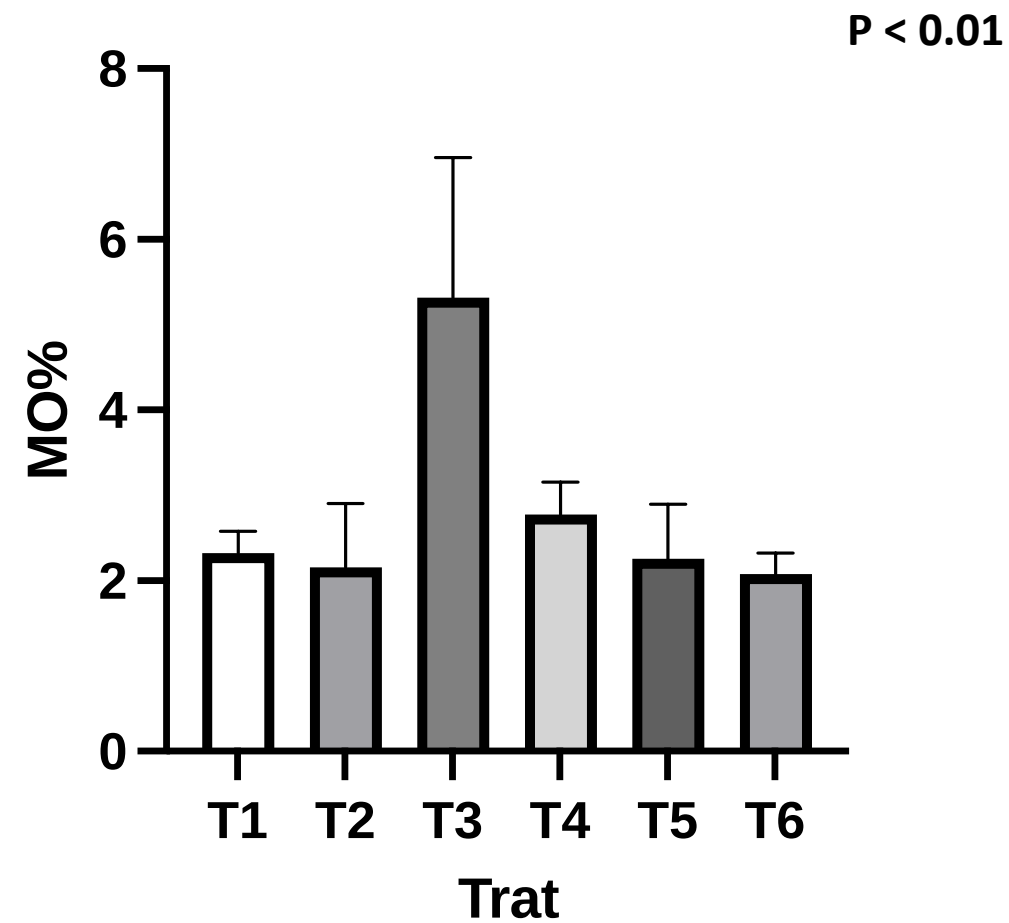
Finca 1 – Orellana (pH ácido)

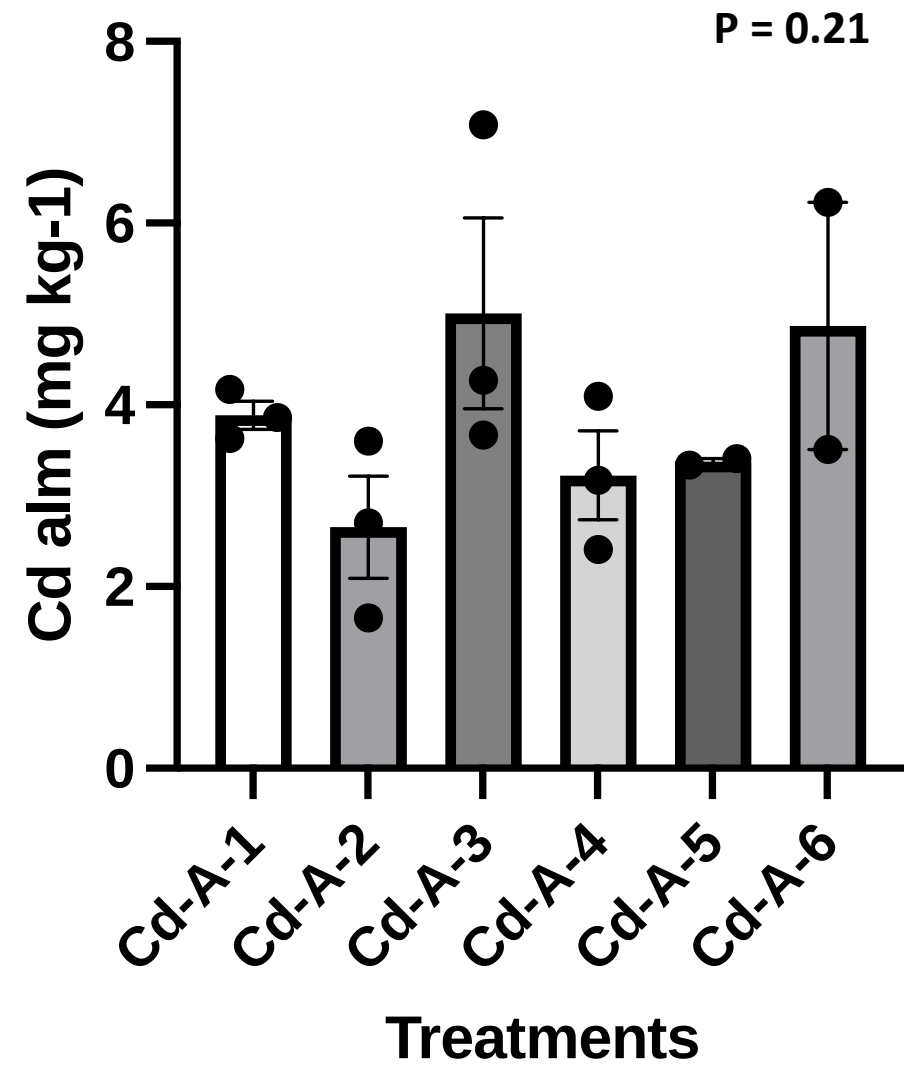
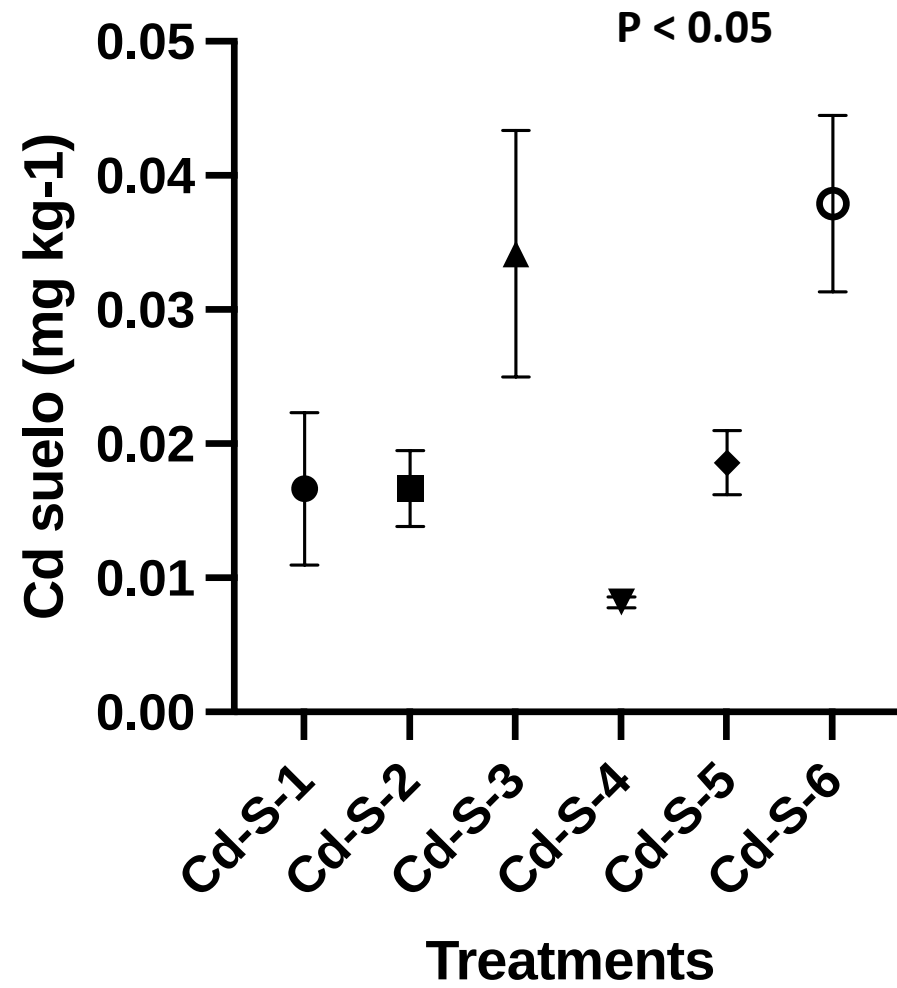


F2 - Amazonía



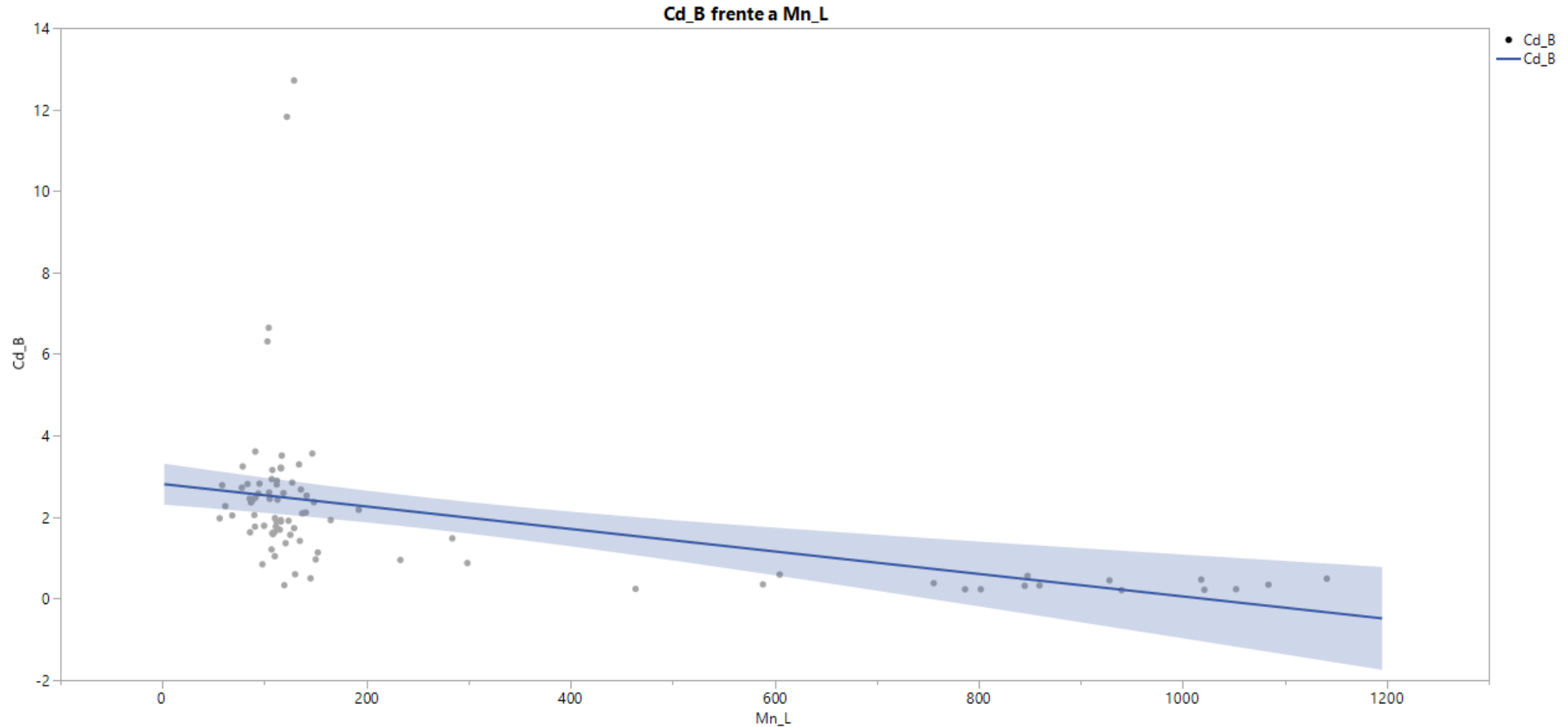
F2 - Amazonía



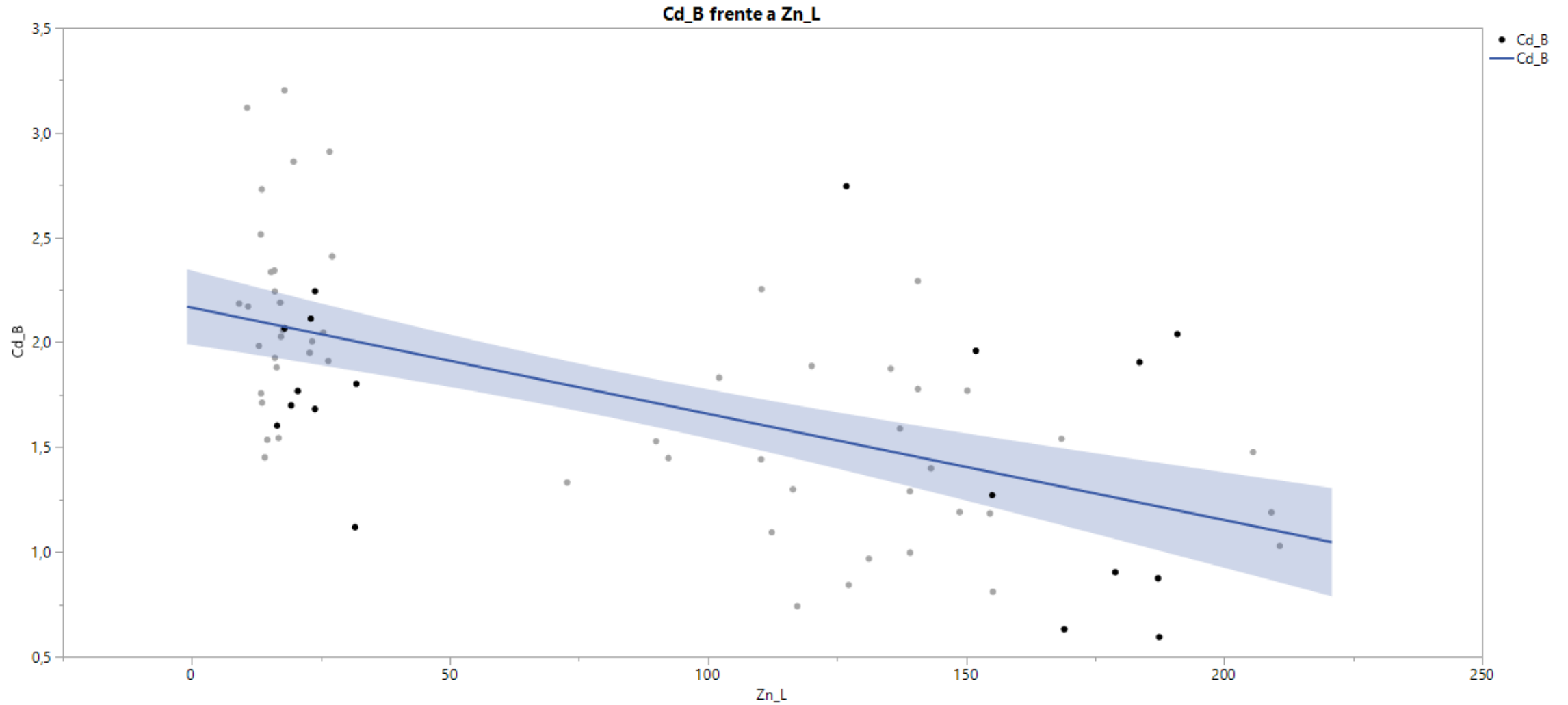


Finca	Tratamiento	Mn (mg/kg)		Fe (mg/kg)		Zn (mg/kg)	
		Media	DS	Media	DS	Media	DS
Balao	T1	82	13,5	179	80,3	27,9	10,1
	T2	87,3	4,8	151	9,7	32	6,8
	T3	88,9	7,7	181	42,3	50,2	21,7
	T4	74,5	13,7	135	8,97	26	6,95
	T5	67,8	19,1	127	18,3	38	11
	TC	65,9	11,4	134	52,7	26	5,12
El Guabo	T1	296	95,6	143	21,5	86,5	19,5
	T2	242	82,5	210	83,9	84,5	9,9
	T3	233	61,7	187	15	108	32,8
	T4	241	113,2	144	31,2	79,4	42,2
	T5	208	82,8	118	23,1	84,9	15,8
	TC	312	74,4	174	38,3	93,1	7,1
Pto Inca	T1	84,1	43,3	136	40,2	66,5	33,4
	T2	68	18,2	219	17,4	37,6	5,5
	T3	102	25,1	222	105	50,3	21,7
	T4	80,9	14,5	238	44,5	60,6	14,9
	T5	86,5	11	302	33,1	53	15,4
	TC	77,5	34,1	162	25,3	52,1	4,3

Efecto de nutrientes – Mn vs Cd en almendras



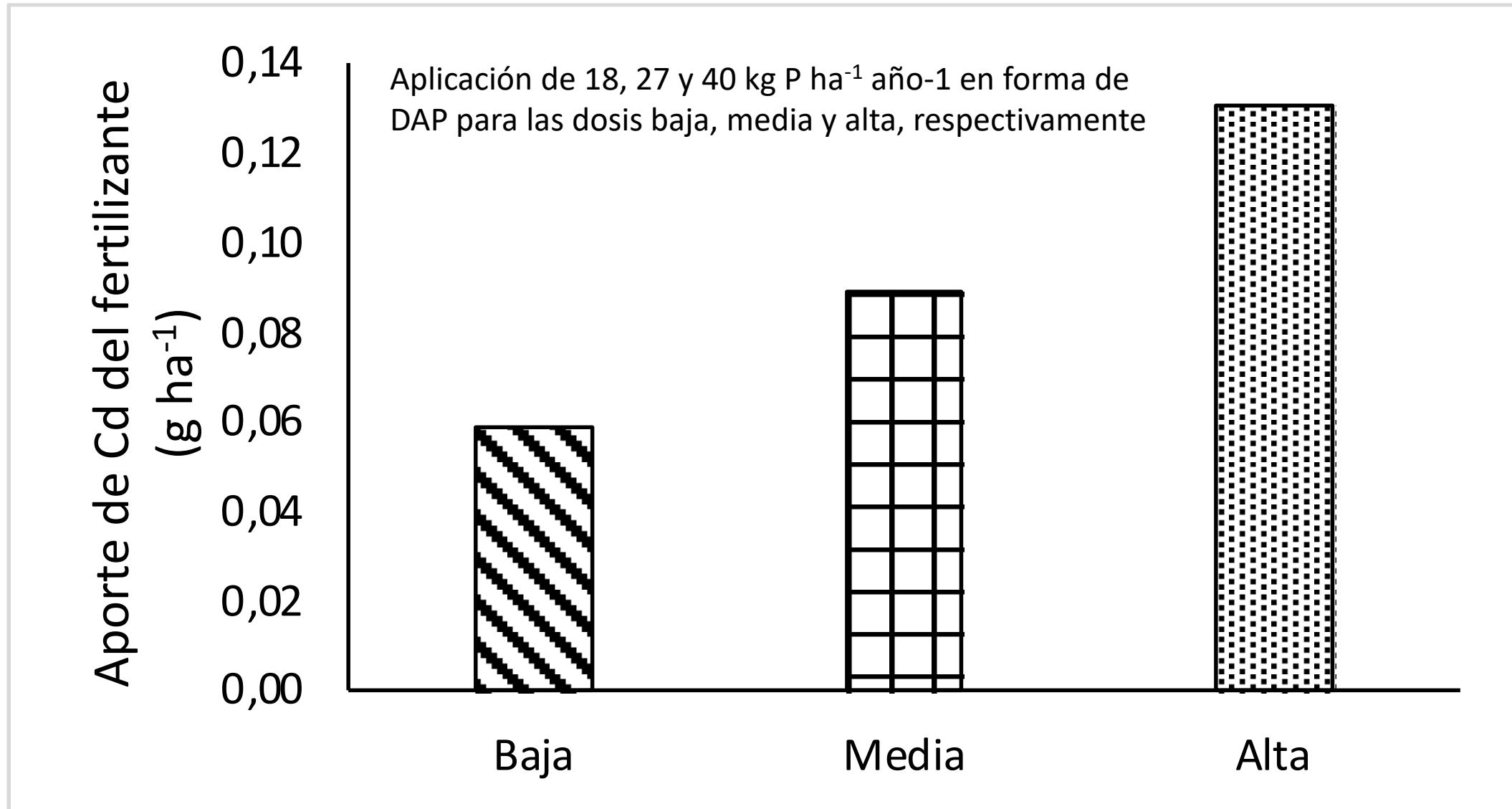
Efecto de nutrientes – Zn vs Cd en almendras

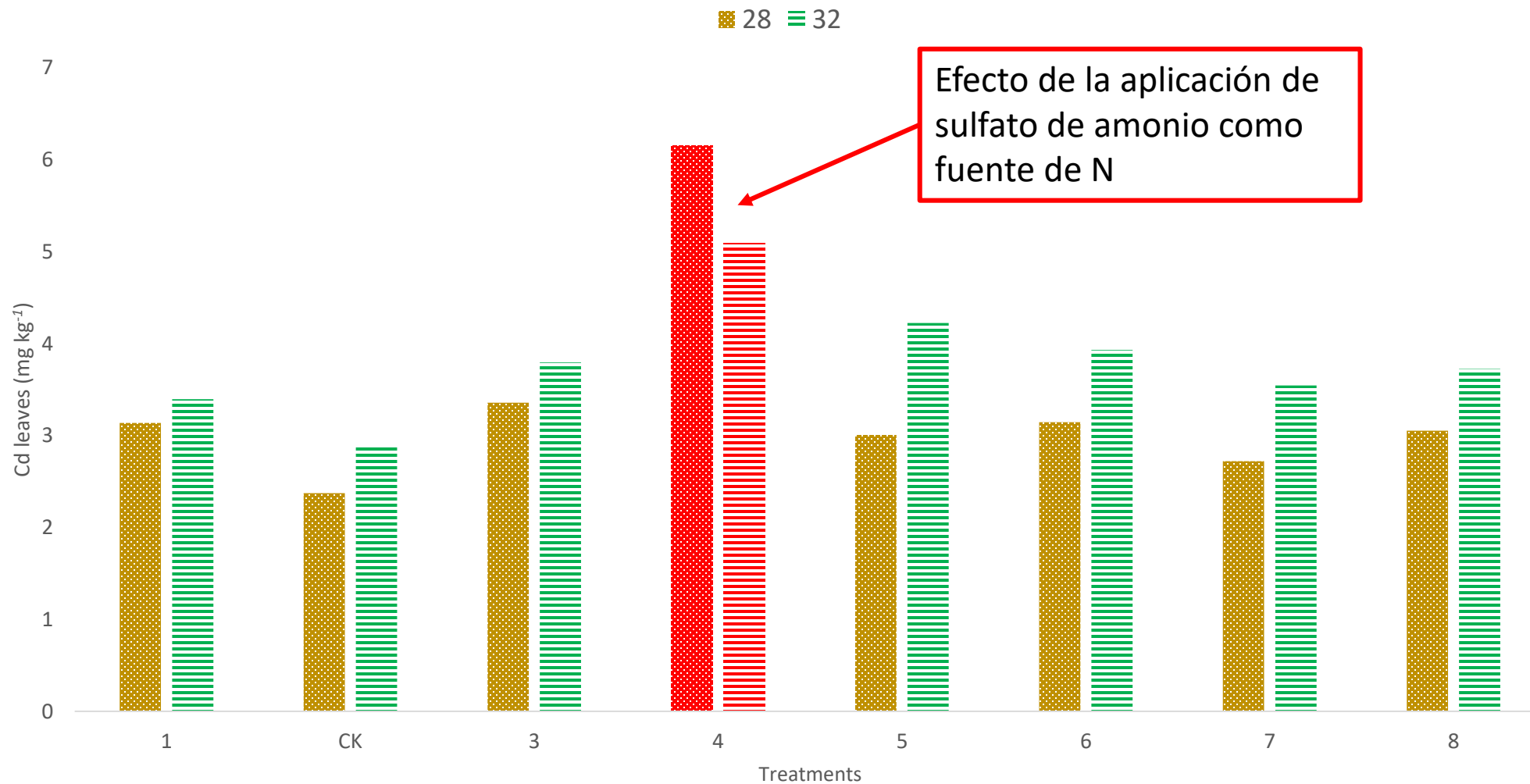


Efecto de los fertilizantes

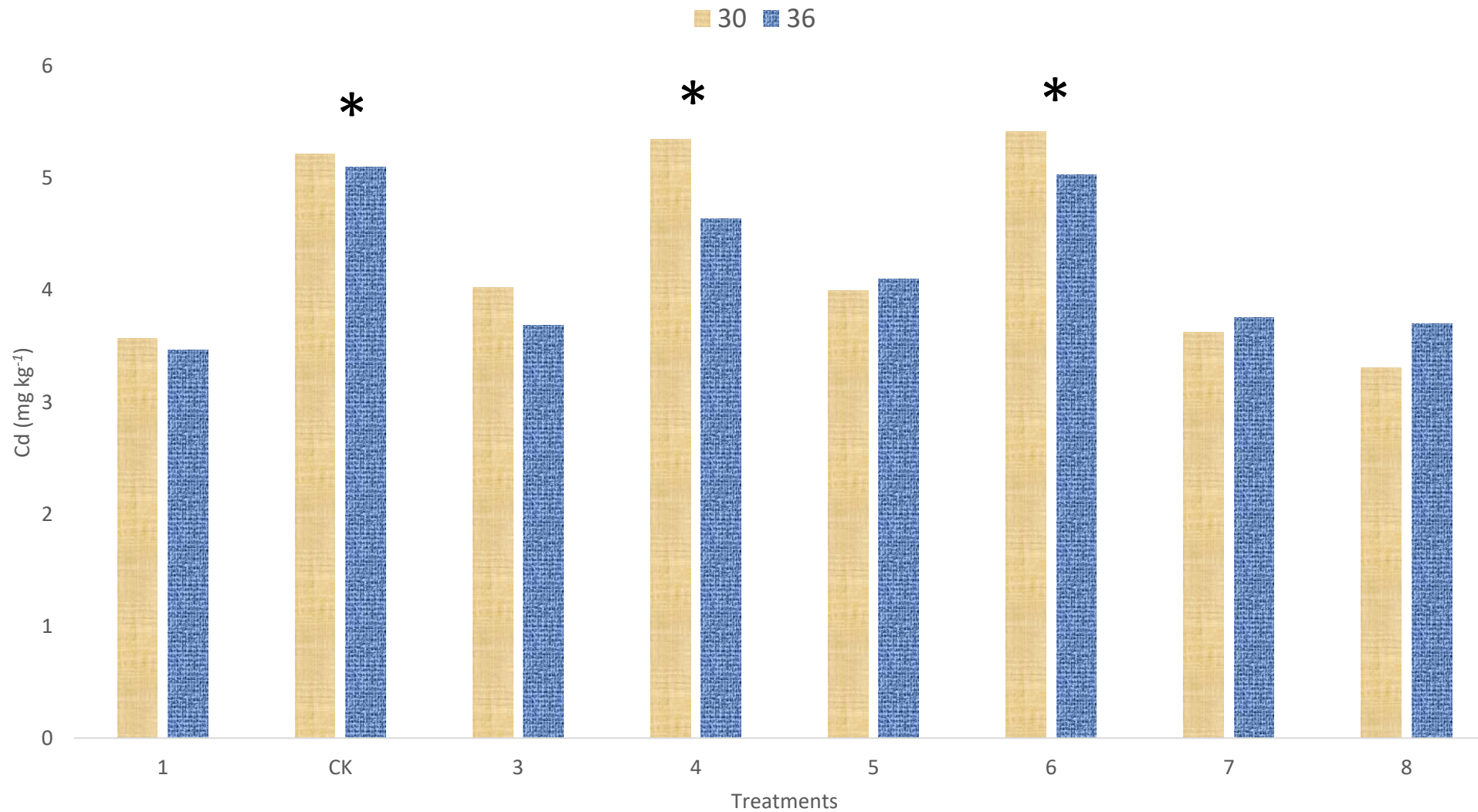
Fertilizante	Contenido de P ₂ O ₅ (kg) en un saco de 50 kg	Contenido de P (kg) en un saco de 50 kg	Aporte de Cd proveniente de cada país (g)					
			Australia (g)	UE (g)	USA/Cal (g)	Colombia (g)	Costa Rica (g)	Ecuador (g)
Superfosfato simple	11.0	4.8	1.5	0.7	9.0	2.0	4	0.08
Superfosfato triple	23.5	10.3	3.1	1.4	9.0	2.0	4	0.08
Fosfato di amónico	23.0	10.1	3.0	1.4	9.0	2.0	4	0.08
Fosfato monoamónico	26.0	11.4	3.4	1.6	9.0	2.0	4	0.08

Aporte teórico de Cd en fertilizantes P





Cadmium concentration (mg kg⁻¹) in cacao leaves at months 28 (dark yellow) and 32 (green) after the first application at Ventanas farm (neutral pH soil). Bars with red colors represent statistical differences (p < 0.05) with other treatments



Cadmium concentration (mg kg⁻¹) in cacao leaves at months 30 and 36 after the first application at Guayas farm (acid pH soil).

Conclusiones y camino a seguir

- Propiedades de suelo están ligadas estrechamente a la concentración de Cd en almendras.
- Se puede modificar las propiedades de suelo, pero el cambio en la concentración de Cd en el tejido es paulatina.
- Se necesitan entender la movilidad de Cd en la planta, hojas y troncos pueden proveer el elemento a las almendras.
- Se debe evaluar estas estrategias de mitigación por un periodo de tiempo prolongado y siempre evaluar almendras.

Gracias..!!!