

Memoria de Investigación

“Estudio del contenido en cadmio de cacao (Theobroma cacao L) ecuatoriano y su incidencia en el consumo humano”.

“Study of the cadmium content of cocoa (Theobroma cacao L) and its incidence in human consumption”.

Alumno:

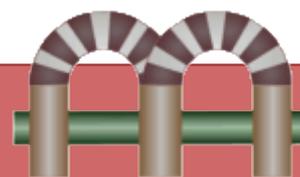
Zambrano Muñoz Denisse Margoth

Línea de Investigación Ciencia y Tecnología de los Alimentos

2017-2018

Tutor de Investigación: Prof. Dr. Rafael Moreno Rojas y Juan Neira Mosquera

Palabras clave: Cacao, nacional, CCN51, ecuatoriano, cadmio, consumo, chocolate



MÁSTER EN AGROALIMENTACIÓN

Memoria de investigación titulada: "**Estudio del contenido en cadmio de cacao (*Theobroma cacao L*) ecuatoriano y su incidencia en el consumo humano**." (*Study of the cadmium content of cocoa (*Theobroma cacao L*) and its incidence in human consumption* .)

Realizada por Zambrano Muñoz Denisse Margoth, tutelado por: Prof. Dr. Rafael Moreno Rojas y Juan Neira Mosquera

Córdoba, 25 de noviembre de 2018

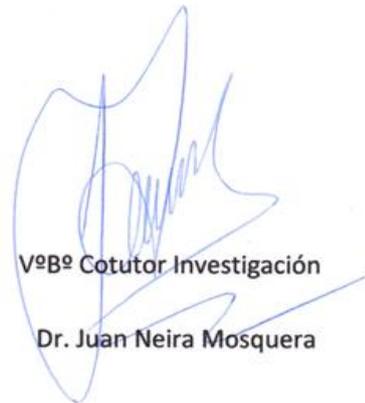


Fdo. el/a alumno/a:

Denisse Margoth Zambrano Muñoz

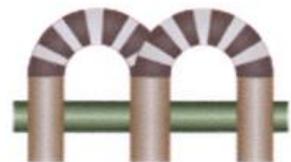
VºBº Tutor de Investigación

Dr. Rafael Moreno Rojas



VºBº Cotutor Investigación

Dr. Juan Neira Mosquera



Contenido

Resumen	3
Introducción	4
Cacao (Theobroma Cacao L.)	5
Cadmio en el suelo, incidencia en la planta y almendra del cacao	5
Incidencia del cadmio en el chocolate y su Tolerancia	6
El cadmio y su incidencia en la salud	7
Manejo Poscosecha.....	7
Secado	7
Objetivos	9
Material y métodos	9
Materiales	9
Resultados y Discusión	13
Conclusiones	25
Bibliografía	28

“Estudio del contenido en cadmio de cacao (*Theobroma cacao L*) ecuatoriano y su incidencia en el consumo humano”. /

Zambrano Muñoz Denisse Margoth

Resumen

La presente investigación tiene como objetivo determinar el contenido de cadmio en cacao (*Theobroma cacao L.*) ecuatoriano. Se utilizó un diseño AxBxC con 48 tratamientos y 2 repeticiones, donde: Efecto A=Variedades (CCN51 y Nacional); Efecto B= sistemas de secado (secadora, tendal de cemento y filo de carretera) y efecto C= Lugares de procedencia. Para el desarrollo de esta etapa de la investigación se recolectaron aproximadamente 2 Kg de muestra de cacao en 8 sectores del litoral ecuatoriano, donde se procedió a la fermentación, secado en los diferentes sistemas, molido, para posteriormente introducirlos en bolsas plásticas al vacío con su respectiva codificación.

Las muestras fueron sometidas a un análisis por mineralización por vía seca y espectrometría de absorción atómica con horno de grafito, los resultados mostraron niveles máximos de 0,28 mg/Kg en el sistema de secado asfalto, para las dos variedades CCN51 y Nacional; en cambio, valores mínimos de 0,10 mg/Kg en la variedad Nacional secado en tendal de cemento. En ningún caso se sobrepasan el límite de 0,80 mg/kg establecido por la Unión Europea para chocolate con un contenido de materia seca total de cacao $\geq 50\%$.

Se ha realizado un análisis a los factores de estudio por el programa estadístico SPSS v24 y pruebas de homogeneidad de medias a posteriori de Tukey ($p < 0.05$).

Abstract

This research aims to determine the content of cadmium in cocoa (*Theobroma cacao L.*) Ecuadorian. In Which a AxBxC design was used with 48 treatments and 2 replicates, where: effect a = varieties (CCN51 and national); Effect B = Drying systems (dryer, cement Tendal and road edge) and effect C = places of origin. For the development of this stage of the investigation, approximately 2 Kg of cocoa sample were collected in 8 sectors of the Ecuadorian littoral, where the fermentation was proceeded, dried in the different systems, ground, and later packed in bags Vacuum plastic with their respective coding.

The samples were subjected to a dry-line mineralization analysis and graphite furnace atomic absorption spectrometry, the results showed maximum levels of 0.28 mg/Kg in the two CCN51 and national varieties in the asphalt drying system and values Minimums of 0.10 mg/kg in the national variety dried in cement tendal, the same that do not exceed the limit of 0.80 mg/kg established by the European Union for chocolate with a total dry matter content of cocoa $\geq 50\%$.

We have conducted an analysis of the factors of study by the statistical program SPSS V24 and Tukey significance tests ($p < 0.05$).

Introducción

El nombre cacao proviene de la palabra maya cac, que significa rojo, en referencia al color de sus frutos y cau, que expresa la idea de fuerza y fuego (Ramírez, Cuervo, & Romero, 2011). La domesticación, cultivo y consumo del cacao fue iniciada por los indígenas toltecas, aztecas y mayas en México y Centroamérica hace unos 2000 años; sin embargo, investigaciones recientes indican que al menos una variedad de cacao tiene su origen en la Alta Amazonia hace 5000 años (Caligiani, Marseglia, & Palla, 2016). El cacao está ligado a las culturas indígenas americanas que lo empleaban en ceremonias religiosas. Cuando los españoles llegaron a América y colonizaron varios pueblos, utilizaban los granos de cacao como moneda y también para preparar deliciosas bebidas (Ramírez, Cuervo, & Romero, 2011).

El negocio del cacao fue rentable a mediados del siglo XVI, lo que potenció el cultivo en lo que hoy es la costa ecuatoriana. En 1600 había ya pequeñas siembras a orillas del río Guayas. Este cacao tenía una fama especial por su calidad y aroma floral típico, proveniente de la variedad autóctona que hoy llamamos Aroma Nacional o Sabor Arriba. En 1789, la Cédula Real obtiene la facultad de exportar el cacao desde Guayaquil, en lugar del Callao (ANECACAO, 2015).

A mediados del siglo XX, el Ecuador ya no solamente produce cacao en grano, si no también semielaborados de cacao; siendo considerado como el principal productor de cacao (*Theobroma cacao L.*) a nivel mundial por sus condiciones geográficas y su riqueza en recursos biológicos. En este país se ha desarrollado y mejorado un cacao de alta calidad, ocupando el 4º lugar como productor de cacao en grano a nivel mundial (INIAP, 2017).

Expertos aseguran que el país produce cacao de calidad única en el mundo, debido a sus características organolépticas; sin embargo en las últimas décadas estas características han sido afectadas debido al deficiente manejo poscosecha (Enriquez, 2004). De todas las variedades cultivadas en Ecuador, el “nacional fino de aroma” y el CCN-51 son las más apreciadas en el mercado internacional (Amores et al., 2009; Loor et al., 2009).

La contaminación de metales pesados en la alimentación humana se ha convertido en un tema que genera preocupación en muchos países del mundo, pues su alta concentración podría causar problemas en la salud de los seres humanos (FAO, 2014).

La presencia de metales en tejidos de cacao como Br, Cr, Cd, y Pb, que se pueden acumular en granos de cacao, principalmente en las partes comestibles (almendra), lo que conlleva a riesgos potenciales para la salud por ingestión de productos contaminados. También se ha informado que los granos de cacao tienen diferentes concentraciones de Cd dependiendo no sólo en la variedad sino también en el sitio geográfico (Kowalska, Kruszewiki, & Obiedzinski, 2018).

La producción cacaotera en el Ecuador ha conseguido mejora en parámetros como rendimiento y calidad sensorial, pero en los últimos años se ha puesto en riesgo la producción nacional sobre la alarmante noticia de presencia de cadmio (Cd), esto según varios autores podría deberse a suelos o afluentes contaminados, o a su vez al manejo poscosecha, particularmente en los sistemas tradicionales de secado (Relief, 2013).

La Unión Europea (UE) decidió reglamentar los valores máximos de Cd en productos de cacao y chocolate, que se aplicarán en 2019, con el objetivo de regular el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios, con el fin de proteger la salud pública, estableciendo para el cacao en polvo (0,60 mg/kg) y chocolate (0,80 mg/kg) (Gramlich, y otros, 2016).

Cacao (*Theobroma cacao* L.)

El cacao es la semilla del fruto del árbol científicamente llamado *Theobroma cacao* L; nombre que significa “alimento de los dioses” (Villar y Ortega, 2005). Hay veintidós especies del genero *theobroma*, distribuidas en América y 17 especies de esta planta se encuentran en Sudamérica donde existe mayor diversidad (Ramirez, Cuervo, & Romero, 2011).

El cacao es un árbol que crece de forma silvestre en las zonas boscosas de América entre los 26 grados norte y 26 grados sur de Ecuador. Crece en alturas en torno a 1000 msnm, pero puede producir favorablemente en alturas de 1300 msnm cerca de Colombia. Las semillas son de color blanco marfil, de forma ovoide y gruesas, que cuando son fermentadas y secadas constituyen la materia prima para producir chocolate (Ramirez, Cuervo, & Romero, 2011).

En Ecuador hay dos variedades de cacao predominantes como es el Nacional y el CCN-51. El cacao nacional también conocido como “Fino y de Aroma, es el producto tradicional y emblemático del Ecuador debido a sus fragancias, sabores frutales y florales. Ha adquirido fama en el extranjero que lo llamaron “Cacao Arriba” (ANECACAO, 2015).



Figura 1. Mazorcas de cacao

Zambrano, D.2018

Importancia nutricional del cacao y consumo del chocolate

El cacao tiene “un perfil nutricional muy interesante”, con más de 300 compuestos, entre los que destacan proteínas, ácidos grasos omega 3, vitaminas del grupo B como la niacina y el ácido fólico; minerales como calcio, magnesio, fósforo, hierro y potasio, entre otros; También se debe destacar la presencia de estimulantes de la familia de las metilxantinas, como la teobromina y la cafeína. Estos alcaloides estimulan el sistema nervioso y son diuréticos (Lopez, 2016).

Los consumidores tradicionales de este tipo de cacao son Europa Occidental (Bélgica, Luxemburgo, Países Bajos, Francia, Alemania, Italia, Suiza y Reino Unido), quienes representan los mercados de mayor consumo (FAO, 2014).

Cadmio en el suelo, incidencia en la planta y almendra del cacao

El cadmio es uno de los elementos más disponibles para las plantas en suelos agrícolas, con alteraciones que afectan en gran medida su movilidad y disponibilidad; por lo tanto, este metal entra fácilmente en la cadena alimentaria a través de vegetales o dulces consumidos diariamente como el chocolate (Chavez, et al. 2016).

También se ha informado que los granos de cacao tienen diferentes concentraciones de Cd (cadmio) dependiendo no sólo en la variedad, sino también del sitio geográfico, con concentraciones medias que alcanzan 1,4 mg/Kg en Sudamérica, 0,5 mg/Kg en África oriental y Centroamérica, 0,3 mg/Kg en Asia, y 0,09 mg/Kg en África Occidental (Bertoldi et al., 2016) Se

considera que el Cd es uno de los metales más tóxicos y exhiben efectos adversos en todos los procesos biológicos lo que repercute en impactos nocivos sobre el medio ambiente y la calidad de los alimentos (Barraza, y otros, 2017).

Presencia de cadmio en cacao Ecuatoriano

Experimentos realizados por INIAP en Ecuador arrojan como resultado que la contaminación por cadmio se hace más evidente en los primeros 5 cm del suelo. La hojarasca en grandes cantidades es un factor que favorece la presencia, o el aporte del metal en la capa superior. Se expone que en la época seca hay más concentración de cadmio en el suelo, con respecto a la época lluviosa, pero en la almendra la mayor cantidad de cadmio ocurre en la época lluviosa. También se ha encontrado en últimos estudios que la mayor cantidad de cadmio está en el mucílago, por lo que se deben tomar medidas en poscosecha. Se estima que el mucílago tiene 4, 5 veces más cadmio que la testa y 5, 7 veces más que la almendra (Arevalo, et al. 2017).

El INIAP-PROMSA (2003), reportaron la presencia de Cd en niveles tóxicos en un suelo cacaotero de la provincia de El Oro y en almendras de cacao con cantidades superiores a 1 mg kg⁻¹ de Cd, en las provincias de El Oro, Guayas, Zamora, Los Ríos, Francisco de Orellana, Esmeraldas y la parte tropical de Pichincha; además, se indicó como principales posibles fuentes de contaminación, la quema de fundas plásticas usadas en la agricultura, cercanía a las carreteras y uso de aguas provenientes de minas (Mite, Carrillo, & Durango, 2010).

Incidencia del cadmio en el chocolate y su tolerancia

La contaminación de metales pesados en la dieta humana se ha convertido en un tema que genera preocupación en muchos países alrededor del mundo, pues su alta concentración podría causar problemas en la salud de los seres humanos. Las consecuencias de la contaminación que provoca el cadmio en el chocolate y productos derivados del cacao es un tema de interés que impacta a la economía de los países productores, sin embargo, la falta del establecimiento de un Nivel Máximo (NM) de cadmio para el chocolate y productos del cacao podría amenazar las exportaciones de algunos países (FAO, 2014).

El grupo científico sobre contaminantes en la cadena alimentaria (CONTAM) de la autoridad europea de seguridad alimentaria (EFSA) aprobó un dictamen sobre el cadmio en los alimentos el 30 de enero de 2009. EFSA estableció una ingesta semanal tolerable (TWI) de 2,5 µg/kg de peso corporal para el cadmio. En su "Declaración sobre la ingesta semanal tolerable de cadmio" la EFSA tuvo en cuenta la reciente evaluación del riesgo realizada por el Comité Mixto FAO/OMS de expertos en aditivos alimentarios (JECFA) y confirmó la TWI de 2,5 µg/kg de peso corporal (EUR-LEX, 2014).

Según la estimación del JECFA se puede demostrar de la siguiente manera: si la PTMI es 25µg/kg p.c., esto es 0,025mg/kg, una persona adulta de peso promedio (70 kg) debería consumir alrededor de 44 barras de chocolate de 20 gramos para exceder la ingesta tolerable provisional mensual de productos de cacao (FAO, 2014).

La Unión Europea a partir del 1 de enero de 2019 aplicará los siguientes límites de cadmio para productos de cacao y chocolate, la cual se muestra en la siguiente tabla 1.

Tabla 1. Propuestas de Niveles Máximos para el Cadmio en el Chocolate y Productos Derivados de Cacao.

Productos	Nivel máximo de Cadmio mg/kg
Chocolate con leche con un contenido de materia seca total de cacao <30%	0,10
Chocolate con un contenido de materia seca total de cacao <50%; chocolate con leche con un contenido de materia seca total de cacao ≥30%	0,30
Chocolate con un contenido de materia seca total de cacao ≥50%	0,80
Cacao en polvo vendido al consumidor final o como ingrediente en cacao en polvo edulcorado vendido al consumidor final (chocolate para beber)	0,60

Fuente: Reglamento (CE) no 1881/2006 por lo que respecta al contenido máximo de cadmio en los productos alimenticios.

El cadmio y su incidencia en la salud

El cadmio se acumula principalmente en los riñones, y su tiempo de vida medio biológico en humanos es de 10-35 años. Esta acumulación puede llevar a una disfunción renal tubular, lo cual resulta en un incremento de la excreción de proteínas de bajo peso molecular en la orina. Esto es generalmente irreversible; un alto consumo de cadmio puede llevar a una distorsión en el metabolismo del calcio y la formación de cálculos renales, el cadmio, además afecta al sistema óseo y respiratorio (FAO, 2014). La exposición de la población humana al cadmio (Cd) presente ya sea por aire, alimentos y agua puede producir efectos en órganos como los riñones, el hígado, los pulmones, sistema cardiovascular, inmunológico y reproductor (INVIMA, 2016).

Manejo Poscosecha

Fermentación

Durante este proceso, existe una relación entre microorganismos, las variaciones de temperatura, pH y humedad, con la formación de alcoholes, ácidos y compuestos polifenólicos, que matan el embrión, disminuyen el sabor amargo y se producen las reacciones bioquímicas que forman el chocolate (Teneda, 2017).

Hay varias alternativas validadas para realizar la fermentación incluyendo:

- Fermentación en cajas de madera
- Fermentación en montones
- Fermentación en sacos

Secado

Al momento de la cosecha se estima que la humedad es del 60% y que en la fase aeróbica del secado es necesario reducir al 7% para asegurar la calidad, almacenamiento y su transportación en condiciones óptimas, interviene entonces el secado que es la última etapa oxidativa (Vera, Torres, & Vallejo, 2016).

Secado natural o tradicional

El secado se realiza normalmente aprovechando los rayos del sol y es el rendimiento más común empleado por los agricultores mediante la utilización de tendales de cemento; el cual consiste en distribuir las almendras en capas de 2 a 3 centímetros de espesor y removiendo con frecuencia para que el proceso sea uniforme (Cubillos, Merizalde, & Correa, 2008).

Causas de contaminación por mala práctica en el secado tradicional

Una práctica que se debe erradicar en nuestro país es el secado en los bordes de las carreteras asfaltadas, puesto que tienen el inconveniente que los granos secos por higroscopia absorben olores extraños y nocivos asociados al asfalto, además los gases de combustión eliminados por el escape de los vehículos como: monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos en el caso de combustiones incompletas, y al quemar aceite, procedente de la lubricación afectan la calidad del cacao (Vera, Torres, & Vallejo, 2016).

Secado artificial

Este tipo de secado se lo realiza mediante el uso de secadoras con una temperatura de 50°C cerca de 5 horas y seguir subiendo hasta que se mantenga una temperatura cercana a los 60°C; por lo general se utiliza en zonas donde no es posible realizar el secado natural debido a la baja incidencia de la luz solar directa. Cabe mencionar que las condiciones que se obtienen con el secado artificial no son las mismas que proporcionan el secado natural, lo único que garantiza es un rápido secado del producto (Cubillos, Merizalde, & Correa, 2008).

Consumo de chocolate en Europa - España

Según datos recogidos por Euromonitor Internacional, España se encuentra a la cola de los países europeos que menos chocolate come, con un consumo anual de 2 kilos por persona; en el cual se sitúa en la posición de un ranking de 14 países en el consumo de chocolate, cerrando la lista Portugal, con apenas 1,1 Kg por persona y año. A la cabeza de este listado se sitúan: Suiza (9Kg), Alemania (7,9 Kg), Irlanda y Reino Unido (7,5 Kg), Noruega (6,6 Kg) y Suecia (5,4 Kg) (ARAL, 2016).

La segmentación del mercado español de acuerdo a la gama de productos está dividida de la siguiente manera: tabletas 36%, chocolate en polvo y preparaciones para el desayuno 26%, bombones y pralinés 15%, snacks de chocolates (como turrónes) 13% y cremas para untar 10% (Legiscomex, 2016).

Método de determinación de cadmio en cacao

Los métodos de análisis para determinar el contenido de Cd en el cacao son: la espectrometría de absorción atómica de llama (F-AAS); la espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS); la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). La preparación general de la muestra se puede hacer por digestión en un sistema abierto incineración en seco (Lee & Low, 1985) o digestión húmeda (Yanus et al., 2014) o en un sistema cerrado microondas (Nardi et al., 2009; Jalbani et al., 2009), que es el método más utilizado en numerosos laboratorios (FAO, 2014).

Objetivos

Objetivo general

Determinación del contenido de cadmio de cacao (*Theobroma cacao L*) ecuatoriano y su incidencia en el consumo humano.

Objetivos específicos

- Identificar las posibles concentraciones de cadmio en las distintas variedades de cacao (CCN-51 y Fino de Aroma).
- Establecer la relación de cadmio con distintos parámetros de calidad del cacao.
- Determinar el efecto sobre el contenido de cadmio de las dos variedades de cacao, considerando diferentes métodos de secado y lugares de procedencia.

Material y métodos

Materiales

Se estudió 96 muestras de cacao ecuatoriano de 8 sectores del litoral ecuatoriano de dos variedades cada uno: Nacional y CCN-51, considerando tres sistemas de secado, que podrían influir en la contaminación con cadmio, dando un total de 48 por dos repeticiones, el tamaño de la muestra fue 2 kg de almendra parcialmente seca.

Para el proceso de fermentación se utilizó una instalación de cascadas con capacidad de 2 toneladas por ciclo, mediante rotación periódica producto con control de temperatura.

Además, se utilizó una secadora de cacao con capacidad de 1 tonelada por hora, de fabricación artesanal, los otros tratamientos se procedió al secado in situ, de acuerdo a las costumbres de los productores: en el pavimento de la carretera adyacente y en tendales de hormigón de las fincas locales.

Recolección de almendras de cacao

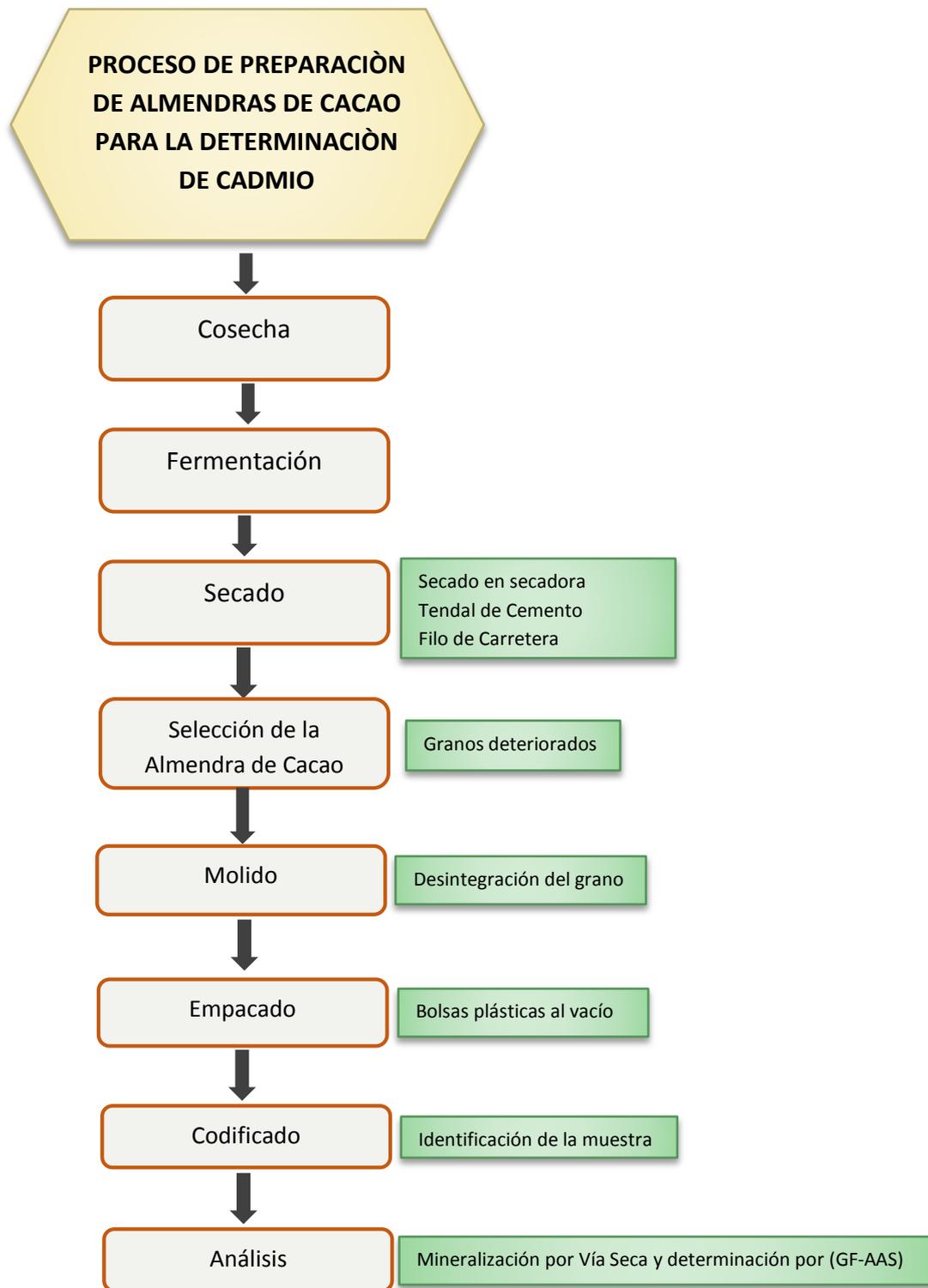
Las muestras seleccionadas para el desarrollo de esta investigación fueron 2 kg por cada muestra y se recolectaron de los siguientes sectores: **provincia de los Ríos** (Buena Fe, Valencia, Ventanas, Quinsaloma); **provincia del Guayas** (El Empalme); **provincia de Manabí** (Pichincha); **provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas** (La Concordia) y la **provincia de Sucumbíos** (Cáscales). Para la recolección se limitó a mazorcas en estado de madurez comercial considerando entre otros aspectos que esté libre de insectos, enfermedades y daños mecánicos.

Posteriormente se procedió al descascarado y desmagayado de las mazorcas, para someterles a fermentación en cajones de madera aplicando el sistema en cascada, el proceso de fermentación duro 5 días.

Secado de las almendras de Cacao

Una vez fermentadas las almendras de cacao de las dos variedades estudiadas, se sometieron a tres sistemas de secado, simulando a los sistemas utilizados regularmente por los pequeños agricultores estos son: secado artificial (secadora a gas), secado en tendal de cemento y secado al filo de la carretera (asfalto), con el fin de reducir la humedad hasta un 7% aproximadamente, a fin de conservar las almendras y evitar futuros daños en la calidad por acción de mohos.

Figura 3. Flujo grama del proceso de preparación de almendras de cacao para la determinación de cadmio.



ZAMBRANO, D.2018

Preparación de las muestras para la fase de laboratorio

La selección se realizó en forma manual, eliminando restos de placenta, granos deteriorados por monilla e impurezas, luego se procedió a moler íntegramente las almendras, las muestras fueron empacadas en bolsas plásticas al vacío, identificando su origen y sistema de manejo poscosecha.

Determinación de cadmio

Mineralización por vía seca

El pretratamiento de las muestras por vía seca se lleva a cabo según el método descrito por Moreno Rojas y col. (1994). El peso de muestra es de 10 g (5 g en materia seca aproximadamente) que se depositan en crisoles de porcelana previamente tarados. Las muestras se desecan en estufa a 105 °C durante 24 horas, calculándose la humedad a partir del peso final e inicial de la muestra. Las muestras desecadas se incineran en mufla de acuerdo con el siguiente programa de tiempos/temperaturas, al objeto de evitar pérdidas por volatilización:

Temperatura (°C)	90 ° - 250°	450°	450° - 100°
Tiempo (min)	400	460	300
Velocidad (°C/h)	38	50	70

Fuente: (Moreno Rojas, 1994).

Tras el enfriado de los crisoles se procede a añadir una alícuota (2 ml) de ácido nítrico 2N para proceder al blanqueo de las cenizas. Se deseca la mezcla acida en placas termostáticas, evitándose una ebullición violenta para no provocar pérdidas de analito por salpicadura. Una vez desecados, los crisoles se introducen en un horno-microondas donde se alcanzaron de forma rápida los 450°C, manteniéndose esta temperatura durante 1 hora (Moreno Rojas, 1994).

La recuperación de las cenizas blancas se realiza mediante la adición de una alícuota de 5 ml de ácido nítrico 2N para disolver las cenizas, calentándose los crisoles (80° - 90°C) para facilitar la disolución de estas en la mezcla acida. Posteriormente, se añaden alícuotas de 5 y 10 ml de ácido nítrico 0.1 N, procurando siempre humedecer la mayor parte de la superficie interna del mismo. Las soluciones finales se transfieren volumétricamente a un matraz aforado de 25 ml, enrasado con ácido nítrico 0.1 N, y tras su homogenización, se almacenan en recipientes de polipropileno con cierre hermético en condiciones de refrigeración hasta su análisis (Moreno Rojas, 1994).

Espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS)

Esta técnica se aplica en la detección de metales en cantidades traza, como por ejemplo fármacos, alimentos (peces y carne), productos industriales, como también en aguas de bebida y de acuíferos, para la determinación de la presencia de Cu, Cd, Pb, As, Hg, etc.. La espectrometría de absorción atómica por horno de grafito utiliza un tubo de grafito calentado mediante electricidad para vaporizar y atomizar en analito a temperaturas de hasta 3000 °C, antes de su detección. Se pueden analizar muestras de volúmenes de 10-50 µl. Como la totalidad de la muestra se atomiza en un volumen pequeño, se obtiene una alta densidad de átomos. Esto hace que este tipo de espectrometría sea sumamente sensible (Barrueta, 2013).

Se han desarrollado métodos que permiten medir concentraciones por debajo de 0,1 µg/dl, sin embargo, en la práctica habitual el límite de detección es de alrededor de 1-2 µg/dl. Actualmente, la espectrometría de absorción atómica por horno de grafito es uno de los métodos más utilizados para determinar las concentraciones de metales pesados en alimentos (Barrueta, 2013).

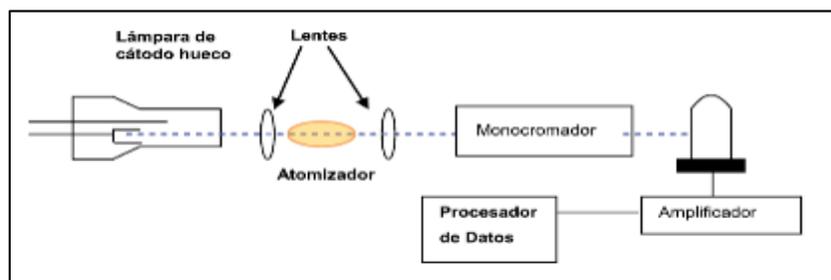


Figura 2. Esquema de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. **Fuente:** (Litter, Armienta & Farias, 2009).

Análisis físicos-químicos del cacao considerando diferentes sistemas de secado y variedades.

Determinación de Acidez.- Se la realizó de acuerdo con referencia a la norma AOAC (2005) 942.15. En el cual se pesó 10 g de muestra diluidas en 100 ml de agua destilada; se le añade 10 gotas de fenolftaleína, luego se tituló con NaOH al 0.1 normal hasta conseguir una coloración rosada y por último se registra el volumen de NaOH consumido.

Determinación de pH. Se pesaron 10 g de muestra de cacao y fueron trituradas mediante el uso de una licuadora con la adición de 100 mL de agua destilada, por un lapso de 30 minutos con agitación de cada 5 minutos. Con un potenciómetro se procedió a realizar la lectura del pH.

Determinación de Proteína. Se la determinó por medio del método oficial AOAC 2001.11, en el cual se pesó 0,3 g de muestra y se la introduce en el micro - tubo digestor, luego se le añadió media tableta catalizadora y 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, la digestión se la realiza a una temperatura de 350 a 400 °C por 2 horas.

Determinación de humedad. Se realizó por medio de la normativa (NTE INEN 173), para lo cual se pesaron 2 g de muestras de cacao molido y se colocaron en una estufa "MEMMERT" a 130 °C por 2 horas.

Efectos de estudio para la determinación de cadmio en Cacao Ecuatoriano

Los efectos de estudio y el diseño AxBxC para la determinación de cadmio en Cacao Ecuatoriano que intervienen en esta investigación se describen a continuación en la tabla 2:

Cada tratamiento tuvo dos réplicas.

Tabla 2.- Diseño efecto AxBxC aplicado al estudio.

SISTEMAS DE SECADO EFECTO B	SECADORA [SE]		TENDAL DE CEMENTO [TC]		FILO DE CARRETERA [FC]	
	CCN51 [C51]	NACIONAL [NA]	CCN51 [C51]	NACIONAL [NA]	CCN51 [C51]	NACIONAL [NA]
VARIEDADES EFECTO A						
LUGARES EFECTO C						
BUENA FE [BF]	[C51] [SE] [BF]	[NA] [SE] [BF]	[C51] [TC] [BF]	[NA] [TC] [BF]	[C51] [FC] [BF]	[NA] [FC] [BF]
VALENCIA [VA]	[C51] [SE] [VA]	[NA] [SE] [VA]	[C51] [TC] [VA]	[NA] [TC] [VA]	[C51] [FC] [VA]	[NA] [FC] [VA]
VENTANAS [VE]	[C51] [SE] [VE]	[NA] [SE] [VE]	[C51] [TC] [VE]	[NA] [TC] [VE]	[C51] [FC] [VE]	[NA] [FC] [VE]
QUINSALOMA [QU]	[C51] [SE] [QU]	[NA] [SE] [QU]	[C51] [TC] [QU]	[NA] [TC] [QU]	[C51] [FC] [QU]	[NA] [FC] [QU]
PICHINCHA [PI]	[C51] [SE] [PI]	[NA] [SE] [PI]	[C51] [TC] [PI]	[NA] [TC] [PI]	[C51] [FC] [PI]	[NA] [FC] [PI]
LA CONCORDIA [LC]	[C51] [SE] [LC]	[NA] [SE] [LC]	[C51] [TC] [LC]	[NA] [TC] [LC]	[C51] [FC] [LC]	[NA] [FC] [LC]
SUCUMBOS [SU]	[C51] [SE] [SU]	[NA] [SE] [SU]	[C51] [TC] [SU]	[NA] [TC] [SU]	[C51] [FC] [SU]	[NA] [FC] [SU]
EL EMPALME [EM]	[C51] [SE] [EM]	[NA] [SE] [EM]	[C51] [TC] [EM]	[NA] [TC] [EM]	[C51] [FC] [EM]	[NA] [FC] [EM]

ZAMBRANO, D. 2018

Tabla 3.- Concentraciones de Cd (media \pm DT) por variedad, zona y lugar de secado.

Zona	CCN 51				Nacional				Ambos
	Carretera	Secadora	Cemento	Total	Carretera	Secadora	Cemento	Total	Total
Buena Fe	0,28 \pm 0,007	0,28 \pm 0,007	0,27 \pm 0,007	0,27 \pm 0,008	0,28 \pm 0,007	0,27 \pm 0,000	0,26 \pm 0,007	0,27 \pm 0,010	0,27 \pm 0,009^a
Concordia	0,23 \pm 0,007	0,19 \pm 0,000	0,18 \pm 0,000	0,20 \pm 0,021	0,19 \pm 0,007	0,20 \pm 0,007	0,19 \pm 0,007	0,19 \pm 0,008	0,19 \pm 0,016^e
Empalme	0,16 \pm 0,007	0,14 \pm 0,000	0,13 \pm 0,007	0,14 \pm 0,014	0,13 \pm 0,007	0,13 \pm 0,007	0,10 \pm 0,000	0,12 \pm 0,014	0,13 \pm 0,018^f
Pichincha	0,28 \pm 0,007	0,27 \pm 0,007	0,25 \pm 0,000	0,26 \pm 0,012	0,26 \pm 0,014	0,27 \pm 0,007	0,26 \pm 0,000	0,26 \pm 0,008	0,26 \pm 0,010^{ab}
Quinsaloma	0,26 \pm 0,007	0,24 \pm 0,007	0,22 \pm 0,007	0,24 \pm 0,019	0,26 \pm 0,007	0,24 \pm 0,000	0,23 \pm 0,007	0,24 \pm 0,014	0,24 \pm 0,016^d
Sucumbíos	0,28 \pm 0,007	0,22 \pm 0,007	0,23 \pm 0,007	0,24 \pm 0,029	0,28 \pm 0,007	0,25 \pm 0,007	0,25 \pm 0,000	0,26 \pm 0,015	0,25 \pm 0,024^c
Valencia	0,28 \pm 0,007	0,26 \pm 0,000	0,25 \pm 0,007	0,26 \pm 0,014	0,27 \pm 0,007	0,26 \pm 0,000	0,25 \pm 0,007	0,26 \pm 0,010	0,26 \pm 0,012^b
Ventanas	0,26 \pm 0,000	0,26 \pm 0,007	0,24 \pm 0,000	0,25 \pm 0,010	0,27 \pm 0,007	0,25 \pm 0,007	0,24 \pm 0,007	0,25 \pm 0,015	0,25 \pm 0,012^c
Total	0,25 \pm 0,041^x	0,23 \pm 0,044^y	0,22 \pm 0,044^z	0,23 \pm 0,044	0,24^x \pm 0,053	0,23 \pm 0,047^y	0,22 \pm 0,052^z	0,23 \pm 0,050	0,23 \pm 0,047

^{a,b,c,d,e,f} Igual letra significa pertenencia al mismo grupo homogéneo

^{x,y,z} Igual letra significa pertenencia al mismo grupo homogéneo

Tabla 4.- Acidez (media ± DT) por variedad, zona y lugar de secado.

Zona	CCN 51				Nacional				Ambos
	Carretera	Secadora	Cemento	Total	Carretera	Secadora	Cemento	Total	Total
Buena Fe	2,86 ± 0,028	3,26 ± 0,021	2,93 ± 0,021	3,01 ± 0,190	2,77 ± 0,014	4,55 ± 0,021	3,13 ± 0,014	3,48 ± 0,839	3,25 ± 0,630^e
Concordia	3,23 ± 0,021	4,16 ± 0,021	3,49 ± 0,014	3,62 ± 0,429	3,50 ± 0,021	4,73 ± 0,014	4,58 ± 0,021	4,27 ± 0,602	3,95 ± 0,601^e
Empalme	3,76 ± 0,028	4,69 ± 0,007	4,04 ± 0,028	4,16 ± 0,425	4,05 ± 0,042	5,12 ± 0,021	4,64 ± 0,028	4,60 ± 0,478	4,38 ± 0,488^c
Pichincha	4,05 ± 0,042	4,91 ± 0,014	4,76 ± 0,021	4,57 ± 0,411	4,31 ± 0,014	4,91 ± 0,021	4,51 ± 0,014	4,58 ± 0,271	4,57 ± 0,332^b
Quinsaloma	4,73 ± 0,021	5,09 ± 0,014	4,93 ± 0,007	4,91 ± 0,164	4,12 ± 0,028	4,69 ± 0,014	3,83 ± 0,021	4,21 ± 0,394	4,56 ± 0,466^b
Sucumbíos	5,32 ± 0,028	5,62 ± 0,028	5,44 ± 0,028	5,46 ± 0,137	4,37 ± 0,021	5,15 ± 0,021	4,76 ± 0,021	4,76 ± 0,349	5,11 ± 0,447^a
Valencia	3,16 ± 0,028	3,28 ± 0,028	3,67 ± 0,007	3,37 ± 0,237	5,89 ± 0,014	4,06 ± 0,035	5,58 ± 0,007	5,17 ± 0,878	4,27 ± 1,124^d
Ventanas	3,47 ± 0,014	4,37 ± 0,021	4,13 ± 0,014	3,99 ± 0,415	2,89 ± 0,014	3,35 ± 0,021	3,16 ± 0,028	3,13 ± 0,205	3,56 ± 0,546^f
Total	3,82 ± 0,813^z	4,42 ± 0,811^x	4,17 ± 0,801^y	4,14 ± 0,829	3,99 ± 0,954^z	4,57 ± 0,583^x	4,27 ± 0,813^y	4,27 ± 0,817	4,21 ± 0,821

^{a,b,c,d,e,f,g} Igual letra significa pertenencia al mismo grupo homogéneo

^{x,y,z} Igual letra significa pertenencia al mismo grupo homogéneo

Tabla 5.- pH (media ± DT) por variedad, zona y lugar de secado.

Zona	CCN 51				Nacional				Ambos
	Carretera	Secadora	Cemento	Total	Carretera	Secadora	Cemento	Total	Total
Buena Fe	4,91 ± 0,021	4,84 ± 0,021	4,75 ± 0,021	4,83 ± 0,074	5,35 ± 0,035	5,55 ± 0,035	5,42 ± 0,014	5,44 ± 0,093	5,13 ± 0,328c
Concordia	5,09 ± 0,014	4,44 ± 0,092	4,93 ± 0,064	4,82 ± 0,309	5,39 ± 0,028	5,44 ± 0,035	5,02 ± 0,007	5,28 ± 0,207	5,05 ± 0,348^d
Empalme	4,36 ± 0,021	4,71 ± 0,042	4,59 ± 0,035	4,55 ± 0,163	5,47 ± 0,021	5,39 ± 0,028	5,18 ± 0,014	5,35 ± 0,133	4,95 ± 0,439^e
Pichincha	5,62 ± 0,014	5,06 ± 0,042	5,56 ± 0,049	5,41 ± 0,276	5,37 ± 0,035	5,02 ± 0,014	5,18 ± 0,021	5,19 ± 0,156	5,30 ± 0,244^b
Quinsaloma	4,57 ± 0,035	5,72 ± 0,014	4,38 ± 0,014	4,89 ± 0,650	5,03 ± 0,028	5,65 ± 0,035	5,44 ± 0,014	5,37 ± 0,281	5,13 ± 0,540^c
Sucumbíos	5,02 ± 0,014	5,28 ± 0,021	5,56 ± 0,035	5,28 ± 0,240	5,32 ± 0,014	5,61 ± 0,042	5,70 ± 0,035	5,54 ± 0,178	5,41 ± 0,242^a
Valencia	5,33 ± 0,028	5,62 ± 0,035	4,79 ± 0,057	5,25 ± 0,376	5,61 ± 0,035	4,85 ± 0,028	5,40 ± 0,021	5,28 ± 0,349	5,26 ± 0,347^b
Ventanas	4,76 ± 0,021	5,47 ± 0,028	4,33 ± 0,028	4,85 ± 0,516	5,31 ± 0,014	5,50 ± 0,021	5,13 ± 0,035	5,31 ± 0,167	5,08 ± 0,437^d
Total	4,96 ± 0,394^y	5,14 ± 0,444^x	4,86 ± 0,459^z	4,98 ± 0,440	5,35 ± 0,158^y	5,37 ± 0,278^x	5,31 ± 0,214^z	5,34 ± 0,219	5,16 ± 0,390

^{a,b,c,d,e,f,g} Igual letra significa pertenencia al mismo grupo homogéneo

^{x,y,z} Igual letra significa pertenencia al mismo grupo homogéneo

Tabla 6.- Proteínas (media ± DT) por variedad, zona y lugar de secado.

Zona	CCN 51				Nacional				Ambos
	Carretera	Secadora	Cemento	Total	Carretera	Secadora	Cemento	Total	Total
Buena Fe	13,71 ± 0,01	12,82 ± 0,03	15,16 ± 0,03	13,90 ± 1,06	13,12 ± 0,02	14,61 ± 0,02	14,87 ± 0,02	14,20 ± 0,84	14,05 ± 0,92^b
Concordia	13,44 ± 0,02	14,87 ± 0,02	14,02 ± 0,01	14,11 ± 0,64	13,71 ± 0,01	14,90 ± 0,02	13,42 ± 0,01	14,01 ± 0,70	14,06 ± 0,64^b
Empalme	13,45 ± 0,03	13,14 ± 0,01	14,02 ± 0,01	13,54 ± 0,40	11,95 ± 0,03	10,81 ± 0,02	12,25 ± 0,01	11,67 ± 0,68	12,60 ± 1,11^f
Pichincha	12,83 ± 0,02	13,44 ± 0,02	13,13 ± 0,01	13,13 ± 0,27	15,17 ± 0,01	14,86 ± 0,03	15,16 ± 0,03	15,07 ± 0,16	14,10 ± 1,03^a
Quinsaloma	11,95 ± 0,02	7,56 ± 0,03	9,94 ± 0,03	9,82 ± 1,96	12,53 ± 0,04	11,06 ± 0,05	6,12 ± 0,01	9,90 ± 3,00	9,86 ± 2,42^g
Sucumbíos	14,29 ± 0,01	12,23 ± 0,03	14,02 ± 0,01	13,52 ± 1,00	13,73 ± 0,01	15,16 ± 0,03	14,57 ± 0,04	14,48 ± 0,64	14,00 ± 0,95^c
Valencia	15,15 ± 0,03	14,02 ± 0,01	14,29 ± 0,02	14,49 ± 0,53	12,24 ± 0,02	14,02 ± 0,01	13,44 ± 0,02	13,23 ± 0,81	13,86 ± 0,92^d
Ventanas	14,58 ± 0,02	13,43 ± 0,01	14,01 ± 0,01	14,01 ± 0,51	13,71 ± 0,01	12,24 ± 0,02	14,57 ± 0,03	13,51 ± 1,05	13,76 ± 0,83^e
Total	13,68 ± 0,98^x	12,69 ± 2,14^z	13,57 ± 1,51^y	13,31 ± 1,64	13,27 ± 1,01^x	13,46 ± 1,74^z	13,05 ± 2,86^y	13,26 ± 1,98	13,29 ± 1,81

^{a,b,c,d,e,f,g} Igual letra significa pertenencia al mismo grupo homogéneo

^{x,y,z} Igual letra significa pertenencia al mismo grupo homogéneo

Tabla 7.- Humedad (media ± DT) por variedad, zona y lugar de secado.

Zona	CCN 51				Nacional				Ambos
	Carretera	Secadora	Cemento	Total	Carretera	Secadora	Cemento	Total	Total
Buena Fe	2,87 ± 0,028	2,48 ± 0,028	3,07 ± 0,035	2,81 ± 0,267	3,72 ± 0,049	3,30 ± 0,028	3,05 ± 0,035	3,35 ± 0,304	3,08 ± 0,396^c
Concordia	3,38 ± 0,014	3,09 ± 0,035	2,82 ± 0,021	3,09 ± 0,254	1,83 ± 0,035	1,94 ± 0,014	1,74 ± 0,021	1,83 ± 0,094	2,46 ± 0,683^f
Empalme	1,83 ± 0,035	2,88 ± 0,035	1,73 ± 0,007	2,14 ± 0,570	3,74 ± 0,028	3,38 ± 0,014	3,48 ± 0,014	3,53 ± 0,167	2,84 ± 0,830^e
Pichincha	3,09 ± 0,014	2,93 ± 0,042	2,96 ± 0,014	2,99 ± 0,079	3,51 ± 0,035	3,67 ± 0,021	3,93 ± 0,042	3,70 ± 0,194	3,35 ± 0,395^a
Quinsaloma	3,13 ± 0,042	3,51 ± 0,021	3,64 ± 0,049	3,42 ± 0,237	3,05 ± 0,035	2,43 ± 0,035	2,86 ± 0,021	2,78 ± 0,285	3,10 ± 0,421^c
Sucumbíos	5,02 ± 0,028	3,14 ± 0,014	2,88 ± 0,014	3,68 ± 1,045	2,06 ± 0,021	2,93 ± 0,042	1,77 ± 0,021	2,25 ± 0,543	2,97 ± 1,090^d
Valencia	3,18 ± 0,028	3,11 ± 0,021	3,65 ± 0,042	3,31 ± 0,265	2,79 ± 0,021	3,77 ± 0,035	2,91 ± 0,014	3,15 ± 0,477	3,23 ± 0,377^b
Ventanas	3,57 ± 0,035	3,62 ± 0,028	3,13 ± 0,028	3,44 ± 0,241	2,28 ± 0,035	2,83 ± 0,035	1,84 ± 0,014	2,31 ± 0,442	2,88 ± 0,679^e
Total	3,26 ± 0,854^x	3,09 ± 0,347^x	2,98 ± 0,580^y	3,11 ± 0,626	2,87 ± 0,733^x	3,03 ± 0,605^x	2,70 ± 0,805^y	2,86 ± 0,717	2,99 ± 0,681

^{a,b,c,d,e,f} Igual letra significa pertenencia al mismo grupo homogéneo

^{x,y} Igual letra significa pertenencia al mismo grupo homogéneo

Resultados y Discusión

Los resultados de valores de las variables estudiadas en base a los factores de clasificación se muestran en las tablas 3 a x

Se realizó un análisis de varianza multifactorial (Variedad, Secado y Lugar) y multivariado (cadmio, acidez, pH, proteína y humedad, mediante Modelo Lineal General (MLG).

La primera aproximación a los resultados ha sido realizar un análisis de varianza mediante un Modelo Lineal General (MLG) multivariante y multifactorial. Los resultados de los tests multivariantes ofrece para todos ellos (Hotelling's Trace, Roy's Largest Root, Pillai's Trace y Wilks' Lambda) que todos los factores estudiados producen diferencias estadísticamente significativas para el conjunto de variables estudiadas, así como para la mayoría de interacciones entre ellas.

Cadmio

En cuanto al contenido de cadmio, se puede observar que el valor mínimo fue de 0,10 mg/Kg y el máximo de 0,28 mg/Kg, que no sobrepasan el límite de 0,80 mg/kg establecido por el REGLAMENTO 488/2014, de la Unión Europea para chocolate con un contenido de materia seca total de cacao $\geq 50\%$; considerando este reglamento se puede expresar que el contenido máximo de cadmio para almendras 100% puras de cacao sería máximo de 1,6 mg/kg.

El MLG no ofrece diferencias entre variedades ($p > 0.05$), pero sí por tipo de secado ($p < 0.001$) y por lugares ($p < 0.001$). Por tipo de secado, el test de homogeneidad de medias a posteriori de Tukey ($p < 0.05$) (figura 1) ofrece tres agrupaciones, un grupo para cada tipo de secado, siendo el de mayor concentración de cadmio el filo de la carretera, intermedio para secadora y el más bajo para tendal de cemento (Tabla 3). En relación al lugar, el test de Tukey agrupa Buena Fe y Pichincha con los valores más altos, si bien Pichincha forma también el segundo grupo con Valencia; el tercer grupo está formado por Ventana y Sucumbíos; y luego en grupos independientes en orden descendiente de concentración: Quinsaloma, Concordia y Empalme (tabla 3 y figura 1).

Acidez

Los valores obtenidos en nuestro estudio con respecto a los análisis físicos-químicos del cacao; en cuanto a la acidez nos dio un promedio de 4,21, el cual se encuentra por encima a los hallados en la bibliografía de (Vera & Vallejo, 2014). El MLG indica diferencias para todos los factores estudiados en cuanto a su acidez ($p < 0.001$). Como se aprecia en la tabla 4 y figura 2.1, el nacional presenta mayor acidez que el CCN 51; en cuanto a secado, el test de Tukey forma tres grupos, el de mayor acidez en secadora y el de menor al filo de la carretera (figura 3.1); por último la zona produce casi un grupo por cada una de ellas, desde la más alta acidez de Sucumbíos, hasta la menor de Buena Fe (tabla 4 y figura 4.1).

pH

Al igual que ocurría con la acidez el pH ofrece por MLG diferencias significativas por los tres factores estudiados ($p < 0.001$), y de igual manera el pH es superior en el nacional que el CCN 51 (figura 2.2); sin embargo el test de Tukey que de nuevo forma tres grupos entre secados, presentando el mayor pH la secadora, presenta el grupo de menor pH en tendal de cemento (figura 3.2); en cuanto a las agrupaciones de Tukey por lugares, se producen menos que en los

anteriores ya que el pH más alto lo sigue teniendo Sucumbíos, el menor el Empalme, pero los demás lugares se agrupan de dos en dos, de mayor a menor pH Pichincha con Valencia, Buena Fe con Quinsaloma y Ventanas con Concordia (tabla 5 y figura 4.2). El promedio de pH fue de 5,16 que se encuentra dentro del rango establecido por (Alvarez, y otros, 2010).

Proteína

La tabla 6 muestra los contenidos de proteína que presenta un promedio de 13,29, el cual esta dentro del rango en la bibliografía de (Lara & Sanchez, 2017). El MLG de nuevo ofrece diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.001$) para todos los factores estudiados, siendo el contenido de proteína del cacao CCN 51 superior al nacional (figura 2.3); los tres grupos homogéneos de Tukey por secado el mayor contenido de proteína lo presenta filo de la carretera, seguido de tendal y por último secadora (figura 3.3); en el caso de los lugares de nuevo se forma prácticamente un grupo por lugar desde Pichincha con el contenido más alto, hasta Quinsaloma con el más bajo y tan solo Concordia y Buena Fe forman juntos el segundo grupo de mayor concentración (tabla 6 y figura 4.3).

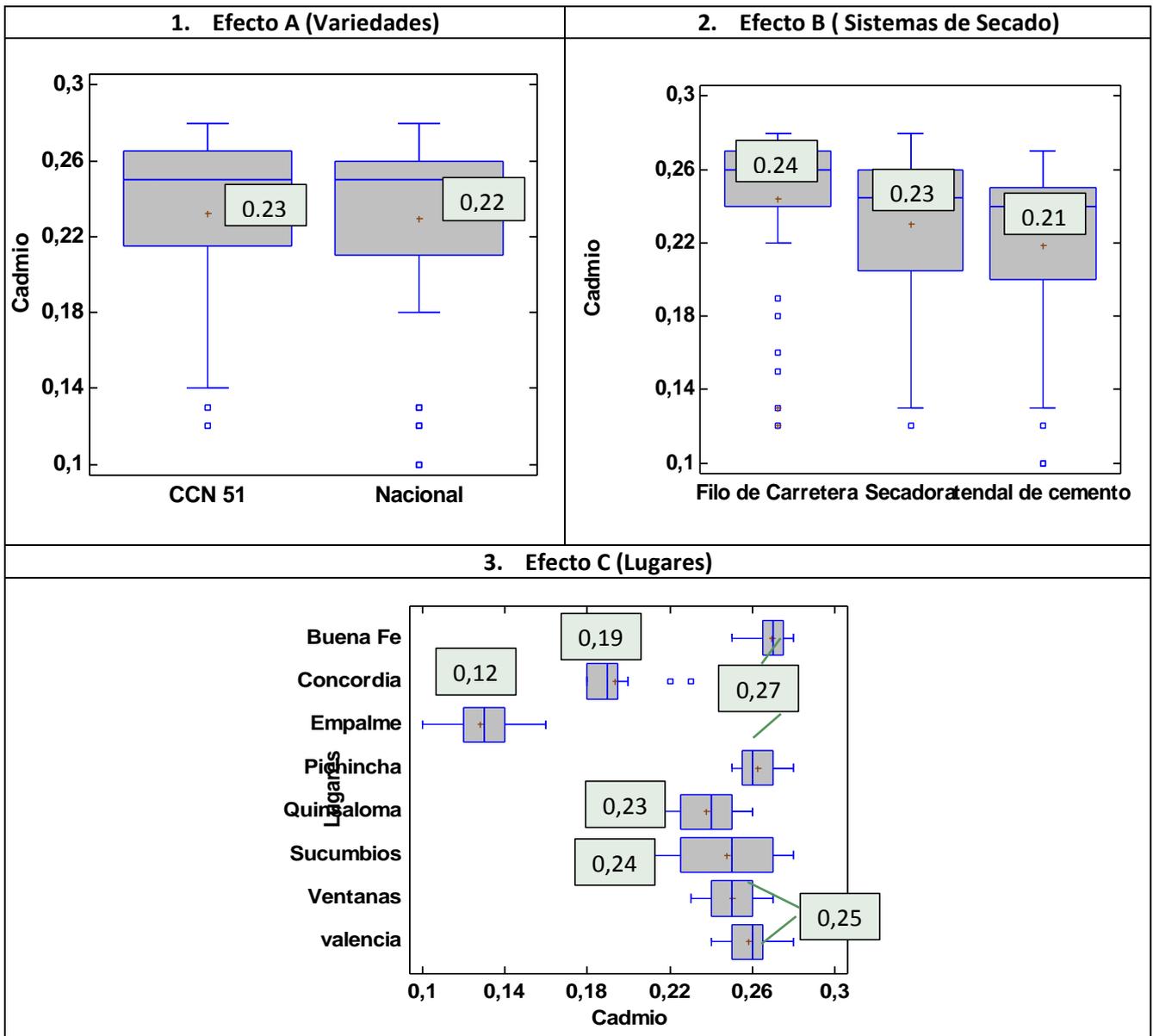
Humedad

También para la humedad el MLG ofrece diferencias estadísticamente significativas para los tres factores estudiados ($p < 0.001$), siendo el cacao CCN 51 el que presenta mayor humedad (tabla 7 y figura 2.4); en cuanto al secado solo se forman dos grupos la carretera y secadora presenta mayores valores que el tendal (figura 3.4); por último el test de Tukey para lugares ofrece 6 grupos, del mayor humedad corresponde a Pichincha, seguido de Valencia, Quinsaloma y Buena Fe forman el siguiente grupo, después Sucumbíos, Ventanas con Empalme el penúltimo y con la humedad más baja Concordia (tabla 7 y figura 4.4). El promedio de 2,99 el cual se encuentra dentro del rango establecido por la normativa (NTE INEN 0623).

Correlaciones entre el cadmio y las otras variables estudiadas

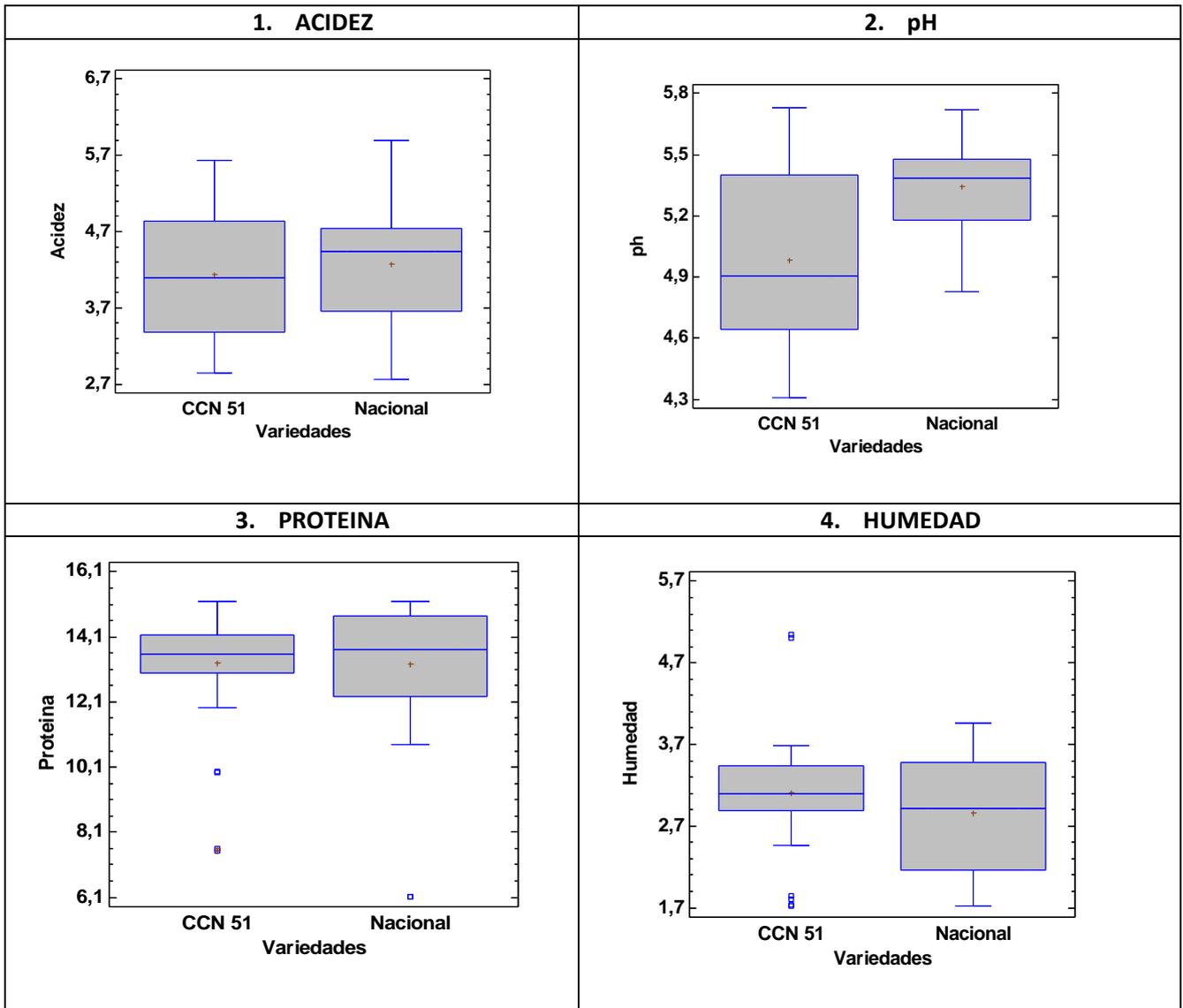
En la figura 5 se muestran las correlaciones entre el cadmio y el resto de variables estudiadas. Considerando el coeficiente de correlación observamos un valor entre (A) cadmio y acidez de $R=0,0224$; (B) cadmio y pH de $R=0,0449$; (C) cadmio y proteína $R=0,0447$ y entre (D) cadmio y humedad $R=0,0449$; lo que significa que no existe relación de la presencia de cadmio con la acidez, pH, proteína y humedad de la almendra de cacao, por lo tanto no influyen en las características bioquímicas del cacao.

Figura 1. Resultados de la prueba de Tukey ($p < 0.05$) con respecto a la variable Cadmio.



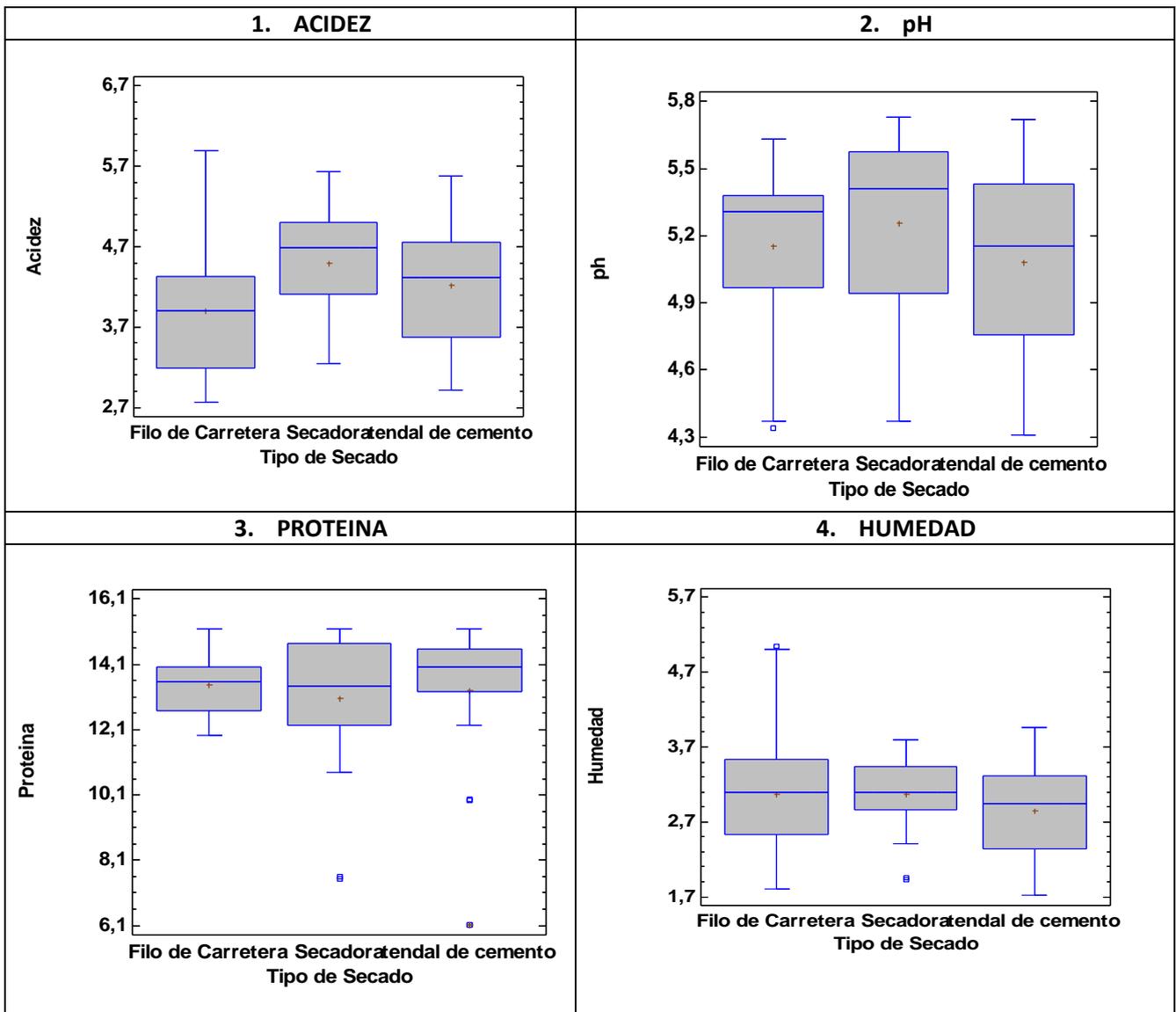
ZAMBRANO, D.2018

Figura 2. Resultados de la prueba de Tukey ($p < 0.05$) con respecto al efecto A (Variedades) en cuanto a los análisis físicos - químicos del Cacao Ecuatoriano.



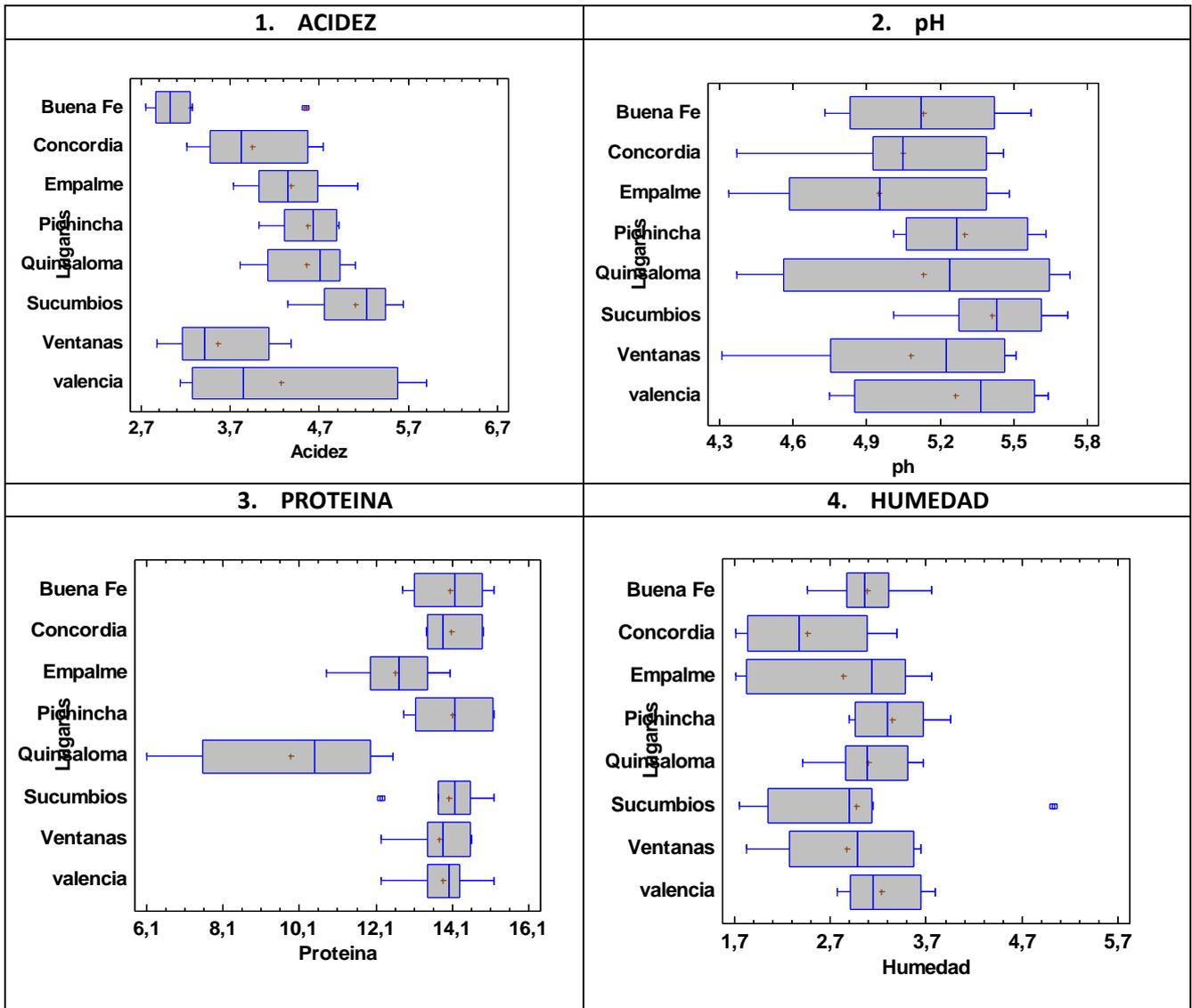
ZAMBRANO, D.2018

Figura 3. Resultados de la prueba de Tukey ($p < 0.05$) con respecto al efecto B (Sistemas de Secado) en cuanto a los análisis físicos - químicos del Cacao Ecuatoriano.



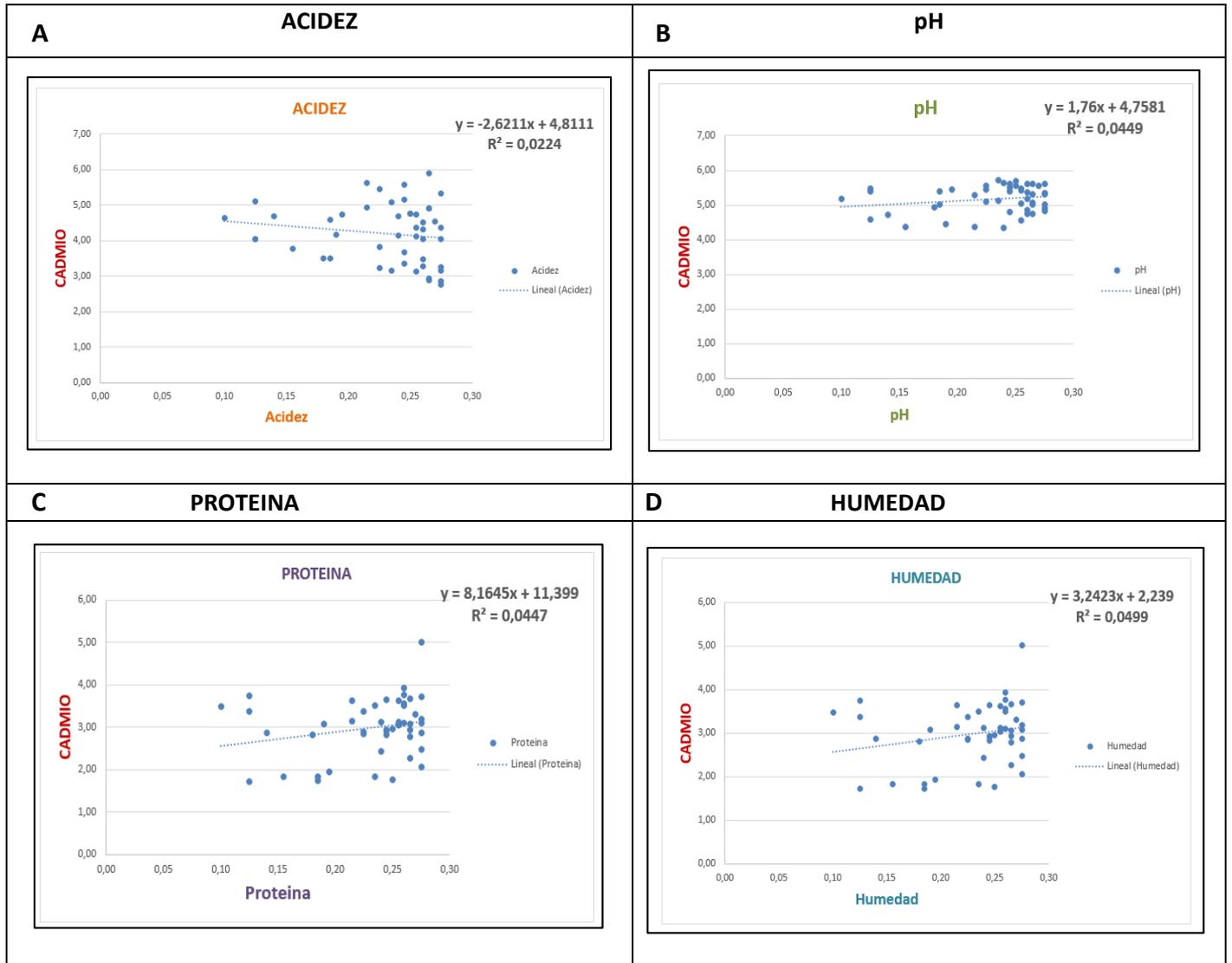
ZAMBRANO, D.2018

Figura 4. Resultados de la prueba de Tukey ($p < 0.05$) con respecto al efecto C (Lugares) en cuanto a los análisis físicos - químicos del Cacao Ecuatoriano.



ZAMBRANO, D.2018

Figura 5: Coeficiente de correlación entre las variables de Acidez, pH, Proteína y Humedad con el Cadmio.



ZAMBRANO, D. 2018

Conclusiones

Con relación a la presencia de cadmio no se encontró diferencia entre las variedades CCN-51 y cacao fino de aroma, con respecto al sistema de secado se encontró mayor presencia de cadmio (0,24) en el producto secado en asfalto en carretera, luego se presentó un valor estadísticamente más bajo en el producto secado en secadora y el valor más bajo se presentó en secado en tendal de caña guadua y cemento (0.21), considerando un 3% de humedad y el 100% de cacao y grasa estos valores están por debajo de lo recomendado por la UE que establece un mínimo de 0,80 mg/kg, por lo que se concluye que el cacao ecuatoriano en las provincias estudiadas no representa peligro para el consumidor, considerando que la industria además fabrica derivados de este producto con un máximo 75% de cacao.

En cuanto a las características físico químicas se observa un valor variable tanto en pH, acidez, contenido de proteína y humedad, manteniéndose valores dentro de los hallados en la bibliografía y normativa INEN 0623 que regula la calidad del cacao ecuatoriano en territorio, por lo que se concluye que no existe variación de estos parámetros considerando distintos sectores de producción, dos variedades y diferentes sistemas de secado.

Con respecto a las variables estudiadas y su posible relación con la presencia de cadmio al no encontrarse correlación entre cadmio y pH, acidez, proteína y humedad se concluye que la presencia de cadmio no se puede establecer mediante variaciones fisicoquímicas.

ANEXOS

Cacao	Fermentación del Cacao en Cascadas	Secado en estufa
		
Secado en Tendal de Cemento	Secado Filo de Carretera	Selección de la almendra de cacao
		
Clasificación de almendras secas por el grado de fermentación	Cacao molido	Empacado y Codificado
		

Bibliografía

- Alvarez, C., Tovar, L., Garcia, H., Morillo, F., Sanchez, P., Giron, C., & Farias, A. (2010). Evaluacion de la calidad comercial del grano de cacao (*Theobroma cacao* L.) usando dos tipos de fermentadores. *Dialnet*, 8.
- ANECACAO. (2015). Un Producto Emblematico del Ecuador. *Asociacion Nacional de Exportadores de Cacao*, 2.
- ARAL. (2016). España, a la cola en consumo de chocolate en Europa. *Revista Aral*, 1.
- Arevalo, M., Gonzalez, L., Maroto, S., Delgado, T., & Montoya, P. (2017). *Manual Tecnico del Cultivo de Cacao Practicas Latinoamericanas*. Costa Rica: IICA.
- Barraza, F., Schereck, E., Leveque, T., Uzu, G., Lopez, F., Ruales, J., . . . Maurice, L. (2017). Cadmium bioaccumulation and gastric bioaccessibility in cacao: A field study in areas impacted by oil activities in Ecuador. *Elsevier- Science Direct*.
- Barrueta, S. (11 de 2013). *Guia de Métodos de Deteccion y Análisis de Cadmio en Cacao (Theobroma Cacao L)*. Obtenido de <https://es.slideshare.net/RIICCHPeru/guia-de-metodos-de-deteccion-y-analisis-de-cadmio-en-cacao>
- Chavez, E., Stoffella, P., Mylavarapu, R., & Baligar, V. (2016). Chemical speciation of cadmium: An approach to evaluate plant-available cadmium in Ecuadorian soils under cacao production. *Chemosphere*, 1.
- Cubillos, G., Merizalde, G., & Correa, E. (2008). *Manual de Beneficio del Cacao*. Obtenido de https://www.chocolates.com.co/wp-content/uploads/2018/05/manual_beneficio_cacao.pdf
- Enriquez, G. (2004). *Cacao organico:guia para productores ecuatorinos*. Quito-Ecuador.
- EUR-LEX. (2014). *amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in foodstuffs*. Obtenido de <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2014/488/oj>
- FAO. (12 de 2014). *Anteproyecto de Niveles Maximos para el Cadmio en el Chocolate y Productos*. Obtenido de http://www.fao.org/tempref/codex/Meetings/CCCF/cccf9/cf09_06s.pdf
- Gramlich, A., Tandy, S., Chincheros, J., Armengot, L., Svhneider, M., & Schulin, R. (2016). Cadmium uptake by cocoa trees in agroforestry and monoculture systems under conventional and organic management. *Elsevier Science- Direct*, 1.
- INIAP. (2017). Buenas Practicas para el Beneficio del Cacao. *Bioversity International*, 1.
- INVIMA. (2016). *Programa Nacional de Vigilancia y Control de Cadmio en Productos Derivados del Cacao*. Obtenido de

https://www.invima.gov.co/images/pdf/inspeccion_y_vigilancia/direccion-alimentos/subsectoriales/Documento-tecnico-Cadmio-en-cacao.pdf

- Kowalska, J., Kruszewiki, B., & Obiedzinski, M. (2018). Nickel, cadmium and lead levels in raw cocoa and processed chocolate mass materials from three different manufacturers. *Journal of Food Composition and Analysis*, 3.
- Lara, V., & Sanchez, S. (2017). *Evaluacion del contenido de cadmio en dos variedades de cacao (Theobroma cacao L.) considerando distintos métodos de secado en la localidad de Luz de America*. Obtenido de <http://www.bibliotecasdelecuador.com/Record/ir-:21000-12962>
- Legiscomex. (14 de 07 de 2016). *Las Tendencias de Consumo de Chocolate en España*. Obtenido de <https://www.legiscomex.com/Documentos/tendencias-consumo-chocolate-espana-sep-14-16-16not>
- Lopez, V. (2016). Cacao: Propiedades. *Onmeda.es*, 2-3.
- Mite, F., Carrillo, M., & Durango, W. (6 de 06 de 2010). Avances del Monitoreo de Presencia de Cadmio en Almendras de Cacao, Suelos y Aguas en Ecuador. *Congreso Ecuatoriano de la Ciencia del Suelo*, 2.
- Moreno Rojas, R. (1994). *Determinacion de Cadmio*. España-Cordoba.
- NTE INEN 0623. (1988). *Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN). Pasta (Masa, licor) de cacao. Requisitos*. Obtenido de <https://archive.org/details/ec.nte.0623.1988/page/n3>
- Ramirez, M., Cuervo, J., & Romero, T. (2011). *El Cultivo del Cacao. Enfermedades y Metodos de Control*. Alemania: Academia Española.
- REGLAMENTO 488/2014. (12 de 05 de 2014). *REGLAMENTO (UE) No 488/2014 DE LA COMISIÓN de 12 de mayo de 2014*. Obtenido de <https://www.boe.es/doue/2014/138/L00075-00079.pdf>
- Relief, L. W. (04 de 2013). *Aprendiendo e innovando sobre la cosecha, fermentacion y secado del cacao*. Obtenido de https://www.academia.edu/14499715/R-MT-guia8-Cosecha_fermentacion_y_secado_de_cacao
- Teneda, W. (2017). Mejoramiento del Proceso de Fermentacion del Cacao (Theobroma Cacao L) Variedad Nacional y Variedad CCN51. *e-Libro*, 45.
- Vera, J., Torres, Y., & Vallejo, C. (2016). *Guía para el mejoramiento de la calidad del cacao nacional*. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/325985827_GUIA_PARA_EL_MEJORAMIEN TO_DE_CACAO_NACIONAL