



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

ANÁLISIS DE METALES PESADOS EN EL CACAO

SOLORZANO ENRIQUEZ KEVIN FERNANDO
BIOQUÍMICO FARMACÉUTICO

MACHALA
2021



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

ANÁLISIS DE METALES PESADOS EN EL CACAO

SOLORZANO ENRIQUEZ KEVIN FERNANDO
BIOQUÍMICO FARMACÉUTICO

MACHALA
2021



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

EXAMEN COMPLEXIVO

ANÁLISIS DE METALES PESADOS EN EL CACAO

SOLORZANO ENRIQUEZ KEVIN FERNANDO
BIOQUÍMICO FARMACÉUTICO

CAMPO FERNANDEZ MERCEDES

MACHALA, 22 DE SEPTIEMBRE DE 2021

MACHALA
22 de septiembre de 2021

ANÁLISIS DE METALES PESADOS EN EL CACAO

por Kevin Fernando Solorzano Enriquez

Fecha de entrega: 01-ago-2021 04:14p.m. (UTC-0500)

Identificador de la entrega: 1626592637

Nombre del archivo: SOLORZANO_ENRIQUEZ_KEVIN_FERNANDO_turnitin.docx (32.41K)

Total de palabras: 4484

Total de caracteres: 23639

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

El que suscribe, SOLORZANO ENRIQUEZ KEVIN FERNANDO, en calidad de autor del siguiente trabajo escrito titulado ANÁLISIS DE METALES PESADOS EN EL CACAO, otorga a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tiene potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

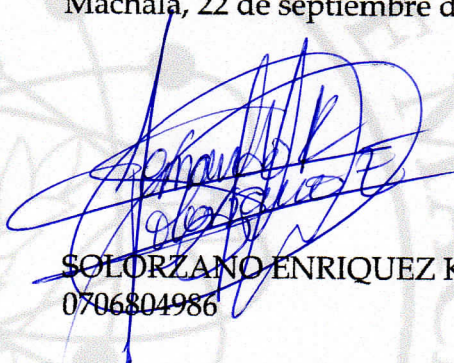
El autor declara que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

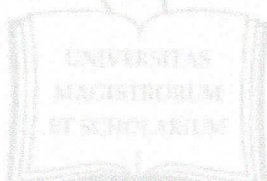
El autor como garante de la autoría de la obra y en relación a la misma, declara que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asume la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 22 de septiembre de 2021



SOLORZANO ENRIQUEZ KEVIN FERNANDO
0706804986



DEDICATORIA

Este trabajo va dedicado a mi madre y a mi tía quienes han sido mi apoyo e inspiración desde siempre, para mis abuelos que ya no están conmigo que no dudaron en que me convertiría en un profesional, a quien conocí en mi formación académica a pesar de no ser de la misma carrera se ha convertido en parte del camino, a docentes que han tenido la paciencia de enseñar y guiar por el camino de la ciencia.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mi madre y a mi tía por el apoyo incondicional de seguir con mis estudios, por mantenerme firme y no decaer durante este gran esfuerzo que comprendió mi carrera, a mi tutora por su guía y colaboración en cada momento en este trabajo de investigación.

RESUMEN

El cacao es un renglón exportable de gran relevancia en la economía ecuatoriana. La demanda y calidad del producto lo ha llevado al mercado internacional, sobre todo hacia países europeos. Uno de los parámetros que mide la calidad del cacao y sus derivados es la determinación de metales pesados.

La presencia de metales pesados en el cacao, puede ser indicativo de que los suelos o el agua de riego pudieran estar contaminados por la acción de industrias y en particular la minera; por lo que resulta necesaria la determinación de estos elementos, previo a su comercialización. Por lo antes expuesto la investigación actual tuvo como objetivo identificar los métodos y técnicas oficiales para la cuantificación de metales pesados presentes en el cacao, mediante la revisión de normativas nacionales e internacionales.

Dado los riesgos que representa para el medio ambiente y para la salud humana la ingestión de metales pesados, Ecuador, a través de la norma NTE INEN – CODEX STAN 228 y mediante los métodos establecidos por la AOAC 999.10 y AOAC 999.11, define los límites permisibles para Cd, As, Cu y Pb en todos los alimentos, excepto grasas. Para el grano de cacao, se toma como referencia lo establecido por la UNIÓN EUROPEA y el Codex Alimentarius, siendo estas dos normativas las más exigentes a nivel internacional. Aunque la mayoría de países latinoamericanos adoptan normativas propias para garantizar la calidad e inocuidad del producto, todos se sustentan en estándares internacionales para la importación y exportación del producto.

Palabras clave: Cacao, metales pesados, normativas, AOAC, Codex Alimentarius.

ABSTRACT

Cocoa is an exportable item of great relevance in the Ecuadorian economy. The demand and quality of the product has led it to the international market, especially to European countries. One of the parameters that measures the quality of cocoa and its derivatives is the determination of heavy metals.

The presence of heavy metals in cocoa can be an indication that soils or irrigation water could be contaminated by the action of industries and, in particular, mining; Therefore, it is necessary to determine these elements before their commercialization. Therefore, the current research aimed to identify the official methods and techniques for the quantification of heavy metals present in cocoa, through the review of national and international regulations.

Given the risks that the ingestion of heavy metals represents for the environment and human health, Ecuador, through the NTE INEN - CODEX STAN 228 standard and through the methods established by AOAC 999.10 and AOAC 999.11, defines the limits allowable for Cd, As, Cu and Pb in all foods, except fats. For cocoa beans, the provisions of the EUROPEAN UNION and the Codex Alimentarius are taken as a reference, these two regulations being the most demanding at the international level. While most Latin American countries adopt their own regulations to ensure product quality and safety, all are based on international standards for the import and export of the product.

Keywords: Cocoa, heavy metals, regulations, AOAC, Codex Alimentarius.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	5
2. DESARROLLO	7
2.1. Marco Teórico	7
2.1.1. Generalidades del cacao	7
2.1.2. Condiciones y requerimientos del suelo. fertilización	7
2.1.3. Metales pesados	8
2.1.4. Efectos en la salud	8
2.1.5. Función de los metales pesados en el cacao	9
2.1.6. Métodos para la detección de metales pesados	9
2.2. Metodología	10
2.3. Fundamentación	11
3. CONCLUSIONES	15
4. BIBLIOGRAFÍA	16
5. ANEXOS	20

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Normativas Nacionales e Internacionales para la cuantificación de metales pesados en el cacao.....	21
--	-----------

1. INTRODUCCIÓN

El cacao es uno de los productos de exportación de gran relevancia en la economía del territorio ecuatoriano. La calidad del producto lo ha llevado al mercado internacional sobre todo hacia países europeos, africanos y asiáticos.¹

El cacao es usado de diferentes maneras como alimento, medicina e incluso en rituales por algunas culturas. Tradicionalmente es empleado como estimulante y, generalmente, como tónico para proteger de enfermedades o como vehículo para otros medicamentos.¹

Estudios refieren que, según el análisis proximal de este fruto, presenta un 54% de grasa, 19,8% en proteínas, 37,7 % en fibra y agua.² Las almendras de cacao se caracterizan por la presencia de alcaloides y polifenoles, los que contribuyen con el aroma y sabor del cacao. Los alcaloides (teobromina, cafeína y teofilina) aportan al amargor y además en la palatabilidad de los alimentos, mientras que los polifenoles (catequinas, antocianinas y proantocianidinas) también confieren sensación de amargor y astringencia. Adicionalmente, estos contribuyen al olor afrutado de las almendras. Dentro de su composición química también se han identificado ácidos grasos como el ácido oleico, palmítico y esteárico, así como aminoácidos, esteroides, terpenos, vitaminas B, C y E, entre otros metabolitos.¹

La presencia de metales pesados en productos agrícolas se atribuye a la actividad minera artesanal, fumigación o al uso de plaguicidas que son desechados directamente a los ríos, afectando el suelo y consecuentemente son absorbidos por las plantas. En Ecuador la contaminación por Cadmio (Cd), Níquel (Ni) y Plomo (Pb) se atribuye, en parte, a la ubicación geográfica del país, dadas las erupciones volcánicas. Adicionalmente, la contribución del hombre a través las actividades industriales (petróleo y agroquímicos).³ La minería ha sido uno de los principales contaminantes del suelo, al usar compuestos inorgánicos para la extracción de metales como el Oro (Au) y la Plata (Ag), los que son desechados a los ríos contaminando y perjudicando los cultivos de plantas para consumo local o de exportación. La concentración de metales pesados como Pb, Zinc (Zn), Cd y Mercurio (Hg), ha superado los límites permitidos por la normativa ecuatoriana en lugares como Zaruma y Portovelo (Provincia de El Oro) y a lo largo de la costa ecuatoriana.⁴

Según Bertoldi y colaboradores, América Latina, en contraste con otros productores a nivel mundial, posee los niveles más altos de metales pesados en los granos de cacao, fundamentalmente de Cd y Pb. Este fenómeno representa una amenaza para los productores de

cacao, ya que niveles elevados de metales pesados podría afectar la exportación de las almendras, sobre todo, por los efectos nocivos de estos minerales en la salud humana.⁵ El consumo de alimentos con alto contenido de Cd podría conducir a disfunción renal, aparición de cálculos renales, alteración del metabolismo del Calcio (Ca), así como trastornos esqueléticos, reproductivos, endocrinos y respiratorios.⁶

En la actualidad se están desarrollando técnicas de fito y biorremediación usando agentes biológicos (bacterias y hongos) capaces de disminuir las sustancias tóxicas del ambiente. Estudios han demostrado que es un método factible y reproducible en la biorremediación de los suelos contaminados.⁷ Los terrenos usados para el cultivo de cacao, han reportado una concentración de Cd considerable, por lo que han experimentado, como método de biorremediación del suelo el uso de hongos que tienen la capacidad de formar micorrizas arbusculares (HMA). Estos hongos producen glomalina (glicoproteína) capaz de captar las moléculas que pueden ser tóxicas.⁸

La **problemática** que se plantea con relación a lo mencionado es la siguiente:

En Ecuador consideran al cacao de excelente calidad, siendo muy usado en la industria nacional y para la exportación al mercado internacional. Para la obtención de sus derivados es obligatorio el análisis de metales pesados por lo que se deben cumplir los requisitos oficiales de las normas nacionales e internacionales para ser considerado como apto para su consumo.

Por todo lo antes expuesto se propone como **objetivo general**, identificar los métodos y técnicas oficiales que se utilizan para la cuantificación de metales pesados presentes en el cacao, mediante la revisión de normativas nacionales e internacionales, para garantizar la inocuidad de la materia prima vegetal.

2. DESARROLLO

2.1. Marco Teórico

2.1.1. Generalidades del cacao

Theobroma cacao L. (cacao) conocido también como “alimento de dioses”, es usado de diferentes formas debido a su valor nutricional, dándole un lugar en la industria alimenticia, cosmeceútica y farmacéutica. Es de gran relevancia en la economía de los países cacaoteros, sobre todo, en aquellos que poseen un clima cálido-tropical, por lo favorable que resulta para el desarrollo del fruto. La disponibilidad de las variedades de cacao ha propiciado la elaboración de una amplia gama de productos, los que se pueden encontrar en el mercado nacional e internacional para deleitar.¹ El cacao ecuatoriano representa el 7% de la producción mundial, ocupando el tercer lugar. A nivel nacional el cacao contribuye con el 5% de la población económica nacional activa (PEA) y el 15% de PEA rural.⁹

Dentro de los tipos de cacao que mayoritariamente se cultivan con fines exportables se encuentra: cacao arriba (Nacional) y el fino y de aroma (CCN-51), siendo este último el más cotizado para la elaboración de chocolates. La materia prima se exporta de tres formas diferentes, granos de cacao, productos semielaborados y terminados.¹⁰

Taxonómicamente *T. cacao* es el nombre científico de la especie y corresponde a la familia Malvaceae.¹ El árbol de cacao crece entre 4 a 8 metros de altura (Anexo 1). El fruto es de forma ovalada variando en su color desde amarillo hasta marrón-rojizo cuando está maduro (Anexo 2). En su interior contienen entre 30 a 40 semillas recubiertas con una pulpa de color blanca, la que posee un sabor dulce y astringente. En los tejidos parenquimáticos, en la parte cotiledónea (almendra) se encuentran los metabolitos que le dan esa característica única (teobromina y cafeína) en un porcentaje estimado entre el 1 al 0,5%.¹¹

2.1.2. Condiciones y requerimientos del suelo. fertilización

Para que el cacao se desarrolle debe existir un ambiente húmedo-tropical, cerca de la línea ecuatorial, con una temperatura entre 21 a 32 °C y una precipitación pluvial de 1,15 a 2,5 mm anuales. Empieza a producir frutos a partir del quinto año hasta su máximo rendimiento a partir del octavo año. Se obtienen dos cosechas anuales bajo los estándares climatológicos.¹¹

Para la recolección y procesamiento de la materia prima se requiere un mínimo de seis meses entre fertilización y cosecha, considerándose un aproximado de cinco meses.¹¹ Para la fertilización y optimización del suelo se usan productos orgánicos como la roca fosfórica (P_2O_5), compost, cal dolomita, etc. En general se aplican como fertilizantes compuestos de nitrógeno, fósforo y potasio, que luego serán asimilados por la planta.¹²

2.1.3. Metales pesados

Los metales pesados son aquellos compuestos inorgánicos que poseen una alta densidad (4 g/cm^3 a 7 g/cm^3) y peso atómico entre 63,55 uma Cobre (Cu) y 200,59 uma (Hg), siendo tóxicos a muy bajas concentraciones.¹³ Estudios han considerado como metales pesados al Hg, Arsénico (As), Pb, Cd, Talio, (Tl), Ni y Cromo (Cr). Dichos metales son muy comunes en seres vivos, pero en una concentración mínima.¹⁴ Para las plantas metales como el Cu, Selenio (Se) y Zn son esenciales para un metabolismo óptimo.¹⁵ Sin embargo, dada la tendencia de acumularse, deben ser cuantificados, ya que pueden causar un desequilibrio del pH en el suelo, interfiriendo en las características físicas y químicas de la planta.^{13,16}

2.1.4. Efectos en la salud

En las normas NTE INEN-CODEX 193:201¹⁷, se regula la presencia de contaminantes y toxinas en alimentos y piensos. Se consideran de alto riesgo para la salud los siguientes metales pesados:

- **Cadmio:** por vía oral (agua y alimentos de origen vegetal), este metal ingresa a la sangre y se acumula en el hígado y riñones, produciendo daños irreversibles como alteraciones hepáticas e insuficiencia renal crónica.^{18,19}
- **Plomo:** su presencia en agua y alimentos propicia la acumulación en órganos, tejidos, huesos y dientes. Este metal puede causar efectos teratogénicos, provocando un retraso en el desarrollo del intelecto.¹³
- **Mercurio:** puede ingresar en el cuerpo humano principalmente por la alimentación (mariscos) e inhalación en caso de manipulación del metal en las industrias. Afecta, sobre todo, al sistema nervioso, al corazón e incluso puede provocar cáncer.¹⁴
- **Arsénico:** Se incorpora en suelos y aguas subterráneas, no se sabe a ciencia cierta los efectos del As en seres humanos, algunos estudios han encontrado que puede producir problemas respiratorios, afecciones cardiacas y a nivel intestinal, generando un efecto cancerígeno.¹⁴

2.1.5. Función de los metales pesados en el cacao

Estudios de minerales realizados en las semillas de cacao demostraron la presencia de metales tales como: potasio (K), magnesio (Mg), fósforo (P), Ca, hierro (Fe), Cu, etc. Estos metales (oligoelementos) son fundamentales para el desarrollo de la planta y se los puede encontrar en pequeñas cantidades.² La presencia de minerales como: Cd, Hg, Pb, etc., en las plantas, puede atribuirse a la contaminación del suelo, principalmente, a través del agua contaminada con estos. La acumulación de dichos metales pesados influye en la planta haciendo que no tenga un crecimiento adecuado.²⁰

2.1.6. Métodos para la detección de metales pesados

Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA): En inglés *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS), es una técnica usada para todos los alimentos (excepto grasas), siendo un método muy sensible debido a su rango de absorción atómica. Tiene un límite entre los 0,002 a 0,005 nm y la energía de transición electrónica es específica para cada elemento.²¹ La digestión ácida es un paso previo al análisis mediante AAS para la detección de metales pesados como Cd, Pb, As, utilizando, principalmente ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.²² Puede llegar a detectar hasta 70 elementos en muy bajas concentraciones ($\mu\text{g/ml}$ - ng/ml) y en diferentes muestras.²³

Espectrometría de Absorción Atómica con Cámara de Grafito (en inglés: GFAAS): También conocida como atomización electrotérmica, es muy particular debido a que permite trabajar con muestras de un volumen inferior a 100 μL . En comparación con otros métodos su sensibilidad llega a niveles de partes por billón (ppb). Es el método más usado en la búsqueda de metales pesados en alimentos.²⁴

Espectroscopia de Absorción Atómica con Llamas (conocido por sus siglas en inglés como F-AAS): Este método permite encontrar metales en muestras industriales. Los metales que se pueden analizar mediante F-AAS son los alcalinotérreos, alcalino y metales pesados, que puedan ser fácilmente disueltos. Es una técnica monoelemental que tiende a tener algunas interacciones químicas durante la atomización, alterando la absorción del compuesto analizado (aniones de baja volatilidad).²⁴ Según González et al. (2004)²⁵, menciona una variación al método de la F-AAS, usando un tubo capilar de cerámica para colocar la muestra y un tubo

metálico para atomización en llama denominado Espectrofotometría de absorción atómica con tubo en la llama (en inglés: TS-FF-AAS), es usado para la determinación de Cd, Cu y Pb a niveles de $\mu\text{g/g}$ en todo tipo de muestras, siendo más sensible que la AAS.

2.2. Metodología

El cacao es un producto de consumo local y de exportación, por lo que resulta necesario conocer en qué condiciones se encuentra la materia prima en términos de calidad y seguridad, en particular lo relacionado con la determinación de metales pesados. Para tal propósito se realizó una revisión a nivel nacional usando las normas del Servicio Ecuatoriano de Normalización (INEN), las que se citan a continuación:

- NTE INEN 621:2010 Chocolates. Requisitos (Apartado 6, tabla 3 límites máximos permitidos para metales tóxicos).
- NTE INEN – CODEX STAN 228 Métodos de análisis generales para los contaminantes (AOAC 999.11 y AOAC 999.10 métodos para la detección de metales pesados en alimentos).
- NTE INEN 176 Granos de Cacao. Requisitos.
- NTE INEN 620 Cacao en polvo y mezclas de cacao en polvo con azúcares o edulcorantes. Requisitos.

La indagación también se llevó a escala internacional, realizándose una revisión de las siguientes normativas:

- COVENIN 50:2018 Norma venezolana granos de cacao (Apartado 6, tabla 3. Contaminantes).
- NOM-186-SSA1/SCFI-2013 Norma Mexicana para cacao, chocolate y productos similares, y derivados del cacao. Especificaciones sanitarias. Denominación comercial. Métodos de prueba (Apéndice A Informativo. Contaminantes Tabla A.1 Límites máximos de contaminantes).
- CODEX ALIMENTARIUS
- Unión Europea (REGLAMENTO No 488/2014).

2.3. Fundamentación

Luego de realizar una revisión de las normas nacionales e internacionales antes citadas, se realizó un resumen referido a los límites permisibles de metales pesados, el que se muestra en la tabla 1, que se la menciona en el Anexo 3.

Con relación a la norma ecuatoriana **NTE INEN 621:2010**, esta describe los requisitos que deben cumplir varios tipos de chocolate.²⁶ La materia prima para su elaboración no debe de superar los límites establecidos por el Codex Alimentarius y la FDA (Administración de Alimentos y Medicamentos). En el apartado 6 de esta norma se hace referencia a los valores permisibles en cuanto a materia orgánica (manteca de cacao, extracto seco desengrasado de cacao, total de extracto seco de cacao, entre otros) que debe de tener el chocolate con sus respectivos ensayos, además de los requisitos microbiológicos y los niveles máximos (NM) para metales pesados que pueden estar presentes (As, Cu y Pb).

La **NTE INEN 176** revisada en el 2018²⁷, es la normativa específica que establece los requisitos de los granos de cacao, sin embargo, solamente hacen mención a la calidad y los requisitos físicos que debe cumplir el grano de cacao, no hace referencia a la determinación de metales pesados.

La **NTE INEN 620** revisada en el 2017²⁸, es una normativa para el cacao en polvo y mezclas con azúcares o edulcorantes para un consumo directo. En el apartado 5 hace mención de los requisitos físico-químicos con sus respectivos ensayos para el cacao en polvo, contenido de manteca, requisitos microbiológicos y restos de materias extrañas.

A pesar de ser una normativa que está dirigida para derivados de cacao comestibles, tampoco toma en cuenta la cuantificación en estos subproductos de metales pesados, tal como lo refiere la NTE INEN 621:2010 para el chocolate.

La NTE INEN 621:2010, a diferencia de NTE INEN 176 y NTE INEN 620, es la única que menciona límites en metales pesados, con la diferencia de que se direcciona para un subproducto del cacao. Esta norma se sustenta en estándares internacionales para establecer los valores que se muestran en la tabla 1.

En la norma **NTE INEN – CODEX STAN 228**²⁹, se mencionan los métodos que se deben de utilizar para la cuantificación de metales pesados tales como: plomo, cadmio, cobre, hierro y

zinc, en cualquier tipo de alimento, excepto en las grasas. Dichos métodos se sustentan en las normas AOAC (Asociación de Comunidades Analíticas) 999.10 y AOAC 999.11.

Con relación al método oficial **AOAC 999.10**³⁰, este se usa en una variedad de productos alimenticios los cuales deben pasar por un proceso previo de digestión por microondas y posteriormente son analizados mediante F-AAS, determinando así los niveles de Zn, Cu y Fe. Para la cuantificación de Cd y Pb se usa el mismo proceso anterior y luego se analiza mediante la técnica GFAAS. Este método es aplicable para alimentos que no contengan un porcentaje de grasa $\geq 40\%$.

El método oficial **AOAC 999.11**³¹, es aplicable para determinar los metales pesados (Pb, Cd, Cu) a partir de las cenizas secas y utilizando la espectroscopia de absorción atómica de llama (GFAAS).

Según un estudio realizado por El Salous & Pascual (2018)²³, se determinaron metales pesados como Cd, Pb y ocratoxina en la harina de cascarilla de cacao, de dos variedades en Ecuador. Para cuantificar a estos elementos usaron el método de la AOAC 999.10, con digestión por microondas y GFAAS. En el trabajo los autores hacen hincapié en que en la norma NTE INEN 621:2010 no se establecen los límites para el Cd. Sin embargo, con relación al Pb la normativa define tales límites permisibles. En contraste, la norma INEN 616:2015 que aplica para harina de trigo, sí plantean los límites para Cd y Pb.

En Ecuador no existe un límite determinado para la concentración de Cd en el grano de cacao y sus derivados. En el 2019 la Unión Europea pone en vigencia mediante el Reglamento 488/2014 los NM de Cd para el cacao de consumo humano.³²

El Ecuador a partir del 2019 se acoge a la normativa implementada por la UE adaptándola a la normativa ecuatoriana, que plantea literalmente los siguientes NM para Cd en cacao y derivados:

- Cobertura de chocolate con leche con un total de sólidos secos de cacao inferior o igual al 30% de Cd es 0,1 mg/Kg.³²
- Cacao edulcorado con polvo y chocolate para beber con un total de sólidos secos de cacao del 25% es 0,65 mg/Kg.³²
- Chocolate con un total de sólidos secos de cacao entre 30% y 70%, es 0,3 mg/Kg.
- Chocolates y productos de cacao con un total de sólidos secos entre 50% y 70% es 0,6 mg/Kg.³²

- Chocolates y productos de cacao con un total de sólidos secos superior al 70% es 0,8 mg/Kg.³²

El Servicio Ecuatoriano de Normalización (INEN), se encuentra en proceso de certificación del “Material de Referencia de Cadmio en polvo de almendra de Cacao”, dada la sensible presencia de este mineral. Se pretende garantizar que los laboratorios locales que realizan el ensayo, puedan acreditar la calidad de sus mediciones y confirmar que cumplen con las normativas reglamentarias, evitando rechazos y garantizando la calidad del producto. Además, los técnicos del INEN están realizando un Ensayo de Aptitud denominado LNM-EA-2019-01 “Determinación de cadmio en cacao”, el cual es un recurso invaluable para que estos laboratorios certifiquen sus métodos de medición y sean acreditados en laboratorios.³²

En relación a la normativa venezolana **COVENIN 50:2018**³³, está dirigida al control de calidad del grano de cacao (materia prima) para la elaboración de subproductos. En el apartado 6 hace referencia a los tipos de cacao de la región, requisitos y características físicas. En cuanto a metales pesados toman como referencia al Cd, Cu, Pb, As y Hg, donde se determinan los límites para estos metales, basándose en los métodos y disposiciones establecidas por el Codex Alimentarius.

En un trabajo de tesis realizado por Siancas (2020)³⁴ en Piura-Perú en su trabajo sobre los efectos del tiempo de aguante de las mazorcas y tipo de fermentación en calidad del cacao, hace mención de la normativa venezolana en conjunto con la normativa ecuatoriano (INEN 176) acerca de tipos de cacao y el promedio de peso de los granos de cacao que las normativas reportan en sus apartados. La autora no hace referencia alguna a la determinación de metales pesados en dicha materia prima.

La norma Mexicana establecida en 2014, **NOM-186-SSA1/SCFI-2013**³⁵, va dirigida al cacao y productos similares. En esta se hace mención a los ensayos microbiológicos, materia extraña y características físico-químicas que se puede encontrar en el cacao. En el Apéndice A, en cuanto a los NM de metales pesados, consideran al As y Pb tanto en la materia prima como en sus derivados. Esta norma se sustenta en lo establecido por el Codex Alimentarius para dicha materia prima y subproductos. En cuanto a los métodos de detección de estos compuestos se indica el empleo de los métodos AAS, F-AAS y GFAAS. Vale señalar que tampoco en esta norma se reportan límites para el Cd.

En un estudio realizado por Rodríguez y Albarán (2019)³⁶, sobre la elaboración de bombón de chocolate amargo con almendras y su evaluación fisicoquímica y sensorial, hacen mención de la normativa, pero solo direccionada al porcentaje de sólidos de cacao, para que puedan ser considerados como chocolates. En dicho trabajo de investigación, tampoco reportan presencia o NM de metales pesados.

Analizando el reglamento establecido por la **UNIÓN EUROPEA (UE) No 488/2014**³⁷, aquí se establece el contenido máximo de cadmio que debe de presentar un alimento. En cuanto al cacao menciona que es uno de los productos más propensos a contener una concentración de Cd elevada, lo cual resulta muy dañino para los seres humanos. Aquellos países cacaoteros que presentan niveles de cadmio elevados en el suelo, deben de cumplir con lo establecido en el reglamento. Los límites máximos de cadmio en cacao y chocolates oscilan entre un 0,10 a 0,80 mg/Kg, estos niveles fueron establecidos en el 2019. Esta normativa no especifica un método en particular para la determinación de Cd. Sin embargo, la Comisión Europea en un informe realizado en Bruselas, Bélgica en Noviembre del 2019³⁸, menciona que los NM de Cd que se establecen en dicho reglamento, no aplican directamente para los granos de cacao, solo para los productos que se elaboran a partir de dicha materia prima.

Según Vanderschueren et al. (2021)³⁹, tomó como referencia lo establecido en el reglamento de UE en productos derivados de cacao, donde se menciona al Cd como uno de los factores más importantes que afectan la calidad del cacao. Los autores reportan una media de concentración de Cd entre 0,02 y 12 mg/Kg, siendo más altas en las muestras provenientes de Latinoamérica. Los niveles resultantes superan los límites expuestos por la UE (0,60 mg/kg para consumidor final) para exportación. No obstante, las buenas prácticas de postcosecha (proceso de fermentación) pueden reducir ligeramente la acumulación de Cd en el producto final.

El **CODEX ALIMENTARIUS** es una entidad encargada de recopilar normas alimentarias y documentos aceptados internacionalmente para poder exponer a modo de informe, con el fin de proteger la salud del consumidor y orientar a la elaboración de requisitos aceptables para garantizar un alimento de calidad, ya sea crudo, semielaborado o elaborado, de esta manera se agiliza el comercio internacional.⁴⁰

En el Comité del Codex en Mayo del 2021⁴¹, se llevó a cabo una reunión sobre los niveles máximos (NM) de Cd en chocolates y derivados de cacao, donde concluyeron que para

chocolates que reportan un contenido de sólidos totales de cacao entre 50% y 70% es de 0,8 mg/kg y superior al 70 % del total de sólidos de cacao, el NM es de 0,9 mg/kg.

Luego de la investigación realizada se puede apreciar que la industria cacaotera hoy enfrenta importantes retos, entre ellos, la presencia de Cd en el suelo, un metal pesado que puede acumularse en los granos de cacao y que provoca sensibles daños en la salud humana. Sin lugar a dudas resulta de gran interés que las entidades de regulación a nivel nacional pongan todo su esfuerzo en lograr el cumplimiento de los estándares internacionales en tal sentido, de lo contrario podrían suscitarse serias repercusiones económicas y sociales, sobre todo, para los pequeños productores.

Las concentraciones de Cd no solo pueden afectar el pH de los suelos y a su vez las propiedades fisicoquímicas de la planta, sino que, además, el consumo de productos naturales que presenten concentraciones por encima de los niveles permitidos, representaría un riesgo para la salud de los seres humanos.¹⁶

3. CONCLUSIONES

- Dado los riesgos que representa el consumo de metales pesados a partir de productos naturales de consumo humano, Ecuador establece los límites permisibles para tales compuestos inorgánicos (Cd, As, Cu y Pb), en todo tipo de alimentos excepto grasas, a través de la norma NTE INEN – CODEX STAN 228. Dicha norma se sustenta en métodos internacionales establecidos por la AOAC 999.10 (F-AAS) y AOAC 999.11 (GFAAS).
- Cabe señalar que, en particular para el grano de cacao, Ecuador toma como referencia lo establecido por la UNIÓN EUROPEA (UE) y el Codex Alimentarius, siendo estas dos normativas las más exigentes a nivel internacional.

4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Waizel, S.; Waizel, J.; Magaña, J. A.; Campos, P.; San Esteban, J. E. Cacao y Chocolate: Seducción y Terapéutica. *Anales médicos* **2012**, 57 (3), 236–245.
- (2) Siedentopp, U. El Cacao, Planta Medicinal y de Deleite. *Revista Internacional de Acupuntura* **2009**, 3 (4), 197–200.
- (3) Romero-Estévez, D.; Yáñez-Jácome, G. S.; Simbaña-Farinango, K.; Navarrete, H. Content and the Relationship between Cadmium, Nickel, and Lead Concentrations in Ecuadorian Cocoa Beans from Nine Provinces. *Food Control* **2019**, 106, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106750>.
- (4) Rodrigo Oviedo, -Anchundia; Moína-Quimí, E.; Naranjo-Morán, J.; Barcos-Arias, M. Contaminación Por Metales Pesados En El Sur Del Ecuador Asociada a La Actividad Minera. *Bionatura* **2017**, 2 (4), 437–441. <https://doi.org/10.21931/RB/2017.02.04.5>.
- (5) Bertoldi, D.; Barbero, A.; Camin, F.; Caligiani, A.; Larcher, R. Multielemental Fingerprinting and Geographic Traceability of Theobroma Cacao Beans and Cocoa Products. *Food Control* **2016**, 65, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.01.013>.
- (6) Järup, L.; Åkesson, A. Current Status of Cadmium as an Environmental Health Problem. *Toxicology and Applied Pharmacology* **2009**, 238 (3), 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.04.020>.
- (7) Castebianco, J. A. Técnicas de Remediación de Metales Pesados Con Potencial Aplicación En El Cultivo de Cacao. *La Granja* **2018**, 27 (1), 21–35. <https://doi.org/10.17163/lgr.n27.2018.02>.
- (8) Pérez Moncada, U. A.; Gómez, M. R.; Serralde Ordoñez, D. P.; Peñaranda Rolón, A. M.; Wilches Ortiz, W. A.; Ramírez, L.; Rengifo Estrada, G. A. Arbuscular Mycorrhizal Fungi (AMF) as a Strategy to Reduce the Absorption of Cadmium in Cocoa (Theobroma Cacao) Plants. *Terra Latinoamericana* **2019**, 37 (2), 121–130. <https://doi.org/10.28940/terra.v37i2.479>.
- (9) ANECACAO. Sector Exportador De Cacao <http://www.anecacao.com/uploads/estadistica/cacao-ecuador-2019.pdf> (accessed 2021 -07 -11).
- (10) ANECACAO. CACAO NACIONAL Un producto emblemático del Ecuador <http://www.anecacao.com/es/quienes-somos/cacao-nacional.html> (accessed 2021 -07 -01).
- (11) Quintero, M.; Díaz, K. El Mercado Mundial del Cacao. *Agroalimentaria* **2004**, 9 (18), 1–15.

- (12) BORRERO, C. A. Fertilización del cultivo de cacao en sitio definitivo http://cadenacacaoca.info/CDOC-Deployment/documentos/FERTILIZACION_DEL_CULTIVO_DE_CACAO_EN_SITIO_DE_FINITIVO.pdf (accessed 2021 -07 -11).
- (13) Londoño Franco, L. F.; Londoño Muñoz, P. T.; Muñoz García, F. G. Los Riesgos de Los Metales Pesados En La Salud Humana y Animal. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial* **2016**, *14* (2), 145. [https://doi.org/10.18684/BSAA\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/BSAA(14)145-153).
- (14) Reyes, Y. C.; Vergara, I.; Torres, O. E.; Díaz, M.; González, E. E. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS: IMPLICACIONES EN SALUD, AMBIENTE Y SEGURIDAD ALIMENTARIA. *Ingeniería Investigación y Desarrollo* **2016**, *16* (2), 66–77. <https://doi.org/10.19053/1900771X.v16.n2.2016.5447>.
- (15) Méndez, P.; Ramírez, G.; César, A.; Gutiérrez, R.; Alma, D.; García, P. Contaminación y Fitotoxicidad En Plantas Por Metales Pesados Provenientes de Suelos y Agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems* **2009**, *10* (1), 29–44.
- (16) Meter, A.; Atkinson, R.; Labiberte, B. Cadmio En El Cacao de América Latina y El Caribe: Análisis de La Investigación y Soluciones Potenciales Para La Mitigación. *SCIOTECA*. Roma October 2019, pp 1–76.
- (17) INEN. Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-CODEX Norma General Para Los Contaminantes Y Toxinas 193:2013 https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/nte_inen_codex_193.pdf (accessed 2021 -07 -05).
- (18) García, P.; Esmeralda, P.; Cruz, A.; Isabel, M. Los Efectos Del Cadmio En La Salud. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas* **2012**, *17* (3), 199–205.
- (19) Londoño Londoño, J.; Bedoya Vergara, C. Metodologías Para El Análisis Bromatológico, Físico y Químico Del Cacao Fermentado y Seco, Dentro Del Marco Normativo Internacional, 2016.
- (20) Azpilicueta, C.; Peña, L.; Gallego, S. Los Metales y Las Plantas: Entre La Nutrición y La Toxicidad. *Revista Ciencia Hoy* **2010**, *20* (116), 12–16.
- (21) Gallegos, W.; Vega, M.; Noriega, P. Espectroscopía de Absorción Atómica Con Llama y Su Aplicación Para La Determinación de Plomo y Control de Productos Cosméticos. *La Granja* **2012**, *15* (1), 19. <https://doi.org/10.17163/lgr.n15.2012.02>.
- (22) Cabrera Villon, D. C.; Torres Reyes, J. J. Voltametría de Onda Cuadrada Para Determinar Cadmio En Almendras de Cacao (*Theobroma Cacao*): Nacional e Injerto Del Cantón Santa Rosa, 2021.

- (23) El Salous, A.; Pascual, A. Determinación de Cadmio, Plomo y Ocratoxina En La Harina Proveniente de Las Cascarillas de Dos Variedades de Cacao En Ecuador. *I+D Tecnológico* **2018**, *14* (1), 49–53. <https://doi.org/10.33412/idt.v14.1.1802>.
- (24) Sayet, R. B. Guía de métodos de detección y análisis de Cadmio en cacao (Theobroma Cacao L) <https://es.slideshare.net/RIICCHPeru/guia-de-metodos-de-deteccion-y-analisis-de-cadmio-en-cacao> (accessed 2021 -07 -04).
- (25) González, E.; Ahumada, R.; Medina, V.; Neira, J.; González, U. Espectrofotometría de Absorción Atómica Con Tubo En La Llama: Aplicación En La Determinación Total de Cadmio, Plomo y Zinc En Aguas Frescas, Agua de Mar y Sedimentos Marinos. *Química Nova* **2004**, *27* (6), 873–877. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600006>.
- (26) INEN. Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 621:2010 Chocolates. Requisitos <https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/621.pdf> (accessed 2021 -06 -23).
- (27) INEN. Granos de Cacao. Requisitos NTE INEN 176-5. *Norma Técnica Ecuatoriana* **2018**, *5*, 8.
- (28) INEN. Norma Ecuatoriana NTE INEN 620: Cacao En Polvo y Mezclas de Cacao En Polvo Con Azúcares o Edulcorantes. Requisitos. *Instituto Ecuatoriano de Normalización* **2017**, 1–10.
- (29) INEN. NTE INEN – CODEX STAN 228 MÉTODOS DE ANÁLISIS GENERALES PARA LOS CONTAMINANTES (CODEX STAN 228-2001, IDT) https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/nte_inen_codex_stan_228.pdf (accessed 2021 -07 -04).
- (30) AOAC. AOAC Official Method 999.10 Lead, Cadmium, Zinc, Cooper, and Iron in Foods <https://img.21food.cn/img/biaozhun/20100108/177/11285281.pdf> (accessed 2021 -07 -24).
- (31) AOAC. AOAC Official Method 999.11 Determination of Lead, Cadmium, Copper, Iron, and Zinc in Foods <https://img.21food.cn/img/biaozhun/20100108/177/11285282.pdf> (accessed 2021 -07 -20).
- (32) Servicio Ecuatoriano de Normalización. Material de referencia de Cadmio en cacao en proceso de certificación por el INEN <https://www.normalizacion.gob.ec/material-de-referencia-de-cadmio-en-cacao-en-proceso-de-certificacion-por-el-inen/> (accessed 2021 -07 -12).
- (33) Comisión venezolana de Normas Industriales (COVENIN). Norma venezolana. Granos de Cacao. COVENIN 50:2018 http://www.sencamer.gob.ve/publicos/descargas/pdf/covenin/COVENIN_50-2018.pdf (accessed 2021 -07 -28).

- (34) Siancas, B. EFECTO DEL TIEMPO DE AGUANTE DE LAS MAZORCAS Y TIPO DE FERMENTADOR EN LA CALIDAD DEL CACAO CRIOLLO (*Theobroma Cacao* L.) EN LA ASOCIACIÓN DE PRODUCTORES MONTERINOS, MONTERO, AYABACA, 2020.
- (35) SEGOB. NORMA Oficial Mexicana NOM-012-SSA3-2012, Que establece los criterios para la ejecución de proyectos de investigación para la salud en seres humanos. http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5284148&fecha=04/01/2013 (accessed 2021 -07 -26).
- (36) Rodríguez-Rodríguez, J.; Albarrán-Rodríguez, E. Development of Bitter Chocolate Bonbon Stuffed with Almond (*Prunus Amygdalus* Var. *Dulcis*) and Its Physicochemical Evaluation and Sensory Acceptance. *Journal of Food Science and Engineering* **2019**, 9 (6), 217–224. <https://doi.org/10.17265/2159-5828/2019.06.004>.
- (37) Unión Europea. REGLAMENTO (UE) No 488/2014 DE LA COMISIÓN que modifica el Reglamento (CE) no 1881/2006 por lo que respecta al contenido máximo de cadmio en los productos alimenticios <https://www.boe.es/doue/2014/138/L00075-00079.pdf> (accessed 2021 -07 -23).
- (38) European Commission. Interpretation of Commission Regulation (EU) N° 488/2014 amending Regulation (EC) N° 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in cocoa and chocolate products. https://cdn.www.gob.pe/uploads/document/file/472160/Ares_2019_6860564_en.pdf (accessed 2021 -07 -25).
- (39) Vanderschueren, R.; Argüello, D.; Blommaert, H.; Montalvo, D.; Barraza, F.; Maurice, L.; Schreck, E.; Schulin, R.; Lewis, C.; Vazquez, J. L.; Umaharan, P.; Chavez, E.; Sarret, G.; Smolders, E. Mitigating the Level of Cadmium in Cacao Products: Reviewing the Transfer of Cadmium from Soil to Chocolate Bar. *Science of The Total Environment* **2021**, 781, 146779. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146779>.
- (40) Codex Alimentarius. Codex Alimentarius: Normas Internacionales de los Alimentos <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/about-codex/es/> (accessed 2021 -07 -23).
- (41) Codex Alimentarius. NIVELES MÁXIMOS PARA EL CADMIO EN EL CHOCOLATE Y PRODUCTOS DERIVADOS DE CACAO http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FMeetings%252FCX-735-14%252FWDs-2021%252Fcf14_06s.pdf (accessed 2021 -07 -24).

5. ANEXOS

Anexo 1. Árbol y fruto de cacao (*Theobroma cacao* L.)



Anexo 2. Almendras de cacao (Semillas de cacao secas)



Anexo 3.

Tabla 1. Normativas Nacionales e Internacionales para la cuantificación de metales pesados en el cacao.

NORMA	METAL	SUSTRATO	LIMITES (mg/kg)
NTE INEN 621:2010 (ECUADOR)	Cd	---	Sin especificar
	Pb	---	1
	As	---	0,5
	Cu	---	15
UNIÓN EUROPEA	Cd	Chocolate con leche CMS < 30 %	0,1
		Chocolate CMS <50 %	0,3
		Chocolate con leche CMS ≥30 %	
		Cacao en polvo. Consumidor final (chocolate para beber)	0,6
		Chocolate CMS ≥ 50 %	0,8
CODEX ALIMENTARIUS	Cd	Chocolates CMS ≥ 50% -<70%	0,8
		Chocolates con CMS ≥ 70%	0,9
COVENIN 50:2018 (VENEZUELA)	Cd	---	0,3
	Cu	---	15,0
	Pb	---	0,5
	As	---	0,5
	Hg	---	0,005
NOM-186-SSA1/SCFI-2013 (MEXICO)	Cd	---	Sin especificar
	As	---	0,5-1
	Pb	---	1

Fuente:^{26,33,35,39,41} Autoría propia. **CMS:** Contenido de materia seca total de cacao