

METAIS E MICOTOXINAS EM FARINHA DE TRIGO COMERCIALIZADA EM SÃO PAULO: OCORRÊNCIA E SEGURANÇA ALIMENTAR

Lidiane Raquel Verola Mataveli¹, Adriana Palma de Almeida², Edna Emy Kumagai Arakaki¹, Maria de Fátima Henriques Carvalho¹, Simone Alves da Silva², Janete Alaburda³

¹Núcleo de Contaminantes Inorgânicos, Centro de Contaminantes, Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, Brasil (inorganicos@ial.sp.gov.br)

²Núcleo de Contaminantes Orgânicos, Centro de Contaminantes, Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, Brasil

³Centro de Contaminantes, Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, Brasil

Resumo: A farinha de trigo, amplamente consumida, pode contribuir para coexposição a contaminantes. Este estudo avaliou cádmio, chumbo e micotoxinas em 47 amostras de São Paulo. O cádmio foi o único metal quantificado (11–21 µg/kg), já desoxinivalenol foi a micotoxina mais frequente (204,34–860,77 µg/kg), ambos dentro dos limites preconizados pela legislação brasileira. Apesar da conformidade, a ocorrência simultânea sugere risco cumulativo e reforça a necessidade de monitoramento contínuo.

Palavras-chave: Farinha de trigo, contaminantes químicos, segurança alimentar.

INTRODUÇÃO

A farinha de trigo é uma importante fonte de carboidratos e constitui um dos alimentos básicos mais consumidos mundialmente. Culturas como o trigo apresentam elevada produtividade agrícola, o que confere às farinhas derivadas um papel estratégico como fontes acessíveis de energia alimentar. Em diversas regiões, especialmente em contextos socioeconômicos vulneráveis, a farinha representa uma das alternativas mais viáveis para suprir as necessidades calóricas diárias (Doe *et al.*, 2013).

Dada sua elevada participação na alimentação cotidiana, a eventual presença de contaminantes, como metais e micotoxinas pode representar riscos à saúde. A exposição crônica a esses compostos, mesmo em baixos níveis, pode resultar em efeitos adversos cumulativos ao organismo, incluindo toxicidade sistêmica e comprometimento de órgãos-alvo, dependendo do contaminante, da dose e do tempo de exposição (Li *et al.*, 2021).

O cádmio (Cd) pode ser introduzido no sistema agrícola principalmente por meio de fertilizantes fosfatados (Chen *et al.*, 2020), deposição atmosférica e contaminação do solo, sendo facilmente absorvido pelas plantas e acumulado nos grãos. O chumbo (Pb), por sua vez, está frequentemente associado a fontes antrópicas, como emissões industriais, resíduos

urbanos e poluição ambiental, podendo contaminar o trigo durante o cultivo, transporte ou processamento. Ambos apresentam elevada persistência ambiental e capacidade de bioacumulação, aumentando o risco de exposição crônica por meio da dieta (Saatloo *et al.*, 2023).

No contexto brasileiro, práticas agrícolas heterogêneas e diferenças nos sistemas de controle de qualidade podem influenciar os níveis desses metais em farinha de trigo. Embora existam regulamentações que estabelecem limites máximos toleráveis, estudos apontam a necessidade de monitoramento contínuo para garantir a conformidade e proteger a saúde pública.

As micotoxinas são metabólitos secundários produzidos por fungos filamentosos, principalmente dos gêneros *Fusarium*, *Aspergillus* e *Penicillium*, frequentemente associados a cereais e seus derivados. Esses compostos representam um importante problema de saúde pública devido aos seus efeitos adversos, incluindo toxicidade gastrointestinal, imunossupressão e potencial carcinogenicidade (Bennett e Klich, 2003).

Entre as micotoxinas, o desoxinivalenol (DON), pertencente ao grupo dos tricotecenos, destaca-se por sua elevada ocorrência em trigo e produtos derivados. Produzido principalmente por espécies do gênero *Fusarium*, o DON apresenta alta estabilidade



térmica, podendo persistir após etapas de processamento industrial, como moagem e cocção.

Estudos conduzidos no Brasil demonstram que o DON é a micotoxina mais frequentemente detectada em produtos à base de trigo, embora geralmente em níveis inferiores aos limites regulatórios (Almeida *et al.*, 2016; João Paulo *et al.*, 2026). De forma semelhante, pesquisas internacionais indicam padrão consistente de predominância do DON em cereais e derivados, com variabilidade associada a fatores climáticos, práticas agrícolas e condições de armazenamento (EFSA, 2017; Mishra *et al.*, 2022).

Diante desse contexto, o presente estudo teve como objetivo determinar os teores de cádmio, chumbo e micotoxinas (desoxinivalenol, aflatoxinas, fumonisinas, ocratoxina A e zearalenona) em amostras de farinha de trigo refinada e integral comercializadas no estado de São Paulo, Brasil. Adicionalmente, a abordagem integrada adotada neste estudo contribui para a compreensão da coexposição a contaminantes e seus potenciais efeitos cumulativos, fornecendo subsídios relevantes para estratégias de monitoramento e proteção da saúde pública.

MATERIAL E MÉTODOS

1. Amostras

Foram analisadas 47 amostras de farinha de trigo, sendo 35 de farinha refinada (15 marcas comerciais) e 12 de farinha integral (7 marcas), coletadas em distintos pontos de comercialização no estado de São Paulo. As amostras foram adquiridas em estabelecimentos varejistas, homogeneizadas, identificadas e armazenadas a temperatura ambiente até o momento da análise.

2. Análise de Metais

Decomposição de amostras em bloco digestor

As amostras de farinha de trigo para a determinação de cádmio e chumbo foram decompostas em um bloco digestor de grafite, revestido com Teflon®, modelo SPB 50-24, marca Perkin Elmer. Foram pesadas aproximadamente 300 mg de amostra em um tubo de polipropileno de uso único, próprio para utilização em bloco digestor, utilizando uma balança analítica, modelo AY 220, marca Shimadzu. Em seguida, foram adicionados 4 mL de ácido nítrico (65%, Suprapur®, Merck), e a solução foi mantida em repouso por no mínimo 12 h. Após este período foram adicionados 3 mL de peróxido de hidrogênio (30%, Suprapur®, Supelco) e 3 mL de água ultrapura, produzida em um sistema Milli-Q (modelo Direct 8, marca Millipore), e as soluções resultantes

foram aquecidas a 120 °C, por três horas, em bloco digestor. Após o resfriamento das soluções, foi adicionada água ultrapura até o volume final de 25 mL. Foram feitas três repetições independentes do procedimento de decomposição para cada amostra.

Determinação de chumbo e cádmio por absorção atômica com forno de grafite

As determinações de cádmio e chumbo foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), utilizando um espectrômetro equipado com correção de fundo por efeito Zeeman (modelo PinAAcle 900 T, marca Perkin Elmer) e autoamostrador AS 900. As amostras foram introduzidas em tubo de grafite pirolítico com aquecimento transversal (THGA), empregando lâmpadas de cátodo oco como fonte de radiação. As condições analíticas incluíram tempo de integração de 3 s, volume de amostra de 20 µL e volume de modificador químico de 5 µL. Para a determinação de cádmio, utilizou-se como modificador químico uma solução de paládio 0,05% e nitrato de magnésio 0,03%, enquanto para chumbo empregou-se uma solução de fosfato de amônio monobásico 1% e nitrato de magnésio 0,06%. A leitura foi realizada com base na área do pico, utilizando argônio como gás de purga.

O programa de aquecimento empregado nas etapas de secagem, pirólise, atomização e limpeza estão destacados na Tabela 1.

As curvas analíticas foram preparadas a partir de soluções padrão de material de referência certificado com concentração de 1000 mg/L para ambos os analitos. A avaliação da exatidão foi realizada por meio de amostras fortificadas com material de referência certificado nas concentrações de 1,0 µg/L para cádmio e 2,0 µg/L para chumbo. As soluções de trabalho foram preparadas por diluição em ácido nítrico a 1% de grau ultrapuro.

3. Análise de Micotoxinas

Extração e purificação

A extração e purificação das micotoxinas, incluindo desoxinivalenol, aflatoxinas, fumonisinas, ocratoxina A e zearalenona, foram realizadas com base no método descrito por Kim *et al.* (2017), com adaptações para a matriz avaliada. Aproximadamente 5,0 g de amostra foram pesados em tubos Falcon de 50 mL, aos quais foram adicionados 20 mL de solução de acetonitrila:água:ácido acético (79,5:20,0:0,5, v/v/v).

Tabela 1. Programa térmico utilizado para a determinação de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) em farinha de trigo por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS)

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Fluxo de gás (mL/min)	Leitura
Secagem 1	110	5	30	250	
Secagem 2	130	15	30	250	
Pirólise	500 ^a ; 850 ^b	10	20	250	
Atomização	1500 ^a ; 1600 ^b	0	3	0	X
Limpeza	250	1	3	250	

^aCd, ^bPb

As amostras foram submetidas à agitação em agitador horizontal (320 rpm) por 60 min, seguidas de centrifugação a 3000 × g por 5 min e filtração do sobrenadante em papel de filtro.

Uma alíquota de 2,5 mL do extrato obtido foi diluída com 37,5 mL de tampão fosfato salino (PBS, pH 7,4), homogeneizada e filtrada em papel de microfibras. O extrato diluído foi então submetido à etapa de purificação.

A purificação foi conduzida por colunas de imunoafinidade (CIA) Myco6in1® (VICAM), acopladas a sistema automatizado de extração em fase sólida (Gilson GX-274 ASPEC®). Um volume de 32 mL do extrato foi aplicado à coluna, seguido de lavagem com 10 mL de PBS e 10 mL de água deionizada. Após secagem sob vácuo, as micotoxinas foram eluídas da CIA com 5 mL de metanol a 80% contendo 0,5% de ácido acético. O eluato foi evaporado até a secagem sob fluxo de nitrogênio a 45°C, e o resíduo reconstituído em 1000 µL de solução de acetonitrila: ácido fórmico 0,1% (50:50, v/v). A solução final foi filtrada em membrana de PTFE (0,22 µm) e transferida para vials para posterior análise cromatográfica.

Determinação de micotoxinas por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem (LC-MS/MS)

As condições cromatográficas foram fundamentadas nos trabalhos de Varga *et al.* (2012) e Miró-Abella *et al.* (2017). As análises foram conduzidas em sistema UHPLC (modelo 1290, marca Agilent) acoplado a espectrômetro de massas triplo quadrupolo (modelo 6495, marca Agilent), equipado com fonte de ionização por electrospray (ESI).

A separação cromatográfica foi conduzida em coluna C18 (100 × 2,1 mm; 1,8 µm), mantida a 30 °C. A fase móvel consistiu em metanol (A) e água ultrapura (B), ambos contendo 0,1% de ácido fórmico e 5 mM de formiato de amônio, empregando gradiente de eluição: 0-0,5 min, 30% solvente A; 0,5-7,5 min,

gradiente linear 30-100% solvente A; 7,5-8,5 min, 100% solvente A; e retomando às condições iniciais. O fluxo da fase móvel foi de 0,35 mL/min e o volume de injeção de 1 µL.

A detecção foi realizada em modo de monitoramento de reações múltiplas dinâmico (dMRM), operando predominantemente em modo de ionização positivo, com exceção da zearalenona, analisada em modo negativo. A Tabela 2 apresenta os parâmetros do espectrômetro de massas para as micotoxinas usando o método dMRM.

Tabela 2. Parâmetros de monitoramento por dMRM para determinação de micotoxinas em farinha de trigo por LC-MS/MS

Micotoxina	tr (min)	Q	q	CE (V)	CAV (V)
DON	1,35	297,1	249,1	9	5
			203,1	12	5
AFG2	4,32	331,1	313,1	25	5
			245,0	33	5
AFG1	4,62	329,1	242,9	25	5
			199,9	49	5
AFB2	4,94	315,1	287,1	29	5
			259,0	33	5
AFB1	5,20	313,1	284,9	29	5
			241,1	41	5
FB1	6,46	722,4	334,1	42	5
			352,1	35	5
OTA	7,11	404,1	358,0	13	5
			238,9	17	5
FB2	7,33	706,4	336,1	45	5
			318,1	40	5
ZEA	7,34	317,1	175,1	24	3
			131,0	36	3

tr: tempo de retenção; CE: energia de colisão; CAV: voltagem de aceleração da cela; Q: íon precursor; q: íon produto; DON: desoxinivalenol; AFB1, AFB2, AFG1, AFG2: aflatoxinas; FB1, FB2: fumonisinas; OTA: ocratoxina A; ZEA: zearalenona

A aquisição e o processamento dos dados foram realizados utilizando o software MassHunter (Agilent). As condições da fonte incluíram temperatura do gás de 170 °C, fluxo de gás de 17 L/min, nebulização a 20 psi, voltagem capilar de 3000 V, além de parâmetros otimizados de funil e fragmentação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para metais e micotoxinas estão sintetizados na Tabela 3.

Tabela 3. Ocorrência de chumbo, cádmio e DON, em amostras de farinha de trigo (n = 47).

Parâmetro	Faixa de concentração (µg/kg)	Nº de amostras	Percentual (%)
Chumbo	< LQ	47	100
	< LQ	23	48,9
Cádmio	11-21	24	51,1
	< LQ	20	42,6
DON	200 – 400	18	38,3
	401 – 600	8	17,0
	801 – 1000	1	2,1

DON: desoxinivalenol; LQ: limite de quantificação

Metais – Chumbo e cádmio

O método apresentou faixa linear de trabalho de 0,25 a 4,0 µg/L para cádmio e de 2,0 a 10,0 µg/L para chumbo. Os limites de quantificação (LQ), considerando a diluição da amostra inerente ao preparo, foram de 10 µg/kg e 100 µg/kg, respectivamente. A precisão, expressa como coeficiente de variação (CV), foi de 2,1% para cádmio e 3,1% para chumbo, e a exatidão, avaliada por ensaios de recuperação, foi de 83% para cádmio e 111% para chumbo.

Considerando o conjunto total de amostras de farinha, 48,9% apresentaram concentrações de cádmio abaixo do LQ, enquanto 51,1% foram quantificáveis. Ao se estratificar por tipo de produto, observou-se diferença marcante: nas farinhas refinadas, apenas 34,3% das amostras apresentaram teores de cádmio acima do LQ, ao passo que, nas farinhas integrais, esse percentual foi significativamente maior, atingindo 91,4%. Esse padrão reforça a tendência de maior acúmulo de

contaminantes em grãos integrais, em função da preservação das camadas externas do grão.

Para o chumbo, todas as determinações permaneceram abaixo do LQ, tanto em farinhas refinadas quanto integrais, indicando baixa ocorrência desse metal nas amostras analisadas. Ainda assim, as concentrações observadas para ambos os metais situaram-se abaixo dos limites máximos (200 µg/kg) estabelecidos pela legislação brasileira (Brasil, 2022a,b), evidenciando conformidade regulatória. Importante destacar que, mesmo nas amostras em que o cádmio foi quantificado, os valores encontrados foram muito inferiores ao limite máximo tolerado, representando apenas uma fração desse valor e, portanto, não configurando risco do ponto de vista regulatório.

Embora produtos integrais possam apresentar maiores concentrações de contaminantes, também são fontes relevantes de compostos bioativos e nutrientes, que podem exercer efeitos protetores e mitigar potenciais impactos adversos associados à exposição a metais, conforme discutido por Thielecke e Nugent (2018). A baixa ocorrência de chumbo pode ser atribuída, entre outros fatores, à sua limitada mobilidade no sistema solo-planta, reduzindo sua transferência para os grãos, além de refletir boas práticas agrícolas e de processamento.

Resultados semelhantes foram relatados por Alemu *et al.* (2022), em estudo conduzido na Etiópia, no qual o chumbo não foi detectado, embora tenham sido observadas concentrações elevadas de cádmio, atingindo até 212,4 µg/kg. Segundo os autores, a presença desse metal em grãos de trigo está associada a fatores como variabilidade sazonal, características genéticas, práticas de cultivo e condições ambientais, incluindo propriedades do solo e uso de fertilizantes.

Micotoxinas

Nos ensaios, foram realizados ajustes metodológicos e adotada a calibração em matriz, o que possibilitou a minimização da supressão de sinal causada pelos componentes da amostra. Os limites de quantificação para as micotoxinas foram 200,0 µg/kg para DON, 2,0 µg/kg para AFLAs, 40,0 µg/kg para FB1 e FB2, 4,0 µg/kg para OTA e 60,0 µg/kg para ZEA. As recuperações variaram de 84,35 a 102,52%, enquanto os CV de 4,03 a 11,66%.

O DON foi a micotoxina mais frequentemente detectada nas amostras de farinha de trigo, com concentrações variando de 204,34 a 860,77 µg/kg. Observou-se predominância de amostras com valores abaixo do LQ (200,0 µg/kg), seguida pela faixa de 200–400 µg/kg (Tabela 3).

A farinha de trigo refinada apresentou maior concentração de amostras em níveis intermediários, enquanto a farinha integral evidenciou maior variabilidade e níveis mais elevados, incluindo concentrações próximas a 860 µg/kg, conforme apresentado na Figura 1. Esse comportamento é consistente com a maior retenção de contaminantes nas frações externas do grão, preservadas na farinha integral.

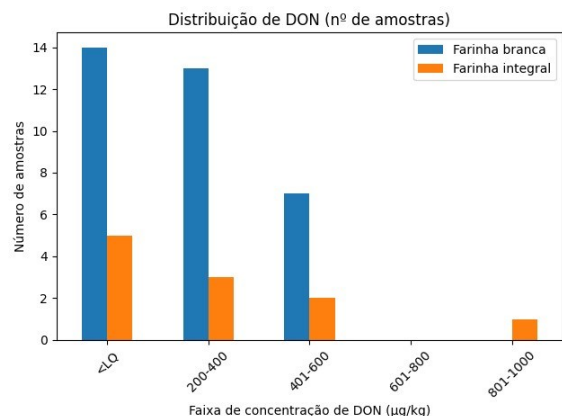


Figura 1. Distribuição das amostras de farinha de trigo, branca e integral, por faixas de concentração de desoxinivalenol (DON).

Apesar dessa variabilidade, nenhuma amostra apresentou concentrações superiores ao limite máximo estabelecido pela RDC nº 722/2022 para DON em produtos à base de trigo (1.000 µg/kg), indicando conformidade com a legislação vigente (Brasil, 2022a,b).

As demais micotoxinas investigadas (aflatoxinas, fumonisinas, ocratoxina A e zearalenona) apresentaram baixa ocorrência, sendo detectadas predominantemente em níveis inferiores ao LQ ou não detectadas. Esse perfil indica que, nas condições avaliadas, o desoxinivalenol constitui o principal marcador de contaminação fúngica em farinha de trigo.

Esses resultados estão em consonância com estudos brasileiros, que relatam elevada frequência de DON em produtos à base de trigo, geralmente em níveis inferiores aos limites regulatórios, porém com ampla distribuição (Almeida *et al.*, 2016). De forma semelhante, estudos internacionais conduzidos na Europa e Ásia indicam padrão consistente de predominância do DON, com ocorrência esporádica das demais micotoxinas (EFSA, 2017; Mishra *et al.*, 2022).

A persistência do DON está associada à sua elevada estabilidade térmica e à sua formação ainda no

campo, durante o desenvolvimento do grão. Fatores como condições climáticas, armazenamento e práticas agrícolas influenciam diretamente sua ocorrência.

Do ponto de vista toxicológico, embora os níveis observados estejam abaixo dos limites regulatórios, a elevada frequência de detecção sugere potencial exposição crônica da população, especialmente em grupos com alto consumo de produtos à base de trigo, reforçando a relevância do monitoramento contínuo dessa matriz.

Avaliação Integrada (Coexposição)

A análise conjunta dos contaminantes não indicou um cenário significativo de coexposição, sendo a exposição potencial da população predominantemente associada ao desoxinivalenol, enquanto os metais apresentaram contribuição limitada nas condições avaliadas.

Ainda assim, a avaliação de chumbo e cádmio permanece essencial no contexto da segurança alimentar, considerando seu potencial de bioacumulação e toxicidade em longo prazo, reforçando a importância do monitoramento contínuo desses contaminantes em conjunto com micotoxinas.

CONCLUSÃO

De modo geral, as amostras de farinha de trigo apresentaram conformidade com a legislação brasileira, com concentrações de chumbo e cádmio e desoxinivalenol inferiores ao estabelecido pela legislação.

Embora os teores de metais tenham sido reduzidos, em sua maioria, a ocorrência pontual de cádmio quantificável, associada ao seu potencial de bioacumulação, reforça a importância do monitoramento contínuo desses contaminantes.

Adicionalmente, a elevada frequência de detecção de desoxinivalenol, aliada ao consumo habitual dessa matriz, indica potencial exposição crônica da população, destacando-o como o principal contaminante de interesse.

Nesse contexto, os resultados evidenciam a importância de estratégias contínuas e integradas de monitoramento de contaminantes em farinha de trigo no Brasil, contribuindo para a avaliação de risco e para a proteção da saúde da população.

AGRADECIMENTOS

Pelas contribuições nos laboratórios, agradecemos Luci Elaine Machado, Maria Rosivane Batista



Madeiro, Richard Matsuzaki, Lunalva de Oliveira e Ana Lúcia Rosa de Faria.

REFERÊNCIAS

- ALEMU, W. D. *et al.* Levels of selected essential and non-essential metals in wheat (*Triticum aestivum*) flour in Ethiopia. *Journal of Nutritional Science*, v. 11, p. e72, 2022.
- ALMEIDA, A. P. *et al.* Occurrence of deoxynivalenol in wheat flour, instant noodle and biscuits commercialised in Brazil. *Food Additives & Contaminants: Part B*, v. 9, n. 4, p. 251-255, 2016.
- BENNETT, J. W.; KLICH, M. Mycotoxins. *Clinical microbiology reviews*, v. 16, n. 3, p. 497-516, 2003.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 722, de 1º de julho de 2022. Dispõe sobre os limites máximos tolerados de contaminantes em alimentos. *Diário Oficial da União*, Brasília, 2022a.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Instrução Normativa – IN nº 160, de 1º de julho de 2022. Estabelece limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos. *Diário Oficial da União*, Brasília, 2022b.
- CHEN, X. X. *et al.* Health risk assessment associated with heavy metal accumulation in wheat after long-term phosphorus fertilizer application. *Environmental Pollution*, v. 262, p. 114348, 2020.
- DOE, E. D. *et al.* Levels of selected heavy metals in wheat flour on the ghanaian market: a determination by atomic absorption spectrometry. *American Journal of Applied Chemistry*, v. 1, n. 2, p. 17-21, 2013.
- EFSA. European Food Safety Authority. Risks to human and animal health related to the presence of deoxynivalenol and its modified forms in food and feed. *EFSA Journal*, v. 15, n. 9, e04718, 2017.
- JOÃO PAULO, A. *et al.* Impact of wheat crop management on co-occurrence of group B trichothecenes: crop practices influencing DON and derivatives in wheat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 74, n. 13, p. 11150-11157, 2026.
- KIM, D. H. *et al.* Simultaneous determination of multi-mycotoxins in cereal grains collected from South Korea by LC/MS/MS. *Toxins*, v. 9, n. 3, p. 106, 2017.
- LI, L. *et al.* Lead smelting alters wheat flour heavy metal concentrations and health risks. *Journal of Environmental Quality*, v. 50, n. 2, p. 454-464, 2021.
- MIRÓ-ABELLA, E. *et al.* Determination of mycotoxins in plant-based beverages using QuEChERS and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, v. 229, p. 366-372, 2017.
- MISHRA, S. *et al.* Global occurrence of deoxynivalenol in food commodities and exposure risk assessment in humans in the last decade: A survey. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 60, n. 8, p. 1346-1374, 2022.
- SAATLOO, N. V. *et al.* Quantification and human health risk assessment of cadmium and lead in wheat flour on the Iranian market by atomic absorption spectrometry. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 8, p. 100438, 2023.
- THIELECKE, F.; NUGENT, A. P. Contaminants in grain—a major risk for whole grain safety? *Nutrients*, v. 10, n. 9, p. 1213, 2018.
- VARGA, E. *et al.* Stable isotope dilution assay for the accurate determination of mycotoxins in maize by UHPLC-MS/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 402, n. 9, p. 2675-2686, 2012.