

# PACTO DA BIOECONOMIA

## AZUL

### WP8 Plataforma de Coprodutos

#### **Deliverables**

|                   |                                                            |
|-------------------|------------------------------------------------------------|
| Work Package (WP) | WP 8 – Plataforma de coprodutos                            |
| Deliverables      | #4 (D8.3.2) Relatório para a caracterização dos coprodutos |

## Resumo

No âmbito deste projeto, considerou-se prioritária a valorização de coprodutos da indústria de processamento do pescado, destacando-se o sector dos congelados e conservas. A seleção destes coprodutos baseou-se na quantidade, disponibilidade e tipo de coprodutos gerados por estes sectores. Informação complementar relativa à identificação e seleção dos coprodutos pode ser consultada no anexo do Deliverable #6.

Foram disponibilizadas por unidades industriais de transformação de pescado: cabeças, espinhas, aparas e pequenas porções resultantes da preparação manual ou mecânica de salmão (Sal; *Salmo salar*), peixe-espada-preto (PEP; *Aphanopus carbo*), dourada (Dou, *Sparus aurata*), pescada-do-cabo (Pesc; *Merluccius capensis*), de perca-do-nilo (Per; *Lates niloticus*) e cabeças e caudas de sardinha (*Sardina pilchardus*).

A estratégia de valorização adotada centrou-se na produção de hidrolisados proteicos a partir destes coprodutos, por via enzimática com recurso a enzimas de grau alimentar. As cabeças e caudas de sardinha não foram consideradas na preparação de hidrolisados porque continha vísceras, o que inviabilizou a sua valorização para aplicação alimentar humana.

O presente documento apresenta a caracterização dos coprodutos selecionados (Tabela 1), bem como a dos hidrolisados obtidos a partir de cabeças de Sal e PEP (Tabela 2), de cabeças e espinhas de Dou (Tabela 3) e aparas de Pesc e Per (Tabela 4). A caracterização contemplou a determinação da composição química aproximada, do perfil de ácidos gordos e aminoácidos, da composição mineral (Na, K, Mg, Fe, Zn, Cr, Ni, Mn, Cu), dos teores de metais tóxicos regulamentados (Hg, Cd e Pb) e de poluentes orgânicos persistentes, incluindo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e policlorobifenilos (PCB).

## Responsáveis

CIIMAR, IPMA, ISEP, UA.

## Declaração de Responsabilidade

As opiniões expressas e a responsabilidade pelo conteúdo da presente publicação são da exclusiva responsabilidade dos autores.

**Tabela I. Caracterização dos coprodutos da indústria de processamento do pescado (base húmida)**

| Tipo de Coprodutos                       | Cabeças     |                    | Cabeças e espinhas | Aparas      |               | Cabeças e Caudas |
|------------------------------------------|-------------|--------------------|--------------------|-------------|---------------|------------------|
| Espécie                                  | Salmão      | Peixe-espada preto | Dourada            | Pescada     | Perca-do-Nilo | Sardinha         |
| Composição química aproximada (g/100 g)  |             |                    |                    |             |               |                  |
| Humidade                                 | 61,2 ± 0,5  | 71,0 ± 0,1         | 60,9 ± 0,1         | 81,6 ± 0,0  | 72,9 ± 0,1    | 64,8 ± 3,0       |
| Proteína                                 | 13,8 ± 0,9  | 14,3 ± 1,9         | 16,5 ± 0,6         | 14,3 ± 1,4  | 19,3 ± 0,3    | 14,0 ± 0,0       |
| Gordura                                  | 19,8 ± 0,2  | 8,1 ± 0,3          | 11,6 ± 0,2         | 0,5 ± 0,0   | 9,1 ± 0,9     | 12,0 ± 0,0       |
| Cinza                                    | 2,39 ± 0,19 | 6,86 ± 0,40        | 5,34 ± 0,01        | 2,76 ± 0,13 | 2,36 ± 0,20   | 7,6 ± 1,0        |
| Ácidos gordos (g/100 g gordura)          |             |                    |                    |             |               |                  |
| Saturados                                | 28,3 ± 1,9  | 21,6 ± 0,1         | 18,7 ± 0           | 31,9 ± 0,1  | 38,8 ± 0,2    | 34,2 ± 3,0       |
| Monoinsaturados                          | 46,6 ± 2,3  | 55,1 ± 0,3         | 44,5 ± 0,8         | 18,6 ± 0,0  | 35,2 ± 0,1    | 26,6 ± 2,2       |
| Polinsaturados                           | 25,1 ± 1,7  | 14,3 ± 0,4         | 36,6 ± 0,9         | 49,5 ± 0,1  | 24,9 ± 0,2    | 39,2 ± 3,6       |
| EPA+DHA                                  | 5,6 ± 0,2   | 8,2 ± 0,2          | 5,5 ± 0,1          | 44,6 ± 1,9  | 9,7 ± 0,0     | 26,9 ± 3,0       |
| Aminoácidos (g/100 g)                    |             |                    |                    |             |               |                  |
| Σ Essenciais                             | 5,1 ± 0,6   | 4,3 ± 0,4          | 3,0 ± 0,1          | 5,5 ± 0,2   | 3,3 ± 0,3     | n.a.             |
| Σ Não essenciais                         | 8,0 ± 1,1   | 6,3 ± 0,3          | 9,2 ± 2,7          | 8,2 ± 0,4   | 12,8 ± 0,8    | n.a.             |
| Total                                    | 13,1 ± 1,7  | 10,6 ± 0,6         | 12,2 ± 0,1         | 13,7 ± 0,3  | 16,1 ± 1,1    | n.a.             |
| Minerais (mg/kg)                         |             |                    |                    |             |               |                  |
| Na                                       | 2105 ± 226  | 1843 ± 34          | 1340 ± 33          | 1285 ± 55   | 908 ± 193     | n.a.             |
| K                                        | 4160 ± 545  | 1680 ± 24          | 2570 ± 144         | 9907 ± 55   | 2408 ± 2,0    | n.a.             |
| Mg                                       | 444,3 ± 123 | 455 ± 5,0          | 428 ± 27           | 304,9 ± 5,7 | 310 ± 138     | n.a.             |
| Fe                                       | 8,89 ± 0,62 | 6,80 ± 0,40        | 8,40 ± 0,20        | 2,54 ± 0,18 | 4,99 ± 3,34   | n.a.             |
| Zn <sup>1)</sup>                         | 9,39 ± 0,81 | 8,05 ± 0,03        | 14,9 ± 1,8         | 1,78 ± 0,01 | 6,64 ± 0,27   | n.a.             |
| Mn                                       | 3,38 ± 0,35 | 1,00 ± 0,05        | 1,87 ± 0,02        | 0,50 ± 0,02 | 0,09 ± 0,11   | n.a.             |
| Cr <sup>1)</sup>                         | 0,28 ± 0,03 | 1,50 ± 0,02        | 0,43 ± 0,03        | 0,11 ± 0,00 | 0,10 ± 0,00   | n.a.             |
| Ni                                       | <LD (0,02)  | <LD (0,02)         | <LD (0,02)         | <LD (0,02)  | 0,09 ± 0,01   | n.a.             |
| Cu <sup>1)</sup>                         | 0,87 ± 0,14 | 0,45 ± 0,01        | 0,57 ± 0,01        | 0,15 ± 0,00 | 0,28 ± 0,02   | n.a.             |
| Metais tóxicos (mg/kg)                   |             |                    |                    |             |               |                  |
| Hg <sup>2)</sup>                         | <LQ (0,009) | 0,29 ± 0,08        | 0,024 ± 0,001      | 0,08 ± 0,03 | 0,15 ± 0,01   | n.a.             |
| Cd <sup>2)</sup>                         | <LD (0,002) | 0,027 ± 0,000      | <LD (0,002)        | <LD (0,002) | <LD (0,002)   | n.a.             |
| Pb <sup>2)</sup>                         | <LD (0,02)  | <LQ (0,06)         | <LD (0,02)         | <LD (0,02)  | <LD (0,02)    | n.a.             |
| Poluentes orgânicos persistentes (µg/kg) |             |                    |                    |             |               |                  |
| OCP                                      |             |                    |                    |             |               |                  |
| HCH β <sup>3)</sup>                      | <LD (1)     | 38 ± 3             | <LD (1)            | <LD (1)     | <LD (1)       | n.a.             |
| HCH γ <sup>3)</sup>                      | <LD (2)     | <LD (2)            | <LD (2)            | <LD (2)     | <LD (2)       | n.a.             |
| HCB <sup>3)</sup>                        | <LD (0,8)   | <LD (0,8)          | 2,8 ± 0,5          | <LD (0,8)   | 3,3 ± 0,6     | n.a.             |
| Aldrina <sup>3)</sup>                    | <LD (0,5)   | <LQ (2)            | <LD (0,5)          | <LD (0,5)   | <LD (0,5)     | n.a.             |
| Endrina <sup>3)</sup>                    | <LD (1)     | <LD (1)            | <LD (1)            | <LD (1)     | <LD (1)       | n.a.             |
| Dieldrina <sup>3)</sup>                  | <LD (0,6)   | <LD (0,6)          | <LD (0,6)          | <LD (0,6)   | <LD (0,6)     | n.a.             |
| Endosulfão I <sup>3)</sup>               | 13 ± 2      | <LD (0,08)         | <LD (0,08)         | <LD (0,08)  | <LD (0,08)    | n.a.             |
| Endosulfão II <sup>3)</sup>              | <LD (1)     | <LD (1)            | <LD (1)            | <LD (1)     | <LD (1)       |                  |
| DDE <sup>3)</sup>                        | <LD (0,5)   | 23 ± 1             | <LQ (1)            | <LD (0,5)   | <LQ (1)       | n.a.             |
| DDD <sup>3)</sup>                        | <LD (0,5)   | 9,6 ± 0,6          | <LD (0,5)          | <LD (0,5)   | <LD (0,5)     | n.a.             |

| Tipo de Coprodutos           | Cabeças     |                    | Cabeças e espinhas | Aparas      |               | Cabeças e Caudas |
|------------------------------|-------------|--------------------|--------------------|-------------|---------------|------------------|
| Espécie                      | Salmão      | Peixe-espada preto | Dourada            | Pescada     | Perca-do-Nilo | Sardinha         |
| DDT <sup>3)</sup>            | <LD (0,6)   | <LD (0,6)          | <LD (0,6)          | <LD (0,6)   | <LD (0,6)     | n.a.             |
| Metoxicloro <sup>3)</sup>    | <LD (0,7)   | <LD (0,7)          | <LD (0,7)          | <LD (0,7)   | <LD (0,7)     | n.a.             |
| PCB                          |             |                    |                    |             |               |                  |
| PCB28 <sup>4)</sup>          | <LQ (2)     | <LD (0,8)          | <LD (0,8)          | <LD (0,8)   | <LD (0,8)     | n.a.             |
| PCB118 <sup>4)</sup>         | <LD (1)     | <LQ (4)            | <LD (1)            | <LD (1)     | 3,8 ± 0,1     | n.a.             |
| PCB153 <sup>4)</sup>         | <LD (1)     | 9,6 ± 0,4          | <LD (1)            | <LD (1)     | <LD (1)       | n.a.             |
| BDE                          |             |                    |                    |             |               |                  |
| BDE47 <sup>5)</sup>          | <LD (0,3)   | <LD (0,3)          | <LD (0,3)          | 8,2 ± 0,2   | <LD (0,3)     | n.a.             |
| BDE100 <sup>5)</sup>         | <LD (0,7)   | <LD (0,7)          | <LD (0,7)          | <LD (0,7)   | <LD (0,7)     | n.a.             |
| PAH                          |             |                    |                    |             |               |                  |
| Benzo(a)pireno <sup>6)</sup> | <LD (0,001) | <LD (0,001)        | <LD (0,001)        | <LD (0,001) | <LD (0,001)   | n.a.             |
| Σ PAH4 <sup>6)</sup>         | 0           | 0                  | 0,11 ± 0,01        | 0,12 ± 0,01 | 0,09 ± 0,01   | n.a.             |
| OPE                          |             |                    |                    |             |               |                  |
| TiBP <sup>5)</sup>           | <LD (0,7)   | <LD (0,7)          | <LD (0,7)          | <LD (0,7)   | <LD (0,7)     | n.a.             |
| TnBP <sup>5)</sup>           | <LD (1)     | <LQ (3)            | <LD (1)            | <LD (1)     | <LD (1)       | n.a.             |
| TBEP <sup>5)</sup>           | <LD (1)     | <LD (1)            | <LD (1)            | <LD (1)     | <LD (1)       | n.a.             |
| TPhP <sup>5)</sup>           | <LD (0,2)   | <LD (0,2)          | <LD (0,2)          | <LD (0,2)   | <LD (0,2)     | n.a.             |
| TTOP <sup>5)</sup>           | <LD (0,09)  | <LD (0,09)         | n.d.               | <LD (0,09)  | <LD (0,09)    | n.a.             |
| Aminas biogénicas (mg/kg)    |             |                    |                    |             |               |                  |
| Histamina <sup>7)</sup>      | 22,7 ± 1,1  | 162 ± 8            | 15,7 ± 0,8         | 7,13 ± 0,36 | <LD (1,9)     | n.a.             |
| Outras                       | 75,6 ± 3,9  | 210 ± 11           | 167 ± 8            | 8,37 ± 0,41 | 245 ± 12      | n.a.             |
| Total                        | 98,3 ± 5,0  | 372 ± 18           | 183 ± 9            | 15,5 ± 0,8  | 245 ± 12      | n.a.             |

n.a. – não analisado; \* Soma dos Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs): benzo(a)pireno, benz(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno.

<sup>1)</sup> R (EU) 2016/355: Zn ≤ 30 mg/kg; Cr ≤ 10 mg/kg; Cu ≤ 30 mg/kg;

<sup>2)</sup> R (EU) 2023/915: Hg ≤ 0,5 mg/kg e Hg ≤ 1 mg/kg no caso do peixe-espada preto; Cd ≤ 0,05 mg/kg; Pb ≤ 0,3 mg/kg;

<sup>3)</sup> Regulamentado mas sem limite especificado; aplica-se um limite máximo de resíduo geral de 0,01 mg/kg (base húmida);

<sup>4)</sup> R (EU) 2023/915: PCB28 e PCB153 ≤ 0,08 mg/kg; PCB118 ≤ 6,5 x 10<sup>-6</sup> mg/kg;

<sup>5)</sup> Não regulamentado;

<sup>6)</sup> R (EU) 2023/915: Benzo(a)pireno ≤ 10 µg/kg; Σ PAH4 ≤ 50 µg/kg;

<sup>7)</sup> R (EU) 2013/1019: Histamina ≤ 100 mg/kg.

**Tabela 2. Caracterização dos hidrolisados proteicos (HP) secos obtidos a partir dos coprodutos da indústria do pescado — cabeças — de salmão (Sal; *Salmo salar*) e peixe-espada preto (PEP; *Aphanopus carbo*)**

|                                         | HP_Sal_A      | HP_PEP_A           | HP_PEP_AP          | HP_PEP_A_P         |
|-----------------------------------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Composição química aproximada (g/100 g) |               |                    |                    |                    |
| Humidade                                | 7,6 ± 0,5     | 5,4 ± 0,1          | 7,3 ± 0,3          | 9,1 ± 0,1          |
| Proteína                                | 75,6 ± 0,9    | 77,1 ± 0,1         | 68,4 ± 0,0         | 64,2 ± 0,4         |
| Gordura                                 | 2,1 ± 0,1     | 2,3 ± 0,1          | 4,1 ± 0,2          | 0,5 ± 0,1          |
| Cinza                                   | 13,5 ± 0,31   | 15,2 ± 0,0         | 18,7 ± 0,7         | 17,7 ± 0,1         |
| Ácidos gordos (g/100 g gordura)         |               |                    |                    |                    |
| Saturados                               | n.a.          | 22,8 ± 0,3         | 22,5 ± 0,1         | 22,3 ± 0,2         |
| Monoinsaturados                         | n.a.          | 51,4 ± 0,3         | 67,5 ± 0,2         | 68,7 ± 0,5         |
| Polinsaturados                          | n.a.          | 17,9 ± 0,3         | 9,9 ± 0,1          | 9,0 ± 0,3          |
| EPA+DHA                                 | n.a.          | 10,9 ± 0,2         | 9,9 ± 0,1          | 9,0 ± 0,3          |
| Aminoácidos (g/100 g)                   |               |                    |                    |                    |
| Σ Essenciais                            | 25,98 ± 1,66  | 21,56 ± 1,66       | 21,62 ± 1,55       | 21,13 ± 1,17       |
| Σ Não essenciais                        | 44,17 ± 0,56  | 45,47 ± 3,16       | 43,35 ± 3,19       | 44,08 ± 3,01       |
| Total                                   | 70,14 ± 2,18  | 67,03 ± 4,82       | 64,97 ± 4,74       | 65,21 ± 4,18       |
| Minerais (mg/kg)                        |               |                    |                    |                    |
| Na                                      | 49295 ± 1493  | 52385 ± 4651       | 47351 ± 2213       | 55264 ± 2681       |
| K                                       | 12107 ± 104   | 8899 ± 183         | 9332 ± 42          | 15360 ± 2852       |
| Mg                                      | 29 ± 2        | 27,5 ± 5,2         | 96,4 ± 2,3         | 185 ± 20           |
| Fe                                      | 18,0 ± 0,1    | 6,21 ± 1,39        | 3,62 ± 0,76        | 3,36 ± 0,77        |
| Zn <sup>1)</sup>                        | 7,0 ± 0,1     | 2,29 ± 0,41        | 4,58 ± 0,25        | 1,72 ± 0,13        |
| Mn                                      | <LD (0,01)    | <LD (0,01)         | <LD (0,01)         | <LD (0,01)         |
| Cr <sup>1)</sup>                        | <LD (0,09)    | <LD (0,09)         | <LD (0,09)         | <LD (0,09)         |
| Ni                                      | 0,154 ± 0,07  | 0,34 ± 0,02        | 0,17 ± 0,02        | 0,52 ± 0,08        |
| Cu <sup>1)</sup>                        | 0,53 ± 0,01   | 0,45 ± 0,01        | 0,90 ± 0,06        | 1,11 ± 0,06        |
| Metais tóxicos (mg/kg)                  |               |                    |                    |                    |
| Hg <sup>2)</sup>                        | 0,013 ± 0,000 | <b>0,72 ± 0,01</b> | <b>0,89 ± 0,01</b> | <b>1,24 ± 0,00</b> |
| Cd <sup>2)</sup>                        | < LD (0,002)  | 0,007 ± 0,001      | 0,006              | 0,006              |
| Pb <sup>2)</sup>                        | 0,07 ± 0,00   | <LQ (0,06)         | <LD (0,02)         | <LQ (0,06)         |
| Poluentes orgânicos persistentes(μg/kg) |               |                    |                    |                    |
| OCP                                     |               |                    |                    |                    |
| DDE <sup>3)</sup>                       | <LD (1)       | 27,0 ± 4,7         | 15,4 ± 1,6         | 10,3 ± 1,3         |
| PAH                                     |               |                    |                    |                    |
| Benzo(a)pireno <sup>4)</sup>            | <LD (0,002)   | <LD (0,002)        | <LD (0,002)        | <LD (0,002)        |
| Σ PAH4* <sup>4)</sup>                   | 2,03 ± 0,14   | 3,10 ± 0,03        | 3,21 ± 0,11        | 3,16 ± 0,09        |
| OPE                                     |               |                    |                    |                    |
| TiBP <sup>5)</sup>                      | 6,9 ± 0,2     | <LD (0,3)          | <LD (0,3)          | <LD (0,3)          |
| TnBP <sup>5)</sup>                      | 18,1 ± 1,6    | 28,0 ± 1,9         | 18,0 ± 2,0         | 28,0 ± 2,8         |
| TCEP <sup>5)</sup>                      | <LQ (8)       | 16,9 ± 1,2         | <LQ (8)            | 25,8 ± 1,5         |
| TBEP <sup>5)</sup>                      | <LQ (10)      | <LQ (10)           | <LQ (10)           | <LQ (10)           |
| TPhP <sup>5)</sup>                      | 8,8 ± 0,3     | 21,5 ± 2,4         | <LD (0,9)          | 15,3 ± 1,7         |
| TTOP <sup>5)</sup>                      | <LD (0,8)     | <LD (0,8)          | <LD (0,8)          | 7,0 ± 0,4          |
| Aminas biogénicas (mg/kg)               |               |                    |                    |                    |
| Histamina <sup>6)</sup>                 | 24,5±0,3      | 65,8 ± 3,3         | 18,8 ± 0,9         | <LD (1,9)          |
| Outras                                  | 128±1         | 20,3 ± 1,0         | 14,6 ± 0,7         | 103 ± 5            |

|       | HP_Sal_A | HP_PEP_A | HP_PEP_AP | HP_PEP_A_P |
|-------|----------|----------|-----------|------------|
| Total | 153±2    | 86 ± 4   | 33 ± 2    | 103 ± 5    |

HP\_Sal\_A e HP\_PEP\_A — hidrolisados proteicos obtidos por hidrólise enzimática numa etapa com Alcalase 2.4L®; HP\_PEP\_AP — hidrolisados proteicos obtidos por hidrólise enzimática numa etapa com Alcalase 2.4L® e Protana Prime®; HP\_PEP\_A\_P — hidrolisados proteicos obtidos por hidrólise em duas etapas com Alcalase 2.4L® seguida de Protana Prime®; LD – Limite de deteção; LQ – Limite de quantificação; n.a. - não analisado; \* Soma dos Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs): benzo(a)pireno, benz(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno.

- <sup>1)</sup> R (EU) 2016/355: Zn ≤ 30 mg/kg; Cr ≤ 10 mg/kg; Cu ≤ 30 mg/kg;
- <sup>2)</sup> R (EU) 2023/915 (suplementos alimentares): Hg ≤ 0,1 mg/kg; Cd ≤ 1 mg/kg; Pb ≤ 3 mg/kg;
- <sup>3)</sup> Regulamentado mas sem limite especificado; aplica-se um limite máximo de resíduo geral de 0,01 mg/kg (base húmida);
- <sup>4)</sup> R (EU) 2023/915: Benzo(a)pireno ≤ 10 µg/kg; Σ PAH4 ≤ 50 µg/kg;
- <sup>5)</sup> Não regulamentado;
- <sup>6)</sup> R (EU) 2013/1019: Histamina ≤ 100 mg/kg.

**Tabela 3. Caracterização dos hidrolisados proteicos (HP) secos obtidos a partir dos coprodutos da indústria do pescado — cabeças e espinhas — de dourada (*Dou, Sparus aurata*)**

|                                          | HP_Dou_A      | HP_Dou_AP     | HP_Dou_A_P    |
|------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Composição química aproximada (g/100 g)  |               |               |               |
| Humidade                                 | 4,5 ± 0,1     | 5,5 ± 0,1     | 7,2 ± 0,1     |
| Proteína                                 | 70,0 ± 1,0    | 77,1 ± 0,5    | 59,6 ± 0,8    |
| Gordura                                  | 5,6 ± 0,5     | 9,3 ± 0,0     | 12,1 ± 1,2    |
| Cinza                                    | 16,54 ± 0,23  | 9,67 ± 0,34   | 17,73 ± 0,77  |
| Ácidos gordos (g/100 g gordura)          |               |               |               |
| Saturados                                | 23,1 ± 0,4    | 20,2 ± 0,3    | 20,3 ± 0,4    |
| Monoinsaturados                          | 41,3 ± 0,3    | 43,4 ± 0,9    | 43,3 ± 0,8    |
| Polinsaturados                           | 34,6 ± 0,5    | 36,3 ± 0,8    | 35,9 ± 0,4    |
| EPA+DHA                                  | 6,4 ± 0,1     | 6,0 ± 0,5     | 5,6 ± 0,1     |
| Aminoácidos (g/100 g)                    |               |               |               |
| Σ Essenciais                             | 26,2 ± 0,7    | 33,2 ± 2,2    | 27,5 ± 1,5    |
| Σ Não essenciais                         | 35,8 ± 1,0    | 37,7 ± 1,3    | 30,4 ± 2,4    |
| Total                                    | 61,9 ± 1,7    | 70,9 ± 3,4    | 58,0 ± 3,9    |
| Minerais (mg/kg)                         |               |               |               |
| Na                                       | 45126 ± 961   | 19640 ± 1115  | 53800 ± 1000  |
| K                                        | 13520 ± 154   | 13268 ± 50    | 11570 ± 218   |
| Mg                                       | 124 ± 2       | 159 ± 4       | 164 ± 2       |
| Fe                                       | 5,1 ± 0,6     | 5,3 ± 0,04    | 4,5 ± 0,23    |
| Zn <sup>1)</sup>                         | 7,22 ± 0,4    | 6,0 ± 0,4     | 6,2 ± 0,4     |
| Mn                                       | 0,095 ± 0,012 | 0,022 ± 0,001 | 0,090 ± 0,01  |
| Cr <sup>1)</sup>                         | <LD (0,09)    | <LD (0,09)    | <LD (0,09)    |
| Ni                                       | 0,10 ± 0,03   | <LD (0,02)    | 0,20 ± 0,03   |
| Cu <sup>1)</sup>                         | 1,08 ± 0,08   | 0,69 ± 0,23   | 0,80 ± 0,23   |
| Metais tóxicos (mg/kg)                   |               |               |               |
| Hg <sup>2)</sup>                         | 0,053 ± 0,002 | 0,054 ± 0,001 | 0,048 ± 0,005 |
| Cd <sup>2)</sup>                         | <LQ (0,006)   | <LD (0,002)   | <LQ (0,006)   |
| Pb <sup>2)</sup>                         | <LQ (0,06)    | <LQ (0,06)    | <LQ (0,06)    |
| Poluentes orgânicos persistentes (µg/kg) |               |               |               |
| OCP                                      |               |               |               |
| HCHY <sup>3)</sup>                       | <LD (1)       | <LD (1)       | <LD (1)       |
| HCB <sup>3)</sup>                        | <LQ (50)      | <LD (16)      | <LQ (50)      |
| DDE <sup>3)</sup>                        | <LD (1)       | 15,3 ± 1,9    | <LD (1)       |
| Metoxicloro <sup>3)</sup>                | <LD (0,3)     | <LD (0,3)     | 19,8 ± 1,5    |
| PCB                                      |               |               |               |
| PCB28 <sup>4)</sup>                      | <LD (6)       | 104 ± 12      | <LD (6)       |
| PCB118 <sup>4)</sup>                     | <LD (1)       | <LD (1)       | <LD (1)       |
| PCB153 <sup>4)</sup>                     | <LD (1)       | 16,3 ± 1,8    | 7,8 ± 0,3     |
| PAH                                      |               |               |               |
| Benzo(a)pireno <sup>5)</sup>             | <LD (0,002)   | <LD (0,002)   | <LD (0,002)   |
| Σ PAH4* <sup>5)</sup>                    | 2,15 ± 0,07   | 1,72 ± 0,09   | 2,08 ± 0,07   |
| OPE                                      |               |               |               |
| TnBP <sup>6)</sup>                       | 15,2 ± 1,0    | 15,0 ± 0,7    | 13,2 ± 0,1    |
| TCEP <sup>6)</sup>                       | 16,6 ± 0,8    | 18,4 ± 0,5    | 17,3 ± 1,0    |
| TBEP <sup>6)</sup>                       | <LQ (3)       | <LQ (3)       | <LQ (3)       |

|                           | HP_Dou_A   | HP_Dou_AP | HP_Dou_A_P |
|---------------------------|------------|-----------|------------|
| TPhP                      | 6,7 ± 0,9  | 9 ± 1     | 11 ± 1     |
| Aminas biogénicas (mg/kg) |            |           |            |
| Histamina <sup>7)</sup>   | <LD (1,9)  | <LD (1,9) | <LD (1,9)  |
| Outras                    | 29,7 ± 1,5 | 120 ± 6   | 76,3 ± 3,7 |
| Total                     | 29,7 ± 1,5 | 120 ± 6   | 76,3 ± 3,7 |

HP\_Dou\_A — hidrolisados proteicos obtidos por hidrólise enzimática numa etapa com Alcalase 2.4L®; HP\_Dou\_AP — hidrolisados proteicos obtidos por hidrólise enzimática numa etapa com Alcalase 2.4L® e Protana Prime®; HP\_Dou\_A\_P — hidrolisados proteicos obtidos por hidrólise em duas etapas com Alcalase 2.4L® seguida de Protana Prime®; LD – Limite de deteção; LQ – Limite de quantificação; \* Soma dos Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs): benzo(a)pireno, benz(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno.

<sup>1)</sup> R (EU) 2016/355: Zn ≤ 30 mg/kg; Cr ≤ 10 mg/kg; Cu ≤ 30 mg/kg;

<sup>2)</sup> R (EU) 2023/915 (suplementos alimentares): Hg ≤ 0,1 mg/kg; Cd ≤ 1 mg/kg; Pb ≤ 3 mg/kg;

<sup>3)</sup> Regulamentado mas sem limite especificado; aplica-se um limite máximo de resíduo geral de 0,01 mg/kg (base húmida);

<sup>4)</sup> R (EU) 2023/915: PCB28 ≤ 0.08 mg/kg; PCB118 ≤ 6,5 x 10<sup>-6</sup> mg/kg; PCB 153 ≤ 0,08 mg/kg

<sup>5)</sup> R (EU) 2023/915: Benzo(a)pireno ≤ 10 µg/kg; Σ PAH4 ≤ 50 µg/kg;

<sup>6)</sup> Não regulamentado;

<sup>7)</sup> R (EU) 2013/1019: Histamina ≤ 100 mg/kg.

**Tabela 4. Caracterização dos hidrolisados proteicos (HP) secos obtidos a partir dos coprodutos da indústria do pescado — aparas — de Pescada (*Pesc; Merluccius capensis*) e de Perca do Nilo (*Per; Lates niloticus*)**

|                                          | HP_Pesc_A          | HP_Per_A           | HP_Per_AP          | HP_Per_A_P         |
|------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Composição química aproximada (g/100 g)  |                    |                    |                    |                    |
| Humidade                                 | 4,4 ± 0,1          | 4,3 ± 0,1          | 5,2 ± 0,0          | 8,7 ± 0,1          |
| Proteína                                 | 76,8 ± 0,5         | 82,2 ± 0,2         | 81,7 ± 0,1         | 68,6 ± 0,1         |
| Gordura                                  | 2,7 ± 0,0          | 2,0 ± 0,4          | 3,3 ± 1,0          | 3,6 ± 0,1          |
| Cinza                                    | 16,69 ± 0,16       | 13,37 ± 0,31       | 12,66 ± 0,04       | 16,34 ± 0,23       |
| Ácidos gordos (g/ 100 g gordura)         |                    |                    |                    |                    |
| Saturados                                | n.a.               | 37,5 ± 0,3         | 37,2 ± 0,5         | 36,7 ± 0,7         |
| Monoinsaturados                          | n.a.               | 31,9 ± 0,3         | 32,2 ± 0,9         | 30,0 ± 0,8         |
| Polinsaturados                           | n.a.               | 30,6 ± 0,6         | 30,4 ± 0,9         | 33,0 ± 1,3         |
| EPA+DHA                                  | n.a.               | 12,0 ± 0,2         | 11,8 ± 0,4         | 12,4 ± 0,7         |
| Aminoácidos (g/100 g)                    |                    |                    |                    |                    |
| Σ Essenciais                             | 28,11 ± 0,92       | 27,7 ± 1,0         | 33,9 ± 1,0         | 25,0 ± 1,4         |
| Σ Não essenciais                         | 44,46 ± 0,89       | 39,8 ± 2,2         | 37,7 ± 1,6         | 31,5 ± 1,0         |
| Total                                    | 72,57 ± 1,79       | 67,5 ± 3,2         | 71,6 ± 2,6         | 56,5 ± 2,4         |
| Minerais (mg/kg)                         |                    |                    |                    |                    |
| Na                                       | 58075 ± 3722       | 42876 ± 33         | 26331 ± 1548       | 52980 ± 192        |
| K                                        | 15315 ± 622        | 11356 ± 226        | 11780 ± 37         | 10243 ± 100        |
| Mg                                       | 335 ± 8            | 367 ± 2            | 413 ± 6            | 563 ± 10           |
| Fe                                       | 3,0 ± 0,1          | 4,26 ± 0,11        | 3,75 ± 0,71        | 4,98 ± 0,66        |
| Zn <sup>1)</sup>                         | 3,1 ± 0,0          | 10,12 ± 0,283      | 14,31 ± 1,12       | 8,21 ± 0,50        |
| Mn                                       | < LD (0,01)        | <LD (0,01)         | <LD (0,01)         | 0,022 ± 0,003      |
| Cr <sup>1)</sup>                         | < LD (0,09)        | <LD (0,09)         | <LD (0,09)         | <LD (0,09)         |
| Ni <sup>1)</sup>                         | 0,111 ± 0,002      | 0,333 ± 0,006      | 0,232 ± 0,001      | 0,690 ± 0,018      |
| Cu                                       | 0,570 ± 0,012      | 1,26 ± 0,764       | 0,142 ± 0,045      | 0,685 ± 0,177      |
| Metais tóxicos (mg/kg)                   |                    |                    |                    |                    |
| Hg <sup>2)</sup>                         | <b>0,18 ± 0,00</b> | <b>0,45 ± 0,00</b> | <b>0,40 ± 0,01</b> | <b>0,42 ± 0,00</b> |
| Cd <sup>2)</sup>                         | <LQ (0,006)        | <LD (0,002)        | <LQ (0,006)        | <LQ (0,006)        |
| Pb <sup>2)</sup>                         | <LQ (0,06)         | 0,105 ± 0,058      | <LQ (0,06)         | <LQ (0,06)         |
| Poluentes persistentes orgânicos (µg/kg) |                    |                    |                    |                    |
| OCP                                      |                    |                    |                    |                    |
| HCB <sup>3)</sup>                        | <LD (16)           | <LQ (50)           | <LQ (50)           | <LQ (50)           |
| DDE <sup>3)</sup>                        | <LD (1)            | <LD (1)            | <LD (1)            | <LD (1)            |
| PCB                                      |                    |                    |                    |                    |
| PCB118 <sup>4)</sup>                     | <LD (1)            | <LD (1)            | <LD (1)            | <LD (1)            |
| BDE                                      |                    |                    |                    |                    |
| BDE47 <sup>5)</sup>                      | <LD (4)            | <LD (4)            | <LQ (13)           | <LD (4)            |
| PAH                                      |                    |                    |                    |                    |
| Benzo(a)pireno <sup>6)</sup>             | <LD (0,002)        | <LD (0,002)        | <LD (0,002)        | <LD (0,002)        |
| Σ PAH4 <sup>*6)</sup>                    | 3,13 ± 0,11        | 4,93 ± 0,02        | 4,90 ± 0,11        | 4,06 ± 0,03        |
| OPE                                      |                    |                    |                    |                    |
| TnBP <sup>6)</sup>                       | 20,1 ± 1,4         | 15,1 ± 1,2         | 15,8 ± 0,7         | 18,2 ± 1,3         |
| TCEP <sup>6)</sup>                       | <LD (3)            | <LQ (8)            | <LQ (8)            | 17,3 ± 1,2         |
| TBEP <sup>6)</sup>                       | <LQ (10)           | <LQ (10)           | <LQ (10)           | <LQ (10)           |
| TPhP <sup>6)</sup>                       | 14,3 ± 0,5         | 7,8 ± 1,0          | 9,1 ± 1,0          | 7,1 ± 0,5          |
| TTOP <sup>5)</sup>                       | 15,9 ± 1,6         | <LD (0,8)          | <LD (0,8)          | <LD (0,8)          |

|                           | HP_Pesc_A | HP_Per_A  | HP_Per_AP  | HP_Per_A_P |
|---------------------------|-----------|-----------|------------|------------|
| Aminas biogénicas (mg/kg) |           |           |            |            |
| Histamina <sup>7)</sup>   | <LD (1,9) | <LD (1,9) | <LD (1,9)  | <LD (1,9)  |
| Outras                    | 48,2±2,4  | 196 ± 9   | 67,1 ± 3,3 | 83,9 ± 4,2 |
| Total                     | 48,2±2,4  | 196 ± 9   | 67,1 ± 3,3 | 83,9 ± 4,2 |

HP\_Pesc\_A e HP\_Per\_A — hidrolisados proteicos obtidos por hidrólise enzimática numa etapa com Alcalase 2.4L®; HP\_Per\_AP — hidrolisados proteicos obtidos por hidrólise enzimática numa etapa com Alcalase 2.4L® e Protana Prime®; HP\_Per\_A\_P — hidrolisados proteicos obtidos por hidrólise em duas etapas com Alcalase 2.4L® seguida de Protana Prime®; LD – Limite de deteção; LQ – Limite de quantificação; n.a. - não analisado; \* Soma dos Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs): benzo(a)pireno, benz(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno.

<sup>1)</sup> R (EU) 2016/355: Zn ≤ 30 mg/kg; Cr ≤ 10 mg/kg; Cu ≤ 30 mg/kg;

<sup>2)</sup> R (EU) 2023/915 (suplementos alimentares): Hg ≤ 0,1 mg/kg; Cd ≤ 1 mg/kg; Pb ≤ 3 mg/kg;

<sup>3)</sup> Regulamentado mas sem limite especificado; aplica-se um limite máximo de resíduo geral de 0,01 mg/kg (base húmida);

<sup>4)</sup> R (EU) 2023/915: PCB28 e PCB153 ≤ 0.08 mg/kg; PCB118 ≤ 6,5 x 10<sup>-6</sup> mg/kg;

<sup>5)</sup> Não regulamentado;

<sup>6)</sup> R (EU) 2023/915: Benzo(a)pireno ≤ 10 µg/kg; Σ PAH4 ≤ 50 µg/kg;

<sup>7)</sup> R (EU) 2013/1019: Histamina ≤ 100 mg/kg.

## Conclusão

De forma geral, a composição dos coprodutos era intrinsecamente dependente do tipo de matéria-prima utilizada: o teor de proteína variou entre 14 e 19% (aparas de Per); o de gordura entre 0,5 e 20% (Sal); e o de cinza entre 2,4 e 7,6%. A análise do perfil de aminoácidos confirmou o interesse dos coprodutos selecionados como fontes proteicas para valorização, sendo este potencial reforçado após hidrólise enzimática. Todos os coprodutos apresentaram maior quantidade de aminoácidos não essenciais, sendo os valores relativos dependentes da espécie estudada. Os coprodutos de Per apresentaram o teor mais elevado em aminoácidos. O perfil de ácidos gordos apresentou elevada variabilidade e era dependente da espécie utilizada. Os ácidos gordos monoinsaturados (MUFA) predominaram nos coprodutos de Sal, PEP e Dou, enquanto os ácidos gordos polinsaturados (PUFA) foram predominantes na Pesc e na sardinha. Nos coprodutos de Per observaram-se maiores proporções de ácidos gordos saturados (SFA). Relativamente aos minerais, observou-se a seguinte tendência geral:  $K > Na > Mg > Fe \approx Zn > Mn > Cu \approx Cr > Ni$ . Tanto os metais tóxicos (Hg, Cd e Pb) como os poluentes orgânicos persistentes (POPs), apresentaram concentrações inferiores aos limites máximos regulamentados. Relativamente aos PAHs, os resultados obtidos indicaram níveis reduzidos destes contaminantes nas amostras analisadas. O benzo(a)pireno apresentou-se abaixo dos limites de deteção em todos os coprodutos e hidrolisados, enquanto os valores de  $\Sigma PAH_4$  se mantiveram muito abaixo dos limites máximos regulamentados. Os teores de histamina encontraram-se igualmente abaixo dos valores máximos permitidos em todos os coprodutos, à exceção do PEP.

No que respeita aos HP, estes constituem uma boa fonte proteica, apresentando teores de proteína entre 60 e 82%, com predominância de aminoácidos não essenciais. O teor em gordura revelou elevada variabilidade, oscilando entre 0,5 e 12,1%. O perfil mineral seguiu a tendência  $Na > K > Mg > Fe \approx Zn \approx Cu > Ni > Mn \approx Cr$ ; enquanto que o perfil de ácidos gordos dos HP foi muito variável e dependente do coproduto utilizado. Relativamente aos metais, verificou-se que a concentração de Hg foi superior a 0,1 mg/kg (R (UE) 2023/915) na maioria dos HP, com exceção dos obtidos a partir de Sal e Dou. Os níveis dos POPs regulamentados, os valores de PAHs, bem como os teores de histamina, eram inferiores aos limites legais aplicáveis.

Em síntese, apesar do potencial nutricional demonstrado, apenas os HP obtidos a partir de Sal e Dou cumpriram os limites regulamentares de Hg para utilização como ingrediente alimentar. Assim, a utilização dos coprodutos na produção de HP para aplicação alimentar deverá considerar o teor de Hg presente na matéria-prima, uma vez que a regulamentação em vigor restringe a utilização de ingredientes alimentares com concentrações de Hg superiores a 0,1 mg/kg.