

Rf Verkefnaskýrsla
29 - 03



Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins

Desember 2003

Áhrif þörunga og lækningajurta
á geymsluþol loðnulýsis

Margrét Bragadóttir

Skýrsluágrip Rannsóknastofnunar fiskiðnaðarins

Icelandic Fisheries Laboratories Report Summary



Titill / Title	Áhrif þörunga og lækningajurta á geymsluþol loðnulýsis / The effect of therapeutic plants and seaweeds on the shelf life of capelin oil		
Höfundar / Authors	Margrét Bragadóttir		
Skýrsla Rf / IFL report	29 - 03	Útgáfudagur / Date:	Desember 2003
Verknr. / project no.	1574		
Styrktaraðilar / funding:	Tæknisjóður Rannís		
Ágrip á íslensku:	<p>Tilgangur þessa verkefnis var að athuga hvort nýta mætti íslenskar lækningajurtir og þörunga til þess að auka geymsluþol loðnulýsis. Prófaðar voru þekktar lækninga- og heilsujurtir s.s. hvönn, birki, blóðberg, lúpína og fjallagrös, auk þörunga sem hafa verið nýttir til matar. Þráahindravirkni þessara jurta og þörunga var metin með Oxipres stöðugleikaprófunum í loðnulýsi og eins var mælt heildarinnihald fenólsambanda í þeim.</p> <p>Af þeim fjórum þörungum sem prófaðir voru í þessari tilraun reyndist aðeins þykkni úr mariusvuntum hindra þránun í loðnulýsi og það óverulega. Viðbót þykkni úr öðrum þörungum hvataði þránun loðnulýsis og það gerði þykkni úr lúpínufræjum líka. Þykkni úr öðrum lækningajurtum sýndu í öllum tilfellum þráahindravirkni í loðnulýsi og voru áhrif blóðbergs mest.</p> <p>Heildarmagn fenólsambanda þessara jurta og þörunga var í litlu samhengi við þráahindravirkni þeirra ($r = 0,36$). Af þörungunum innihélt marinkjarni mest magn af fenólum, eða 41 mg GJ/g þurrvigt, en mariusvunta, sem var eini þörungurinn sem sýndi þráahindravirkni en innihélt einungis 1,6 mg GJ/g. Fjallagrös og hvannarfræ innihéldu milli 2 og 3 mg GJ/g og fræ úr alaskalúpínu um 10 mg GJ/g. Birkilauf og blóðberg innihéldu síðan verulega hærra magn fenóla með 86 og 163 mg GJ/g, hvor um sig.</p> <p>Afrakstur verkefnisins er grunnur í frekari rannsóknir á loðnulýsi til manneldis og hvatning fyrir nýtingu á heilsuvörum úr íslenskum jurtum og sjávarfangi.</p>		
Lykilorð á íslensku:	<i>Loðnulýsi, þráahindravirkni, lækningajurtir, þörungar, fjölfenól</i>		
Summary in English:	<p>The objective of this project was to exploit Icelandic medical plants and seaweeds to improve the shelf life of capelin oil. Medical plants like angelica, birch, mountain thyme, lupin and Iceland moss, were studied, as well as seaweeds that have traditionally been consumed. The antioxidant activity of these plants and seaweeds was evaluated by Oxipres stability tests on capelin fish oil as well as the content of total phenols.</p> <p>Of the four seaweed species tested, only extract of sea lettuce showed antioxidant activities in capelin oil. The addition of extracts of other seaweeds in capelin oil showed pro-oxidant activities and that was also the case for lupin seed extract. Extracts of other medical plants showed antioxidant activities when added to capelin oil and the most in mountain thyme.</p> <p>The concentration of total phenols of these plants and seaweeds was in little correlation with their antioxidant activities ($r = 0,36$). Of the seaweeds, dabberlocks contained the highest content of total phenols, or 41 mg GAE/g dry weight, but sea lettuce which was the only seaweed with antioxidant activity contained only 1.6 mg GAE/g. Iceland moss and angelica seeds contained between 2 and 3 mg GAE/g and lupin seeds about 10 mg GAE/g. Leaves from birch and mountain thyme contained considerably higher amounts of total phenols with 86 and 163 mg GAE/mg, respectively.</p> <p>The outcome of this project is a basis for further research on capelin oil for human consumption and supports further utilisation of medical plants and seaweeds.</p>		

Skýrsluágrip Rannsóknastofnunar fiskiðnaðarins

Icelandic Fisheries Laboratories Report Summary



English keywords: *Capelin oil, antioxidant activity, therapeutic plants, seaweeds, polyphenols*

EFNISYFIRLIT

1. INNGANGUR.....	1
2. FRAMKVÆMD	2
3. NIÐURSTÖÐUR.....	5
4. UMRÆÐA OG ÁLYKTANIR.....	6
6. HEIMILDIR	12
VIÐAUKI.....	14

1. INNGANGUR

Þráahindrar eru áhugaverðir fyrir matvælaíðnaðinn þar sem þeir geta hindrað gæðarýrnun sem verður vegna þránunar. Viðbót þráavarnarefna í fitu sem oxast auðveldlega, eins og er um fjölmottaðar fitusýrur í lýsi, getur ráðið úrslitum um gæði og geymsluþol afurðanna. Þráavarnarefni eru margvísleg efni sem geta tafið, dregið úr eða hindrað þránun og aðrar bragð- og lyktarbreytingar sem orsakast af oxun. Náttúrulegir þráahindrar finnast víða í náttúrunni og oft í miklu mæli, t.d. í ýmsum ávöxtum, jurtum og grænmeti. Töluvert hefur verið fjallað um ýmis efni í náttúrunni sem hafa þráahindravirkni (Cadenas & Packer 1996, Rajalakshmi & Narasimhan 1996). Efni með þráahindravirkni eru oft flokkuð sem vatnsleysanleg eins og t.a.m. askorbínsýra, flavoníð og fjölfenól, eða fituleysanleg eins og t.d. tókóferól (E-vítamín), karótenið og Q-10. Vaxandi áhugi á náttúrulegum þráahindrum er ekki bara tilkominn vegna þess að þeir eru náttúrulegir og þess vegna æskilegri en efnaframleiddir þráahindrar, heldur vegna þess að neysla þeirra er jafnvel talin geta hindrað þróun alvarlega sjúkdóma eins og krabbameins og hjartasjúkdóma. Rannsóknir á áhrifum þráahindra á heilsu manna eru fjölmargar og hefur verið gerð ítarleg skil í yfirlitsgreinum (Ramarathnam o.fl. 1995, Kaur & Kapoor 2001). Yfirlit yfir helstu gerðir og uppsprettur náttúrulegra þráahindra í hópi flavoníða og fjölfenóla hefur verið gerð skil (Bravo 1998, Peterson & Dwyer 1998). Rannsóknir á magni fjölfenóla í ýmsum jurtum og berjum í villtri náttúru hafa verið gerðar, svo og áhrif þeirra til þess að hindra oxun í módelkefum (Kähkönen o.fl. 1999). Þær rannsóknir leiddu í ljós að ýmsar lækningajurtir sýndu sterka þráahindravirkni í línolsýrumódeli. Íslenskar jurtir hafa reynst búa yfir lækningamætti (Ingólfssdóttir o.fl. 1998, Guðbjarnarson 2003) og forprófanir á helstu þörungum í kring um landið sýndu þráahindravirkni í sumum tegundum (Ólafsson & Bragadóttir 1995). Þá reyndist þráahindravirkni þörunga meiri að vori til heldur en síðsumars og snemma vetrar. Íslenskar jurtir og þörungar gætu innihaldið meira magn en ella vegna kaldra vaxtarskilyrða. Rannsóknir á íslenskum jurtum hafa aðallega verið í tengslum við lækningamátt jurtanna og á sviði lyfjaþróunar hjá Háskóla Íslands, en þráahindravirkni þessara jurta er að mestu ókönnuð. Hugsanlegt er að hollustugildi þessara jurta megi að hluta til rekja til þráahindravirkni. Viðbót náttúrulegra þráahindra úr íslenskum

lækningajurtum eða þörungum gæti reynst vel til þess að tryggja stöðugleika afurða eins og loðnulýsis og stuðlað að fleiri notkunarmöguleikum.

Rannsóknir á gæðum og geymsluþoli lýsis hafa verið stundaðar á Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins um árabíl og ýmsar aðferðir prófaðar til þess að meta þránun í lýsi með og án þráavarnarefna (Bragadóttir o.fl. 1992). Geymsluþol lýsis, miðað við jurtaolíur, er mjög takmarkað og hefur þar af leiðandi einkum verið notað til inntöku sem meðalalýsi eða hert til smjörlikisgerðar. Frekari notkun á lýsi til manneldis grundvallast á því að hægt sé að verja það gegn þránun. Notkunarmöguleikar á loðnulýsi til manneldis eru ókannaðir, en ætla má að þannig mætti skapa ný markaðstækifæri og stórauka verðmæti loðnuafurða. Með því að huga betur að vinnslu- og geymsluþáttum má væntanlega þróa loðnulýsi með bragðgæði á við matarolíu, en grundvallaratriði í slíkri vöru er samt sem áður að geymsluþolið sé viðunandi.

Tilgangur þessa verkefnis var að athuga hvort vatnsleysanlegir þráhindrar af flokki fjölfenóla finnast í íslenskum lækningajurtum og þörungum, en einnig að rannsaka hvort fituleysin efni úr þessum jurtum og þörungum hafi þráhindravirkni í loðnulýsi.

2. FRAMKVÆMD

Efni

Þörungar sem notaðir voru í tilraunina voru tíndir í fjöru við Vatnsleysuströnd í lok maí. Lækningajurtir og plöntur voru tíndar á Suðvestur- og Vesturlandi í ágúst, nema fjallagrösin sem voru tínd á Norðausturlandi á sama tíma. Lýsi hf. útvegaði góðfúslega loðnulýsið, sem var afsýrt, kaldhreinsað, bleikt og aflyktað. DL- α -tókóferól var frá BASF Aktiengesellschaft (Lüdwigshafen, Þýskalandi). Tween 40 (polyoxyethylene sorbitan monopalmitate) var frá Sigma (St. Louis, USA). Línolsýra (cis,cis-9,12-octadecadienoic acid) og β -karóten og frá Calbiochem (La Jolla, Canada). Folin-Ciocalteu hvarfefnalausn, natíum-karbónat, gallinsýra (3,4,5-trihydroxybenzoic acid), natríum þíosúlfat og ísedíksýra voru frá Merck (Darmstadt, Þýskalandi). Lífrænir leysar voru af HPLC flokki.

Útdráttur

Þörungarnir voru notaðir ferskir en plönturnar voru þurrkaðar við stofuhita (24 °C) og í myrkri. Öll sýni voru meðhöndluð með útdrætti innan viku frá tínslu. Útdráttur var gerður á hökkuðum sýnum samkvæmt aðferð Bligh og Dyer (1959). Útdráttarfasarnir (klóróformfasi og metanól/vatnsfasi) voru geymdir við -20° C og mælingar gerðar á þeim innan þriggja mánaða. Þurrefnisinnihald í fituleysanlega þættinum (klóróformfasa) var ákvarðað með því að taka ákveðinn hluta af klóróformfasanum og þurrka á hitabaði við 60° C í 30 mín. í bikarglasi, sem var vigtað fyrir og eftir þurrkun. Fyrir mælingu á súrefnisupptöku var hæfilegt magn af klóróformfasanum eimað þurrt á hverfieimara (Büchi, Switzerland) við 37 °C undir lofttæmi og leifar klóróforms fjarlægðar undir köfnunarefnisstreymi í 5-10 mín. Síðan var loðnulýsi blandað saman við, þannig að styrkleiki þurrefnis væri 500 mg/kg í loðnulýsinu. Metanól/vatnsfasinn var notaður við mælingar á fjölfenólum. Allar mælingar voru gerðar í tvísýni.

Vatnsinnihald

Vatnsmæling á sýnunum var gerð með þurrkun í ofni við 102-104 °C í 4 t (ISO 1983).

Fjölfenól

Heildarmagn fenólsambanda í metanól/vatns-útdráttarfasa sýna var ákvarðað samkvæmt Folin-Ciocalteu prófi (Singleton & Rossi 1965). Sýnin (100 µL) voru pípettuð ofan í 10 mL mæliflöskur, ásamt 0,5 mL Folin-Ciocalteu's hvarflausn og 1,5 mL af natríum karbónat-laun (20%). Flöskurnar voru fylltar með eimuðu vatni og síðan láttnar standa í 2 t. Gleypni lausnanna við 765 nm var mæld með ljósgleypnimæli (Varian DMS 80, UV-vis spectrophotometer, Varian, Inc., Varian, Inc., Palo Alto, USA). Niðurstöður voru gefnar upp sem gallinsýru- (gallic acid - 3,4,5-trihydroxybenzoic acid) jafngildi í mg/ g þurrvig (mg GJ/ g þv).

Peroxiðgildi

Peroxiðgildi loðnulýsis var mælt með jodómetrískri títrun (AOAC 1990). Niðurstöður voru gefnar upp sem milliequivalent peroxíðs í kg loðnulýsis (meq/kg).

Stöðugleikapróf á lýsi

Stöðugleikapróf á loðnulýsi voru gerð í Oxipres tæki (Mikrolab Aarhus A/S, Højbjerg, Denmark), undir súrefnisþrýstingi (5 kPa). Mælingar á þrýstingi með tíma voru gerðar við 60 °C í sýnum (5 g). Hindrunarbímabilið var ákvarðað út frá þrýstingsbreytingum sem verða í sýnum þegar þau taka upp súrefni og koma fram sem þrýstingsfall á grafi, þannig að hægt var að teikna upp skurðpunkt láréttar línu í upphafi á móti hallandi línu við þrýstingsfallið (sjá dæmi í viðauka). Hindrunartímabilið er skilgreint þar sem skurðpunkturinn sker tímaásinn (klst. eða dagar). Jurta- eða þörungabykkni frá fituleysanlega hluta útdráttarins voru prófuð í styrkleikanum 500 mg/kg í loðnulýsinu. Þráahindravirknin var gefin upp sem hlutfallsleg hindrun (%), eða áhrif prófunarefna á hindrunartímabil loðnulýsis.

Þráahindravirkni í vatnsleysanlegum efnum

Þráahindravirkni vatnsleysanlegra efna úr metanól/vatns-útdráttarfasa, var mæld með því að fylgjast með samtengdri oxun β -karótens og línolsýru skv. aðferð sem var þróuð af Marco (1968) með breytingum frá Subba og Muralikrishna (2002) og hefur áður verið lýst (Bragadóttir 2001). β -Karóten (1-2 mg) var leyst í klóróformi (10 mL) og þynnt þannig að ljósgleypnin við 470 nm væri á bilinu 0,7-0,8. Hluti af β -karóten lausninni (~1 mL) was pípettaður ofan í brúna suðufloösku ásamt 20 mg af línolsýru og 200 mg af Tween 40. Klóróformið var fjarlægt undir köfnunarefnisstreymi og leyfarnar leystar upp í 50 mL af súrefnisríku, eimuðu vatni. Skammtar (2,5 mL) af þeirri lausn voru pípettaðir í einnota kúvettur og 0,1 mL af sýnalausn bætt út í. Viðmiðunarsýni var útbúið með eimuðu vatni í stað sýnalausnar. Upphafsmæling var gerð við 470 nm í ljósgleypnimæli (Varian DMS 80, UV-vis spectrophotometer, Varian, Inc., Varian, Inc., Palo Alto, USA). Síðan voru kúvetturarnar settar í 50 °C heitt vatnsbað í myrkri. Að því loknu var

Ljósgeypnin mæld aftur eftir 120 mín. hitun. Niðurstöður á þráahindravirkni (pV) vatnsleysanlegra efna voru gefnar upp sem hindrun í % af viðmiðun (V) eftir 120 mín. hitun:

$$pV = \frac{S-Lg_{120 \text{ min}} - V-Lg_{120 \text{ min}}}{V-Lg_{0 \text{ min}} - V-Lg_{120 \text{ min}}} * 100$$

S-Lg er ljósgeypni sýnis og V-Lg er ljósgeypni viðmiðunarsýnis.

3. NIÐURSTÖÐUR

Peroxíðgildi loðnulýsisins sem notað var í tilraunina var 0,55 meq/kg. Hindrunartímabil loðnulýsisins var $43,25 \pm 1,04$ klst. við 60 °C í Oxipres-tæki. Niðurstöður á heildarmagni fenólsambanda og þráahindravirkni fituleysanlegra efna í þörungum og plöntum eru teknar saman í töflu 1. Af þeim fjórum þörungum sem prófaðir voru í þessari tilraun reyndist aðeins maríusvunta hindra þránun í loðnulýsi og jók hindrunartímabilið aðeins um rúm 2%, en beltisþari, hrossaþari og marinkjarni virkuðu aftur á móti þráahvetjandi og minnkuðu hindrunartímabil loðnulýsis um 8-14%. Þykkni úr fræjum af alaskalúpínu sýndi einnig mikla þráahvatavirkni og stytta hindrunartímabilið um 50%, en þykkni úr hvannarfræjum lengdi hindrunartímabilið um tæp 6%. Fjallagrös og birkilaufum sýndu einnig þráahindravirkni og lengdu hindrunartímabilið hvor um sig um 4% og 7,5%. Blóðberg var síðan sú jurta sem jók mest hindrunartímabil loðnulýsis, eða um tæp 13%.

Heildarmagn fenólsambanda þessara jurta og þörunga var í litlu samhengi við þráahindravirkni fituleysanlegra efna úr þeim ($r = 0,36$). Marinkjarni innihélt mest magn af fenólum, eða 41 mg GJ/g þurrvigt, en maríusvunta sem var eini þörungurinn sem sýndi þráahindravirkni í loðnulýsi, en innihélt einungis 1,6 mg af fenólum/g þv. Fjallagrös og hvannarfræ innihéldu milli 2 og 3 mg GJ/g þv og fræ úr alaskalúpínu um 10 mg GJ/g þv. Birkilauf og blóðberg innihéldu síðan verulega herra magn fenóla með 86 og 163 mg GJ/g þv, hvor um sig.

Tafla 1. Niðurstöður mælinga á þörungum og plöntum, ásamt þráahindravirkni 0,5% þykkna af þeim í loðnulýsi (sem hindrun, % H), við 60 °C í Oxipres.

Hráefni		Vatns- innihald (%)	Fitu- innihald ^a (%)	Heildarmagn fenóla (mg GJ/g þv)	% H
Beltisþari	<i>Laminaria saccharina</i>	84,1	0,39	9,05	-7,9
Hrossaþari	<i>Laminaria digitata</i>	83,0	0,43	0,73	-14
Marinkjarni	<i>Alaria esculenta</i>	81,5	0,56	41,0	-13
Maríusvunta ^b	<i>Ulva lactuca</i>	81,4	0,78	1,57	2,3
Alaskalúpína (fræ)	<i>Lupinus nootkatensis</i>	12,9	11,1	9,80	-52
Birki (lauf)	<i>Betula pubescens</i>	12,2	6,85	163	7,5
Blóðberg	<i>Thymus praecox</i>	13,8	4,56	86,5	12
Fjallagrös	<i>Cetraria islandica</i>	2,2	2,21	2,34	4,3
Hvönn (fræ)	<i>Angelica archangelica</i>	14,0	10,2	2,69	5,6

^a Heildarmagn fituleysanlegra efna mælt með Bligh & Dyer fituútdrætti.

^b Blanda af *Ulva lactuca* og *Ulvaria obskura*.

Þau sýni sem mældust með hæst heildarmagn af fenólum í metanól/vatnsfasa voru líka prófuð í β-karóten/línolsýrumódeli í þeim tilgangi að meta þráahindravirkni vatnsleysanlegra efna úr þessum sýnum í ýrulausn. Öll sýni sem mæld voru sýndu þráahindravirkni í þessu prófi. Samanburðarsýni af tókóferóli (100 ppm) gaf þráahindravirkni upp á 83%, maríusvunta 42%, lúpína 69%, blóðberg 78% en birki 178%.

4. UMRÆÐA OG ÁLYKTANIR

Í þessari tilraun voru prófaðar fjórar tegundir af þörungum sem annað hvort hafa verið nýttir til matar á Íslandi, eða sem líkjast þeim tegundum sem t.d. Japanir borða. Þráahindravirkni mælist mjög lág í maríusvuntu, en hinir þörungarnir sýndu þráahvatavirkni. Forprófanir á helstu þörungum í kring um landið sýndu þráahindravirkni í sumum þörungategundum og var hún meiri að vori, en síðla sumars og snemma vetrar (Ólafsson & Bragadóttir 1995). Reyndar sýndu allir þeir þörungar sem tíndir voru

snemma vetrar, í nóvember, annað hvort enga þráhindravirkni eða þráahvatavirkni (Ólafsson & Bragadóttir 1995). Prófunaraðstæður voru ekki sambærilegar því í tilraun Ólafssonar og Bragadóttur (1995) var prófað við lægra hitastig, eða 30 °C, en í þessari tilraun var notað 60 °C. Í rannsókn Trojáková o.fl. (2001) á áhrifum rósmarín og salvíu á þránun í olíum og fitu reyndist hindrun þessara kryddtegunda mun meiri við aðstæður í Schaal oven prófi, þar sem fylgst er með myndun peroxíða við 60 °C, en við 100 °C í Oxipres-tæki. Mismunurinn gæti stafað af mismunandi hitastigi vegna þess að þráhindravirkni efna er oftast minni við hærri hitastig (Frankel, 1993). Í þessari tilraun var prófað að meta þráhindravirknina við 30°C, en þá tók hvert próf meira en mánuð í keyrslu og því var afraðið að hækka hitastigið upp í 60 °C. Það orðspor fer af þörungum að þeir geymist vel og séu stöðugir gagnvart þránun (Ramarathnam o.fl. 1995). Þykkni úr brúnþörungum hafa sýnt sig hafa sterka þráhindravirkni og hafa verið prófuð sem innihaldsefni í ýmis matvæli eins og súpur, krydd og salatsósúr (Ramarathnam o.fl. 1995). Wong og Cheung. (2001) mældu heildarfenólinnihald í nokkrum rauð- og grænþörungum, á bilinu 8,4-9 mg GJ/g þurrvigt. Í þessari tilraun var heildarmagn fenólsambanda í þörungunum mun breytilegra, eða á bilinu 0,7 til 41 mg GJ/g þurrvigt. Í rannsókn Nagai og Yukimoto (2003) reyndust fjórar þörungategundir sem þeir prófuðu innihalda fjölfenól á bilinu 2,1-45 mg/g þurrvigt. Sömu höfundar fengu góða fylgni milli innihalds af fjölfenólum og þráhindravirkni sem var metin með oxun línólsýru, nema fyrir þörungategundina sjávarkál (*Ulva pertusa*), sem er skild maríusvuntu (*Ulva lactuca*) sem er einnig nefnd sjávarkál eða sea lettuce (Guiry 2003).

Samhliða þessari tilraun fór fram rannsókn á möguleikum þörunga (maríusvuntu) til þess að framkalla ferskleikaeinkenni í loðnulýsi fyrir tilstuðlan lipoxýgenasavirkni (Rósa Jónsdóttir o.fl. *óbirt skýrsla*). Í þeirri rannsókn var hakkaðri maríusvuntu bætt út í loðnulýsi (sama lýsi og notað var í þessari rannsókn) í 3,3%, 6,7% 10% og 16,7% styrk (w/v) og fylgst með þránun sýnanna við stofuhita (20 °C) og lýsingu (venjulegar flúrperur), og hrist var upp í flöskunum daglega. Til samanburðar var notað loðnulýsi sem var meðhöndlað á sama hátt, en án þess að maríusvuntu væri bætt út í. Þránun var metin eftir 4 vikna geymslu með mælingum á peroxíðgildi, gasgreinimælingum og lyktarmati. Endanleg túlkun á lokaniðurstöðum liggur ekki fyrir, en ljóst er að viðbót maríusvuntu dróg talsvert úr þránun loðnulýsis við þessar aðstæður. Í samanburði við

viðmiðunarlýsi má reikna út þráahindravirkni maríusvuntu sem hlutfallslega hindrun (%) á peroxíðgildi. Þannig reyndist maríusvunta sýna 43-63% hindrun og mest þar sem viðbótin var hæst. Myndefni þránunar, sem mæld voru með gasgreini, voru einnig í mun hærra magni í hreinu loðnulýsi heldur en í loðnulýsi með maríusvuntu. Mat á áhrifum maríusvuntu til þess að framkalla ferskleikaeinkenni í loðnulýsi liggja ekki fyrir, því eins og áður sagði, liggur endanleg úrvinnsla niðurstaðna ekki fyrir. En lyktarmat og gasgreinimæling benda til þess að örveruvöxtur hafi orðið í sýnunum og því er ekki líklegt að unnt verði að meta áhrif til þess að framkalla ferskleikaeinkenni út frá fyrirbyggjandi tilraun.

Kähkönen o.fl. (1999) gerðu rannsóknir á magni fjölfenóla í 92 sýnum af jurtum og berjum, bæði ræktuðum og úr villtri náttúru. Höfundarnir fundu fjölfenól í öllum sýnum og í sumum berjum í háum styrk (> 20 mg GJ/g þurrvigt). Hins vegar ályktuðu höfundarnir að þráahindravirknin, sem metin var með oxun línolsýru, gæfi ekki alltaf góða fylgni við hátt heildarinnihald af fjölfenólum. Að þeirra mati gæfi mæling á fjölfenólum með aðferð Folin-Ciocalteu ekki raunsanna mynd af magni eða gæðum fenólsambandanna í jurtunum og eins gætu verið truflandi efni í útdráttarsýnum, eins og sykrur eða askorbínsýra. Þessir höfundar mældu heildarfenólaínnihald í birkilaufum um 40 mg GJ/g þv og tæp 20 mg GJ/g í garðablóðbergi eða timjan (*Thymus vulgaris*) sem er skilt blóðbergi. Niðurstöðurnar í þessari tilraun voru um það bil fjórum sinnum hærri í íslensku birkilaufi og blóðbergi.

Fjallagrös (*C. islandica*) hafa verið notuð sem lækningajurt í gegn um tíðina, m.a. gegn lungnabólgu. Guðjónsdóttir og Ingólfisdóttir (1997) greindu efni sem talin eru hafa örveruhemjandi áhrif í fjallagrösnum sem tínd voru víðsvegar um landið. Um var að ræða protolichesterinic sýru og fumarprotocetraric sýru og reyndist sú fyrrnefnda hafa væga hemjandi verkun á örveru af *Mycobacteria* stofni, skyldri berklabakteríunni (Ingólfisdóttir o.fl. 1998). Gülçin o.fl. (2002) greindu þráahindravirkni í seyði úr fjallagrösnum (*C. islandica*) sem prófað var í línolsýru módeli. Fjallagrasaseyðið reyndist einnig vel á öðrum prófum til þess að meta þráahindravirkni, eins og afoxunargetu og hæfni til að binda sindurefni og súperoxíð anjónir. Höfundarnir prófuðu ekki virkni fjallagrasa í

hreinum olíum eða fitu. Niðurstöðurnar í þessari tilraun sýndu væga þráahindravirkni í loðnulýsi og frekar lágt innihald af fjölfenólum (2,3 mg GJ/g þurrviggt).

Alaskalúpína (*Lupinus nootkatensis*) hefur verið notuð sem uppgræðsluplanta hér á landi og sem lækningajurt, einkum fyrir krabbameinssjúklinga til þess að byggja upp ónæmiskerfi þeirra. Rannsóknir á lífvirkni í lúpínuseyði og lúpínurót sem gerðar voru að undirlagi íslenskra vísindamanna við lyfjafræðideild Chicago-háskóla á 12 tegundum krabbameinsfrumna í ræktun, sýndu ekki bein áhrif á krabbameinsfrumur (Guðbjarnarson 2003). Hins vegar sýndi tvíblind vixlrannsókn, sem gerð var samhliða á Rannsóknastöð Hjartaverndar og Rannsóknastofu Háskólans í ónæmisfræði, að neysla á lúpínuseyði örvaði starfsemi í beinmerg og styrkti ónæmiskerfi manna (Guðbjarnarson 2003). Lúpína er belgjurt og hægt er að nýta fræin eða baunirnar, sem hafa hátt næringargildi, á sama hátt og sojabaunir í fóður og til manneldis (El-Adawy o.fl. 2001, Lampart-Szczapa o.fl. 2003). Sum lúpínuafrbrigði innihalda mikið af beiskum alkalóíðum af quinolizidine flokki, sem gerir fræin nánast óneysluhæf og jafnvel eitruð. Það er þó bót í máli að alkalóíðar eru vatnsleysanleg efni sem hægt er að skola burt við vinnslu, en einnig hafa verið ræktuð upp lúpínuafrbrigði með lágu alkalóíðainnihaldi (El-Adawy o.fl. 2001). Lúpínubaunir, líkt og aðrar baunir, innihalda lífvirk efni með þráahindravirkni (Tsaliki o.fl. 1999). Þannig sýndi metanólútdráttur af mjöli úr lúpínu (*Lupinus albus* ssp. *Graecus*) meiri þráahindravirkni en samskonar útdráttur úr sojabaunamjöli í línólsýrumódeli (Tsaliki o.fl. 1999). Höfundarnir fundu fylgni á milli þráahindravirkni í lúpínumjöli og innihaldi þess af fosfólípíðum og fenólum. Lampart-Szczapa o.fl. (2003) prófuðu þráahindravirkni lúpínufræja (etanólútdráttur) í svínafeiti við 110° C, bæði í Oxidograph-tæki og Rancimat-tæki. Þráahindravirknin jókst með vaxandi styrk lúpínuútdráttar í feitinni, en engin fylgni var á milli þráahindravirkni og innihaldi lúpínunnar af náttúrulegum þráahindrum (tókóferól og tannín). Niðurstöðurnar í þessari tilraun komu nokkuð á óvart, því útdráttur úr fræjum Alaska-lúpínu reyndist hvetja þránun loðnulýsis verulega í Oxipres við 60 °C. Vera má að aðrir hlutar lúpínunnar hafi meiri virkni en baunirnar, en þær reyndust þó innihalda talsvert af fjölfenólum (9,8 mg GJ/g þurrviggt).

Í þessari tilraun reyndist enginn þeirra þörunga eða jurta sem prófaðar voru draga verulega úr þránun loðnulýsis við 60 °C, en þar gæti margt komið til. Til þess að prófa

Þráahindravirkni jurta og þörunga í loðnulýsi var valin útdráttaraðferð með það að markmiði að draga út fituleysanleg efni úr þörungunum og jurtunum, en þau reyndust í mörgum tilfellum þvert á móti hvetja þránun. Flestir þáahindrar hvetja reyndar þránun, ef þeir eru í mjög háum styrk, en hér voru útdráttarþykkinn bara prófuð í 0,5% styrk í lýsinu. Hugsanlegt er að fjölómettaðar fitusýrur og fleiri efni í útdráttarlausnunum hvetji þránun í loðnulýsi. Prófunarhitastigið skiptir vafalaust einnig máli og mun æskilegra væri að prófa við raunverulegrar geymsluaðstæður lýsisins, en þá tæki hvert próf aftur á móti óhóflega langan tíma, eða mánuði frekar en daga.

Allar jurtir og þörungar sem prófaðir voru reyndust innihalda fenólsambönd og í þörungunum var heildarinnihald fenólsambanda í eftirfarandi vaxandi röð; hrossaþari < maríusvunta < beltisþari << marinkjarni, en í jurtunum; fjallagrös < hvannarfræ < alaskalúpínu fræ << blóðberg < birkilauf.

Hægt er að prófa þráahindravirkni efna á margan hátt og ýmsir hafa gert úttekt og samanburð á þeim fjölda prófa sem hafa verið þróuð til þess að mæla stöðugleika efna gagnvart þránun (Gray 1978, Frankel 1991, 1993, Frankel & Meyer 2000). Hægt er að prófa virkni efna í ýmsum módelum eða matrixum, eins og olíu/lýsi, tilbúnum ýrulausnum, eða hæfni efna til þess að binda ákveðnar stakeindir (radíkala). Til þess að flýta niðurstöðum prófa eru líka nýttir ýmsir hvatar fyrir þránun (oxun), þar má nefna að hækka hitastig, hræra í lausnum, eða dæla súrefni í þær, lýsa á sýnin, eða nota járn/kopar sem hvata. Niðurstöður þessarar tilraunar voru mótvísandi að því leyti að fituleysin efni úr flestum þeim jurtum og þörungum sem prófaðir voru reyndust frekar illa í loðnulýsi mælt í Oxipres við 60 °C. Hins vegar reyndist óunnin (einungis hökkuð) maríusvunta vel í loðnulýsi við herbergishita. Hugsanlegt er að vatnsleysanlegir og fituleysanlegir þráahindrar í maríusvuntu sýni samvirkni (synergy), eins má vera að hitastigið skipti sköpum. Því var ákveðið að bæta við öðru prófi til þess að prófa þráahindravirkni í metanól/vatnsfasa þeirra sýna sem mældust með hæst heildarmagn af fenólum, til samanburðar við þráahindravirkni í fitufasa þessara sýna. Í þessu prófi oxast línolsýra samhliða β-karóteni við 50 °C í tvær klst. Þráahindravirknin er síðan metin með mælingu á ljósgleypni sýnanna við 470 nm. Mest þráahindravirkni ætti að vera 100%, þ.e. þegar ljósgleypni sýnanna er jafnhá í byrjun prófs og eftir tvo tíma við 50 °C. Ljósgleypni

birki-lausnarinnar hækkaði hins vegar með tíma, sem gæti bent til þess að einhver efni í lausninni brúnist eða gulni við 50 °C og niðurstaðan verði því hærri ljósgleypni í lok prófsins. Þessar niðurstöður verður því að birta með fyrirvara, en að því gefnu má álykta að þráahindravirkni í vatns/metanól-leysanlegum efnum þessara sýna hafi verið í eftirfarandi röð maríusvunta < lúpína < blóðberg < dl-a tókóferól (100 ppm) < birki.

Afrakstur þessa verkefnis nýtist sem grunnur í frekari rannsóknir á gæðum og geymsluþoli loðnulýsis, sem gætu skapað grundvöll til að hægt verði að nota loðnulýsi til manneldis. Ennfremur eru niðurstöðurnar hvatning fyrir nýtingu á heilsuvörum úr íslenskum jurtum og sjávarfangi. Þó svo innihaldsefni þeirra jurta og þörunga sem prófuð voru, hafi almennt ekki sýnt jákvæðar niðurstöður hvað varðar þráahindrun í loðnulýsi, reyndust þau innihalda mikið af vatnsleysanlegum þráahindrum sem sýndu töluverða virkni í ýrulausn af fitu (línolsýru) og vatni. Því er hugsanlegt að heilsujurtir eins og birkilauf og blóðberg mætti nýta til þráavarnar og bragðbætis í ýrulausnum eins og salatsósu, eða öðrum fituríkum afurðum sem innihalda bæði vatn og fitu.

6. HEIMILDIR

- AOAC. 41. Oils and fats. Peroxide value of oils and fats. 965.33. Titration method. In *Official methods of analysis*, 15th ed.; Association of Official Analytical Chemists: Arlington, Virginia, 1990; p 956.
- Bligh, E. G., Dyer, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* **1959**, *37*, 911-917.
- Bragadóttir, M. On the Stability of Icelandic Capelin Meal. MS thesis. University of Iceland, 2001, 1-87.
- Bragadóttir, M., Þórisson, S., Hjaltason, B. Þránun lýsis. *Rit Rf* **1992**, *32*, 1-35.
- Bravo, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutr. Rev.* **1998**, *56* (11) 317-333.
- Cadenas, E., Packer, L. *Handbook of antioxidants*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1996
- El-Adawy, T. A., Rahma, E. H., El-Bedawey, A. A., Gafar, A. F. Nutritional potential and functional properties of sweet and bitter lupin seed protein isolates. *Food Chem.* **2001**, *74*, 455-462.
- Frankel, E. N. Review. Recent advances in lipid oxidation. *J. Sci. Food Agric* **1991**, *54*, 495-511.
- Frankel, E. N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. *Trends Food Sci. Technol.* **1993**, *4*, 220-225.
- Frankel, E. N. ; Meyer, A. S. Review. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *J. Sci. Food Agric.* **2000**, *80*, 1925-1941.
- Gray, J.I. Measurement of lipid oxidation: A review. *JAOCS* **1978**, *55*, 539-546.
- Guðbjarnarson, S. Hvaða lækningagildi hefur lúpínan? *Vísindavefur*.
<http://visindavefur.hi.is/?id=3185>, 2003.
- Guðjónsdóttir, G. A., Ingólfssdóttir, K. Quantitative determination of protolichensterinic- and fumarprotocetraric acids in *Cetraria islandica* by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatog.* **1997**, *757*, 303-306.
- Guiry, M. D. Seaweed Site© 1995-2003 / Seaweed Site/October 10, 1975-
http://www.seaweed.ie/isio/ISIO_BIM/ulva_lactuca.htm, 2003.
- Gülçin, İ., Oktay, M., Küfrevioğlu, Ö. İ., Aslan, A. Determination of antioxidant activity of lichen *Cetraria islandica* (L). *Ach. J. Ethnopharm.* **2002**, *79*, 325-329.
- Ingólfssdóttir, K., Chung, G. A. C., Skúlason, V. G., Gissurarson, S. T., Vilhelmsdóttir, M. Anticyclobacterial activity of lichen metabolites in vitro. *Eur. J. Pharm. Sci.* **1998**, *6*, 141-144.
- ISO. 6496 - Animal feeding stuffs - Determination of moisture content, 1st ed.; International Organization for Standardization: Genf, Switzerland, 1983.
- Kaur, C., Kapoor, H. C. Antioxidants in fruits and vegetables - the millennium's health. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2001**, *36*, 703-725.
- Kähkönen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J. P., Pihlaja, K., Kujala, T. S., Heinonen, M. Antioxidant Activity of Plant Extracts Containing Phenolic Compounds. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, *47*, 3954-3962.
- Lampart-Szczapa, E., Korczak, J., Nogala-Kalucka, M. Antioxidant properties of lupin seed products. *Food Chem.* **2003**, *83*, 279-285.
- Marco, G.J. A rapid method for evaluation of antioxidants. *JAOCS* **1968**, *45*: 594-598.

- Nagai, T., Yukimoto, T. Preparation and functional properties of beverages made from sea algae. *Food Chem.* **2003**, *81*, 327-332.
- Ólafsson, G., Bragadóttir, M. Screening for antioxidant activity in Icelandic seaweed - preliminary results. In *18th Nordic Lipid Symposium*; Haraldsson, G. G., Guðbjarnarson, S., Lambertsen, G., Eds.; Lipidforum: Bergen, 1995, p 107.
- Peterson, J., Dwyer, J. Flavonoids: dietary occurrence and biochemical activity. *Nutr. Res.* **1998**, *18* (12) 1995-2018.
- Rajalakshmi, D., Narasimhan, S. Food antioxidants: Sources and methods of evaluation. In *Food Antioxidants. Technological, Toxicological, and Health Perspectives*; Madhavi, D. L., Deshpande, S. S., Salunkhe, D. K., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, pp 65-158.
- Ramarathnam, N., Osawa, T., Ochi, H., Kawakishi, S. The contribution of plant food antioxidants to human health. *Trends Food Sci. Technol.* **1995**, *6*, 75-82.
- Rósa Jónsdóttir, Guðrún Ólafsdóttir og Þrándur Helgason. Ensímírkni lipoxygenasa í sjávarfangi I. Aðdráttarafl beitu - banvænn bití. *Óbirt skýrsla Rf.*
- Singleton, V. L., Rossi, J. A. Colorimetry and total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* **1965**, *16*, 144-158.
- Subba Rao, M.V.S.S.T., Muralikrishna, G. Evaluation of the antioxidant properties of free and bound phenolic acids from native and malted finger millet (Ragi, *Eleusine coracana* Indaf-15). *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 889-892.
- Trojáková, L., Réblová, Z., Nguyen, H. T. T., Pokorný, J. Antioxidant activity of rosemary and sage extracts in rapeseed oil. *J. Food Lipids* **2001**, *8*, 1-13.
- Tsaliki, E., Lagouri, V., Doxastakis, G. Evaluation of the antioxidant activity of lupin seed flour and derivatives (*Lupinus albus* ssp. *Graecus*). *Food Chem.* **1999**, *65*, 71-75.
- Wong, K. H., Cheung, P. C. K. Nutritional evaluation of some subtropical red and green seaweeds Part II. In vitro protein digestibility and amino acid profiles of protein concentrates. *Food Chem.* **2001**, *72*, 11-17.

VIÐAUKI

Dæmi um niðurstöðu úr Oxipres-stöðugleikaprófi á loðnulýsi. Örvagnar sýna hvernig hindrunarbímabilið er fundið út frá þrýstingsbreytingum sem verða í sýnum þegar þau taka upp súrefni og koma fram sem þrýstingsfall á grafi, þannig að hægt var að teikna upp skurðpunkt láréttar línu í upphafi á móti hallandi línu við þrýstingsfallið.

