

Verkefnaskýrsla
6 - 05



Rannsóknastofnun
fiskiðnaðarins

JÚLÍ 2005

LÍFVIRK EFNI Í ÍSLENSKU
SJÁVARFANGI

YFIRLITSSKÝRLA

Ritstjórar:
Helga Gunnlaugsdóttir og
Guðjón Þorkelsson



<i>Titill / Title</i>	Lífvirk efni í íslensku sjávarfangi: Yfirlitsskýrsla		
<i>Höfundar / Authors</i>	Helga Gunnlaugsdóttir, Guðjón Þorkelsson		
<i>Skýrsla Rf / IFL report</i>	6-05	<i>Útgáfudagur / Date:</i>	Júlí 2002/July 2005
<i>Verknr. / project no.</i>	1592		
<i>Styrktaraðilar / funding:</i>	AVS sjóður sjávarútvegsráðuneytis, Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins		
<i>Ágríp á íslensku:</i>	<p>Þessi skýrsla inniheldur yfirlit um lífvirk efni sem fundist hafa í hefðbundnum sjávarafla bæði í hráefni og eftir vinnslu. Yfirlitsskýrslunni er skipt upp í 3 meginkafla eftir efnaflokkum þ.e.a.s. fitu, prótein/peptíð/amínósýrur og kolefnis-sambönd.</p> <p>Markmið skýrslunnar er fyrst og fremst að taka saman erlendar og innlendar rannsóknir og greinagerðir um lífvirk efnasambönd sem finnast í hefðbundnum sjávarafla.</p> <p>Þessi samantekt er liður í því að kanna möguleika á vinnslu og sölu markfæðis og lífvirkra efna úr íslensku sjávarfangi. Ennfremur að meta þörfina, tæknilega sem og þekkingarlega getu okkar Íslendinga til að rannsaka, þróa og framleiða lífvirk hráefni og efnasambönd úr sjávarfangi.</p>		
<i>Lykilorð á íslensku:</i>	<i>Lífvirk efni, sjávarfang, yfirlit, hefðbundinn sjávarafli</i>		
<i>Summary in English:</i>	<p>This report is a literature review on bioactive compounds that have been reported in traditional seafood catches both in raw material and after processing. The review is divided into 3 main chapters based on the major food components in seafood i.e. lipids, proteins/peptides/ amino acids and carbohydrates.</p> <p>The objective of this review is to gather and compile together information from the literature on bioactive compounds that have been reported in traditional seafood catches.</p> <p>This report is the result of a preparatory project and the main goal has been to investigate the possibilities for production and marketing of Icelandic bioactive seafood components. Moreover, the aim has been to evaluate the knowledge and technical capacity of Icelanders to study, produce and market bioactive (functional) seafood ingredients.</p>		
<i>English keywords:</i>	<i>Bioactive compounds, seafood, review, traditional seafood catches</i>		

Lífvirk efni í íslensku sjávarfangi: yfirlitsskýrsla

Ritstjórar: Helga Gunnlaugsdóttir (helgag@rf.is) og Guðjón Þorkelsson (gudjont@rf.is)
Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins,
Skúlagötu 4,
101 Reykjavík

Efnisyfirlit:

1. Inngangur	5
1.1 Skilgreiningar	5
1.2 Heimildir	5
2. Fita/lípíðar	6
2.1 Hvað er fita?	6
2.2 Hvað eru fitusýrur?	6
2.3 Hvað eru fösólípíð?	6
2.4 Hvað eru eterlípíð?	7
2.5. Hvað eru vítamín og þráahindrar?	7
2.5.1 Tókóferól	7
2.5.2 Karótíníð	7
2.5.3 D-Vítamín	8
2.5.4 Q ₁₀	8
2.6 Hvar finnst fita/fitusýrur?	8
2.7 Hvar finnst fosfólítíð?	10
2.8 Hvar finnst eterlípíð?	10
2.9 Hvar finnst vítamín og þráahindrar?	10
2.9.1 Tókóferól	10
2.9.2 Karótíníð og A-vítamín.....	11
2.9.3 D-vítamín	12
2.9.4 Q ₁₀	13
2.10 Hver er lífvirkni fitu/fitusýra?.....	13
2.11 Hver er lífvirkni fosfólípíða?	13
2.12 Hver er lífvirkni eterlípíða?	14
2.13 Hver er lífvirkni vítamína og þráahindra?	14
2.13.1 Tókóferól	14
2.13.2 Karótíníð og A-vítamín.....	14
2.13.3 D-vítamín	15
2.13.4 Q ₁₀	16
2.14 Vinnslumöguleikar	16
2.14.1 Kostir	16
2.14.2 Gallar	16
2.15 Markaður og framtíðarsýn	17
2.16 Samantekt	19
2.17 Heimildir.....	19
3 Prótein/peptíð/amínósýrur	22
3.1 Hvað eru amínósýrur, peptíð og prótein?	23
3.2 Hvar finnst prótein?	23
3.3 Hvar finnst peptíð?.....	23
3.4 Hvar finnst amínósýrur?.....	24
3.5 Hver er lífvirkni próteina.peptíða og amínósýra?	24
3.5.1 Kostir	25
3.5.2 Gallar	28
3.6 Vinnslumöguleikar	29
3.6.1 Kostir	29
3.6.2 Gallar	31
3.7 Markaður og framtíðarsýn	31
3.8 Samantekt	33
3.9 Heimildir.....	33

4 Kolefnissambönd	35
4.1 Hvað er kíttín og kíttósan?.....	35
4.1.1 Hvar finnst kíttín og kíttósan?.....	35
4.1.2 Lífvirkni kíttósans.....	36
4.2 Hvað er Squalen?.....	38
4.2.1 Hvar finnst squalen?.....	38
4.2.2 Lífvirkni squalens.....	39
4.3 Hvað er glúkósamín?.....	39
4.3.1 Hvar finnst glúkósamín?.....	39
4.3.2 Lífvirkni glúkósamíns.....	39
4.4 Hvað er chnondroitín sulfat og kollagen týpa II?.....	40
4.4.1 Hvar finnst chondrítín sulfat og kollagen?.....	40
4.4.2 Lífvirkni chondroitín sulfats og kollagens.....	40
4.5 Vinnslumöguleikar.....	40
4.5.1 Kostir.....	40
4.5.2 Gallar.....	41
4.6 Markaður og framtíðarsýn.....	41
4.7 Samantekt.....	43
4.8 Heimildir.....	43

1. Inngangur

Í því skyni að byggja upp og safna saman þekkingu á rannsóknum og möguleikum á vinnslu lífvirkra efna úr sjávarfangi var tekin saman yfirlitsskýrsla um lífvirk efni sem finnast í hefðbundnum sjávarafla þ.e.a.s. í hráefni sem berst á land í tengslum við hefðbundna vinnslu sjávarafla í sjávarútvegsfyrirtækjum. Yfirlitsskýrslunni er skipt upp í þrjá meginhluta eftir efnaflokkum þ.e.a.s. fita, prótein/peptíð og kol-efnissambönd. Í hverjum kafla er að finna ýtarlega greinargerð og tilvísanir í heimildir um efnasambönd sem rannsökuð hafa verið m.t.t. lífvirkni í þessum þrem efnaflokkum í hráefni úr hefðbundnum sjávarafla og í lok hvers kafla er tafla með samantekt um helstu lífvirku efnasamböndin í hverjum efnaflokki. Sömuleiðis hefur verið tekin saman yfirlitsskýrsla um lífvirk efni sem finnast í óhefðbundnu hráefni og beinir sjónum að möguleikum á vinnslu lífefna úr sjávarlífverum á Íslandi (Arnheiður Eyþórsdóttir og Hjörleifur Einarsson, 2005).

Markmiðið með þessari skýrslu er að:

- Taka saman erlendar og innlendar rannsóknir og greinargerðir um lífvirk efnasambönd sem finnast í hefðbundnum sjávarafla
- Taka saman einfalda greinargerð um markaði fyrir lífvirk efni úr sjávarfangi.

Þessi samantekt er liður í því að kanna möguleika á vinnslu og sölu markfæðis og lífvirkra efna úr íslensku sjávarfangi, að meta þörfina og tæknilega og þekkingarlega getu okkar Íslendinga til að rannsaka, þróa og framleiða lífvirk hráefni og efnasambönd í sjávarfangi. Þessi könnun og þarfagreining er liður í undirbúningi fyrir önnur stærri verkefni á þessi sviði. Rétt er að benda á að í sumum heimildum sem vitnað er til í þessu yfirliti um lífvirk efni í hefðbundnu sjávarfangi vantar ýtarlegan vísindalegan bakgrunn fyrir sumar fullyrðingar um lífvirkni einstakra efnasambanda, hins vegar fela þessar upplýsingar í sér vísbendingu um lífvirkni. Helstu niðurstöður verkefnisins eru birtar í samantektarskýrslu um lífvirk efni í sjávarfangi (Helga Gunnlaugsdóttir o.fl. 2005).

1.1. Skilgreiningar

Lífvirk efni (bioactive compounds): Skilgreiningin á lífvirkum efnum í matvælum er að um sé að ræða eðlislæga efnisþætti í matvælum sem reiknað er með að hafi heilsuþætandi áhrif (*health promoting food constituents*).

Markfæði verður að innihalda efni sem hafa ákveðna lífvirkni (Bioactive properties) þ.e. hafa heilsuþætandi áhrif eða æskilega lífeðlisfræðilega virkni umfram hefðbundin næringaráhrif. Þetta getur einnig átt við fæðubótarefni. Þrjár grundvallarkröfur eru gerðar til markfæðis. Það verður að vera úr náttúrulegum hráefnum, vera hluti af daglegu fæði og hafa áhrif á sérstaka „ferla“ t.d að örva líffræðilegar varnir líkamans, draga úr hættu á sérstökum sjúkdómum, stjórna líkamlegu og andlegu ástandi eða að hægja á öldrun.

Fæðubótarefni eru ofar í virðis kjöðunni. Við vinnslu þeirra þarf að einangra eða vinna „lífvirka þætti“ úr hráefnum, jafnvel breyta þeim, hreinsa, sía, þurrka og blanda við önnur efni. Útkoman eru heilsuþætandi hylki, töflur, duft, vökvi, þykkni o.fl.

Til að tryggja að ofangreind efni séu hættulaus fyrir neytendann þarf að koma í veg fyrir óæskileg áhrif, eitruáhrif, ofnæmi, óbragð og óstöðugleika. Þróa þarf vinnsluferla og eðlis-eiginleika til að hægt sé að framleiða þessi íblöndunarefni eða matvæli. Þá verður að gera sér grein fyrir framleiðslukostnaði. Það er nauðsynlegt vegna þess fyrir markaðsstarfið.

1.2. Heimildir

Arnheiður Eyþórsdóttir og Hjörleifur Einarsson.

2005. Lífvirk efni í íslenskum sjávarlífverum; Forsendur og möguleikar á nýtingu (örverur og hryggleysingar). Skýrsla til AVS. Háskólinn á Akureyri, 20 bls.

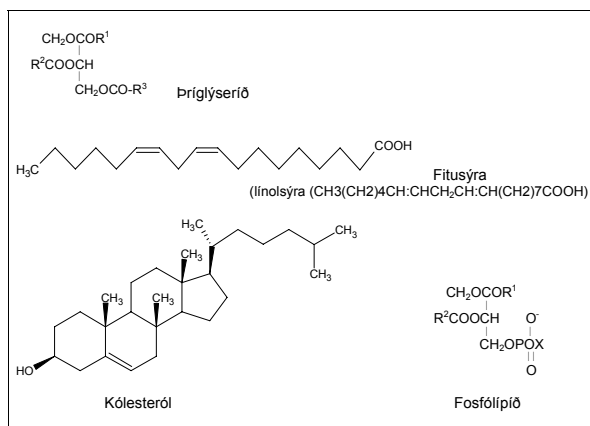
Helga Gunnlaugsdóttir, Margrét Geirsdóttir, Arnheiður Eyþórsdóttir, Hjörleifur Einarsson og Guðjón Þorkelsson. 2005. Lífvirk efni í íslensku sjávarfangi: Samantekt. Rannsóknarstofnun fiskiðnaðarins, Verkefnaskýrsla Rf, 5-05: 1-15.

2. Fita/lípíðar

Margrét Bragadóttir (margret@rf.is) og Helga Gunnlaugsdóttir (helgag@rf.is)
Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins,
Skúlagötu 4,
101 Reykjavík

2.1. Hvað er fita?

Fita eða lípíð er eitt af aðalinnihaldsefnum matvæla. Fita er hópur lífrænna efna sem eru auðþekkt á því að þau er óleysanleg í vatni, en leysast í lífrænum leysum. Fitu má skipta í einföld og samsett lípíð. Dæmi um einföld lípíð eru terpenar og stera, en samsett lípíð eru tríglyseríð, fosfólípíð, sphingólípíð og vöx (**Mynd 2.1**). Samsett lípíð innihalda eina eða fleiri fitusýrur. Fita getur einnig tengst öðrum þáttum og myndað glýkólípíð (kolvetni+fita) eða lípóprótein (prótein+fita).



Mynd 2.1. Efnabygging nokkurra mikilvægra lípíða. R₁ og R₂ eru alkyl hlutar fitusýra og X getur verið H (vetnisatóm), kólín, etanolamín, serín eða inosítól.

Í dýrum og jurtum er fitan annað hvort á formi forðafitu sem geymd er til orkunotkunar eða sem hluti af frumhimnum. Forðafitan er einkum á formi þríglyseríða, á meðan frumhimnur innihalda fosfólípíð, steróla, sphingólípíð og glýkólípíð. Auk þess inniheldur fita minna magn af óbundnum fitusýrum, mónó- og díglyseríðum, fosfólípíðum, sterólum, terpenum og ýmsum litarefnum og vítamínum.

2.2. Hvað eru fitusýrur?

Eiginleikar fitu ráðast að mestu af fitusýru-gerð hennar. Fitusýrur samstanda af stuttri eða langri kolvetnakeðju með sýruhópi á endanum. Fitusýrur geta verið mettaðar, einómettaðar eða fjölómettaðar. Mettaðar fitusýrur innihalda

enga tvíbendinga. En ef eitt eða fleiri vetni (H) eru fjarlægð af kolefnisatómunum (C) í fitusýrukeðjunni, myndast einómettuð fitusýra eða fjölómettuð fitusýra, sem hefur tvö eða fleiri tvítengi. Tvítengingin eru yfirleitt nálæt miðju keðjunnar og skipan frumeinda kringum þau er oftast cis. Í cis ísómerum eru líkustu hóparnir sömu megin, en í trans ísómerum eru líku hóparnir sitt hvorum megin við tvítengið. Bræðslumark fitu lækkar eftir því sem tvítengjum fjölgar í fitusýrum hennar. Fita með með marga tvíbendinga er því fljótandi við stofuhita, líkt og jurtaolíur og lýsi.

Fjölómettaðar fitusýrur tilheyra tveimur mikilvægum fjölskyldum fitusýra; ω -3 fitusýrum og ω -6 fitusýrum, sem fá nöfn sín út frá staðsetningu fyrsta tvíbendings, talið frá metýlenda fitusýrunnar. Líkaminn getur nýmyndað allar fitusýrur sem hann þarfnast út frá tveimur lífsnauðsynlegum fitusýrum; línólsýru (C18:2 ω 6) og línólensýru (C18:3 ω 3). Ómega-3 fitusýrur finnast nánast eingöngu í sjávarafurðum, á meðan ómega-6 fitusýrur eru algengastar í plönturíkinu.

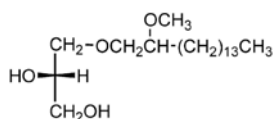
2.3. Hvað eru fosfólípíð?

Fosfólípíð eru flokkuð í tvo megin flokka eftir því hvort uppistaða þeirra er glýseról eða sphingósýl. Sphingólípíð eru byggð úr sphingósíni sem er aminoróalkóhól sem inniheldur langa ómettaða kolvetnakeðju. Fosfóglyseríð eru fituefni líkt og þríglyseríð með tvær fitusýrukeðjur en þriðju fitusýrunni er skipt út fyrir fosfathóp sem er skautaður og vatnsleysanlegur. Þessi eiginleiki fosfólípíða að innihalda skautaðan enda og fituleysanlegar fitusýrur gerir þau að mikilvægu ýruefni í matvælum, þ.e. þau binda vatn og fitu. Fosfóglyseríð eru byggð úr fosfat-sýrum sem eru 1,2-diacyl esterar af 3-glyseról fosfórsýru, tengdri við lífræna basa eða aðrar einingar (mynd 2.1). Fitusýrunnar í stöðu sn-1 og sn-2 er mismunandi að keðjulengd og ómettun. Fitusýran í sn-1 stöðu í fosfatidýlkólín úr dýrum er oftast mettuð, á meðan sn-2 staðan er oftast með fjölómettaðri fitusýru (Dugan 1976).

Sjávarfosfólípíð eru oftast fjölómettaðri en tríglyseríð (Vaskovsky 1989). Fosfatidýl-etanól-amin er venjulega ómettaðasta fosfólípíðið, en meira en 40 mismunandi fitusýrur geta fundist í fosfólípíðum sjávardýra. Helstu fitusýrur í fosfólípíðum í meirihluta sjávardýra eru 16:0, 16:1, 18:0, 18:1, 20:4 ω 6, 20:5 ω 3, og 22:6 ω 3 (Vaskovsky 1989). Fosfólípíðar hvetja ensímatískt vatnsrof fosfólípíða við mismunandi ester-tengi (Frankel 1998).

2.4 Hvað eru eterlípíð?

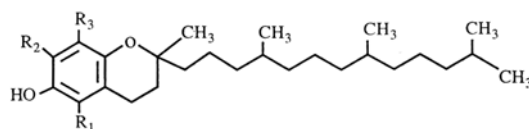
Lífefnafræði eterlípíða hafa verið gerð allgöð skil (Mangold og Paltauf 1983). Eterlípíð í náttúrunni eru afleiður af efnasamböndum sem innihalda alkyl eða 1-alkenyl hóp sem bundinn er glyseróli í stöðu 1. Eter tengd glyseról eða svokölluð alkylglyseról hafa verið þekkt í næstum hálföld og hafa verið mikið rannsökuð. Alkylglyseról eru ásamt fitualkóhólum hluti af ósápanlegum efum í lýsi. Etertengin eru mynduð og brotin niður af sérstökum ensímum og því er sundrun þeirra og nýmyndun óháð venjulegum fituefnaskiptum (Mangold og Paltauf 1983). Alkylglyseról líkjast mjög venjulegum glyseríðum en eru mjög stöðug gagnvart ensím-virkni og áhrifum efna, en þau eru ekki stöðug gagnvart oxun eða þránun (Yanishlieva-Maslarova 1983).



Mynd 2.2. Bygging metoxyleraðs alkylglyseróls, 1-O-(2-methoxyhexadecyl)glycerol.

Í upphaflegu rannsóknunum á hákarlalýsi reyndust 3-4% af eterlípíðunum vera meira skautuð en hin og reyndust það vera metoxyleruð alkylglyseról (Hallgren 1983) (mynd 2.2). Þessi efni hafa fundist víðsvegar í spendýrum og fiskum. Algengast er að methoxyleruð alkylglyseról innihaldi C16, C16:1 og C18:1 kolefni í löngu alkyl keðjunni.

Í samantekt Carbelleira (2002) er fjallað um metoxyleruð lípíð, bæði náttúruleg og efnaframléidd. Mikill áhugi er á metoxyleruðum eterlípíðum m.t.t. lívirkni og notkunar í markfæði og/eða í lyfjapróun.



R ₁	R ₂	R ₃	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	α-tocopherol
CH ₃	H	CH ₃	β-tocopherol
H	CH ₃	CH ₃	γ-tocopherol
H	H	CH ₃	δ-tocopherol

Mynd 2.3. Tókóferól.

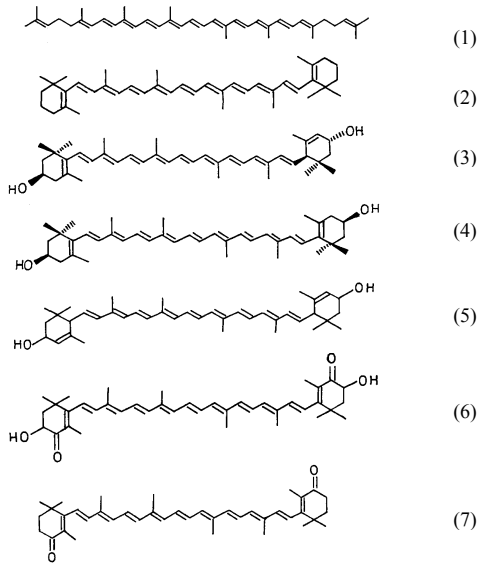
2.5 Hvað eru vítamín og þráhindrar?

2.5.1 Tókóferól

Tókóferól er fituleysið efni sem finnst í fituhluta himna og lipópróteina, þar sem það virkar sem þráhindri, aðallega með því að binda óbundanar stakeindir (radicals) (Niki 1996). Efnafræði tókóferóla og tókótrienóla hefur verið gerð ítarleg skil (Schuler 1990, Madhavi et al. 1996, Niki 1996). Nafnið E-vítamín er notað til þess að lýsa öllum tókóferólum og tókótrienólum sem hafa líffræðilega virkni sem α-tókóferól. α-Tókóferól er eitt af átta formum af E-vítamíni en þau hafa öll 6-chromanól hringbyggingu með mismunandi fjölda methyl hópa og fytól hliðarkeðju (mynd 2.3) (Madhavi o.fl. 1996). Þessi efnasambönd eru síðan flokkuð nánar út frá byggingu hliðarkeðjunnar sem tókóferól og tókótrienól, sem innihalda ómettaða hliðarkeðju með tvítengi við 3', 7'- og 11'-stöður.

2.5.2 Karótíníð

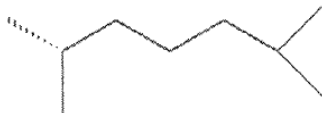
Karótíníð eru fjölómettuð ísópreníð með átta C5-ísópren einingum. Karótíníðar skiptast upp í tvo meiginhópa, karótín sem eru ómettuð kolvetni (hydrocarbons) með efnaformúluna C₄₀H₅₆ og xantófyl sem eru oxuð karótín. Karótín eru ýmist leyst í fitu eða bundin próteinum í vatnsfasa og þau koma fyrir sem óbundin, sem og í esterum, glýkósíðum, sulfötum og karótínópróteinum (Matsuno og Hirao 1989). Karótín gefa gula, appelsínugula og rauða liti sem finnst í roði og skel margra mikilvægra fisk- og skeldýrategunda. Raðir konjúgeraðra tvíbindinga mynda litarefni af mismunandi keðjulengd, sem veldur þessum sérstöku gulu til rauðu litum (Britton 1985). Nokkur mikilvæg karótíníð eru sýnd á mynd 2.4.



Mynd 2.4. Nokkur mikilvæg karótíníð, (1) lycopene, (2) β -carotene, (3) lutein, (4) zeaxanthin, (5) tunaxanthin, (6) astaxanthin og (7) canthaxanthin (Matsuno og Hirao 1989).

2.5.3 D-vítamín

D-vítamín nær yfir hóp af sterasameindum með mismunandi hliðarkeðjum, en D₃ vítamín heitir kólecalciferól (e. cholecalciferol) og myndast í húð dýra þegar ljósorka er gleypst af forvera þess, 7-dehýdrókólestereól og umbreytt í hormónavirkt form í líkamanum (mynd 2. 5).

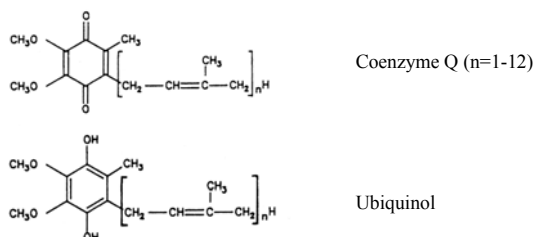


Mynd 2. 5. Kólecalciferól, D₃ vítamín.

D-vítamín er þannig ekki raunverulegt vítamín, því þeir sem fá nóga sól þurfa ekki D-vítamín úr fæðunni.

2.5.4 Q₁₀

Kóensím Q₁₀ er hópur líkra kínona (e. Quinone) (mynd 2.6). Q₁₀ eða úbíkínón (ubiquinone) er benzókín með ísópren hliðarkeðju (Kagan

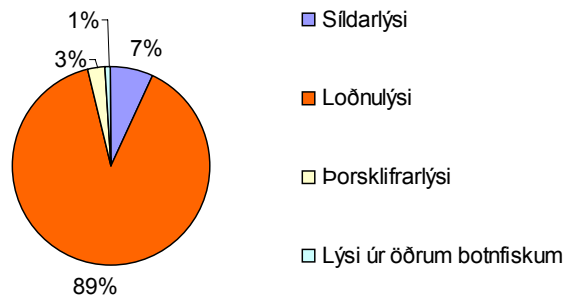


Mynd 2.6. Bygging úbíkínóns og skyldra efna.

o.fl. 1996). Ísópren hliðarkeðjan finnst í mismunandi lengd, frá 6-10 í plöntum og örverum, en nagdýr hafa Q₉ og maðurinn Q₁₀ sem aðalformið (Weber o.fl. 1997).

2.6 Hvar finnst fita/fitusýrur?

Útflutningur á lýsi árið 2002 gefur mynd af því hvar lýsið er að finna (mynd 2.7). Megnið af lýsinu er unnið úr loðnu og síld við bræðslu úr heilum fiski sem afurð fiskmjölsvinnslu. Lýsi úr kolmunna er unnið með sama hætti, en í því



Mynd 2.7. Hlutfallsleg skipting á útfluttu lýsi miðað við magn árið 2002. (<http://www.hagstofan.is/template25.asp?PageID=966> (24.05.2005))

tilviki kemur megnið af fitunni úr lifur fiskanna. Hins vegar er þorskalýsi einungis unnið úr lifrinni. Fituhlutfall í holdi og lifur er mjög breytilegt eftir árstíma og hrygningarástandi fiskanna. Til dæmis getur fituinnihald í loðnu verið hæst yfir 20% á haustin og lægst um 2-3% á vorin (Hjálmar Vilhjálmsson 1994). Einungis 0,1-0,2% af loðnulýsinu er notað til manneldis (Jón Ögmundsson 2004).

Í rannsóknarverkefni sem nefnist „Nýting og stöðugleiki aukahræfnis frá þorsfiskum“ var m.a. safnað gögnum um slóghlutfall og næringarefnainnihald í fimm bolfsktegundum við Ísland (Rustad o.fl. 2004). Þorskalýsi er eins og áður sagði unnið úr lifrinni sem var u.þ.b. 4-5% af heildarþyngd þorsksins, en fituhlutfallið í lifrinni var u.þ.b. 50-60%, eftir árstíma. Í öðrum bolfskum eins og ýsu og keilu var lifrin svipuð að hlutfalli og í þorski, en heldur meiri hjá löngu og ufsa (rúm 6%). Fituhlutfallið var álíka hátt, en þó lægst hjá ýsu (49%) og hæst hjá keilu (65%) og ufsa (53-64%). Slógið í þessum fiskum var á bilinu 3-7% af heildarþyngd að frádreginni lifur, hrognum og sviljum, en fita í slóginu var talsvert breytileg, allt frá 1,5% í ýsu upp í 8,5% í keilu, en að meðaltali tæp 4% í þorski. Gæði fitunnar í innýflum botnfiska geta

Tafla 2. 1. Fita og fitusýrur í Íslenskum bolfiski (Rustad o.fl. 2004).

Fisktegund	Mánuður	Lengd (cm)	Heildarþyngd (g)	Fituþættir í lifur										Fituþættir í slógi									
				Fitusýrur (mg/g blautvigt)										Fitusýrur (mg/g blautvigt)									
				Fita (%)	Ób. F.s. (%)	18:3n-3	18:4n-3	20:4n-3	20:5n-3 - EPA	22:5n-3	22:6n-3 - DHA	Summa n-3	n-3/n-6	Fita (%)	Ób. F.s. (%)	18:3n-3	18:4n-3	20:4n-3	20:5n-3 - EPA	22:5n-3	22:6n-3 - DHA	Summa n-3	n-3/n-6
Þorskur	apríl	58.0	1437.7	52.3	8.6	1.4	5.2	1.3	26.4	1.9	20.0	56.2	12.2	3.7	58.5	0.1	0.5	0.1	3.5	0.3	3.9	8.4	9.3
Þorskur	júní	53.2	1402.7	62.0	5.7	2.5	8.6	2.6	44.5	3.2	40.0	101.4	12.4	3.3	56.1	0.1	0.4	0.1	3.4	0.2	3.7	7.9	11.3
Þorskur	apríl	63.6	2632.8	51.6	7.0	1.4	5.1	1.4	25.7	1.8	20.3	55.7	12.7	4.4	58.7	0.3	0.7	0.2	4.3	0.5	5.4	11.4	11.4
Þorskur	júní	60.1	2141.5	54.9	6.8	2.5	8.0	2.6	41.5	3.5	40.8	98.9	12.5	2.7	53.5	0.1	0.3	0.1	2.4	0.2	2.9	6.0	10.0
Þorskur	apríl	76.4	4546.0	57.2	6.2	1.8	6.0	1.9	29.9	3.1	32.5	75.2	13.7	6.2	58.3	0.3	0.8	0.3	4.9	0.5	6.3	13.1	13.1
Þorskur	júní	70.9	3277.1	62.9	5.7	3.1	9.7	3.5	52.9	4.8	48.4	122.4	12.8	2.2	60.2	0.1	0.2	0.1	2.2	0.2	2.7	5.5	13.8
Ýsa	apríl	50.3	1487.0	48.5	4.3	1.4	5.8	1.5	28.5	4.7	31.2	73.1	13.3	1.5	61.8	0.0	0.2	0.1	1.6	0.3	3.0	5.2	8.7
Ýsa	júní	50.2	1465.6	48.8	4.7	0.8	2.9	0.9	26.1	2.8	13.8	47.3	11.8	1.5	61.6	0.0	0.1	0.1	2.0	0.3	2.1	4.6	9.2
Langa	apríl	84.0	3495.7	57.1	4.1	1.0	2.5	1.0	15.0	2.5	20.7	42.7	10.4	1.4	64.8	2.1	8.2	2.4	42.1	3.1	45.5	103.4	15.0
Langa	júní	88.6	4032.6	56.2	4.8	2.2	4.5	2.7	31.4	5.4	48.5	94.7	9.9	2.3	56.7	0.1	0.2	0.1	1.6	0.2	2.4	4.6	9.2
Ufsi	apríl	70.0	3832.9	64.2	9.8	1.7	4.7	1.7	23.2	2.6	33.5	67.4	12.7	2.4	58.6	0.1	0.2	0.1	2.0	0.2	4.0	6.6	8.3
Ufsi	júní	63.6	2714.5	53.6	11.9	1.6	3.8	1.5	28.1	1.8	27.1	63.9	12.5	2.6	53.7	0.1	0.1	0.1	2.6	0.2	3.0	6.1	10.2
Keila	apríl	56.1	2130.9	67.5	2.5	1.4	4.1	1.3	21.2	2.8	27.0	57.8	12.3	7.4	19.4	0.0	0.1	0.1	1.2	0.2	1.3	2.8	5.5
Keila	júní	65.6	3396.1	62.0	3.1	0.8	1.9	1.0	15.2	3.1	24.2	46.2	11.6	8.5	12.9	0.2	0.4	0.3	3.3	0.7	5.8	10.7	8.9

verið mjög mismunandi. Þannig var hlutfall óbundinna fitusýra (Ób. F.s) í slóginu oftast á bilinu 50-60%, nema í keilu, þar sem óbundnar fitusýrur voru einungis 13-19%, en þar var fitan einnig mest (tafla 2.1). Hlutfall óbundinna fitusýra í lifur fiskanna var mun lægra, eða á bilinu 4-8% í þorski, ýsu og löngu, en hæst í ufsa, 10-12% og lægst í keilu 2-3%.

Fitusýrugreiningar á þessum sömu sýnum sýndu að ómega-3 fitusýrur í lifur voru oftast allt að tvöfalt hærri á sumrin en á vorin, nema í ýsu, þar sem ástandið snerist við og í ufsa þar sem lítill munur var á vori og sumri (tafla 2.1). Ómega-3 fitusýrur í slógi voru hins vegar oftast mun hærri að vori en sumri, nema í ýsu, ufsa og minnsta þorskinum þar sem lítill munur var á vori og sumri. Lifrarfita úr stærsta þorskinum innihélt mest af ómega-3 fitusýrum á sumrin, 122,4 mg/g blautvigtar. Slóg úr þorski innihélt einnig mest af ómega-3 fitusýrum á vorin, ef frá er talið slóg úr löngu á vorin, sem var auk þess mjög magurt, og innihélt einungis 1,4% fitu, en þorskslógið var með 6,2% fitu þegar það var feittast á vorin, á sama tíma og ómega-3 fitusýrur voru hæstar.

Aðrar áhugaverða fitusýrur eru einómettaðar fitusýrur, en lýsi og þá sérstaklega loðnulýsi er mjög auðugt af löngum einómettuðum fitusýrum (tafla 2.2). Sjá nánari umfjöllun í kafla 2.10 um lífvirkni fitu og fitusýra.

Vegna gríðarlegra breytinga á lifnaðarháttum og fæði fólks má áætla að forfeður okkar hafi

Tafla 2.2. Fitusýrusamsetning lýsis (Heiða Pálmadóttir 2004).

Fitusýra	Loðnulýsi	Síldarlýsi	Þorskalýsi
	Hlutfall (%)		
14:0	8.1	7.6	4.0
16:0	12.2	13.2	11.3
17:0			
18:0	0.6	1.1	2.6
20:0			0.3
<i>Mettaðar f.s</i>	20.9	21.9	18.1
16:1	10.9	5.7	7.4
18:1n6			4.3
18:1n9	14.5	10.5	16.5
20:1n7		0.4	0.4
20:1n9	13.8	11.5	9.8
20:1n11		1.2	
22:1n9		1.1	0.6
22:1n11, n13	21.2	19.1	7.8
<i>Einómettaðar f.s.</i>	60.4	49.5	46.6
18:2n6	1.1	1.4	1.1
18:3n3			0.2
20:3n6			0.1
18:4n3	3	3.6	1.6
20:4n6		0.3	0.6
22:4n6			
20:4n3		0.5	0.6
20:5n3	7.4	7.7	9.5
22:5n3	0.5	0.7	1.5
22:6n3	4.2	7.6	12.4
Fjölmottaðar-n6	1.1	1.7	1.8
Fjölmottaðar-n3	15.1	20.1	25.7
n-3/n-6 hlutfall	11.0	11.4	19.6

fengið 5-10 sinnum meira af ómega-3 fitusýrum (n-3) en er í hefðbundnu vestrænu fæði og margir álíta að fæði vestrlandabúa skorti ómega-3 fitusýrur (Bengmark 1998). Ýmsar

Tafla 2.3. Efnasamsetning lifrarlýsis úr nokkrum fiskum^a (samantekt Padley 1986).

	Magn (%)			
	Geirnyt	Háfur	Gráháfur	Beinhákarl
Skautuð lípíð	2,4	8,9	4,6	4,9
Steról	1,7	-	-	-
Tríglýseríð	24,2	53,6	92,5	47,2
Alkyldíacylglyseról	66,0	37,5	-	-
Alk-1-enyldíacylglyseról	5,8	-	-	-
Sterólester og vaxester	-	-	1,5	-
Kolvetni	-	-	1,4	47,9

^a Geirnyt (*Chimaera monstrosa*), Háfur (*Squalus acanthias*), Gráháfur (*Galeorhinus galeus*), Beinhákarl (*Cetorhinus maximus*).

heilbrigðisstofnanir hafa gefið út leiðbeiningar um neyslu á ómega-3 fitusýrum og almennt má segja miðað við vestrænt fæði að auka þurfi neysluna um sexfalt (<http://www.gafta.com/fin/finhealth.html> (24.05.2005)). Leiðbeiningar um ráðlagða dagskammta voru nýlega birtar af The Food and Nutrition Board of the National Academy of Sciences. Ómega-3 þarf samkvæmt því að vera 1,1 g/dag fyrir konur og 1,6 g/dag fyrir karlmenn (IFFO 2004). Sérstakar ráðleggingar varðandi inntöku á ómega-3 fitusýrum hafa verið gefnar út t.d. af World Health Organization (WHO) fyrir mæður með börn á brjósti og ungbörn. Til viðmiðunar inniheldur ein matskeið (10 mL) af þorskalýsi u.þ.b. 1,8 g af DHA og EPA. En samkvæmt íslenskum niðurstöðum (Sjöfn Sigurgísladóttir og Heiða Pálmadóttir 1993) á fitusýrugreiningu á íslenskum fiski, mundi þurfa að neyta um 400 g af mögnum fiski eins og þorski eða ýsu til þess að fá ráðlagðan dagskammt af ómega-3.

Svo virðist sem þessi boðskapur hafi náð til neytenda því næstum 75% neytenda í Bandaríkjunum kannast við lýsi og 53% við ómega-3, auk þess hafa ómega-3 vörur verið hæstar á sölulistum yfir sérvöruflokka í Bandaríkjunum til nokkurra ára (Sloan 2004).

2.7 Hvar finnast fosfólípíð?

Fosfólípíð eru aðal byggingarlípíðið í fiskvöðva og þau finnast í háum styrk í heilavef (Morris og Culkin 1989). Fiskar með hvítt hold innihalda a.m.k. 0,7% af frumufitu, þar sem 85-95% eru skautuð lípíð, aðallega fosfatídyl etanolámín og fosfatídyl kólín (Ackman 1980). Fosfatídyl kólín er helsti fosfólípíð sjávardýrum (Vaskovsky 1989). Fosfatídyl etanolámín er næst algengast í sjávarlífverum og er venjulega 20-25% af heildarfosfólípíðum sjávardýra, en fosfatídylkólín er oftast tvöfalt herra (Ackman

1980). Fosfatídyl sérín er algengt í sjávardýrum, en fosfatídyl inosítól er ekki eins algengt, en það er sírt fósólípíð eins og fosfatídyl sérín.

Innihald og efnasamsetning fosfólípíða svo og fitusýrusamsetning er breytileg eftir árstíma, sem ákvarðast af hitastigi, næringu og æxlun (Vaskovsky 1989). Við sveltí gengur meira á þríglýseríð eða forðafituna en fosfólípíðin og þess vegna eykst hlutfallslegt innihald fosfólípíða í svelti.

2.8 Hvar finnast eterlípíð?

Eterlípíð finnast víðsvegar í lífríkinu í dýrum og örverum, en að mjög litlu leyti í jurtum. Hlutlaus eterlípíð finnast í miklu mæli í hákarla- og háfalýsi, en skautuð eterlípíð, sérstaklega 1-alkenyldíacylglyserophospholípíð (plasmalogen) finnast aðallega í heila og taugavef spendýra. Tiltölulega hátt innihald plasmalogen finnst einnig í lípíðum vöðva og hjarta. Helstu uppsprettur hlutlausra eterlípíða, sérstaklega alkyldíacylglyseróls eru í lifur brjóskfiska (tafla 2.3). Lifrarlýsi úr háf (*Squalus acanthias*) inniheldur u.þ.b. 45% hlutlaus eterlípíð og lifrarlýsi úr geirnyt eða rottufiski (*Chimaera monstrosa*) inniheldur 60-70% hlutlaus eterlípíð og þetta lýsi er besta uppspretta alkyldíacylglyseróls og 1-alkenyldíacylglyseróls sem þekkt er (Mangold 1983). Hold háfs inniheldur um 14% fitu og þar af er um þriðjungur er eterlípíð (Mangold 1983).

2.9 Hvar finnast vítamín og þráhindrar?

2.9.1 Tókóferól

α-Tókóferól er helsti ísómerinn sem finnst í sjávardýrum (Syväoja o.fl. 1985). Tókóferól-innihald er mjög breytilegt eftir árstíma og það tapast auðveldlega við geymslu og vinnslu (Deshpande o.fl. 1996). Hver fisktegund hefur

Tafla 2.4. α -Tókóferólinnihald nokkurra fiska og fiskafurða.

Fiskur	Enskt heiti ^a	α -Tókóferól (mg/100 g vöðva)	α -Tókóferól/fitu (mg/g fitu)	Heimild
Þorskalýsi	Cod liver oil		0.26-0.32	O'Keefe & Ackman 1986
Kræklingur	Mussel	0.5		Sidwell o.fl. 1978
Lúða	Halibut	0.9		Schuler 1990
Rækja	Shrimp	0.9		-
Þorskur	Cod	0.2		-
Vetrarflundra	Flounder	0.36	0.25	Ackman & Cormier 1967
Svartþorskur	Sablefish	0.44	0.27	-
Humar	Lobster	1.5	1.51	-
Makrill (haust)	Mackerel	1.3	0.06	Bhuiyan o.fl. 1993
Sild (vor)	Baltic herring	2.45	0.36	Syväoja o.fl. 1985
Sild (haust)	Baltic herring	1.48	0.20	-
Þorskur (vor)	Cod	1.05	1.24	-
Þorskur (haust)	Cod	0.95	0.62	-
Regnbogasilungur ^b (vor)	Rainbow trout	1.89	0.19	-
Regnbogasilungur ^b (haust)	Rainbow trout	1.43	0.09	-
Lax (vor)	Salmon	2.02	0.16	-
Lax (haust)	Salmon	2.43	0.19	-
Lax ^b (eldis-)	Salmon	3.58		Refsgaard o.fl. 1998
Lax (reyktur)	Salmon	0.38		Weber o.fl. 1997
Regnbogasilungur (gufusoðinn)	Rainbow trout	1.30		-
Sild (marineruð)	Herring	0.43		-

^a Cod (*Gadus morhua* spp.), mussel (*Mytilidae* spp.), halibut (*Hippoglossus hippoglossus*), shrimp (*Pandalus* spp.), flounder (*Pseudopleuronectes americanus*), sablefish (*Anoplopoma fimbria*), lobster (*Homarus americanus*), mackerel (*Scomber scombrus*), Baltic herring (*Clupea harengus membras*), salmon (*Salmo salar*), rainbow trout (*Salmo gairdneri*).

^b Eldisfiskur.

einkennandi magn tókóferóls í vefjum sínum sem stjórnast af fæðunni, en fiskar geta ekki nýmyndað tókóferól (Ackman og Cormier 1967). Stærð og aldur skiptir líka máli, því samkvæmt rannsókn Lópoez o.fl. (1995) fannst hæst magn α -tókóferóls í yngsta regnbogasilungnum, en enginn munur var milli kynja í fullvöxnum fiskum.

Mikill munur hefur fundist í α -tókóferólinnihaldi í dökkum og ljósum fiskvöðva. Í þorski hefur magnið mælst tvöfalt hærra í dökka vöðvanum (Ackman og Cormier, 1967) og í makríl meira en fjórfalt hærra í dökka vöðvanum en þeim hvíta (Petillo o.fl. 1998).

Tókóferólinnihald er hærra í mögrum fiski en feitum og hærra í sjávarfiskum en vatna-fiskum (Syväoja og Salminen 1985).

α -Tókóferólinnihald var að meðaltali 1100 mg/kg fitu í mögrum fiski, 300 mg/kg í meðalfeitum fiski og 160 mg/kg í feitum fiski (Syväoja og Salminen, 1985) (tafla 2.4). Til samanburðar er ráðlagður dagskammtur af E-vítamíni 10 mg/dag fyrir fullorðinn karlmann.

2.9.2 Karótíníð og A-vítamín

Karótíníð eru algengustu litarefnin sem finnast í náttúrunni, þau finnast í bakteríum, gersveppum, myglusveppum, grænum jurtum og mörgum dýrum. Um 180 karótíníð hafa verið greind úr sjávarlífverum hingað til (Matsuno og Hirao 1989). Karótíníð í fiskum finnast í roði, holdi, hrognum, kynkirtlum, milta, lifur og augum. Megnið af litarefnunum í roði og vöðva í fiski og skelfiski eru xantófyl (Haard 1992). Í roði koma xantófýlin fyrir á esterformi, en í öðrum líffærum á óbundnu formi (Matsuno og Hirao 1989). Skeldýr eins og humar, krabbi og rækja með mismunandi rauða, brúna, bláa og græna liti sem allt eru astaxantín og önnur karótíníð sem eru bundin próteinum og mynda karótínóprótein (Shahidi o.fl. 1998). Astaxantín er sennilega mikilvægasta litarefnið í sjávarlífverum og finnst í alls konar sjávarlífverum eins og humri, krabba, rækju, laxi o.fl. Túnaxantín finnst víða í sjávarlífverum, en lútein er aðallega í ferskvatnsfiski og finnst í litlu magni í sjávarfiski (Simpson 1982). Karótíníð eru fátíðari í vöðva en í roði og skel (Haard 1992). Verðmæt- ar fisktegundir sem venjulega hafa holdlit eru

Tafla 2.5. A- og D-vítamíninnihald í fisklifrarlysi (byggt á Sikorski 1990).

Fisktegund	Enska	Fita í lifur (%)	A-vítamín (µg/g)	D-vítamín (µg/g)
Gráháfur	Soupin shark	25-72	12.600 - 60.000	0.1 - 1
Háfur	Dogfish	30-80	snefill	0.1 - 1
Ýsa	Haddock	40-85	60 - 900	1 - 2
Lúða	Halibut	8-30	1500 - 75.000	14 - 500
Hnúðlax	Pink salmon	3-6	3.000 - 12.000	3 - 15
Guli túnfiskur	Yellowfin tuna	3-5	10.500 - 27.000	250 - 1.125
Hvíti túnfiskur	Albacore	7-20	3.000 - 18.000	625 - 6.250

Soupin shark (*Galeorhinus galeus*), dogfish (*Squalus acanthias*), haddock (*Melanogrammus aeglefinus*), halibut (*Hippoglossus hippoglossus*), pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*), yellow fin tuna (*Thunnus albacares*), albacore (*Thunnus alalunga*).

silungur og lax. Holdliturinn stafar af astaxantíni, þó svo stöðugra kantaxantín sé notað sem viðbót í fóður (Mortensen og Skibsted 2000).

Kantaxantín litar bæði roð og hold laxa og safnast frekar upp en að því sé breytt í astaxantín (Simpson o.fl. 1981). Magn karótíníða í holdi er mjög mismunandi og stjórnast af magni í fæðu, stærð og kyni fisksins (Hatlen o.fl. 1995). Kynþroski ræður einnig nokkru um magn karótíníða í holdi, vegna þess að við kynþroska laxfiska flytjast karótíníðarnir úr holdinu yfir í roð og kynkirtla (Crozier 1970). Sýnt hefur verið fram á að styrkur bæði astaxantíns og kantaxantíns eykst við aukningu í fitu í fæði (Jensen o.fl. 1998, Storebakken og No 1992). Styrkur karótíníða í regnbogasilungi reyndist vera á bilinu 6 til 7 mg/kg í holdi silunga sem vógu 100 og 500 g, á meðan stærri silungar gátu innihaldið allt að 25 mg/kg (Storebakken og No 1992). Astaxantín í villtum laxi (*Salmo salar*) hefur verið skráð á bilinu 3,1 til 8,1 mg/kg (Schiedt o.fl. 1981). Astaxantín í eldislaxi var mælt í sex mismunandi hlutum flaka af 145 löxum sem vógu 4-4,5 kg (Refsgaard o.fl. 1998). Laxinn fékk fóður sem innihélt 90 mg/kg

astaxantín. Magn astaxantíns var að meðaltali 5,5 mg í kg holds og líffræðilegur breytileiki var 1,1 mg/kg. Það kom fram marktækur munur á astaxantín magni innan flaka, þannig var herra magn í sporði og bakhluta (dorsal) en í fremri hluta flaksins við hausinn.

Margir karótíníðar eru forverar A-vítamíns, sjá nánar í kafla 2.13.2 um lífvirkni karótíníða og A-vítamíns. Lýsi er mjög auðugt af A-vítamíni (retinól) (tafla 2.5). Ráðlagður dagskammtur af A-vítamíni er 900 µg/dag fyrir fullorðinn karlmann (Manneldisráð 2004). Til samanburðar inniheldur ein matskeið (10 mL) af þorskalýsi 480 µg af A-vítamíni (Lýsi hf 2004).

2.9.3 D-vítamín

Þeir sem fá nógá sól þurfa ekki D-vítamín úr fæðunni. Hins vegar inniheldur venjulegt fæði ekki nóg D-vítamín og því þurfum við annað hvort sólarljós eða D-vítamín viðbót til þess að hindra skort. Lýsi er mjög auðugt af D-vítamíni (tafla 2.5), en ráðlagður dagskammtur af D-vítamíni er 7 µg/dag fyrir fullorðinn karlmann (Manneldisráð 2004). Til samanburðar inniheldur ein matskeið (10 mL) af þorskalýsi 9,2 µg af D-vítamíni (Lýsi hf 2004).

Tafla 2.6. Q₁₀ innihald í nokkrum fiskum og skelfiskum.

Fisktegund	Enskt heiti ^a	Úbikínón ₁₀ (mg/100 g)	Heimild
Makrill	Mackerel	4.33	Kamei o.fl. 1986
Sardína	Sardine	6.43	-
Brynstirtla	Horse mackerel	2.07	-
	Yellow tail	2.07	-
	Cattle fish	2.38	-
	Flat fish	0.55	-
All ^b	Eel ^b	1.11	-
Silungur	Trout	1.28	Martino o.fl. 1995
Sild (marineruð)	Herring	0.27	Weber o.fl. 1997
Regnbogasilungur (gufusoðinn)	Rainbow	0.11	-
Lax (reyktur)	Salmon	0.43	-

^a Mackerel (*Scomber scombrus*), sardine (*Sardina pilchardus*), horse mackerel (*Trachurus trachurus*), eel (*Anguilla anguilla*), herring (*Clupea harengus*), salmon (*Salmo salar*), rainbow trout (*Salmo gairdneri*).

^b Eldisfiskur.

2.9.4 Q₁₀

Úbikínin finnast alls staðar í dýrum, jurtum og örverum, og í nær öllum frumum lifandi vera (Lambelet o.fl. 1992). Úbikínin finnast í mestu magni í frumum sem mynda mikla orku eins og í dökkum vöðvum fiska. Helstu uppsprettur Q₁₀ eru í kjöti og fuglakjöti, frá 0.8-20.3 mg/100 g og í fiski, á bilinu 4-27 mg/100 g (Weber o.fl. 1997). Q₁₀ innihald nokkurra fiska er tekið saman í töflu (tafla 2.6).

2.10 Hver er lífvirkni fitu/fitusýra?

Ótal yfirlitsgreina og bóka hafa verið birtar á undanförunum árum um mikilvægi lýsis og ómega-3 fitusýra á heilsuna, allt frá gigt til krabbameins og víðtækrar virkni á ónæmiskerfið (sjá ítarefni um ómega-3 fitusýrur). Ómega-3 fitusýrur skipta miklu máli til að viðhalda góðri andlegri og líkamlegri heilsu. Rannsóknir á þessu sviði beinast í auknu mæli að skilgreina gagnsemi ómega-3 fitusýra. Ómega-3 fitusýrur leiða til breytinga á myndun einkósanóíða, sem hafa áhrif á ónæmiskerfið, blóðþrýsting, blóðstorknun, líkamshita og frumuvöxt (Shahidi 1998). Ómega-3 fitusýran EPA (C21:5) er álitin hjálpa til við að viðhalda heilbrigðu hjarta með því að bæta blóðrás, lækka homocystein magn og efla ónæmiskerfið. DHA (C22:6) er talin sérstaklega áhugaverð, vegna jákvæðra áhrifa á bætt minni og vitræna eiginleika, svo og vegna hlutverks hennar í þroska heilans í ungbörnum. Nýlegar rannsóknir benda til þess að skortur á DHA geti valdið lestrarörðugleikum og athyglisbresti hjá börnum.

Langar einómattaðar fitusýrur hafa nýlega verið í sviðsljósinu, því neysla á þeim er talin geta dregið úr uppsöfnun á hexacosanoate (C26:0) í frumuhimnum með því að hindra virkni til að lengja fitusýrur (Koike o.fl. 1991). En hexacosanoate er mjög löng og ómettuð fitusýra og mælist í líkamanum í mjög litlu magni, nema við óeðlilegar aðstæður þegar mikil uppsöfnun verður á þessari fitusýru og þekkist þá sem sérstakir sjúkdómar (adrenoleukodystrophy og Zellweger syndrome). En það sem er einkum athyglisvert við C26:0 uppsöfnun sem mæld var í frumuhimnum rauðra blóðkorna í 504 körlum og konum á aldrinum 25-65 ára, var að hún hafði sterka fylgni við sömu þætti og kransæðastífla (atherosclerosis), þ.e. offitu, reykingar, hækkaðs kólesteróls í blóðvökva, svo og tríglys-

eríða, LDL-kólesteróls og öfuga fylgni við HDL-kólesteról, auk þess sem tíðni hækkaðs magns C26:0 var hærri í körlum en konum, þannig að margt bendir til þess að hækkað magn á C26:0 í himnum rauðra blóðkorna sé nátengt kransæðastíflu (Antoku o.fl. 2000).

2.11 Hver er lífvirkni fosfólípíða?

Fosfólípíð eru mikilvæg fyrir virkni og byggingu lífhimna og tempru gegndræpi þeirra, sem ákvarðast af ómettun fitusýranna í fosfólípíðinu. Viðbætur fosfólípíða í fóður fiska, skelfiska og fisklirfa hafa reynst vera til mikilla bóta (Coutteau 1997). Það hefur ekki fundist viðhlýtandi skýring á þessari þörf fyrir fosfólípíð í fæði og nýmyndun fosfólípíða í mismunandi fisktegundum er almennt talin fylgja sama ferli og í spendýrum, en hugmyndir eru um að fiskur á lírfustigi sé ófær um að nýmynda fosfólípíð nógu hratt, þegar lírfuvöxturinn er sem hraðastur (Coutteau 1977). Í samantekt Dunford (2001) um heilsuþætandi áhrif lípíða kemur fram að lesítín (phosphatidylcholine) hafi lækandi áhrif á ýmsa efnaskiptasjúkdóma og taugasjúkdóma. Það er enn fremur talið geta lækkað kólesteról og bætt lærdómshæfileika og minni manna og dýra.

Fosfólípíð geta virkað sem þráahindrar við sumar aðstæður, en heimildum um þráahindravirkni mismunandi fosfólípíða ber ekki saman. Eðlislegur og byggingarlegur munur milli og innan hvers fosfólípíðs gæti verið einn þáttur í mun sem hefur komið fram á þráahindravirkni þeirra (Nwosu o.fl. 1997). Álitid er að fosfólípíð magni virkni annarra þráahindra (synergist), bindi málmjónir og stuðli að niðurbroti hydróperoxíða (Pokorný 1987). Sami höfundur telur líklegt að fosfólípíð hvetji niðurbrot vetnisperoxíða með því að mynda óstöðugt samband með dímerum af vetnisperoxíðum, sem brotna niður án þess að mynda óbundnar stakeindir.

Fosfólípar valda vatnsrofi fosfólípíða í fiskvöðva. Á meðan vatnsrof þríglýseríða (myndun óbundinna fitusýra) veldur aukinni þránun, sýnir vatnsrof fosfólípíða öfug áhrif (Shewfelt 1981). Viðbót fosfólípasa A hefur sýnt bæði minni ensímatíska og óensímatíska þránun í vöðvamíkrósómum úr fiski (flundra - e. flounder), en viðbót fosfólípasa C dró úr ensímatískri þránun en hafði engin áhrif á óensímatíska þránun (Shewfelt o.fl. 1981). Fosfólípasi A hefur verið flokkaður sem annars stigs þráahindri (Hultin 1994, Undeland 1998).

Hugsanlegt er að vatnsrof fosfólípíða valdi umröðun í frumuhimnum, myndun eða örvun þráhindra og hindrun ensíma sem annast rafendaflutning.

Gallar. Fosfólípíð eru viðkvæm fyrir þránun. Virkni gagnvart þránun er mjög ófyrirséð, þ.e. virkar þráaletjandi við sumar aðstæður og þráahvetjandi við aðrar.

2.12 Hver er lífvirkni eterlípíða?

Eterlípíð eru minniháttar innihaldsefni í matvælum og fôðri og því er ljóst að líkami spendýra framleiðir þessi efni og nýmyndun þeirra er þekkt (Mangold og Patauf 1983). Hlutverk eterlípíða í frumunum er hins vegar ekki þekkt. Áhrif eterlípíða hafa mikið verið rannsökuð og í flestum líffræðilegum rannsóknum hefur verið notað hákarlalýsi eða 1-*O*-alkyl-2,3-díacylglyseról sem unnið er úr lýsinu eða 1-*O*-alkylglyseról úr ósápanlega hluta lýsisins (Hallgren 1983). Efnaframleidd eterlípíð og ýmis sambönd úr þeim hafa líka verið mikið rannsökuð (Carbelleira 2002). Eterlípíð hafa reynst hafa víðtæka virkni, þau minnka aukverkanir við geislameðferð, með því að draga úr fækkun hvítra blóðkorna, eins hindra þau æxlisvöxt og örva bæði og stjórna viðbrögðum ónæmiskefisins (Hallgren 1983). Eterlípíð örva frjósemi (Mitre 2004) af óþekktum orsökum, en hugmyndir eru um að alkylglyseról séu forverar PAF (platelet-activation factor). PAF er sérstakt fosfólípíð sem örvar blóðflögur, en það hefur einnig mikilvægt hlutverk varðandi frjósemi og víðtæk áhrif á æxlun almennt (Boudebush og Diehl 2001). Mikill áhugi er á metoxyleruðum eterlípíðum m.t.t. lífvirkni og notkunar í markfæði og/eða í lyfjaþróun.

2.13 Hver er lífvirkni vítamína og þráhindra?

2 13.1 Tókóferól

E-vítamín hefur lengi verið þekkt sem nauðsynlegt næringarefni fyrir dýr. Skortur veldur margvíslegum áhrifum, þ.á.m. ófrjósemi í dýrum (Deshpande o.fl. 1996). E-vítamín-skortur hefur einnig verið skráður í fiskum (Watanabe 1982). E-vítamín-skortur leiðir ekki til einkennandi sjúkdóma í mönnum, en nýlegar rannsóknir benda til þess að skortur fylgi hækkaðri áhættu á æðakölkun (atherosclerosis) og öðrum hrörnunarsjúkdómum (Bramley o.fl.

2000). Tilgátan um að E-vítamín komi í veg fyrir æðakölkun, sem er í raun uppsöfnun á fitu í æðum byggist á því að það hindri oxun á ómettaðri fitu í lípópróteinum (Pryor 2000).

Margar rannsóknir hafa sýnt að E-vítamín í líkamanum er þráahindrandi (Deshpande o.fl. 1996; Niki, 1996). Það er fenólhýdroxyl hópurinn sem er skiptir mestu um andoxunarhæfnina og að hafa a.m.k. einn methylhóp í arómatíska hringnum (Bramley o.fl. 2000).

Samkvæmt Halliwell og Gutteridge (1989) hefur E-vítamín einnig áhrif á efnaskipti arakidonsýru (C20:4 n6) í blóðflögum, hvítum blóðkornum og efnaskipti A-vítamíns.

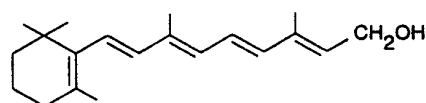
Líffræðileg virkni (biopotencies) tókóferóla er skilgreind sem upptaka í meltingarvegi, er í eftirfarandi röð; α -tókóferól > β -tókóferól > γ -tókóferól > δ -tókóferól og α -tókótrienól, sem hefur u.þ.b. 25% af lífvirkni α -tókóferóls (Deshpande o.fl. 1996).

Þráahindravirkni tókóferól ísómeranna er mismunandi við mismunandi prófunaraðstæður og heimildum ber ekki saman um afstæða virkni þeirra. Hins vegar sýna tókóferól magnaða (synergistic) virkni með askorbinsýru (C-vítamín), þar sem þessir tveir þráahindrar vinna saman á yfirborði himna þannig að askorbinsýra endurvinnur tókóferólið með því að afoxa tókóferólstakeindina (Niki, 1996). Virkni tókóferóla ræðst líka af því hvernig gengur að koma þeim þangað sem þeirra er mest þörf og í vöðva verður það helst gert með fôðrun, því þannig er α -tókóferólið innlimað í frumuhimnurnar þar sem oxun byrjar í vöðvanum (Chan og Decker, 1994).

Neikvætt. Tókóferól er viðkvæmt fyrir oxun og þáttum sem hvetja oxun, sérstaklega hita. Tókóferól eins og aðrir þráahindrar geta virkað þráahvetjandi í háum styrk.

2.13.2 Karótíníð og A-vítamín

Ein mikilvægasta virkni karótíníða er sem A-vítamín forveri í dýrum. Einungis um 50 af u.þ.b. 600 karótíníðum sem hafa verið greind og skilgreind hafa líffræðilega virkni sem A-vítamín (Olson og Krinsky 1995). Til þess að vera A-vítamín forveri þarf karótíníðið að innihalda a.m.k. einn β -íone hring í endastöðu



Mynd 2.8. Bygging A-vítamíns.

(Shahidi o.fl. 1998). A-vítamín eða retinól er alkóhól úr fjölmöttuðum ísóprenoíðum (mynd 2.8). A-vítamín er nauðsynlegt fyrir sjón, vöxt og æxlun, og það stuðlar að eðlilegu viðhaldi þekjuvefs og slímhúðar og er þannig virkur þáttur í vörnum líkamans geng smitsjúkdómum (Jón Ó. Ragnarsson 1979, Shahidi o.fl. 1998). A-vítamín sem slíkt finnst ekki í plöntum, en xantófýl sem eru ekki forverar A-vítamíns í spendýrum hafa reynst virk í vanþróuðum dýrum (lower animals) vegna þess að þau dýr geta umbreytt xantófýlum í β -karótín, sem síðan er umbreytt í A-vítamín (Shahidi o.fl. 1998).

Líffræðileg virkni karótíníða í dýrum er ekki alveg á hreinu, nema hlutverk þeirra sem forvera A-vítamíns. Aðeins grænar plöntur, sveppir og bakteríur geta nýmyndað karótíníð, eftir því sem best er vitað. Dýr fá karótíníð úr fæðunni og plöntusvif er helsta uppsprettan í vistkerfi sjávar. Eitt aðalhlutverk karótíníða í lifandi vefjum virðist tengjast ljóstillífun og án karótíníða væri ljóstillífun og líf með súrefni í andrúmsloftinu ómögulegt (Britton 1995). Í plöntum virka karótíníð til þess að safna eða vera fylgihlutur litarefna sem safna orku, flytja ljós eða orku og loks sem sameind sem veiðir (quencher) singlet súrefni eða triplet sameindir, eða verndar ljóstillífun (Shahidi o.fl. 1998).

Karótíníðainnihald er stundum hærra í æxlunarfarum þörungna, grænþörungna og dýra, sem gæti bent til þess að karótíníð tækju þátt í fjölguninni (Matsuno og Hirao 1989, Shahidi o.fl. 1998).

Hvað varðar meinafræði og óbundnar stakindir, þá virðist mikilvægasta líffræðilega hlutverk karótíníða að vera þráahindri, hæfni þeirra til þess að veiða singlet súrefni, og hugsanlegt hlutverk þeirra við að örva ónæmisviðbrögð og hindra stökkbreytingar (Deshpande o.fl. 1996, Shahidi o.fl. 1998).

Karótíníðar veiða og óvirkja óbundnar stakindir bæði *in vitro* og *in vivo* (Deshpande o.fl. 1996). Þráahindravirkni karótíníða tengist þeirra eigin oxun. Fjölmöttaða keðja sameindarinnar er mjög virkt rafeindaríkt kerfi sem er viðkvæmt fyrir árás peroxýl stakeinda og annarra efna sem hafa rafeindasækni. Karótíníð eru því viðkvæm gagnvart oxun, ljósi, hita, sýru og basa og sérstaklega blöndu af þessum þáttum (Britton 1985). Þráahindravirkni karótíníða ákvarðast af mörgum þáttum, eins og súrefnisþrýstingi, samspili við aðra þráahindra o.fl. (Palozza og

Krinsky 1994, Yanishlieva o.fl. 1998). Í sumum matvælum og módelkerfum virka karótíníðar til þess að hvetja oxun og við sumar aðstæður sem þráahindri. Jafnvægið þar á milli er mjög viðkvæmt og þráahindravirkni er öflugust við lágan súrefnisþrýsting (Jørgensen og Skibsted 1993).

Mikilvægt er að viðhalda lit sjávarafurða og breytingarnar geta verið frá smávægilegum tónabreytingum við cis/trans ísómerun til litartaps vegna sterks ljóss, lípoxýgenasa eða þurrkunar (Simpson 1982). Í rannsókn Jensen o.fl. (1998) var þránun metin í frosnum regnbogasilungi sem hafði verið fóðraður með mismunandi magni af astaxantíni. Þránun mæld sem TBARS eftir 21 mánuð í frosti, var marktækt minni í silungi sem fóðraður var með 100 ppm astaxantíni í samanburði við 40 ppm. Magn α -tókóferóls (100 eða 600 ppm) skipti hinsvegar ekki máli.

Neikvætt. Karótíníð eru mjög viðkvæm fyrir oxun og þáttum sem hvetja oxun, það er hita og ljósi. Líkt og aðrir þráahindrar geta þau virkað þráahvetjandi í háum styrk og við sérstakar aðstæður.

Það hefur lengi verið þekkt að karótíníð eru hvarfefni fyrir lípoxýgenasa ensím. Tsukunda og Amaro (1968) fundu að karfi (e. redfish) tapaði lit sínum í myrkri og kæli, og sýni úr roði og lifur brutu niður astaxantín, tunaxantín og β -karótín í litlaus efni.

2 13.3 D-vítamín

D-vítamín er hormón af steráflokki og helsta hlutverk þess er að stjórna kalk- og fosfórbúskap líkamans og beinmyndun. Auk þess hafa nær allar frumur líkamans D-vítamín viðtaka og svo virðist sem D-vítamín hafi mikilvæg áhrif á vöxt og aðgreiningu margra gerða fruma. D-vítamín hefur mikilvæg stjórnunar áhrif á nær öll líffærakerfi í líkamanum, það hefur áhrif á losun hormóna frá innkirtlum, mótar ónæmiskerfið og það er nauðsynlegt fyrir eðlilega virkni hjarta- og æðakefisins, svo og æxlunarfæra og taugakefisins (Lal o.fl. 1999). Einnig er talið að D-vítamín gagnist gegn hormómata tengdum krabbameinum eins og brjóstakrabbameini og blöðruhálskrabbameini. Hins vegar er æskileg skammtastærð til að hindra krabbamein hærri en ráðlagður dagskammtur, en stórir skammtar af D vítamíni geta valdið eitrun (hypercalcemia) (Mehta og Metha 2002).

2.13.4 Q₁₀

Úbikínón hefur margvíslega lífvirkni varðandi orkubúskap, virkni ónæmiskerfisins og sem þráhindri. Úbikínón flytur rafeindir í innri himnum mítókondríanna, sem eru orkuver frumanna og aðstoðar við myndun ATP (Kagan o.fl. 1996). Þráhindravirknin gæti verið sérstaklega mikilvæg í dökkum vöðvum fiska, þar sem magn mítókondría getur verið allt að 45% frumunnar (Petillo o.fl. 1998). Önnur hlutverk Q₁₀ gætu tengst stjórnun á vexti, flutningi kalsíums og seytitengt flæði himna (Kagan o.fl. 1996). Úbikínól er eini fituleysanlegi þráhindrinn sem dýrafrumur geta búið til „de novo“ (Kagan o.fl. 1996). Mjög lítið er vitað um hlutverk úbikínóns sem þráhindra í kjöti og fiski, en staðsetning þeirra í mítókondríum bendir til þess að það gegni mikilvægu hlutverki fyrir stöðugleika gagnvart oxun í rauðum vöðvum (Decker og Xu 1998). Q₁₀ eitt og sér virðist hafa litla þráhindravirkni, nema í samvinnu við aðra virka þráhindra eins og C-vítamín (Lambelet o.fl. 1992).

Neikvætt. Sama og um aðra þráhindra, viðkvæm fyrir oxun og geta virkað þráhvetjandi í háum styrk.

2.14 Vinnslumöguleikar

2.14.1 Kostir

Við hefðbundna lýsisvinnslu úr feitum fiski eins og loðnu, síld eða kolmunna, er hráefnið soðið við 90°C og vökvinn pressaður úr hráefninu. Pressuvökvinn er síðan skilinn í mjölskilvindu í lýsi og soð. Lýsið er síðan skilið úr soðinu í tveimur þrepum, fyrst í grófskilvindu og síðan í finskilvindu. Lokaafurðin inniheldur 0,5 til 1% vatn og óhreini. Aðrar mildari vinnsluáferðir á loðnulýsi hafa ekki verið prófaðar hérlandis. Ef nota á slíkt lýsi til mannelis gæti verið eftir nokkru að slægjast að prófa mildari vinnslu, því það er vel þekkt að hitun og mikil vinnsla þar sem loft á greiðan aðgang að lýsinu hvetur oxun. Á Rf er nú verið að vinna að verkefni sem heitir Nýjar próteinafurðir úr síld, þar sem fita og vatn fellur til sem aukaafurð eftir skiljun. Einnig stendur til að prófa loðnu í þessa vinnslu. Fitan eða lýsið sem fellur til við þessa vinnslu er væntanlega af háum gæðum því engri hitun er beitt við vinnsluna, en gallin er sá að fitan er í ýrulausn með vatninu. Full þörf er á því að kanna hvort ekki megi rjúfa ýruna á einfaldan hátt og skilja lýsið frá, auk þess að

kanna gæði lýsis sem framleitt er á þennan hátt. Í því sambandi væri áhugavert að skoða tækni sem hefur verið kölluð Elcrack, þar sem sterkir rafsviðspúlsar valda rofi á frumuhimnum, þannig að lýsið losnar úr frumunum og heimtur aukast við skiljun (Martens og Knorr 1992). Við hefðbundna hreinsun á loðnulýsi er það afsýrt, kaldhreinsað, aflyktað og bleikt. Auk þess sem nú hægt er að hreinsa lýsið enn frekar með mólíkúl-eimara. Sýnt hefur verið fram á með mælingum á súrefnisupptöku að stöðugleiki loðnulýsis minnkar við hvert þrep sem bætt er við í vinnslu lýsisins (Margrét Bragadóttir o.fl. 1992). Þannig var hrálýsið mun stöðugra en fullunnið lýsi. Mildari vinnsla og hreinsun eins og með mólékúleiming gæti hugsanlega varðveitt þá eiginleika sem gera hrálýsið stöðugast. Rannsóknir á lýsisvinnsluferlum með tilliti til gæða og stöðugleika eru í stöðugri framþróun og nýlegt dæmi um það eru viðamiklar rannsóknir á lýsi unnu úr aukaafurðum frá síldarvinnslu (Adios 2002).

Ómega-3 fitusýrur er hægt að vinna úr lýsi með ýmsum aðferðum og búa til þykkni eða auka styrk þeirra í lýsi (Shahidi 1998, Shahidi o.fl. 1998). Ómega-3 þykkni er hægt að búa til með ýmsum aðferðum m.a. úr náttúrulegum þriglýseríðum, úr breyttum þriglýseríðum, sem óbundnar fitusýrur, eða sem einfaldir alkýlest-erar af þessum sýrum. Hægt er að beita kaldhreinsun eða þáttbundinni kristöllun til þess að búa til þykkni sem inniheldur allt að 30% þykkni af ómega-3 fitusýrum.

Astaxantín er til staðar í rækjuskel og hægt er að vinna rækjumjöl úr skelinni og nýta í fóður í fiskeldi laxfiska, en möguleikar til að vinna astaxantínið úr rækjuskelinni eru líka til staðar (No og Meyers 1992).

2.14.2 Gallar

Helsti ókostur sjávardýrafitu er að henni hættir til að þrána. Nýr og ferskur fiskur er aldrei þrár. Þránun kemur fyrst og fremst fram þegar fiskurinn er geymdur eða verkaður, eða unnið lýsi úr honum.

Sjávardýrafitu sem inniheldur mikið af fjölómettuðum fitusýrum er sérstaklega hætt við sjálfhvataðri þránun, en það er sú þránun sem verður vegna snertingar við súrefni. Þeir þættir sem helst stuðla að þránun eru mikil ómettun fitunnar, súrefni, hitun, ljós og málmjónir.

Ómettuð fita er til staðar í öllu sjávarfangi, hún er holl og æskileg og við viljum að jafnaði

ekki takmarka hana. En vegna þess hve lýsi er viðkvæmt fyrir þránun er ein algengasta notkun á sjávardýrafitu til manneldis í smjörlíkisiðnaðinum, þar sem lýsið er hreinsað og hert með því að metta tvíbindinga fitusýranna.

Súrefni á greiðan aðgang að fiskfitu þegar búíð er að verka fiskinn á einhvern hátt, eða strax við flökun og enn frekar við hökkun eða frekari vinnslu. Stundum er hægt að hindra aðgang súrefnis með góðum árangri eins og í loftskiptum umbúðum, niðursuðudósum o.fl.

Hægt er að takmarka áhrif ljóss með lituðum plast- eða glerumbúðum og snertingu við málma má takmarka við ryðfrítt stál þar sem fitunni er lítil hætta búin í samburði við málma eins og kopar eða ryðgað járn. Þurrkun eða önnur vinnsla eins og söltun á fiski sem minnar vatns-virkni hefur sambærileg áhrif á þránun og málmar, því þurrkun veldur því að styrkur náttúrulegra málmsambanda eins og blóðrauða sem eru í fiskholdinu hækkar hlutfallslega í vatnsinnihaldi fisksins.

Sú lausn sem mikið var notuð áður fyrr við loðnu- og síldarlýsi var að nota það til smjörlíkisgerðar, þar sem lýsið var hert, þ.e. ómettuðu fitusýrurnar voru mettaðar með vetni.

Hersla jurtaolíu og lýsis til smjörlíkisgerðar lækkar hlutfall fjölmættaðra fitusýra niður í minna en 2%, en magn mettaðra fitusýra hækkar, auk þess sem óæskilegar trans-fitusýrur myndast.

Annað sem er neikvætt við lýsi og fitu úr sjávarlífverum er hátt magn af ýmsum mengunarefnum (Guðjón A. Auðunsson 2004, Anon 2003). Það er þó bót í máli að mögulegt er að hreinsa mörg þessara efna úr lýsinu (Hilbert o.fl. 1998). Margskonar hreinsun er nú tíðkuð við hefðbundna vinnslu á lýsi til manneldis sem miðar að því að hreinsa mengunarefni úr lýsinu. Þannig minnkar afsýring þungmálma í lýsinu, bleiking með virkum kolum minnkar díoxín, aflyktun minnkar rokgjörn efni eins og ýmis pláguefni eins og DTT, og eiming á lýsi dregur einnig verulega úr mengunarefnum (Jón Ögmundsson 2004).

2.15 Markaður og framtíðarsýn

Matvæla- og lyfjastofnun Bandaríkjanna, FDA (Food and Drug Administration), leyfir svokallað „Qualified health claims“ á hefðbundnum matvælum og fæðubótarefnum sem innihalda ómega-3 fitusýrur og þetta hefur töluvert gildi við markaðssetningu þessara vörutegunda.

Þessi merking þýðir að rannsóknir styðji þá fullyrðingu að EPA og DHA dragi úr líkum á kransæðasjúkdómum. Íslenskt hráefni sem hægt er nota við framleiðu á ómega-3 er t.d. þorsklifur, búklýsi uppsjávarfiska og slóg úr bolfiski og laxi. Reikna má með að markaður fyrir þessar afurðir vaxi hratt á næstu árum og hér er því sóknarfæri fyrir hendi.

Samkvæmt áliti aðstoðarritstjóra tímaritsins Food Technology mun vörubrún sem byggir á nýjum valkosti við trans-fitusýrur hafa hvað mest áhrif á þróun innihaldsefna í matvæla-vinnslu á næstu árum (Pszczola 2004). Nýjar reglur frá FDA krefjast þess að innihald trans-fitusýra sé merkt á umbúðir matvæla frá 1. jan. 2006. Önnur lönd eru nú þegar búin að stíga þetta skref, t.d. Danmörk sem var allra landa fyrst til þess að innleiða slíkar reglur í júní 2003. Málið er ekki einfalt, árum saman var neytendum sagt að auka neyslu á fjölmöttuðum jurtaolíum, en nú er þeim sagt að hertar jurtaolíur geti innihaldið trans-fitusýrur sem eru óhollar. Hins vegar er t.d. smjör sem áður var talin óholl fita nánast án trans-fitusýra. Þá þurfa matvælaframleiðendur að velja um hvaða fita sem er lág í trans-fitusýrum sé heppilegust í staðinn fyrir hertar jurtaolíur, þ.e. smjörlíki. Verð, eðliseiginleikar o.fl. þarf að skoða. Þróunin í fitu og olíum tók mið af eðliseiginleikum, og málefnum sem vörðuðu kólesteról, mettaðar fitusýrur, trans-fitusýrur o.s.frv. Þessi þróun var og er rekin áfram af tækniþróun, aukinni þekkingu í næringarfræði og vali neytenda. Aukin næringarfræðileg þekking á fitu beinist nú að matvörum sem hafa heilsuþættandi áhrif, sem í staðinn hefur áhrif á tækniþróun í þessum málum. Þannig getur áherslan á að þróa vörur sem eru lágar í trans-fitusýrum örvað fiturannsóknir á öðrum sviðum. Við gætum séð matarolíur úr nýjum afurðum, nýjar vörur úr fitulíki, aukin not á vörum með ómega-3 með vaxandi áherslu á nýjar uppskriftir til þess að bæta heilsu sem og eðliseiginleika fitu og olía (Pszczola 2004).

Sumar hefðbundnar vinnsluaðferðir á lýsi og olíum minnka næringarinnihald þeirra með því að fjarlægja eða breyta ýmsum þáttum í oliunni. Hitun við bræðslu lýsis er almennt notuð, en hitunin örvar þránun og niðurbrot viðkvæmra efna eins og náttúrulegra þráhindra sem eru til staðar í lýsinu. Til dæmis minnkar E-vítamíninnihald verulega við aflyktun og breyting getur orðið á hlutfalli hinna ýmsu ísómera E-vítamíns

Tafla 2.7. Samantekt á lífvirkum efnum í lýsi og virkni þeirra.

Fituefni í sjávarfangi	Hvað er	Hvar finnst	Lífvirgni
<i>Fitusýrur</i>	Byggingarefni þriglýseríða (forðafitu)		
ómega-3	fjölmettaðar fitusýrur sem hafa fyrsta tvítengi á þriðja kolefnisatómi (talið frá metýlenda sýrunnar)	Lýsi (þorsklifur & búklýsi), í slógi úr bolfiski & laxi	Eikósanólíðamyndun -áhrif á ónæmiskerfi -áhrif á blóðstorknun -áhrif á frumuvöxt Dregur úr líkum á hjarta og æðasjúkdómum Áhrif á þroska heila ungbarna Hindra uppsöfnun á C26:0
einómettaðar	fitusýrur sem hafa eitt tvítengi	Lýsi (loðnu)	Ýruefni, þráahindrar o.fl.
Fosfólípíð	Fosfólýseríð tengjast glýserólí með tveim fitusýrum en í þriðju stöðu er fosfat hópur sem er vatnsleysanlegur	Frumuhimnur (heili)	
Eterílípíð	Afleiður af efnasamböndum sem oftast innihalda alkyl eða 1-alkenyl hóp sem bundinn er glýserólí í stöðu 1	Háfa- og geirmytslifur	Áhrif á frjósemi, æxlisvöxt og ónæmiskerfi
<i>Vítamín og þráahindrar</i>			
Tóköferól (E-vítamín)	α -Tóköferól er eitt af átta formum af E-vítamíni en þau hafa öll 6-chromanól hringbyggingu með mismunandi fjölda metýl hópa og phytól hlíðarkeðju	Lýsi (þorsklifur)	þráahindri o.fl.
A-vítamín	A-vítamín eða retínól er fjölmættað ísópreníð alkohól ($C_{20}H_{29}OH$). Sumir karótínólíðar eru forverar A-vítamíns	Lýsi (þorska- og hákallalífur)	A-vítamín er þráahindri og nauðsynlegt fyrir sjón og viðhald þekjuvefs. Eflir ónæmiskerfið
Astaxantín	Karótínólíðar eru fjölmættað ísópreníð með átta C5-ísópren einingum, en astaxantín er xantófyl sem eru oxuð karótín	Rækjuskel	þráahindri og litarefni
Q ₁₀	Q ₁₀ eða úbíkínón er benzókin með ísópren hlíðarkeðju	Uppsjárvarfiskar	þráahindri, áhrif á orkubúskap og ónæmiskerfi
D-vítamín	D ₃ vítamín eða kólekalsiferól er hormónavirkt efni í líkamanum	Þorskalýsi	Sjúgmar kalk og fosfórbúskap. Áhrif á hormóna- og ónæmiskerfið.

(Dunford 2001). Nýjar vinnsluleiðir með lægra hitastigi og lágmarksvinnslu eru mögulegar.

2.16 Samantekt

Mörg mismunandi lífvirk efni finnast í fitu sjávarlífvera, en stærsti hluti fitunnar kemur úr lýsi og þar af er loðnulýsi langmest að magni til. Lifur bolfiska er einnig rík af lýsi með um 50-60% fituinnihald, en það er einnig auðugt af ómega-3 fitusýrum. Flest önnur lífvirk efni í fitu sjávarlífvera er einnig hægt að fá efnaframleidd. Samantekt á lífvirkum efnum í fitu er að finna í töflu 2.7.

2.17 Heimildir

- Ackman R.G. 1980 Fish lipids. Part 1. Í: *Advances in Fish Science and Technology*, J.J. Connell (ritstj.), Fishing News Books Ltd. Farnham, Surrey, 86-103.
- Ackman R.G., Cormier, M.G. 1967. α -Tocopherol in some Atlantic fish and shellfish with particular reference to live-holding without food. *J. Fish. Res. Bd. Can.* 24: 357-373.
- Adios, I. 2002. Production of High-Quality Fish Oil from Herring Byproducts. Ph.D. Thesis, Wageningen University, The Netherlands. [Blstal?](#)
- Anon. 2003. Dioxin and PCBs in four commercially important pelagic fish stocks in the North East Atlantic. *NORA project report*, 1-57. <http://www.sf.is/fi/finalreport.pdf>.
- Antoku Y., Tsukamoto K., Miyoshi Y., Nagio H., Anezaki M., Suwa K., Narabe Y. 2000. Correlations of elevated levels of hexacosanoate in erythrocyte membranes with risk factors for atherosclerosis. *Atherosclerosis*, 153: 169-173.
- Bengmark S. 1998. Ecoimmunonutrition: A challenge for the third millennium. *Nutrition*, 16: 563-572.
- Bhuiyan A.K.M., Ratnayake W.M.N., Ackman R.G. 1993. Nutritional composition of raw and smoked Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*), Oil- and water-soluble vitamins. *J. Food Compos. Anal.* 6: 172-184.
- Bramley P.M., Elmadafa I., Kafatos A., Kelly F.J., Manios Y., Roxborough H.E., Schuch W., Sheehy P.J.A., Wagner K.H. 2000. Vitamin E. *J. Sci. Food Agric.* 80: 913-938.
- Britton G. 1985. General carotenoid methods. *Method. Enzymol.* 111: 113-149.
- Britton G. 1995. Structure and properties of carotenoids in relation to function. *FASEB J.* 9: 1551-1558.
- Chan K.M., Decker E.A. 1994. Endogenous skeletal muscle antioxidants. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 34: 403-426.
- Coutteau P., Geurden I., Camara M.R., Bergot P., Sorgeloos P. 1997. Review on the dietary effects of phospholipids in fish and crustacean larviculture. *Aquaculture*, 155: 149-164.
- Crozier G.F. 1970. Tissue carotenoids in prespawning spawning sockeye salmon (*O. nerka*). *J. Fish. Res. Bd. Can.* 27: 973-975.
- Decker E. A., Xu Z. 1998. Minimizing rancidity in muscle foods. *Food Technol.* 52(10): 54-59.
- Deshpande S.S., Deshpande U.S., Salunkhe D.K. 1996. Nutritional and health aspects of food antioxidants. Í: *Food Antioxidants. Technological, Toxicological, and Health Perspectives*, D.L. Madhavi, S.S. Deshpande, D.K. Salunkhe (ritstj.), Marcel Dekker, New York, 361-470.
- Dugan L. 1976. Lipids. Í: *Food Chemistry*, O.R. Fennema (ritstj.), Marcel Dekker, New York, 139-203.
- Frankel E.N. 1998. Introduction. Í: *Lipid oxidation*, E.N. Frankel (ritstj.), The Oily Press, Dundee, 1-12.
- Guðjón Atli Auðunsson. 2004. Vöktun á óæskilegum efnum í sjávarafurðum 2003. Rannsóknarstofnun fiskiðnaðarins *Verkefnaskýrsla Rf.* 06-04:1-34
- Haard N.F. 1992. Biochemistry and chemistry of color and color change in seafoods. Í: *Advances in Seafood Biochemistry. Composition and Quality*. G.J. Flick, R.E. Martin (ritstj.), Technomic Publishing, Lancaster, Pennsylvania, 305-360.
- Hallgren B. 1983. Therapeutic effects of ether lipids. Í: *Ether lipids. Biochemical and biomedical aspects*, H.K. Mangold, F. Paltauf (ritstj.), Academic Press, New York, 261-276.
- Halliwell B., Gutteridge J.M. 1989. Lipid peroxidation, a radical chain reaction. Í: *Free Radicals in Biology and Medicine*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 188-276.
- Hatlen B., Aao G.H., Jørgensen E.H., Storebakken T., Goswami U.C. 1995. Pigmentation of 1-, 2-, and 3-year-old Arctic charr (*Salvelinus alpinus*) fed on different dietary astaxanthin concentrations. *Aquaculture* 238: 303-312.
- Heiða Pálmadóttir. 2004. Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins, *óbirtar niðurstöður*.
- Hilbert G., Lillemark L., Balchen S., Højskov C.S. 1998. Reduction of organochlorine contaminants from fish oil during refining. *Chemosphere*, 37: 1241-1252
- Hjálmar Vilhjálmsson 1994. The Icelandic capelin stock. *Rit Fiskideildar*, 13: 1-281.
- Hultin H.O. 1994. Oxidation of lipids in seafoods Í: *Seafoods, Chemistry, processing technology and quality*, F. Shahidi, J.F. Botta (ritstj.), Blackie Academic and Professional. Glasgow, 49-74.
- IFFO. 2004. Understanding omega-3s. International fishmeal & fish oil organisation. *IFFO Update*, 146: 6.
- Jensen C., Birk E., Jokumsen A., Skibsted L.H., Bertelsen G. 1998. Effect of dietary levels of fat, α -tocopherol and astaxanthin on colour and lipid oxidation during storage of frozen rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and during chill storage of smoked trout. *Z. Lebensm. Unters. Forshch. A.* 207: 189-196.
- Jón Ó. Ragnarsson. 1979. Vítamín í vöxt og viðhald. Í: *Næring og heilsa*. Helgafell, Reykjavík, 119-164.
- Jón Ögmundsson. 2004. Lýsi hf, *munleg heimild*.
- Jørgensen K., Skibsted L.H. 1993. Carotenoid scavenging of radicals. Effect of carotenoid structure and oxygen partial pressure on antioxidative activity. *Z. Lebensm. Unters. Forsh.* 196: 423-429.
- Kagan V.E., Nohl H., Quinn, P.J. 1996. Coenzyme Q, Its role in scavenging and generation of radicals in

- membranes. Í: *Handbook of Antioxidants*, E. Cadenas, L. Packer (ritstj.), Marcel Dekker, New York, 157-201.
- Kamei, M, Fujita, T, Kanabe, T, Sasaki, K, Oshiba, K, Otani, S., Matsui-Yuasa, I., Morisawa, S. 1986. Distribution and content of ubiquinone in foods. *Internat. J. Vit. Nutr. Res.* 56: 57-63.
- Koike R., Tsuji S., Ohno T., Yasuyuki S., Orii T., Miyatake T. 1991. Physiological significance of fatty acid elongation system in adrenoleukodystrophy. *J Neurol. Sci.* 103: 188-194.
- Lal H., Pandey R., Aggarwal S. K. 1999. Vitamin D: Non-skeletal actions and effects on growth. *Nutr. Res.*, 19: 1683-1718
- Lambelet, P., Lölliger, J. Saucy, F., Bracco, U. 1992. Antioxidant properties of coenzyme Q₁₀ in food systems. *J. Agric. Food Chem.* 40: 581-584.
- López, M.C., Satué, M.T., González, M.L., Agromont, A. 1995. α -Tocopherol content in trout oil. *Food Chem.* 53: 67-70.
- Madhavi D.L., Singhal R.S., Kulkarni P.R. 1996. Technological aspects of food antioxidants. Í: *Food Antioxidants. Technological, Toxicological, and Health Perspectives*, D.L. Madhavi, S.S. Deshpande, D.K. Salunkhe (ritstj.), Marcel Dekker, New York, 159-266.
- Mangold H.K., Paltauf F. 1983. *Ether lipids. Biochemical and biomedical aspects*, Academic Press, New York.
- Margrét Bragadóttir, Snorri Þórisson og Baldur Hjaltason. 1992. Þránun Lýsis. *Rit Rf* 32: 1-35.
- Martens B., Knorr D. 1992. Developments of nonthermal processes for food preservation. *Food Technol.* 46 (5): 124-133.
- Martino G., Haouet C., Reali C., Olivieri O., Valfre F. 1995. Coenzyme Q₁₀ and its relationship to other nutritional components of animal products. *Ital. J. Food Sci.* 7: 19-26.
- Matsuno T., Hirao S. 1989. Marine carotenoids. Í: *Marine Biogenic Lipids, Fats, and Oils*. Vol. I, R. G. Ackman (ritstj.), CRC Press, Boca Raton, 251-388.
- Mehta R.G., Mehta R. R. 2002. Vitamin D and cancer. *J. Nutr. Biochem.*, 13: 252-264.
- Mitre R., Cheminade D., Allaupe P., Legrand P., Legrand A.B. 2004. Oral intake of shark liver oil modifies lipid composition and improves motility and velocity of boar sperm. *Theriogenology*, 62: 1557-1566.
- Morris R.J., Culkin F. 1989. Fish. Í: *Marine Biogenic Lipids, Fats, and Oils*. Vol. II, R.G. Ackman (ritstj.), CRC Press, Boca Raton, 145-178.
- Mortensen A., Skibsted L.H. 2000. Antioxidant activity of carotenoids in muscle foods. Í: *Antioxidants in Muscle Foods*, E.A. Decker, C. Faustman, C.J. Lopez-Bote (ritstj.), Wiley, John & Sons, New York, 61-83.
- Niki E. 1996. α -Tocopherol. Í: *Handbook of Antioxidants*, E. Cadenas, L. Packer (ritstj.), Marcel Dekker, New York, 3-25.
- No N.K., Meyers S.P. 1992. Utilization of crawfish processing wastes as carotenoids, chitin, and chitosan sources. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 21: 319-326.
- Nwosu C.V., Boyd L.C., Sheldon B. 1997. Effect of fatty acid composition of phospholipids on their antioxidant properties and activity index. *JAOCS* 74: 293-297.
- O'Keefe S.F., Ackman R.G. 1986. Vitamins A, D₃ and E in Nova Scotian cod liver oils. *Proc. N.S. Inst. Sci.* 37: 1-7.
- Olson J.A., Krinsky N.I. 1995. Introduction, The colorful, fascinating world of the carotenoids, important physiologic modulators. *FASEB J.* 9: 1549-1550.
- Padley, F. B., Gunstone, F. D., Harwood, J. L. 1986. Occurrence and characteristics of oils and fats. Í: *The Lipid Handbook*, F. D. Gunstone, J. L. Harwood, F. B. Padley (ritstj.), Chapman & Hall Ltd, London, 49-170.
- Palozza P., Krinsky N.I. 1992. β -Carotene and α -tocopherol are synergistic antioxidants. *Arch. Biochem. Biophys.* 297: 184-187.
- Petillo D., Hultin H.O., Krzynowek J., Autio W.R. 1998. Kinetics of antioxidant loss in mackerel light and dark muscle. *J. Agric. Food Chem.* 46: 4128-4137.
- Pokorný J. 1987. Major factors affecting the autoxidation of lipids. Í: *Autoxidation of unsaturated lipids*, H.W.-S. Chan (ritstj.), Academic Press, London, 141-206.
- Pryor W.A. 2000. Vitamin E and heart disease: Basic science to clinical intervention trials. *Free Radical Biol. & Medicine*, 28(1): 141-164.
- Pszczola D.E. 2004. Fats: In *Trans-ition*. Food Technol. 58: 52-63.
- Refsgaard H.H.F.: Brockhoff P.B. Jensen B. 1998. Biological variation of lipid constituents and distribution of tocopherols and astaxanthin in farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*). *J. Agric. Food Chem.* 46: 808-812.
- Roudebush W.E., Diehl J.R. 2001. Platelet-activating factor content in boar spermatozoa correlates with fertility. *Theriogenology*, 55: 1633-1638.
- Rustad T, o.fl. 2004. Utilisation and stabilisation of by-products from cod species. (*Óbirt skýrsla til Evrópusambandsins*).
- Schiedt K., Leuenberger F.J., Vecchi M. 1981. Natural occurrence of enantiomeric and meso-astaxanthin. 5. Ex wild salmon (*Salmo salar* and *Oncorhynchus*). *Helv. Chim. Acta.* 64: 449-457.
- Schuler P. 1990. Natural antioxidants exploited commercially. Í: *Food Antioxidants*, B.J.F. Hudson (ritstj.), Elsevier Applied Science, London, 99-170.
- Shahidi F. 1998. Functional seafood lipids and proteins. Í: *Functional Foods. Biochemical & Processing Aspects*, G. Mazza (ritstj.), Technomic Publishing, Lancaster, 381-401.
- Shahidi F., Metusalach, Brown J.A. 1998. Carotenoid pigments in seafood and aquaculture. *Crit. Rev. Food Sci.* 38: 1-67.
- Shewfelt R.L. 1981. Fish muscle lipolysis - a review. *J. Food Biochem.* 5(2): 79-100.
- Shewfelt R.L., McDonald R.E., Hultin H.O. 1981. Effect of phospholipid hydrolysis on lipid oxidation in flounder muscle microsomes. *J. Food Sci.* 46: 1297-1301.
- Sidwell V.D., Loomis A.L., Foncannon, P.R., Buzzell, D.H. 1978. Composition of the edible portion of raw

- (fresh or frozen) crustaceans, finfish, and mollusks. IV. Vitamins. *Mar. Fish. Rev.* 40: 1-16.
- Sikorski Z.E., Kolakowska A., Pan B.S. 1990. The nutritive composition of the major groups of marine food organisms. Í: *Seafood: Resources, Nutritional Composition and Preservation*, Z.E. Sikorski (ritstj.). CRC Press, Boca Raton, FL., 29-54.
- Simpson K.L. 1982. Carotenoid Pigments in Seafood. Í: *Chemistry & Biochemistry of Marine Food Products*, R.E. Martin, G.J. Flick, C.E. Hebard, D.R. Ward (ritstj.), AVI Publishing Company, Westport, 115-136.
- Simpson K.L., Katayama T., Chichester C.O. 1981. Carotenoids in fish feeds. Í: *Carotenoids as Colorants and Vitamin A Precursors*, J.C. Bauernfeind (ritstj.), Academic Press, New York, 463-538.
- Sjöfn Sigurgísladóttir, Heiða Pálmadóttir 1993. Fatty acid composition of thirty-five Icelandic fish species. *JAACS*, 70: 1081-1087.
- Sloan E. 2004. The top 10 functional food trends 2004. *Food technol.*, 58: 28-51.
- Storebakken T., No H.K. 1992. Pigmentation of rainbow trout. *Aquaculture* 100: 209-229.
- Syväoja E. L., Salminen K. 1985. Tocopherols and tocotrienols in Finnish foods, fish and fish products. *JAACS* 62: 1245-1248.
- Tsukunda N., Amano K. 1968. Studies on the discoloration of red fishes - V. Enzyme involved in the discoloration of carotenoid pigments in fish skin tissues. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.* 34: 633-639.
- Undeland I. 1998. Lipid oxidation in fillets of herring (*Clupea harengus*) during processing and storage. (Ph. thesis), Department of Food Science, Chalmers University of Technology and SIK- The Swedish Institute for Food and Biotechnology, Göteborg. [Blstal](#)
- Vaskovsky V.E. 1989. Phospholipids. Í: *Marine Biogenic Lipids, Fats, and Oils*. Vol. I, R.G. Ackman (ritstj.), CRC Press, Boca Raton, 199-242.
- Watanabe T. 1982. Lipid nutrition in fish. *Comp. Biochem. Physiol.* 73B: 3-15.
- Weber C., Bysted A., Hølmer G. 1997. The coenzyme Q₁₀ content of the average Danish diet. *Int. J. Vit. Nutr. Res.* 67: 123-129.
- Yanishlieva N.V., Aitzetmüller, K., Raneva, V.G. 1998. β -Carotene and lipid oxidation. *Fett/Lipid* 100: 444-462.
- Yanishlieva-Maslarova N.V. 1983. Autoxidation of ether lipids. Í: *Ether lipids. Biochemical and biomedical aspects*, H.K. Mangold, F. Paltauf (ritstj.), Academic Press, New York, 195-211.

Heimasíður

- <http://www.gafta.com/fin/finhealth.html>
<http://www.hagstofan.is/template25.asp?PageID=966>

Ítarefni um ómega-3 fitusýrur

- Abeywardena M.Y., Head R.J. 2001. Longchain n-3 polyunsaturated fatty acids and blood vessel function. *Cardiovascular Res.*, 52 (3): 361-371.
- Barber M.D. 2001. Cancer cachexia and its treatment with fish-oil-enriched nutritional supplementation. *Nutrition*, 17: 751-755.
- Calder P.C. 2001. N-3 polyunsaturated fatty acids, inflammation and immunity, pouring oil on troubled waters or another fishy tale? *Nutr. Res.*, 21(1/2): 309-341.,
- Curtis C.L., Harwood J.L., Dent C.M., Caterson B. 2004. Biological basis for the benefit of nutraceutical supplementation in arthritis. *Drug Discovery Today*, 9 (4): 165-172.
- Karger AG. 1991. Health effects of n-3 polyunsaturated fatty acids in seafoods. *World Review of Nutrition of Dietetics*, Vol. 66 S., Basel.
- Kelley D.S. 2001. Modulation of human immune and inflammatory responses by dietary fatty acids. *Nutrition*, 7: 669-673.
- Kelly F.J. 1991. The metabolic role of n-3 polyunsaturated fatty acids, Relationship to human disease. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A, Physiology*, 98: 581-585.
- Kris-Etherton, P.M., Harris, W.S., Appel, L.J. 2002. Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease. *Circulation*, 19: 2747-2757.
- Leaf A., Xiao Y., Kang J.X., Billman G.E. 2003. Prevention of sudden cardiac death by n-3 polyunsaturated fatty acids. *Pharmacology & Therapeutics*, 98 (3): 355-377.
- Lees R.S., Karel M. 1990. Omega-3 fatty acids in health and disease. Marcel Dekker, New York.
- Simopoulos A.P. 1991. Omega-3 fatty acids in health and disease and growth and development, *Am J Clin Nutr.*, 54: 438-63.
- Teitelbaum J.E., Walker W.A. 2001. Review, the role of omega 3 fatty acids in intestinal inflammation. *J. Nutr. Biochem.*, 12: 21-32.
- Uauy R., Alfonso V. 2000. Marine oils, the health benefits of n-3 fatty acids. *Nutrition*, 16 (7/8): 680-684.

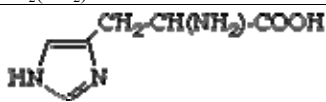
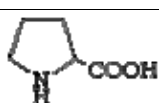
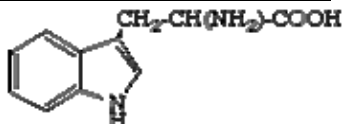
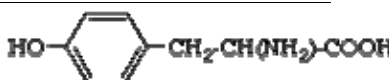
3. Prótein/peptíð/amínósýrur

Guðjón Þorkelsson (gudjont@rf.is), Helga Gunnlaugsdóttir (helgag@rf.is), Margrét Geirsdóttir (mg@rf.is), Ragnar Jóhannsson (ragnar@rf.is), Rósa Jónsdóttir (rosa@rf.is) og Sigurður Vilhelmsson (sigurdur@rf.is)
Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins, Skúlagötu 4, 101 Reykjavík

Prótein í sjávarfangi skiptast í stoðvefs-, umfrymis- og bandvefsprótein. Þau eru að 16-20% af massa fisks og uppistaðan í þurrefni hans. Þau eru gerð úr mismunandi löngum keðjum amínósýra. Magn og röðun amínósýra

ræður byggingu og um leið eiginleikum og hlutverki próteina. Peptíð eru stuttar amínósýrukeðjur. Þau koma við sögu í vefjum og lífsferlum fiska og eru því til staðar í sjávarfangi. Einnig myndast þau við meltingu á fiskpróteinum.

Tafla 3.1. Almenn nöfn, tákn, efnafræðileg nöfn og formúlur amínósýra

Almennt nafn	Tákn		Efnafræðilegt nafn ^c	Formúla
Alanín	Ala	A	2-Aminopropanoic acid	CH ₃ -CH(NH ₂)-COOH
Argínín	Arg	R	2-Amino-5-guanidinopentanoic acid	H ₂ N-C(=NH)-NH-[CH ₂] ₃ -CH(NH ₂)-COOH
Asparagín	Asn	N	2-Amino-3-carbamoylpropanoic acid	H ₂ N-CO-CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH
Asparssýra	Asp	D	2-Aminobutanedioic acid	HOOC-CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH
Sýstín	Cys	C	2-Amino-3-mercaptopropanoic acid	HS-CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH
Glutamín	Gln	Q	2-Amino-4-carbamoylbutanoic acid	H ₂ N-CO-[CH ₂] ₂ -CH(NH ₂)-COOH
Glutamín sýra	Glu	E	2-Aminopentanedioic acid	HOOC-[CH ₂] ₂ -CH(NH ₂)-COOH
Glýsín	Gly	G	Aminoethanoic acid	CH ₂ (NH ₂)-COOH
Histíðín	His	H	2-Amino-3-(1H-imidazol-4-yl)-propanoic acid	
Isolevsín	Ile	I	2-Amino-3-methylpentanoic acid ^e	C ₂ H ₅ -CH(CH ₃)-CH(NH ₂)-COOH
Levsín	Leu	L	2-Amino-4-methylpentanoic acid	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH
Lýsín	Lys	K	2,6-Diaminohexanoic acid	H ₂ N-[CH ₂] ₄ -CH(NH ₂)-COOH
Metionín	Met	M	2-Amino-4-(methylthio)butanoic acid	CH ₃ -S-[CH ₂] ₂ -CH(NH ₂)-COOH
Fenylalanín	Phe	F	2-Amino-3-phenylpropanoic acid	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH
Prólin	Pro	P	Pyrrolidine-2-carboxylic acid	
Serín	Ser	S	2-Amino-3-hydroxypropanoic acid	HO-CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH
Þreonín	Thr	T	2-Amino-3-hydroxybutanoic acid ^e	CH ₃ -CH(OH)-CH(NH ₂)-COOH
Tryptófan	Trp	W	2-Amino-3-(1H-indol-3-yl)-propanoic acid	
Týrósin	Tyr	Y	2-Amino-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoic acid	
Valín	Val	V	2-Amino-3-methylbutanoic acid	(CH ₃) ₂ CH-CH(NH ₂)-COOH

Heimild: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AminoAcid> (25.05.2005).

3.1 Hvað eru aminosýrur, peptíð og prótein?

Aminosýrur eru byggingaeiningar peptíða og próteina. Tuttugu mismunandi aminosýrur hafa greinst í mismunandi próteinum auk hydroxyprolíns sem finnst í bandvef. Aminosýran tárín finnst einnig í mörgum lífverum en hún tekur ekki þátt í myndun peptíða og próteina. Í töflu 3.1 eru nöfn, tákn og formúlur tuttugu algengustu aminosýranna.

Peptíð eru keðjur úr 2-50 aminosýrum sem tengjast saman með peptíðtengjum. Oligopeptíð eru með minna en 10-20 aminosýrum. Peptíð með 10 – 50 aminosýrum kallast fjölpeptíð. Stærri keðjur eru prótein.

3.2 Hvar finnast prótein?

Prótein finnast í öllu sjávarfangi og eru þau m.a. byggingarprótein (kollagen), samdráttarprótein (aktín, mýosín, o.fl.), ensím, hormón, flutningsprótein (myoglobin o.fl.), mótefni (immunoglobulins) og varnarprótein(eitrefni og ofnæmisvaldar).

Próteinum í fiskholdi er oft skipt í stoðvefs-, bandvefs- og umfrymisprótein. Þau eru 16-20% af massa fisksins. Í mögru fiskholdi eru prótein allt að 90% af þurrefninu. Stoðvefsprótein (aktín, mýosín o.fl) eru um 65-75% massans. Þau bera ábyrgð á vöðvasamdrætti í lifandi fiskum. Þau leysast vel í kaldri hlutlausri saltlausn (1,8-3,5%). Stoðvefsprótein ráða miklu um vinnslueiginleika eins og vatnsheldni og gerjun.

Bandvefspróteinin kollagen og elastín eru um 2-3% heildarpróteina í beinfiskum en allt að 10% í brjóskfiskum. Þau leysast að hluta til í saltlausnum en hafa litla ýru- og bindieiginleika. Umfrymispróteinin eru m.a ensím í ýmsum efnaskiptum, en þau geta einnig verið til osmósustjórnunar og til að stjórna kuldaþoli fiska. Þau eru 20-25% af massa próteina í fiski. Þau eru oft kölluð leysanleg prótein því þau leysast mjög vel upp í daufum saltlausnum. Þau hafa áhrif á gæði ferskra og unninna fiskafurða. (lit, bragð, áferð).

Magn próteina í sjávarfangi er háð tegundum, næringarástandi, kynþroska/hrygningu og vinnsluáferðum. Í töflu 3.2 er % prótein í íslensku sjávarfangi eins og það er sett fram í Íslensku næringarefnatöflunum (Ólafur Reykdal 1993).

Tafla 3.2. % prótein í sjávarfangi (Ólafur Reykdal 1998).

Tegund	Vinnsla	% prótein
Þorskur	Ferskur	18,1
Þorskur	Siginn	31,6
Þorskhausar	Þurrkaðir	59,4
Þorskur	Skreið	70,5
Þorskhoggn	Fersk	25,0
Þorsklifur	Fersk	5,1
Gellur	Ferskar	15,0
Kinnar	Nætursaltaðar	15,9
Saltfiskur	Saltaður	24,0
Saltfiskur.	Útvatnaður	16,7
Ýsa	Fersk	18,9
Ýsa	Djúpsteikt	14,3
Ýsa	Reykt	17,5
Ýsa	Soðin	22,9
Ýsa.	Steikt	23,9
Ýsa	Harðfiskur	73,8
Lúða	Fersk	16,2
Grálúða	Frosin	12,9
Sild	Fersk	19,3
Lax	Ferskur	18,7
Rækja	Hítuð/fryst	18,0
Hörpudiskur	Hitaður/frystur	18,9
Kræklingur		10,5
Rauðmagi	Ferskur	17,7
Skarkoli	Ferskur	17,3
Skata	Ferskur	16,8

Heimild : Ólafur Reykdal, 1993.

3.3. Hvar finnast peptíð?

Peptíð koma við sögu í alls konar lífsferlum eins og hormónalosun, stjórnun á blóðsykri, efnaskiptum í beinum og ýmsum tauga- og varnarferlum. Peptíð eru því til staðar í sjávarfangi. Þá ætti einnig að vera hægt að framleiða þau með því að brjóta niður prótein annað hvort með gerjun eða vatnsrofi (hydrolysu).

Peptíð geta losnað úr próteinum við meltingu með ensínum. Þau geta haft áhrif á efnaskipti við eðlilega meltingu fæðunnar. Stjórnáhrif peptíða tengjast upptöku næringarefna, ónæmiskerfinu og blóðþrýstinglækkandi áhrifum. Einnig hefur verið sýnt fram á myndun og lífvirkni peptíða eftir vatnsrof eða gerjun (Pihlanto-Leppälä 2001).

Lyfjapróun byggð á virkum peptíðum í sjávarlífverum er áhugaverð. Rannsóknir og þróun á lífvirkum peptíðum úr sjávarfangi sem notuð eru sem fæðubótarefni og í markfæði er einnig mjög áhugaverð. Þá er athyglisvert að fylgjast með rannsóknum í næringarfræði sem beinast að losun lífvirkra efna við meltingu fæðunnar og áhrifum þeirra á starfsemi mannslíkamans.

3.4 Hvar finnast amínósýrur?

Erfitt er að nálgast nákvæmar upplýsingar um amínósýrusamsetningu sjávarfangs. Tölurnar í töflu 3.3 byggjast á upplýsingum úr gagnagrunni bandaríska landbúnaðarráðuneytisins (United States Department of Agriculture National Nutrient Database).

Aminósýrutölurnar fyrir beinfiskana byggjast greinilega á einni rannsókn. Það sést þegar prósentutölurnar eru skoðaðar. Samkvæmt upplýsingum frá Ólafi Reykdal á Matra hefur lítil áhersla verið lögð á einstaka amínósýrur við gerð gagnagrunna í heiminum fyrir næringarinnihald matvæla. Gagnagrunnarnir eru notaðir við útreikninga á neyslu næringarefna út frá neyslukönnunum. Ónákvæmar og jafnvel rangar upplýsingar takmarka mjög notagildi þeirra þegar neysla einstakra amínósýra og áhrif hennar á lýðheilsu verður rannsökuð. Hér er því verk að vinna.

Fyrir nokkrum árum var unnið á Rf verkefni um amínósýrur í fiskmjöli fyrir Félag íslenskra fiskmjölsframleiðenda. Tekin voru sýni af loðnu-, síldar- og kolmunnamjöli. Áhrif mjölgerðar og árstíðar voru könnuð. Hvorugur þáttanna hafði áhrif á magn amínósýra í sýnunum. Í töflu 3.4 eru meðaltöl mælinga á amínósýrum, próteini, fosfór og kalsíum í íslensku fiskimjöli.

Þegar amínósýrusamsetning fiskmjöls úr kolmunna er borin saman við síldar og loðnu-

mjöl sést að nokkur munur var á mjölinu (tafla 3.5). Í henni sést að mesti munurinn miðað við síldarmjöl er á tárín, histidín, týrosín, tryptofan og systín. Af þeim eru histidín, systín og tryptofan lífsnauðsynlegar. Helsti munurinn á síldar- og loðnumjöli var í tárín, histidín, glysín, tyrosín og prolín. Munur á kolmunna- og loðnumjöli var minni. Mesti munurinn var á tárín og glysín. Þessi einfaldi samanburður sýnir afgerandi mun í amínósýrusamsetningu. Hann skiptir máli þegar valdar verða leiðir til að nýta þessar tegundir í vörur fyrir markfæði og fæðubótarefni.

3.5 Hver er lífvirkni próteina, peptíða og amínósýra?

Ábendingar um næringu á undanförunum árum hafa aðallega verið leiðbeiningar um hlutfall næringarefna (kolvetni, fita, prótein) með áherslu á að minnka fituneyslu, auka hlutfall ómettaðrar fitu á kostnað mettaðrar fitu og gæta að því að ekki skorti bætiefni (vítamín, steinefni, o.fl.) í fæðið. Aðaláhersla varðandi próteinneyslu hafa verið að fá nægjanlegt magn lífsnauðsynlegra amínósýra og að hlutfall orku í fæðu úr próteinum sé ekki undir 10%. Nýjustu rannsóknir benda til að áhrif próteina á heilsu séu meiri en að afla nauðsynlegrar orku og næringar.

Tafla 3.3. Aminósýrur í þorski, saltfiski, grálúðu, síld og rækju.

	mg/ 100 g					Umreiknað í % af próteini				
	Þorskur	Saltfiskur	Grálúða	Síld	Rækja	Þorskur	Saltfiskur	Grálúða	Síld	Rækja
Tryptófan	0,20	0,70	0,16	0,20	0,28	1,16	1,16	1,16	1,16	1,39
Preonín	0,78	2,75	0,63	0,79	0,82	4,55	4,55	4,55	4,54	4,04
Isolevsín	0,82	2,90	0,66	0,83	0,99	4,78	4,78	4,78	4,78	4,84
Levsín	1,45	5,11	1,17	1,46	1,61	8,43	8,43	8,43	8,43	7,92
Lysín	1,64	5,77	1,32	1,65	1,77	9,52	9,52	9,53	9,52	8,68
Metíonín	0,53	1,86	0,43	0,53	0,57	3,07	3,07	3,07	3,07	2,81
Systín	0,19	0,67	0,15	0,19	0,23	1,11	1,11	1,11	1,11	1,12
Fenylalanín	0,70	2,45	0,56	0,70	0,86	4,05	4,05	4,05	4,05	4,21
Tyrosín	0,60	2,12	0,49	0,61	0,68	3,50	3,50	3,50	3,50	3,32
Valín	0,92	3,24	0,74	0,93	0,96	5,34	5,34	5,34	5,34	4,70
Argínín	1,07	3,76	0,86	1,08	1,78	6,21	6,20	6,21	6,21	8,72
Histidín	0,52	1,85	0,42	0,53	0,41	3,05	3,05	3,05	3,05	2,03
Alanín	1,08	3,80	0,87	1,09	1,15	6,27	6,27	6,27	6,27	5,65
Aspart sýra	1,82	6,43	1,47	1,84	2,10	10,6	10,6	10,6	10,6	10,3
Glutam sýra	2,66	9,38	2,15	2,68	3,47	15,5	15,5	15,5	15,5	17,0
Glycín	0,86	3,02	0,69	0,86	1,23	4,98	4,98	4,98	4,98	6,02
Prolín	0,63	2,22	0,51	0,64	0,67	3,67	3,67	3,67	3,67	3,29
Serín	0,73	2,56	0,59	0,73	0,80	4,23	4,23	4,23	4,23	3,93
Alls	17,2	60,6	13,9	17,3	20,4	100	100	100	100	100

Heimild : <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/Data/SR17/sr17.html> 25.05.2005

Tafla 3.4. Aminósýrur, % prótein, % fosfór og % kalsíum í íslensku fiskmjöli.

Fisktegund í mjöli Fjöldi sýna	Loðna		Síld		Kolmunni	
	58		11		15	
	% af próteini	% af sýni	% af próteini	% af sýni	% af próteini	% af sýni
Tryptófan	1,0	0,7	1,0	0,7	0,9	0,7
Lýsín	7,6	5,4	7,5	5,5	7,9	5,6
Histidín	2,0	1,4	2,4	1,7	2,1	1,5
Argínín	5,5	3,9	5,3	3,9	5,8	4,1
Asparssýra	9,4	6,7	9,1	6,7	10,1	7,1
Þreónín	4,3	3,0	4,1	3,0	4,0	2,8
Serín	4,1	2,9	3,8	2,8	4,1	2,9
Glutamín sýra	13,7	9,7	13,0	9,5	14,3	10,1
Systín	0,9	0,6	0,8	0,6	0,9	0,7
Glysín	5,5	3,9	6,4	4,7	6,3	4,5
Alanín	6,1	4,3	6,3	4,6	6,5	4,6
Valín	5,4	3,8	5,3	3,9	5,0	3,6
Metíónín	3,0	2,1	3,0	2,2	2,9	2,1
Isolevsín	4,3	3,0	4,2	3,1	4,4	3,1
Leusín	7,8	5,5	7,4	5,4	7,6	5,4
Tyrosín	3,8	2,7	3,1	2,3	3,7	2,6
Fenylalanín	3,8	2,7	3,8	2,8	3,9	2,8
Tárin	1,0	0,7	1,3	0,9	0,8	0,5
Prolín	3,5	2,5	3,9	2,8	3,7	2,6
% prótein	70,8		73,4		70,8	
% fosfór í sýni	1,80		1,98		2,24	
% kalsíum í sýni	1,53		2,10		3,42	

Heimild : Efnarannsóknastofa Rf. 2004. Óbirtar niðurstöður

Tafla 3.5. Munur á aminósýrusamsetningu fiskjöls úr kolmunna, síld og loðnu

% aminósýrur í fiskmjöli úr kolmunna	% af sýni	% miðað við síld	% miðað við loðnu	% munur miðað við síld	% munur miðað við loðnu
Tryptófan	0,67	-0,07	-0,04	-10,6	-6,29
Lýsín	5,59	0,08	0,21	1,42	3,77
Histidín	1,46	-0,27	0,04	-18,7	2,76
Argínín	4,13	0,21	0,24	5,15	5,73
Asparssýra	7,13	0,46	0,47	6,40	6,62
Þreónín	2,85	-0,19	-0,20	-6,53	-6,88
Serín	2,89	0,10	-0,02	3,42	-0,59
Glutamín sýra	10,1	0,59	0,39	5,80	3,90
Systín	0,67	0,06	0,03	9,33	4,91
Glysín	4,46	-0,24	0,56	-5,32	12,7
Alanín	4,57	-0,07	0,25	-1,50	5,48
Valín	3,57	-0,30	-0,25	-8,49	-7,05
Metíónín	2,09	-0,11	-0,04	-5,35	-1,74
Isolevsín	3,09	0,02	0,04	0,76	1,42
Leusín	5,37	-0,03	-0,15	-0,64	-2,89
Tyrosín	2,64	0,39	-0,05	14,7	-1,95
Fenylalanín	2,76	-0,06	0,07	-2,27	2,49
Tárin	0,53	-0,41	-0,18	-77,7	-33,0
Prolín	2,63	-0,20	0,15	-7,70	5,61
% prótein	70,8	-2,60	0,00	-3,67	0,00
% fosfór í sýni	2,24	0,26	0,44	11,6	19,6
% kalsíum í sýni	3,42	1,32	1,89	38,6	55,3

3.5.1 Kostir

Aminósýrur

Frá næringarfræðilegu sjónarmiði má segja að sjávarfang, ásamt mjólk, kjöti og eggjum hafi almennt mikið og gott prótein, sem inniheldur allar lífsnauðsynlegar aminósýrur (tafla 3.6). En

lífsnauðsynlegar aminósýrur eru þær aminósýrur sem líkaminn getur ekki sjálfur framleitt heldur verður hann að fá þær úr fæðunni.

Prótein í fiski er auðnýtanlegt og aminósýrurnar eru í heppilegu hlutfalli fyrir manninn. Aminósýrur hafa verið tengdar við alls konar lífvirkni. Samantekt á fullyrðingum fyrirtækja

Tafla 3.6. Prósentuhlutfall lífsnauðsynlegra aminosýra í nokkrum matvörum

Aminósýrur	Fiskur	Mjólk	Nauta- kjöt	Egg
Lýsín	8,8	8,1	9,3	6,8
Tryptofan	1,0	1,6	1,1	1,9
Histidín	2,0	2,6	3,8	2,2
Fenylalanín	3,9	5,3	4,5	5,4
Levsín	8,4	10,2	8,2	8,4
Isolevsín	6,0	7,2	5,2	7,1
Preónín	4,6	4,4	4,2	5,5
Metíonín- systín	4,0	4,3	2,9	3,3
Valín	6,0	7,6	5,0	8,1

Heimild: Huss 1995

sem selja heilsuvörur um lífvirkni lífsnauðsynlegra aminosýra og annarra aminosýra er að finna í töflum 3.7 og 3.8.

Peptíð

Greining og virkni peptíða er eitt áhugaverðasta sviðið innan læknis- og lyfjafræði. Sifellert er verið að uppgötva ný áhrif náttúrulegra peptíða. Samspil þeirra og áhrif á önnur efni og líffæri hefur verið rannsökuð. Eftirlíkingar eru gerðar á efnafræðilegan hátt og þær hafa stundum svipuð áhrif en stundum líka öflug áhrif við náttúrulegt form peptíða. Báðar gerðir eru möguleg lyf eða stýring fyrir lyf. Nýlega birtist yfirlitsgrein í tímaritinu *Peptides* um birtar rannsóknir frá árunum 1999-2003 (Yongmei o.fl. 2004). Þar eru tekin saman áhrif mismunandi peptíðaflokka, breytingar sem verða á þeim í sambandi við önnur efni, og hvernig þau virka. Sérstök áhersla var lögð á föðrun/neyslu, sársauka og

aðra hegðun. Þar eru birtar fjölmargar töflur sem gefa ýtarlegt yfirlit um lífvirkni peptíða, en þær eru of umfangsmiklar til að hægt sé að birta þær í heild hér.

Nýlegar rannsóknir benda til þess að áhrif próteina á heilsu fólks séu meiri en að veita nauðsynlega orku og næringu. Við niðurbrot á próteinum við meltingu eða annað niðurbrot t.d. með ensínum myndast smærri efni, peptíð. Þessar peptíðeiningar geta haft margvísleg áhrif í mannlíkamanum og eru kölluð lífvirk efni.

Það er álitamál hvort lyfjaþróun byggð á virkum eignum í sjávarlífverum auki verðmæti sjávarfangs. Mun auðveldara er að rökstyðja rannsóknir og þróun á lífvirkum peptíðum í því sjávarfangi sem notað er beint til manneldis. Í þessum kafla er því fjallað um peptíð sem annars vegar myndast við meltingu í líkamanum og hins vegar peptíð sem unnin eru með vatnsrofi eða gerjun.

Mjólkuriðnaðurinn er kominn mun lengra en fiskiðnaðurinn í rannsóknum og þróun á þessu sviði. Hér á eftir verður þróuninni í mjólkuriðnaðum lýst en einnig verður gerð grein fyrir þeim fáu rannsóknum sem gerðar hafa verið á sjávarfangi.

Virknin byggist á aminosýrusamsetningu og aminosýruröð. Lífvirkar peptíðsameindir eru oftast með 5-20 aminosýrur. Enn sem komið er er mjólk uppspretta flestra lífvirkra peptíða þótt dýra- og jurtaþrótein hafi svipaðar eða sömu aminosýruraðir. Flestar rannsóknir á virkni peptíða hafa verið gerðar *in vitro*. Eftir er að rannsaka lífeðlisfræðileg áhrif *in vivo*.

Tafla 3.7. Helstu áhrif lífsnauðsynlegra aminosýra.

Aminósýrur	Virkni
Tryptophan	Læknar svefnleysi með því að stuðla að eðlilegum svefni. Dregur úr kvíða og þunglyndi. Hjálpar við meðferð gegn mígreni. Eflir ónæmiskerfið. Lækkar með lýsini kólesteról í blóði.
Lýsín	Tryggir næga upptöku á kalsíum, aðstoðar við myndun kollagens og um leið brjósk og bandvefsmyndum. Hjálpar til við myndun mótefna, hormóna og ensíma. Hugsanlega vörn gegn ákveðnum veirum (herpes). Skortur leiðir til þreytu, einbeitingarleysis, pírrings, blóðhlaupinna augna, hægari vexti, hármíssis, blóðleysis og ófrjósemi.
Histidín	Er í miklu magni í blóðrauða. Hefur verið notuð við meðferð á gigt, ofnæmi, sárum og blóðleysi. Skortur getur leitt til slæmrar heyrnar.
Metíonín	Meginuppspretta brennisteins, sem kemur í veg fyrir sjúkleika í tengslum við húð, hár og neglur, hjálpar við lækun kólesteról með því að stuðla að aukinni framleiðslu lesitíns í lifur. Dregur úr fitu í lifur og ver nýrun. Bindur þungmálma. Stjórnar myndun ammoníks og ammoníaks lauss þvags sem dregur úr ertingu í þvagblöðru. Hefur áhrif á hársrætur og örvar hárvöxt.
Fenylalanín	Notað í heila við framleiðslu á norepinepríni sem ber boð á milli tauga og heila. Heldur fólki vakandi og með athygli. Dregur úr hungurverkjum. Kemur í veg fyrir þunglyndi og bætur minni.
Preonín	Mikilvægur hluti kollagens, bandvefs og „enamel próteina“. Hjálpar til við að koma í veg fyrir uppsöfnun fitu í lifur. Bætur starfsemi meltingarkerfisins og annarra efnaskipta líkamans.
Valín	Örvar heilastarfsemi, vöðvasamdrátt og stuðlar að andlegu jafnvægi.
Leucín og ísoleucín	Eru hluti annarra nauðsynlegra efna sem eru notuð við orkuframleiðslu. Örvar framheila og stuðlar að meiri árvekni.

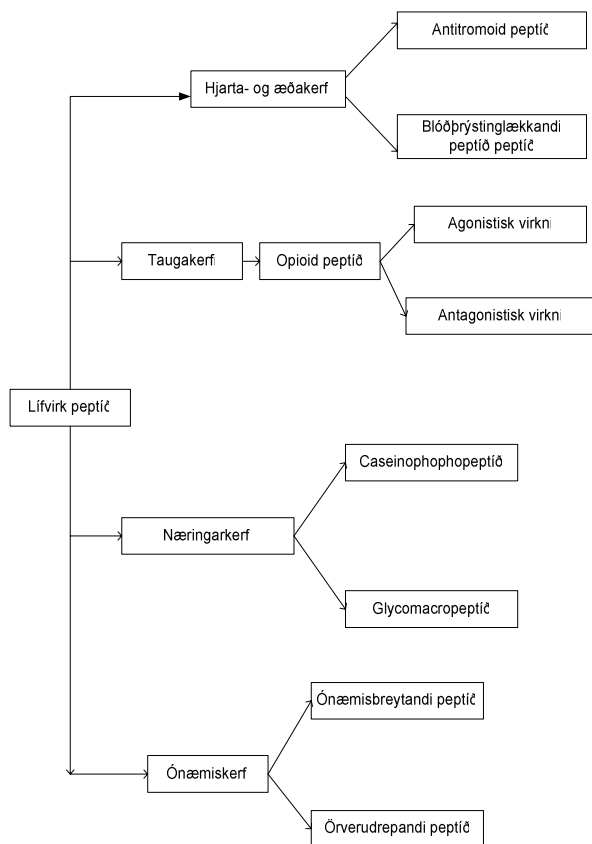
Heimild: <http://www.healingwithnutrition.com/aminoacid.html> (25.05.2005).

Tafla 3.8. Helstu áhrif annarra aminosýra.

Aminósýrur	Virgni
Argínín	Bætt ónæmiskerfi. Græðandi. Veldur losun vaxarhormóna. Talin mjög mikilvæg fyrir góðan vöðvavöxt og viðhald vefja.
Tyrósín	Flytur taugaboð til heila. Dregur úr þunglyndi. Bætir minni, árvekni. Stuðlar að heilbrigðri starfsemi ýmissa kirtla.
Glýsín	Hjálpar við losun súrefnis og stuðlar að orkuvinnslu við uppbyggingu fruma. Mikilvæg við framleiðslu hormóna sem eru nauðsynlegir fyrir sterkt ónæmiskerfi.
Serín	Orkuforði, tekur þátt í byggingu mótefna, tekur þátt í myndun fitasýra í taugapráðasliðrum.
Glutamínsýra	„Heilafæði náttúrunnar“. Bætir andlega getu. Græðandi. Dregur úr þreytu. Dregur úr sykurþörf.
Aspartínsýra	Hjálpar til við losun ammoníaks. Bætir þol og dregur úr þreytu.
Systín	Andoxunarefni. Hægir á öldrun. Aðstoðar við framleiðslu próteina. Hár og húð eru 10-14% cystín
Prólín	Mjög mikilvæg fyrir eðlilega starfsemi sína og liðamóta. Mikilvæg í viðhaldi og styrkingu hjartavöðva.
Alanín	Orkuforði, örvar ónæmiskerfið og hjálpar til við niðurbrot á sykrum og lífrænum sýrum.
Tárin	Örvar starfsemi lifrar, heila, sjóntaugar og bætir starfsemi hjarta og blóðrásar. Lækkar vægt háan blóðþrýsting, hefur góð áhrif á hjartsláttinn og vinnur á móti flögumyndun í æðum. Tárin er aminosýra með brennisteini. Hún myndar ekki péptíðtengi. Hún er „skilyrt“ lífsnauðsynleg aminosýra*:
Hydroxýprólín	Ekkí lífnauðsynleg aminosýra. Hún er nauðsynleg fyrir uppbyggingu kollagens sem er aðalpróteinið í bandvef. Veikleikar í framleiðslu kollagens í líkamanum geta leitt til sáramyndunar, innri blæðinga, niðurbroti sína og liðbanda, beinkramar auk meiri hættu á æðaskemmdum. Tengist skorti á C-vítamíni.

Heimild: http://www.springboard4health.com/notebook/cat_proteins.html (25.05.2005).

*Tárin er ekki flokkuð sem lífsnauðsynleg aminosýra, en í öfgatilvikum getur þurft að fá taurín sem viðbót við fæði. Hún er oftast framleidd á efnafræðilegan hátt en lítisháttar er framleitt úr kjöti og ennþá minna úr fiski en mikið er af lausu tauríni í fiski, skeldýrum og krabbadýrum.



Mynd 3.1. Peptíð úr kaseini og áhrif þeirra á kerfi líkamans. (Silva S.V. og Malcata F.X. 2005)

Mynd 3.1 sýnir þá peptíðflokka og þau kerfi úr líkamanum sem peptíð úr kaseini hafa áhrif á.

Áhrif peptíða á hjarta- og æðakerfið

Rannsókn var gerð þar sem rottur með háan blóðþrýsting fengu fæði sem innihélt annars vegar 20% einangruð fiskprótein og hins vegar 20% kasein mjólkurprótein. Fæði var að öðru leyti eins. Blóðþrýstingur lækkaði marktækt hjá þeim rottum sem fengu fiskprótein miðað við þær sem fengu kasein (Ait-Yahia o.fl. 2003).

Til að meta blóðþrýstinglækkandi áhrif er hægt að mæla hvort prófefni virki hindrandi á Angiotensin-I-umbreytingarensími (Angiotensin-I-converting enzyme ACE). Árið 1986 var greint frá ACE hindrandi peptíðum (Val-Tyr) úr sardínupróteinum í Japan. (Suetsuna og Osajima 1986). Tveimur árum seinna var greint frá sömu virkni í peptíðum úr túnfisksvöðva.

(Kohama o.fl. 1988). ACE hindrandi efni fundust einnig í vatnsleysanlegum sardínupróteinum (Kawamura o.fl. 1989). Síun á meltu úr túnfisksklógi jók ACE hindrun 16 falt. Það lækkaði einnig blóðþrýsting í rottum (Fujii o.fl. 1993). Þá hefur verið sýnt fram á ACE hindrandi áhrif ensím vatnsrofins krills (Kawamura o.fl. 1992).

Í tilraun þar sem ACE hindrunarvirkni var mæld í mismunandi þáttum úr ensímhýdrólýsu á þorskafskurði kom í ljós að smæstu einingarnar, minnstu peptíðin, höfðu mesta hindrunarvirkni (Jeon o.fl. 1999). Fjögur peptíð sem einangruð voru úr vatnsrofnu hreistri voru með 5-20 sinnum meiri ACE- hindrandi áhrif en ómeðhöndluð vatnsrofin blanda. Þau höfðu samsetninguna : Gly-Tyr, Val-Tyr, Gly-Phe og Val-Ile-Tyr (Fahmi o.fl. 2004).

Kollagen peptíð til notkunar í „inner cosmetics“ eru mjög vinsæl í Japan. Margar vörur með kollagen peptíðum eru á markaðnum. Kollagenið er að mestu unnið úr svína- og fiskafurðum (Anon. 2004).

Matvæla- og lyfjastofnun Bandaríkjanna (FDA) hefur samþykkt „heilsufullyrðingu“ um áhrif sojapróteina. Leyft er að halda því fram á umbúðum að sojaprótein minnki hættu á hjarta- og æðasjúkdómum. Leyfið er byggt á niðurstöðum tilrauna sem sýna að sojaprótein í sam- burði við prótein úr mjólk og kjöti lækki heildarmagn kólesteróls og magn LDL kólesteróls í blóði (FDA 1999). Nýlegar rannsóknir á rottum benda til þess að fiskpróteinhýdrólýsöt hafi samskonar áhrif og sojaprótein (Wergedahl o.fl. 2004).

Áhrif peptíða á næringarkerfið

Fleiri lífvirkir eiginleikar hafa verið greindir. Peptíð einangruð úr hydrólýseruðum sardínum hafa t.d. áhrif á „Calcitonin gen related peptide“ (CGRP) sem kemur að stjórnun á magasýrum (Rousseau o.fl. 2001). Í rannsókn var of þungum rottum gefið fæði sem innihélt prótein úr þorski, sojaprótein og mysuprótein. Fiskprótein örvuðu virkni insúlíns og virðast hindra offitutengt insúlínónæmi í vöðva. Svipuð áhrif komu ekki fram í þeim hópum sem fengu soja- eða mysuprótein í fæði (Ravallec o.fl. 2001; Rousseau o.fl. 2001).

EKKI er vitað á hvern hátt fiskprótein hafa þessi áhrif. Niðurbrot próteina í meltingarveginum í mismunandi peptíðeiningar með sérstakri aminosýruröð er líkleg skýring. Fleiri rannsóknir benda til áhrifa próteina í fæði á virkni insúlíns þar sem prótein úr sjávarfangi hafa sýnt jákvæðari áhrif heldur en önnur prótein (Gonzáles o.fl. 2001; Hurley o.fl. 1995).

Þráhindrandi áhrif peptíða

Peptíð hafa einnig sýnt þráhindrandi áhrif (Jeon o.fl. 1999). Til dæmis hafa ensímrofin

loðnuþrótein og makrílþrótein sýnt þrá- hindrandi virkni (Amarowicz og Shahidi 1997; Wu o.fl. 2003). Einnig protein hydrolýsat úr beingörðum Alaskaufsa þar sem virka peptíðið reyndist vera Leu-Pro-His-Ser-Gly-Tyr (Je o.fl. 2005).

3.5.2. Gallar

Hreinleiki og öryggi

Kröfur eru gerðar til hreinleika fiskpróteina sem notuð eru í matvæli og sem fæðubótarefni.

Reglur á Íslandi byggjast á reglum Evrópu- sambandsins. Hreinleiki fiskpróteina úr íslenskum uppsjávarfiskum tengist mjög því sem er að gerast varðandi fiskmjöl og lýsi. Mengun upp- sjávarfiska hefur mikið verið í umræðunni m.a. vegna notkunar fiskmjöls og lýsis í fôður húsdýra og eldisfisks. Notkun fiskmjöls og lýsis í fôður jörturdýra hefur verið bönnuð og kröfur hafa verið gerðar um lægri viðmiðunarmörk fyrir magn dioxíns o.fl. aðskotaefna.

Magn dioxin- og PCB-efna fer eftir fisk- stofnum, hafsvæðum, lífeðlisfræði, kyni og aldri Flest þessara efna eru í fitufasa og tengist aukið magn þeirra oft þéttingu þeirra þegar gengur á fitufordann. Í rannsókn sem birt var árið 2003 er magn þeirra vel undir viðmiðunarmörkum í fiskmjöli úr loðnu, kolmunna, sumargotssíld og norsk-íslensku síldinni. Magnið í loðnulýsi og lýsi úr sumargotssíld var undir viðmiðunar- mörkum. Lýsi úr norsk-íslenska síldarstofninum fór yfir mörkin þegar fita í honum var í lág- marki. Kolmunnalýsið kom verst út úr rann- sókninni. Hátt magn mengunarefna í kolmunna- lýsi tengdist bæði aldri og lækkandi fitu í lifur fiskanna. (Anon. 2003)

Þessi atriði skipta líka miklu máli við framleiðslu á fiskpróteinum í matvæli. Hráefnið getur verið heill fiskur, slægður fiskur, afskurður og aukafurðir. Fitumagn í þurrkuðum fisk- próteinum fer eftir hráefni og vinnsluáferðum. Gera má ráð fyrir að fitan sé mun minni en í fiskmjöli.

Ofnæmi og histamíneitrun

Ofnæmi fyrir sjávarfangi er eitt algengasta fæðutengda ofnæmið. Ofnæmið tengist prótein- um. Það gæti hugsanlega haft neikvæð áhrif á þróun nýrra vörutegunda með fiskpróteinum. Biogenísk amín t.a.m. histamín koma við sögu í ofnæmisviðbrögðum líkamans. Histamín getur líka myndast í ákveðnum fisktegundum sem eru með mikið af óbundnu aminosýrunni histidíni.

Histamín getur myndast fyrir tilstilli örvera ef fiskurinn er geymdur of lengi við of háan hita. Það veldur svokallaðri histamíneitrun sem líkist ofnæmisviðbrögðum. Síld er meðal þeirra fisktegunda sem nefndar eru í sambandi við myndun á biogenískum amínum og histidíneitrun. Samkvæmt töflu 3.5 er um 17% meira af histidíni í síld en kolmunna. Vatnsrof fiskpróteina gæti hugsanlega stuðlað að myndun histamíns. Myndun histamíns gæti hugsanlega takmarkað val á hráefnum til framleiðslu á fiskpróteinum til notkunar í matvælum. Sjá nánar á <http://www.iceyourfish.seagrant.org/overview.html> (25.05.2005).

Bragðeiginleikar

Við vatnsrof próteina myndast m.a. peptíð og amínósýrur sem geta haft biturt bragð og neikvæð áhrif á afurðina, sérstaklega ef vatnsrofið er framkvæmt við óstýrðar aðstæður eða í langan tíma (Venugopal og Shahidi 1995). Þessi neikvæðu áhrif á bragðgæði eru ein helsta ástæða þess að afurðir úr fiskpróteinum hafa ekki náð sömu markaðssetningu og prótein úr soja- eða mjólkurafurðum (Hörður Kristinsson og Rasco, 2000). Notkun exopeptidasa, sem mynda fríar amínósýrur, við framleiðslu á fiskpróteinum getur dregið úr þessum neikvæðu áhrifum á bragðgæði (Saha og Hayasi 2001; Raksakultahi og Haard 2003). Á undanförunum árum hefur verið rannsakað hvaða bragðefni myndast við niðurbrot fiskpróteina (Rósa Jónsdóttir, o.fl., 2002; Rósa Jónsdóttir, o.fl. 2005). Engin ástæða er til að ætla að ekki sé hægt að framleiða fiskprótein á sama hátt og mjólkur- og sojaprótein með góð bragðgæði. Mikilvægt er því að fylgjast með myndum bragðefna við vatnsrof próteina til að tryggja bragðgæði afurða.

Skynmatsþættir (bragð og lykt) hafa einnig mikil áhrif á möguleika próteinanna til að þau nýtist í matvælavinnslu. Fríar amínósýrur og peptíð hafa einkum áhrif á bragð (Kawai 1996). Fríar amínósýrur hafa hver fyrir sig ákveðna bragðeiginleika en yfirleitt eru þær beiskar eða sætar. Þannig hafa glysín, alanín og lysín sætt bragð, en vatnsfælnar amínósýrur framkalla beiskt bragð (Hiromichi o.fl. 1989). L-aspartín sýra og glutamín sýra hafa súrt bragð en sölt af þeim framkalla bragðfyllingu (umami). Dípeptíð geta einnig haft afgerandi áhrif á bragðeiginleika matvæla og þá skiptir máli samspil þátta eins og sýrustigs og saltstyrks, svo

og magn af viðkomandi bragðhvetjandi efnum þ.e. dípeptíð og amínósýrur (Hiromichi o.fl. 1989).

3.6 Vinnumöguleikar

Tvær hefðbundnar aðferðir eru notaðar við vinnslu á próteinum út sjávarfangi, þ.e. surimivinnsla til notkunar í dýrafóður og fiskmjölvinnsla í dýrafóður. Fiskprótein til notkunar í matvæli hafa verið framleidd með takmörkuðum árangri. Meltur sem eru framleiddar með vatnsrofi eru notaðar í dýrafóður. Vatnsrof með og án ensíma er notað við framleiðslu á bragðefnum og bragðkjörnum. Ný tækifæri í framleiðslu fiskpróteina og peptíða með lífvirkni til notkunar í matvæli geta falist í tengingu á vatnsrofi við himnusíun og þurrkun afurðanna.

3.6.1. Kostir

Betra hráefni til framleiðslu fiskpróteina

Allar aðferðir til að einangra og vinna fiskprótein til notkunar í matvæli byggjast á góðu hráefni. Gott hráefni stuðlar að betri nýtingu, betri vinnslueiginleikum, minni þránun, betra bragði og kemur í veg fyrir myndun histamíns. Lykillinn að góðu hráefni er mikil kæling og stuttur tími frá veiðum til vinnslu próteinanna.

Surimi er framleitt í verksmiðjuskipum með hökkun, þvotti, skolun, íblöndun frostvarnarefna og frystingu. Mest er framleitt af surimi úr Alaskaufsa. Í Norður-Atlantshafi hefur surimi aðallega verið framleitt úr kolmunna. Eitt verksmiðjuskip hefur verið gert út frá Færeyjum og annað frá Frakklandi. Þá hafa Norðmenn og Rússar gert tilraunir með framleiðslu á surimi úr kolmunna. (Trondsen 1998). Helstu kröfur kaupenda til surimis eru gelstyrkur, litur, bragð og að varan sé laus við svarta bletti. Færeyingum gengur vel að framleiða kolmunnasurimi. Verðið hefur verið um 150-250 kr á kg. Til samanburðar má nefna að verð á kolmunna til bræðslu er um 6-7 kr/kg.

Fyrir nokkrum árum komu fram nýjar aðferðir til að einangra fiskprótein (Hultin og Kelleher 1999; Hultin o.fl. 2000). Þær byggjast á breytingum á sýrustigi í kældu umhverfi. Annars vegar er notast við lækkað sýrustig (acid process/sýruaðferð) eða hækkað sýrustig (alkali process/basa aðferð). Í stuttu máli er sýruaðferðin þannig að fiskur er hakkaður smátt, hakkinu er blandað saman við vatn og lausnin gerð einsleit. Sýrustig lausnarinnar er lækkað og við

það leysast próteinin upp í vatnsfasanum. Með skilvindun eru óleyst efni, bein, fita og önnur óhreinindi skilin frá vatnsfasanum. Hin eftirsóttu prótein eru því næst felld út úr lausninni með því að hækka sýrustigið og eru skilin frá með skilvindun. Aðalmunur á þessari aðferð og þeim sem hingað til hafa verið notaðar við einangrun fiskpróteina liggur í sýrustiginu, sem er lægra en áður hefur verið notað og í mikilli þynningu. Með því að hafa lægra sýrustig en áður hefur verið beitt, er hægt að fjarlægja óæskilega fitu og þætti sem hafa áhrif á lit og lykt en þetta eru þættir sem hafa valdið vanda-málum við vinnslu og stöðugleika próteina úr fiski.

Svipaðri aðferð er beitt í basaaðferðinni nema þar er notað hátt sýrustig til að gera prótein leysanleg og sýrustig lækkað að lokinni skilvindun til að einangra próteini. Lítið hefur verið kannað hvernig prótein einangruð á þennan hátt bregðast við vatnsrofi með ensímum en nú er verið að vinna rannsóknarverkefni á þessu sviði á Rf.

Vatnsrof með hjálp ensíma er notað til að breyta og bæta næringar-, bragð- og vinnslueiginleika. Gerð og ástand hráefnis, íblöndun með öðrum hráefnum, gerð ensíms og skilyrði við framleiðslu (hiti og tími) hafa áhrif á útkomu vatnsrofsins. (Hörður Kristinsson og Rasco 2000). Novozymes er stærsta fyrirtækið á markaði fyrir ensím til vatnsrofs á próteinum. Alcalase®, Flavourzyme® and Neutrase® eru dæmi um vörur frá fyrirtækinu. Hægt er m.a. að nota þau til að bæta leysni, yru- og frodueiginleika. Þau eru einnig notuð til framleiðslu á vatnsrofnum soja-, mjólkur- og fiskpróteinum.

Vatnsrof á fiskpróteinum með ensímum hefur mest verið notað til framleiðslu á bragðefnum. Flavourzyme® er notað við framleiðsluna. Það vinnur við mildar aðstæður við pH 5-7 og 45-50°C. Til samanburðar má nefna að við framleiðslu bragðefna með sýruvatnsrofi er sýrustigið um 1 og hitin 100–125°C. Myndun á beisku bragði er vandamál við vatnsrof próteina ef það fer yfir 10%. Exo-peptidasar í Flavourzyme geta dregið úr beiskju mikið vatnsrofinna próteina (<http://www.novozymes.com/cgi-bin/bvisapi.dll/portal.jsp> (25.05.2005)).

Magn vatnsrofs hefur áhrif á hvaða eiginleikar verða ráðandi í vörunni. Með tiltölulega litlu vatnsrofi má búa til vörur sem nota má í sprautu- og tromlupækla til að bæta nýtingu,

bragð og skurðfestu. Meira vatnsrof leiðir hins vegar til lakari vinnslueiginleika og meiri lífvirkni (Jeon o.fl. 1999).

Í verkefninu „Kolmunni sem markfæði“ er markmiðið að svara rannsóknasurningunni: Hvaða lífvirkni er hægt að fá fram hjá peptíðum unnum úr kolmunna með ensímum?

Kolmunnaprótein sem hafa verið einangruð í sýru/basaferlinum verða vatnsrofin með ensímum sem framleidd eru á iðnaðarskala. Áhrif framleiðsluskilyrða á eiginleika verða rannsökuð. Fyrst verður skimað hvaða eiginleika mismunandi ensím laða fram hjá hráefninu með tilliti til líffræðilegrar virkni, vinnslueiginleika og efnasamsetningar. Samstarfsaðilar í Frakklandi hafa mikla reynslu af mælingum á lífvirkni og verður m.a. leitað til þeirra með þær mælingar. Á seinni stigum rannsóknarinnar verða afurðir þáttaðar í hluta með síun til að einangra hluta til notkunar í markfæði og/eða aðrar afurðir og tilraunir á dýrum/fólki til að kanna *in vivo* virkni. Einkaleyfishæfni ferla og afurða verður skoðuð.

Himnusíun er notuð til að hreinsa, þykkja og þátta vatnsrofinn prótein.

Hægt er að nota himnusíun til að afsalta vatnsrofnar próteinlausnir með „nanofiltration“ gegnum síur með MWCO (molecular weight cut off) um 300 Da. Einnig er hægt að nota hana til að þétta leysanleg prótein úr „basaferlinum“ áður en þau eru þurrkuð eða vatnsrofin. Þá eru grófari síur með MWCO 20-30 kDa notaðar. Loks er hægt að greina vatnsrofinn prótein í þætti eftir stærð/mólþunga, t.d. í fjóra þætti með mismunandi eiginleika.

- a. > 20 kDa. þáttur með óvatnsrofnum próteinum og ensímum
- b. > 4 kDa þáttur
- c. > 0,3 kDa þáttur
- d. <0.3 kDa þáttur

Í nýlegri Rf skýrslu er fjallað um himnusíun á fiskpróteinum (Joseph Kanofel og Guðjón Þorkelsson 2003).

Frostþurrkun, úðaþurrkun og valsþurrkun koma til greina við framleiðslu á fiskpróteinum og lífvirkum peptíðum. Oft þarf að þykkja lausnina fyrir þurrkun. Þar koma himnusíun og eiming til greina. Aðferðirnar hafa áhrif á framleiðslukostnað, vinnslueiginleika, samsetningu, stöðugleika og lífvirkni þurrkuðu afurðanna.

3.6.2 Gallar

Vinnslunýting við framleiðslu á surimi er aðeins um 30%. Miklu af uppleystum próteinum er skolað í sjóinn. Nýting í sýrustigsaðferðunum er mun hærri.

Á áttunda áratug síðustu aldar var mikið reynt að framleiða fiskprótein (Fish Protein Concentrate, FPC). Fiskprótein eru mjög viðkvæm fyrir hitastigi og öðru álagi, mun viðkvæmari heldur en t.d. mjólkur- og sojaprótein. Einnig gekk erfiðlega að losna við einkennandi fiskbragð og -lykt sem dregur úr notkunarmöguleikum. Tilraunir til framleiðslu á FPC til manneldis gengu því ekki eftir. Þekking á ensímum og ensímhýdrólýsu hefur aukist mikið á undanförunum árum og gefur það vonir um að mögulegt sé að framleiða afurðir úr fiskpróteinum sem hafi lífvirkni ásamt því góða bragði og vinnslueiginleikum sem gera þau að áhuga-verðum kosti fyrir framleiðendur á verðmætum afurðum, t.d. markfæði og fæðubótarefnum. Mikilvægt er að hafa í huga að soja og mjólkur-iðnaðurinn hefur lagt í miklar rannsóknir og kostað til miklu fjármagni til að framleiða það hráefni sem notað er í umræddar afurðir.

3.7 Markaður og framtíðarsýn

Opinber viðurkenning á heilsubætandi áhrifum fiskpróteina á langt í land. Tvær nýútkomnar skýrslur, önnur um markfæði og markað í Bandaríkjunum fyrir próteinvörur og hin um markað fyrir heilsubætandi vörur í Japan eru bæði lýsandi og leiðbeinandi fyrir framtíðarsýn á markað fyrir fiskprótein og peptíð. Sérfræðingaskýrsla IFT (IFT 2005). lýsir bæði hvernig standa beri að og hversu erfitt það er að fá fullyrðingar um heilsubætandi áhrif efnisþátta matvæla eða um heilsubætandi áhrif ákveðinna matvæla opinberlega viðurkenndar í Bandaríkjunum. Viðurkenningarnar byggjast oftast á fjölda viðurkenndra vísindarannsókna um áratugaskeið. Skýrslan lýsir einnig hvernig farið er framhjá þessum kröfum með réttu orðalagi á umbúðum eða auglýsingum fyrir heilsuvörur.

Í desember 2004 kom út skýrsla frá Rubin í Noregi (<http://www.rubin.no/> (25.05.2005)) um heilsubætandi vörur úr sjávarfangi í Japan (Anon. 2004). Þar segir að vísindaleg staðfesting og skráning á heilsubætandi áhrifum peptíða sé á byrjunarstigi. Fjöldi peptíða sé þegar markaðssettur út á áhrif á sykursýki, kolesteról, streitu, aukna upptöku steinefna o.fl. Tvö peptíð

úr fiski hafi FOSHU-viðurkenningu (FOSHU = food for specific health use) á að lækka blóðþrýsing sem ACE-hindrar.

Niðurstöður ýmissa rannsókna hafa sýnt fram á, að ein fiskmáltíð á viku minnki líkur á banvænum truflunum á hjartslætti, sem oft eru samfara streitu eða kransæðastíflu. Margt hefur bent til þess að ómega-3 fitusýrur hafi þessi áhrif. Þrátt fyrir miklar rannsóknir hefur vafist fyrir mönnum að skýra á hvern hátt þessi verndandi áhrif verða og hafa menn lýst yfir efasemdum um ágæti ómega-3 fitusýra í sambandi við hjarta- og æðasjúkdóma. Til dæmis hefur Bandaríska lyfja- og matvælastofnunin (FDA) ekki viljað fullyrða um að fitusýrur hafi þessi áhrif:

"The scientific evidence about whether omega-3 fatty acids may reduce the risk of coronary heart disease (CHD) is suggestive, but not conclusive. Studies in the general population have looked at diets containing fish and it is not known whether diets or omega-3 fatty acids in fish may have a possible effect on a reduced risk of CHD. It is not known what effect omega-3 fatty acids may or may not have on the risk of CHD in the general population".

(<http://www.fda.gov/oc/nutritioninitiative/list.html> (25.05.2005))

Það hefur einnig verið bent á það að Bandaríkjamenn neyta aðallega hvíttra fisktegunda sem innihalda litla fitu. Í tengslum við hina nýju næringarfræði er hægt að setja fram þá tilgátu að það sé próteinsamsetning og peptíðraðir í fiski sem hafa einnig verndandi áhrif en ekki einungis fitusýrusamsetning. Nýlega fengu EPA og DHA svokallaða „qualified“ viðurkenningu hjá FDA bæði í venjulegum matvælum og fæðubótarefnum. Qualified health claims eru tilkomnar vegna útskurðar dómstóla í Bandaríkjunum um rétt framleiðenda til að fullyrða um samband fæðu og sjúkdóma þótt vísindaleg gögn fyrir fullyrðingu hafi ekki verið skv. Significant Scientific Agreement Standard sem Bandaríska þingið samþykkti árið 1990 fyrir „health claims“. Vörurnar verða að innihalda bæði DHA og EPA til þess að hægt sé að nota Qualified health claims staðalinn.

Þróun og sala á mjólkurvörum með lífvirkum peptíðum sýnir hvert stefnir. Í Japan og í Finnlandi hafa þegar verið settar á markað sýrðar mjólkurafurðir sem innihalda lífvirk peptíð sem rannsóknir hafa sýnt að geti við reglubundna notkun lækkað blóðþrýsing

Tafla 3.9 Samantekt á lífvirkum efnum í próteini.

Próteinefni í sjávarfangi	Hvað er	Hvar finnst	Lífvirkni
Aminósýrur	20 mismunandi aminósýrur eru byggingareiningar próteina	Byggingareiningar peptíða og próteina og því til staðar í öllu sjávarfangi	9 aminósýrur (AS) teljast lífsnauðsynlegar sem þýðir að líkaminn getur ekki sjálfur framleitt þær heldur verður hann að fá þær úr fæðunni Sjá samantekt um lífvirkni lífsnauðsynlegra AS í töflu 3.7 og annarra AS í töflu 3.8
Taurin	Aminósýra sem ekki tekur þátt í myndun peptíða og próteina, en er skilyrt lífsnauðsynleg aminósýra sem þýðir að í undartekningar tilfellum getur þurft að gefa taurin sem viðbót við fæðu	Oftast framleidd á efnafæðilegan hátt en líka framleidd úr kjöti og fiski. Mikil er af lausu taurini í fiski, skeldýrum og krabbadýrum	Hefur áhrif á hjartslátt og blóðþrýsting, vinnur einnig á móti flogumyndun í æðum
Hydroxyprólin	Ekki lífnauðsynleg aminósýra	Aðalpróteinið í bandvef, nauðsynleg fyrir uppbyggingu kollagens	Veikleikar í framleiðslu kollagens í líkamnum geta leitt til sáramyndunar, innri blæðinga, niðurbroti sína og liðbanda, benikramar auk hættu á æðaskemmdum. Tengist skorti á C-vítamini Áhrif á hjarta og æðakerfi Þráahindraáhrif Áhrif á næringarkerfið
Peptíð	Keðjur úr 2-50 aminósýrum sem tengdar eru saman með peptíðtengjum	Til staðar í öllu sjávarfangi	
Prótein	Keðjur úr > 50 aminósýrum sem tengdar eru saman með peptíðtengjum	Til staðar í öllu sjávarfangi. Próteini í fiskholði er skipt í stoðvefs-, bandvefs- og umfymisprótein	

(Mäyrä-Mäkinen 2003). Japanska afurðin kallast Calpis en sú finnska Evolus. Árið 2003 markaðssetti MS á Íslandi svipaða afurð sem byggðist á finnskri framleiðsluaðferð fyrir Evolus sem nefnist LH. Þessar afurðir innihalda þrípeptíðin ísóleusín-prólín-prólín (IPP) og valín-prólín-prólín (VPP) en þessi þrípeptíð hafa mestu ACE hindrandi áhrif af þeim peptíðum sem mæld hafa verið í sýrðum mjólkurafurðum. Rannsóknir hafa sýnt blóðþrýstingslækkandi áhrif bæði í tilraunum á dýrum og fólki (Hata o.fl. 1996; Mäyrä-Mäkinen 2003).

Engin ástæða er að gera ráð fyrir öðru en að sama eigi við um fiskprótein, að unnt sé að vinna lífvirk peptíð úr sjávarfangi. Það er mikilvægt að íslenskir rannsóknaraðilar verði í framlinu þeirra rannsókna.

3.8 Samantekt

Mikið er enn órannsakað varðandi lífvirk efni í próteini í hráefni úr hefðbundum sjávarafli. Í töflu 3.9 er samantekt um helstu efna-sambönd sem rannsökuð hafa verið í þessum flokki efna m.t.t. lívirkni í hráefni úr hefðbundum sjávarafli.

3.9 Heimildir

- Ait-Yahia D., Madani S., Savelli J.L., Prost J., Bouchenak M. og Belleville J. 2003. Dietary Fish protein lowers blood pressure and alters tissue polyunsaturated fatty acid composition in spontaneously hypertensive rats. *Nutrition*, 19: 342-346.
- Amarowicz R. og Shahidi F. 1997. Antioxidant activity of peptide fractions of capelin protein hydrolysates. *Food Chemistry*, 58: 355-359.
- Anon. 2003. Dioxin and PCBs in four commercially important pelagic fish stocks in the North East Atlantic. *NORA project report*, 1-57. <http://www.sf.is/fif/finalreport.pdf>.
- Anon. 2004. Dokumentasjon av helseeffekter fra marint råstoff i Japan. Í: *Rapport nr. 4615/116*, Stiftelsen RUBIN, Pirsenteret, 7462 Thronheim, Norway. 58 bls. (<http://www.rubin.no>)
- Fahmi A., Morimura S., Guo H.C., Shigematsu T., Kida K., Uemura Y. 2004. Production of angiotensin I converting enzyme inhibitory peptides from sea bream scales. *Process Biochemistry* 39: 1195-1200.
- FDA, 1999. Federal Register: October 26, 1999, Volume 64, Number 206.
- Fujii M., Matsumura N., Mito, K., Shimizu T., Kuwahara M., Sugano S., Karaki H. 1993. Antihypertensive peptides in autolysate of bonito bowels on spontaneously hypertensive rats. *Biosci. Biotechnol Biochem.* 57: 2186-2188.
- González M., Caride G., Lamas A. og Taboada C. 2001. Nutritional value of the marine invertebrates *Anemonia viridis* and *Haliotis tuberculata* and effects on serum cholesterol concentration in rats. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 12: 512-517.
- Hata Y., Yamamoto M., Ohni M. og Nakajima K. 1996. A placebo-controlled study of the effect of sour milk on blood pressure in hypertensive subjects. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 64: 767-771.
- Hirohichi K., Rhue M.R. og Nishimura T. 1989. Role of free amino acids and peptides in food taste. Í: *Flavor Chemistry. Trends and Developments* (R. Teranishi, R.G. Buttery og F. Shahidi (ritstj.) American Chemical Society, Washington, DC, bls. 158-175.
- Hultin H.O. og Kelleher S.D. 1999. Process for isolating a protein composition from a muscle source and protein composition. US Patent No 6,005,073. Dec 21st, 1999.
- Hultin H.O., Kelleher S.D., Feng Y., Kristinsson H.G., Richards M. P., Undeland I.A. og Ke S. 2000. *High Efficiency Alkaline Protein Extraction*. U.S. Patent Application No. 60/230,397.
- Hurley C., Galibois I. og Jacques H. 1995. Fasting and postprandial lipid and glucose metabolisms are modulated by dietary proteins and carbohydrates: Role of plasma insulin concentrations. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 6: 540-546.
- Huss, H.H. 1995. Quality and quality changes in fresh fish. FAO Fisheries Technical Paper. No. 348. Rome, FAO. 195 bls.
- Hörður G. Kristinsson, Rasco B.A. 2000. Fish Protein Hydrolysates: Production, Biochemical and Functional Properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 40(1): 43-81.
- IFT 2005, Functional foods: Opportunities and Challenges, Institute of Food Technologists, *IFT Expert report*, 66 bls.
- Je J.Y., Park P.J., Kim S.K. 2005. Antioxidant activity of a peptide isolated from Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*) frame protein hydrolysate. *Food Research International* 38: 45-50.
- Jeon Y.J., Byun H.G. og Kim S.K. 1999. Improvement of functional properties of cod frame protein hydrolysates using ultrafiltration membranes. *Process Biochemistry*, 35: 471-478.
- Kanofel, Joseph, Guðjón Þorkelsson. 2003. Membrane Filtration in Fish Protein Processing. Rannsóknastofnun fiskiðnaðarinnar. *Verkefnaskýrsla Rf* 23-03: 1-79.
- Kawai T. (1996). Fish Flavor. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 36(3): 257-298.
- Kawamura Y., Sugimoto T., Takane T., Satake M. 1989. Biologically active peptide from foodproteins (I) Angiotensin I-converting enzyme inhibiting peptides from water soluble protein of sardine muscle. *Biryo eiyouso kenkyu* 6: 117-121.
- Kawamura Y., Sugimoto T., Takane T., Satake M., Sugimoto T. 1992. Physiologically active peptide motif in proteins, peptide inhibitor of ACE from the hydrolysates of antarctic krill muscle protein. *Jarq-Japan Agricultural Research Quarterly* 26(3): 210-213.

- Kohama Y., Matsumoto S., Oka H., Teramoto T., Okabe M., Mimura T. 1988. Isolation of angiotensin I converting enzyme inhibitor from tuna muscle. *Biochemical Biophysical Research Communications* 155: 332-337.
- Mäyrä-Mäkinen A. 2003. *Evolus fermented milk*. Fyrirlestur á New functional ingredients and foods, Kaupmannahöfn, 9-11. apríl 2003.
- Ólafur Reykdal. 1993. Næringargildi matvæla. *Næringarefnaóflur. 4. útgáfa*. Námsgagnastofnun. Rannsóknastofnun landbúnaðarins. 88 bls
- Pihlanto-Leppälä A. 2001. Bioactive peptides derived from bovine whey proteins: opioid and ace-inhibitory peptides. *Trends in Food Science and Technology* 11: 347-356.
- Raksakultahi R., Haard N.F. 2003. Exopeptidases and their application to reduce bitterness in food: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 43: 401-45.
- Ravallec P.R., Charlot C., Pires C., Braga V., Batista I., Wormhoudt A., Gal Y., Fouchereau P.M. (2001). The presence of bioactive peptides in hydrolysates prepared from processing waste of sardine (*Sardina pilhcardus*). *Journal of the Science of Food and Agriculture* 81(11): 1120-1125.
- Rósa Jónsdóttir, Guðrún Ólafsdóttir, Sigurður Hauksson, Jón Magnús Einarsson (2002). Bragðefni úr sjávarfangi - Rokgjörn lyktarefni, Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins. *Verkefnaskýrsla Rf 17-02*: 1-21.
- Rósa Jónsdóttir, Guðrún Ólafsdóttir, Sigurður Hauksson, Jón Magnús Einarsson (2005). Flavorants from Seafood Byproducts. Í: Flavor Technology. DEStech Publications, PA. Í prentun.
- Rousseau M., Batista I., Le Gal Y., Fouchereau-Peron M. 2001. Purification of a functional competitive antagonist for calcitonin gene related peptide action from sardine hydrolysates. *Electronic Journal of Biotechnology*, 4(1), April. (<http://www.ejbiotechnology.info/content/vol4/issue1/full/3/3.pdf>)
- Saha B.C. og Hayasi K. 2001. Debitting of protein hydrolyzates. Research review paper. *Biotechnology Advances* 19: 355-370.
- Silva S.V. og Malcata F.X. 2005. Review; Caseins as source of bioactive peptides. *International Dairy Journal* 15: 1-15.
- Suetsuna K og Osajima K. 1986. The inhibitory activities against angiotensin I converting enzyme of basic peptides originating from sardine and hair tail meat. *Nippon suisangakkaishi* 52: 1981-1984
- Trondsen T. 1998. Blue Whiting surimi: New perspectives on the market value. *Fisheries Research* 34: 1-15.
- Venugopal V. og Shahidi F. 1995. Value-added products from underutilized fish species. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 35: 431-53.
- Wergedahl H., Liaset B., Gudbrandsen O.A., Lied E., Espe M., Muna Z., Mørk S., Berge R.K. 2004. Fish protein hydrolysate reduces plasma total cholesterol, increases the proportion of HDL cholesterol, and lowers Acyl-CoA:Cholesterol acyltransferase activity in liver of zucker rats. *The Journal of Nutrition*, 134(6): 1320-1327.
- Wu H.C., Chen H.M. og Shiau C.Y. (2003). Free amino acids and peptides as related to antioxidant properties in protein hydrolysates of mackerel (*Scomber austriasicus*). *Food Research International*, 36: 949-957.
- Yu Y.M., Jawa A., Pan W.H., Kastin A.J. 2004. Effects of peptides, with emphasis on feeding, pain, and behavior. - A 5-year (1999-2003) review of publications in Peptides. *Peptides* 25: 2257-2289

Heimasíður:

- <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AminoAcid>
- <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/Data/SR17/sr17.html>
- <http://www.healingwithnutrition.com/aminoacid.html>,
- http://www.springboard4health.com/notebook/cat_proteins.html
- <http://www.iceyourfish.seagrant.org/overview.html>
- <http://www.novozymes.com/cgi-bin/bvisapi.dll/portal.jsp>
- <http://www.fda.gov/oc/nutritioninitiative/list.html>
- <http://www.rubin.no/>
- (<http://www.fda.gov/oc/nutritioninitiative/list.html>)

4. Kolefnissambönd

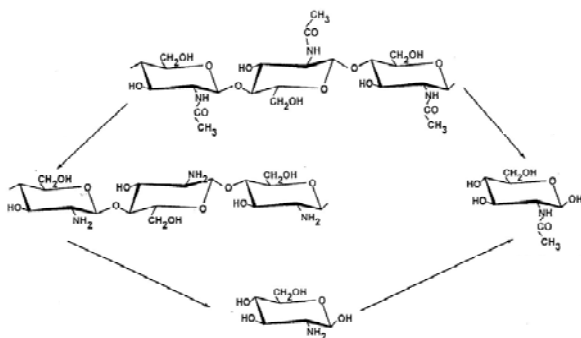
Eyjólfur Reynisson (eyjolfur@rf.is) og Helga Gunnlaugsdóttir (helgag@rf.is)
Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins, Skúlagötu 4, 101 Reykjavík

4.1 Hvað er kítín og kítósan?

Kítín er fjölsykra sem finna má í skel skordýra og skeldýra. Kolefniskeðjan samanstendur af endurteknum einingum 2-acetamín-2-deoxí- β -D-glúkósa (mynd 4.1). Kítín er illleysanlegt í vatni líkt og sellulósi og hefur að sama skapi lága hvarfgirni. Bygging þess er að mestu leyti lík sellulósa að því undanskildu að hydroxyl hóp í stöðu C-2 er skipt út fyrir acetamín hóp. Kítín kemur fyrir sem hvítt, hart efni sem er eitt aðalstoðefnið í skeljum skordýra, krabba og skeldýra.

Eins og áður segir þá leysist kítín ekki í vatni en með því að sjóða kítín í sterkum lút (NaOH) er unnt að taka burt asetylhópa af fjölliðunni og framleiða efnið kítósan (Synowiecki og Al-Khateeb 2003). Með því að stjórna því hversu mikið af þessum asetylhópum er fjarlægð er unnt að fá kítósan með mismunandi eiginleikum og þannig er hægt að hafa áhrif á leysanleika þess. Kítósan er því *N*-deacetyleruð afleiða kítíns, en þó er það svo að *N*-deacetyleringin nær yfirleitt aldrei til allra grunneininga fjölliðunnar. Til þess að vera skilgreint sem kítósan verður að fjarlægja 50-60% af asetylhópunum of kítíninu og er þá talað um svokallað DDA (degree of deacetylation).

Lengd kítósan fjölliðunar er misjöfn og fer það eftir vinnsluáðferðum á hreinsun kítíns úr skelinni. Á ákveðnu stigi framleiðslunnar er kítínið meðhöndlað með vetnisperoxíði sem brýtur niður keðjurnar og því er það tíminn sem vetnisperoxíðið fær til niðurbrots ákvarðandi



Mynd 4.1. Undirbúningur og gerð mismunandi kítín afleiða (Shahidi, Arachchi o.fl. 1999).

þáttur í lokallengd fjölliðunnar. Lengd keðjunnar (degree of polymerization eða DP) og DDA eru þeir þættir sem ákvarða eðliseiginleika afurðarinnar s.s. leysni og seigju (Majeti og Kumar 2000).

4.1.1 Hvar finnst kítín og kítósan?

Á undanförunum árum hefur sjónum í auknum mæli verið beint að kítíni og hinum margvíslegu eiginleikum þess. Á eftir sellulósa er kítín sú fjölsykra sem finnst í mestu magni í náttúrunni. Kítín er aðal byggingarefnið í ytri stoðgrind skeldýra (rækju, humars og krabbar) og skordýra og finnst það einnig í frumveggjum sveppa, grænna þörungunga og gersveppa. Algengast er að nota kítín úr skeljum krabba og rækju. Megin ástæða þessa er að gríðarlega mikið magn fellur árlega til af aukaafurðum í krabba- og rækjuíðnaðinum í heiminum. Kítíninnihald krabbadýra (tafla 4.1) er á bilinu 2-12% af heildar líkamsþunga en hafa verður í huga að hér er um áætlað magn að ræða í nokkrum útvöldum tegundum (Synowiecki og Al-Khateeb 2003). Tegund, pillun, hvaða hluti dýrsins er notaður og næringarástand eru meðal þeirra atriða sem hafa áhrif á magn kítíns, próteins, steinefna og litarefna (carotenoids) í skelinni.

Skel krabbadýra er að mestu úr próteinum (30-40%), steinefnum (30-40%) og kítíni (13-42%), efnasamsetning aukaafurða úr krabbadýrum er sýnd í töflu 4.2. Steinefnainnihald er breytilegt eftir aldri dýrsins og kynþroska. Eldri dýr hafa kalkríkari ytri stoðgrind en þau yngri og hlutfallslega minna magn af kítíni (Synowiecki og Al-Khateeb 2003).

Tafla 4.1. Kítíninnihald nokkurra krabbadýra úr fersku vatni og sjó sem hlutfall af heildarlíkamsþyngd (Synowiecki og Al-Khateeb 2003).

Krabbadýr	Kítíninnihald krabbadýra, sem % af heildar líkamsþyngd	
	Ferskt vatn	Sjór
Cladocera	4,9	12,2
<i>Anostraca</i>	2,2	1,5
<i>Copepoda</i>	12,4	5,8
<i>Amphipoda</i>	-----	7,3
Decapoda	-----	8,8

Tafla 4.2. Efnainnihald aukaafurða úr krabbadýrum (miðað við % þurrefni) (Synowiecki og Al-Khateeb 2003).

Uppruni		Prótein (%)	Kítín (%)	Aska (%)	Lípíðar (%)
Krabbar	<i>Collinectes sapidus</i>	25,1	13,5	58,6	2,1
	<i>Chionoectes opilio</i>	29,2	26,6	40,6	1,3
Rækja	<i>Pandalus borealis</i>	41,9	17,0	34,2	5,2
	<i>Crangon crangon</i>	40,6	17,8	27,5	9,9
	<i>Penaeus monodon</i>	47,4	40,4	23,0	1,3
Svipukrabbi	<i>Procamborus clarkii</i>	29,8	13,2	46,6	5,6
Ljósáta	<i>Euphausia superba</i>	41,0	24,0	23,0	11,6
Djúphafsækja		61,6	33,0	29,4	1,4

Samkvæmt (Knorr 1991) fellur árlega til um 1,5 milljónir tonna af krabba- og rækjuaukaafurðum í heiminum sem gefur um 118.000 tonn af kítíni. Synowiecki o.fl. (2003) benda einnig á að skynsamleg/sjálfbær nýting á ljósátu (Antarctic krill eða *Euphausia superba*) sem finnst í gríðarlegu magni í hafinu umhverfis Suðurskautslandið nemi um 100 milljónum tonna árlega sem þýðir um tvær milljónir tonna af kítíni.

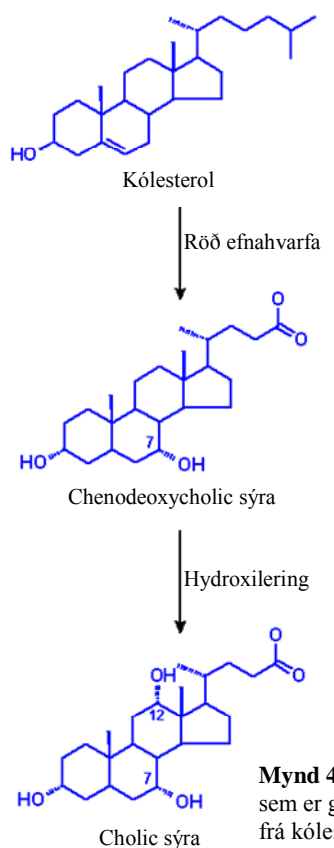
4.1.2 Lífvirkni kítósans

Lífvirkni efnisins er nær einskorðuð við kítósan en ekki kítín vegna þess hve illleysanlegt kítínið er. Kítósan er talið náttúrulegt, heilnæmt og niðurbrotanlegt efni sem hefur ýmis góð áhrif á líkamstarfsemi og hefur þess vegna vakið athygli framleiðenda og vísindamanna til þess að nýta það sem íbætiefni í matvæli. Rannsóknir á eiginleikum kítósans hafa einnig sýnt fram á fjölbreytta notkunarmöguleika efnisins en hér munu þeir þættir sem hafa mögulega heilsuþættandi áhrif verða útlistaðir.

Lækkun kólesteróls og fitu í blóði og saur.

Rannsóknir á virkni kítósans á fitu og kólesterólstjórnun hafa verið gerð góð skil á síðustu árum en þó eru vísindamenn ekki á eitt sáttir um hvernig virkni þess er háttáð. Kítósan er nú þegar selt undir hinum ýmsu merkjum sem fitugleypir („fat trapper“) vegna þessa. Það er vitað að kítósan hefur einhver áhrif á frásog fitu úr smáþörmunum en hvernig virkni þess er háttáð er ekki þekkt að fullu og hvort áhrif þess séu marktæk hefur einnig verið dregið í efa (Guercioliini o.fl. 2001; Gades og Stern 2002; Gallahero.fl. 2002). Hins vegar hafa margar rannsóknir á dýramódelum sýnt fram á að minna af fitu frásogast úr smáþörmum á meðan fitumagn og kólesteról í saur eykst og þ.a.l. lækkar kólesterólmagn í blóði í kjölfarið (Ebihara og Schneeman 1989; Trautwein o.fl.

1997; Han o.fl. 1999; Gallaher o.fl. 2000; Ylitalo o.fl. 2002). Rannsóknir á virkni kítósans í mannfólki hafa þó ekki sýnt eins einhliða niðurstöður. Þegar kítósan var gefið í hylkjum með mat sýndu Barrosos og samstarfsmenn fram á aukið fitumagn í saur (Barroso o.fl. 2002) en í öðrum rannsóknum af svipuðum toga tókst ekki að finna beint samband þar á milli (Guercioliini o.fl. 2001; Gades og Stern 2002; Gallaher o.fl. 2002). Hafi kítósan áhrif á fitufrásog þá er líklegt að það hafi einnig áhrif á kólesterólstjórnun þ.e.a.s. kólesterol og afleiður þess (mynd 4.2) eru fituleysanleg. Ástæðan er sú að ef fitan brotnar ekki niður þá sogast hún og gallsólt heldur ekki út úr meltingarveginum með saur. Þetta hefur í för með sér lækkun á



Mynd 4.2. Myndun cholic sýru sem er grunneining gallsalta út frá kólesteroli.

kólesterolsmagni í blóði þar sem gallsöltin eru endurnýtt til að mynda kólesterol í lifur.

Prímex ehf er íslenskt fyrirtæki sem framleiðir og stundar rannsóknir á kítíni og kítósan. Í þeirra herbúðum hefur nú verið hafð verkefni sem heitir „Hámörkun á virkni kítósans í meltingarveginum“ en markmiðið með rannsókninni er að leita leiða til þess að hámarka þau áhrif sem kítósan hefur á frásog fitu m.t.t. hvernig kítósan hentar best (DDA og DP stig) og hvar í kerfinu fjölliðan er að virka. Hindrar kítóسانیð virkni lípasans sem brýtur niður fitu svo mögulegt sé að taka upp fituna eða er aðgangur lípasans hindraður vegna eðliseiginleika fitu/kítósan flókans.

Mörgum spurningum er enn ósvarað og því er hér spennandi rannsóknarvettvangur þar sem möguleiki er að auka þekkingu á lífvirkni kítósans sem og virkni þess til að vinna gegn offitu.

Endurmyndun skaddaðra vefja og örvun ónæmiskerfisins

Kítósan eykur hraða á örvefsþekjumyndun á sködduðum vefjum eins og sýnt hefur verið fram á með tilraunum á hundum (Koide 1998). Virkni kítósans í þessum efnum er vegna vatnsrjúfandi virkni meltiensíma og N-acetyl-β-D-glucosaminidase sem losar N-acetylglúkósamín (algeng aminosýkra í líkama manna og dýra) frá kítósan fjölliðunni. Afurðirnar úr vatnsrofinu eru notaðar sem byggingareiningar í sykrud prótein eða eru nýtt í önnur efnahvörf frumunnar. Þessi ferill leiðir til virkunar átfruma og fíbróblasta til að endurmynda bandvef og hefur einnig áhrif á kollagenbyggingu í utanfrumurýminu á meðan endurmyndun vefja stendur (Synowiecki og Al-Khateeb 2003). Við þessar aðstæður örvast ónæmiskerfið þannig að átfrumur verða örvaðar til að seyta og mynda interferon og interleukín.

Einnig hafa staðið yfir rannsóknir þar sem kítósan fáliður (oligomer) og glúkósamín hefur verið notað til meðferðar á liðargigtarsjúklingum með góðum árangri og hafa einkaleyfi fylgt í kjölfarið (Sherman og Gracy 2000). Þá er einnig vert að nefna rannsóknir til að nota kítósan til að stýra vexti beina í réttar skorður eftir brot (Lee o.fl. 2002).

Áhrif á geymsluþol og gæði matvæla

Á liðnum árum hafa menn reynt að finna leiðir til að fara mildari höndum um matvæli og hverfa frá eldri vinnsluáðferðum sem geta haft

neikvæð áhrif á gæði. Auknar kröfur neytenda um bragðgóð, fersk og holl matvæli verða sífellt háværari og hafa þær knúið áfram rannsóknir á gæðum og stöðugleika matvæla. Með því að blanda kítósan í kjöthakk (0,5-1,0%, 30°C í 48 klst. og 4°C í 10 daga) hefur verið hægt að koma í veg fyrir að skemmdar- og sjúkdómsvaldandi örverur af tegundunum *Staphylococcus*, *Coli*, *Microoccus* og *Pseudomonas* ná fótfestu í kjötinu (Darmadji og Izumimoto 1994). Sama magn af kítósan dró úr oxun fitu og rotnun og kjötið kom betur út í skynmati en ella. Einnig hafði kítóسانیð jákvæð áhrif á lit kjötsins í geymslu (Darmadji og Izumimoto 1994).

Mólpungi kítósans endurspeglast af lengd fjölliðunnar og hefur það áhrif á bakteríudrepandi virkni þess (No o.fl. 2002). Í rannsókn No og félaga (2002) voru áhrif kítósans könnuð á fjórar gerðir af gram-neikvæðum bakteríum (*Eschericia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Salmonella typhimurium* og *Vibrio parahaemolyticus*) og 7 tegundum af gram-jákvæðum (*Listeria monocytogenes*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus brevis* og *Lactobacillus bulgaricus*). Niðurstöður sýndu að gram-jákvæðar bakteríur voru næmari fyrir áhrifum kítósans (0,1%) heldur en gram-neikvæðar bakteríur.

Þráahindrun

Kítósan hefur góða eiginleika til að fanga málmjónir á borð við járn og hefur verið sýnt fram á að það kemur í veg fyrir að bragð dofni í kjötafurðum (Shahidi o.fl. 2002). Í rannsókn sem framkvæmd var af Shahidi og félögum (2002) var þorskur notaður til að kanna afoxunareiginleika kítósans. Þorsklök voru hökkuð niður og kítósan því næst bætt út í fyrir eldun. Til viðmiðunar voru notuð þekkt þráavarnarefni. Niðurstöður voru á þá leið að styttri kítósan fjölliður höfðu á heildina litið betri afoxunareiginleika en þær lengri. Eftir 8 daga í geymslu höfðu þorsksýni með 200 ppm af 14 cP kítósan 54% lægra PV en viðmiðunarsýni (sem hafði hvorki kítósan eða þráavarnarefni). Virkni kítósans sem þráavarnarefni er því háð styrkleika að einhverju leyti. Oxun fitunnar eykst við eldun vegna þess að járnjóninar losna hraðar út í umhverfið og geta þar af leiðandi hvatað hraðar oxun fitunnar en jafnframt kemst fitan í meiri snertingu við súrefni þegar frumhimmur vöðvans rofna. Kítósan hefur marga

amínhópa og því getur það hindrað járnjónir í að hvetja oxun (Shahidi o.fl. 2002). Mismunandi deasetyleringarstig kítósans, mismunandi mólþungi og hlutfall amínhópa eru allt þættir sem geta skýrt hvers vegna kítósan með mismunandi seigju hafði þráahindrandi áhrif á eldað þorsk-hakk (Shahidi o.fl.. 2002).

Aðrir notkunarmöguleikar

Fyrir utan ofantalda þætti sem flestir hafa með lífvirkni að gera hefur kítósan einnig verið notað í öðrum tilgangi t.d. sem flutningsferja fyrir lyf (drug carrier), kítósanfilmur hafa verið notaðar til varðveislu matvæla, í snyrtivörum, í gerfihúð og einnig til að hreinsa frárennslisvatn af þungmálum og fenólefnum. Því er það ljóst að þessi efni hafa ýmsa notkunarmöguleika.

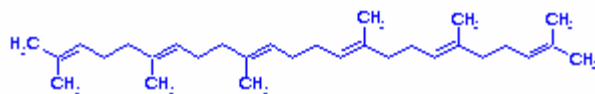
Neikvæðir þættir

Rannsóknir á rottum og músum hafa leitt í ljós að þegar kítósan var 2-10% af heildarmagni fæðis ungra dýra leiddi það til hindrunar á vexti. Svipaðar niðurstöður fengust þegar kítósan var bætt í fæði kjúklinga (Koide 1998).

Annar mikilvægur ókostur er minnkun á frásogi fituleysanlegra vítamína (A, D, E og K) (Koide 1998). Auk þess sem kítóسانیð bindur fitu veldur það minnkun á frásogi allra fituleysanlegra efna á borð við gallsölt og kólesteról eins og fram hefur komið. Því hefur verið mælt með inntöku vítamína með kítóسانی þegar það er tekið í hylkjum. Sem íbætiefni í matvæli eru ókostir kítósans að amínhópar þess gefa rammt bragð en einnig er það illleysanlegt nema við lágt sýrustig.

4.2 Hvað er Squalen?

Squalen er efnasamband sem eru eingöngu byggt upp af tveimur frumefnum, kolefni og vetni. Slík efni eru þó ekki eins algeng í lífríkinu eins og ætla mætti því flest öll efnasambönd sem finnast í lífverum hafa aðra virka hópa sem innihalda frumefni á borð við súrefni, fosfat og nitur. Squalen (mynd 4.3) er helsta kolvetnið í sjávarlífverum, en minna magn finnst venjulega af pristan og ómettuðu norphytoen. Í síld hefur fundist 21 beinkeðju



Squalen

kolvetni og 8 kolvetni með hliðarkeðjum (0,1% af heildarfitumagni), þar sem pristan og squalen eru þau helstu. Pristan safnast upp í dýrasvifi eins og rauðátu (*Calanus*) og þaðan er líklega helsta uppspretta kolvetna í æðri sjávarlífverum.

Squalen er fyrst og fremst þekkt sem millistig í framleiðslu kólesterols í mönnum og dýrum og hefur svipaða byggingu og karótín, A, K, D og E vítamín en fékk nafnið squalen vegna ríkrar uppsprettu þess í hákörllum (*Squalus spp*).

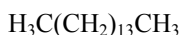
Framleiðsla kólesteróls og þ.m. squalens hefst með flutning acetyl-coA úr hvatberum yfir í umfrymið þar sem röð efnahvarfa leiða til myndunar þessara efna. Hvarfleiðin er háð ýmsum ensímum s.s. HMG-CoA reductase og öðrum efnum eins og NADPH, ATP og koltvíoxíði.

4.2.1 Hvar finnst squalen?

Í sjávarlífverum kemur kolvetni fyrir í mismiklum mæli. Í samantekt Padley o.fl. (1986) um kolvetni í sjávarlífverum kemur til dæmis fram að lifrarfita sumra hákarla séu nánast eingöngu kolvetni en að þau finnist einungis í snefilmagni í öðrum sjávarlífverum.

Lifrarolía hákarla er ein aðal uppspretta kolvetnissambanda þar sem squalene er í mestu magni en einnig er þar að finna, zamene og pristane. Þegar samsetning lifrarolíu úr mismunandi hákörllum var skoðuð kom í ljós að kolvetni er þar í mismiklu magni eftir tegundum (tafla 4.3) og virðist það ráðast af kjörlendi hákarlana. Því dýpra og kaldara sem náttúrulegt umhverfi hákarlsins er, því meira magn af kolvetnum fannst í lifrarolíu þeirra (Kelly 1999). Hlutverk þeirra er þó ekki þekkt að fullu en talið er að það taki þátt í flotstýringu í stað sundmaga fiska.

Við frekari mælingar á innihaldi kolefnanna úr lifrarolíunni kom í ljós að squalen er þar í mestum hluta, allt frá 65,5-99,9% af heildar kolefnum eða frá 0,2% til 64,0% af upphaflegu olíunni. Pristane var einnig nokkuð áberandi frá 0,1-34,5% af heildarmagni kolefna og 0,03%-1,1% af upphaflegu olíunni. Squalen er einnig að finna í öðrum olíum en í miklu minni mæli s.s. ólífuolíu og pálmaolíu.



Pristan

Mynd 4.3. Efnasamband squalens og pristan, en þessi efni er algengast að finna í lifrarolíu hákarla.

Tafla 4.3. Lífrolíur hákarla og kolvetnis- og sterainnihald þeirra (Kelly 1999).

Visindaheiti	Íslenskt heiti	Hlutfall lífrar af heildarþyngd (%)	Olía (%) í lifur	Unsaponifiable materials (%) in liver oil	Unsaponifiable materials (%) (in liver oil) of:	
					Kolvetni	Sterar
Trakis scyllia	Sebraháfur	7,8	38,7	8,3	5,1 (0,4)	49,0 (4,14)
Squalus acanthias	Háfur	15,6	70,9	12,9	2,8 (0,4)	8,0 (1,0)
Apristurus macrorhynchus	Blettháfur (flathaus)	22,1	76,9	12,3	17,0 (2,1)	10,0 (1,2)
Centroscyllium ritteri	?	19,6	81,5	56,3	63,0 (35,5)	3,0 (1,7)
Centrophorus spp.	Gaddháfar	27,1	87,8	72,8	88,0 (64,1)	1,0 (0,7)
Cetorhinus maximus	Beinhákarl	22,0	70,0	35,7	96,0 (34,4)	2,5 (0,9)

4.2.2 Lífvirgni squalens

Kostir

Þrátt fyrir að squalen sé forveri kólesterols hefur inntaka um munn ekki hækkandi áhrif á kólesterol í blóði. Áhrif á inntöku squalens á kólesterólbúskapinn í manningnum er enn óljós. Kólesterólmyndun virðist aukast en að sama skapi losar líkaminn meira af því með þvagi og saur þannig að aukningar verður ekki vart. Hins vegar hefur verið sýnt staðfastlega fram á að squalen lækkar magn plöntusterol efna í blóði og lifur.

Squalen er ekki mjög næmt fyrir peroxun sem hefur þá virkni í húð að fanga súrefnis-sameindir og þar með verja húðina gegn peroxun fitu/lípíða vegna útfjólublás ljóss og annars konar skaða af völdum oxunar.

Aðalnotkun squalens í dag er hins vegar alhliða meðferðarúæði gegn ýmis konar krabbameini. Þrátt fyrir að faraldsfræðilegar rannsóknir og tilraunir á dýrum hafi sýnt fram á virkni þess gegn krabbameini hafa rannsóknir í mannfólki ekki enn verið gerðar til að staðfesta virkni þess í þessum tilgangi. Kenningar hafa verið settar fram um það að squalen sé virki þátturinn í ólífuolíu sem lækkar áhættu á krabbameini (Kelly 1999).

Gallar

Rannsóknnum á áhrifum squalens á mannlíkamann hefur ekki verið sinnt sem skyldi og því eru upplýsingar um aukaverkanir af skornum skammti. Dýratilraunir hafa aftur á móti ekki sýnt fram á neinar aukaverkanir þegar lífefnafræðilegar prófanir á blóði og lifur voru gerðar (Kelly 1999).

4.3 Hvað er Glúkósamín?

Eins og kom fram í kafla 1.1 þá eru undir-eningar kítósans N-Acetyl-D-glúkósamín og deacetyleruð afleiða þess, D-glúkósamín. Glúkósamín finnst einnig víða í náttúrunni m.a.

í bindivef og brjóska manna og dýra. Það er notað sem byggingarefni í sinar, liðbönd, himnur, neglur, húð, augu o.fl. Í brjóska gefur glúkósamín styrk og sveigjanleika og veitir einnig vörn gegn sjálfsónæmisferlum sem brjóta niður liðbrjóska. Að auki stuðlar það að endurnýjun liðvökva og brjósks. Glúkósamín hefur einnig verið rannsakað með góðum árangri gegn kvillum í liðamótum s.s. liðagigt (Sutton o.fl. 2002).

4.3.1 Hvar finnst glúkósamín?

Glúkósamín er að mestu framleitt úr skeljum sjávardýra þar sem það er unnið úr kítíni. Einnig hafa fyrirtæki hafið framleiðslu þessara efna með hjálp örvera og má þar nefna Cargill og Bio-Tecnical Resources (BTG). Þessi fyrirtæki byggja framleiðslu sína á gerjunarferli maís og samspili þess við örverur á borð við *Echerichia coli* (Anon., 2003).

4.3.2 Lífvirgni glúkósamíns

Rannsóknir á notkun glúkósamíns gegn liðagigt hafa fengið mikla athygli síðastliðin ár. Klínískar rannsóknir hafa sýnt betri liðan sjúklinga við meðferð þar sem glúkósamín hefur verið gefið með eða án chondroitin sulfats sem hjálparefni. Hins vegar er ekki að fullu ljóst hvernig virkni þess er nákvæmlega háttað (Curtis o.fl 2004). Virkni þess er talið vera að glúkósamín hafi áhrif á frumuboðleiðir og breytingu á tjáningu gena í liðamótum sem leiðir af sér bata í liðamótum.

4.4. Hvað er Chondroitin sulfat og kollagen týpa II?

Týpu II kollagen er aðalbyggingarefni brjósks. Brjóska samanstendur af próteininu kollagen auk fjölsýkranna chondroitin sulfats og hyaluronsýru. Kollagen af týpu II inniheldur u.þ.b. 10% chondroitin og verður fjallað um það

í þessum kafla vegna virkni þess með chondroitín sulfati. Líkt og með glúkósamín hafa rannsóknir sýnt að kollagen II hefur jákvæð áhrif á ýmsa liðkvilla. Því hafa þessi efni fengið aukna athygli síðustu ár og ekki síst vegna þess að ónýtt brjós og bein úr sjávarafurðum væri hægt að nýta í verðmætar afurðir til að vinna gegn slíkum meinum. Chondroitín sulfat hefur oft verið gefið með glúkósamíni við liðgigt en þó er það svo að kollagen II og chondroitín sulfat hafa ekki verið rannsökuð að sömu gráðu og glúkósamín (Anon., 2003).

4.4.1 Hvar finnst chondroitín sulfat og kollagen?

Brjós og bein flestra dýra innihalda Chondroitín sulfat og kollagen. Hingað til hafa þau verið unnin að mestu úr kjúklingum en vinnsla þeirra úr sjávarafurðum er einnig að aukast.

4.4.2 Lífvirkni chondroitín sulfats og kollagens

Bæði þessi efni hafa góð áhrif gegn bólgum, eru verkjastillandi og seinka framgangi liðagigtar. Chondroitín er jafnan gefið með glúkósamíni en hvorki kollagen týpa II né chondroitín hafa

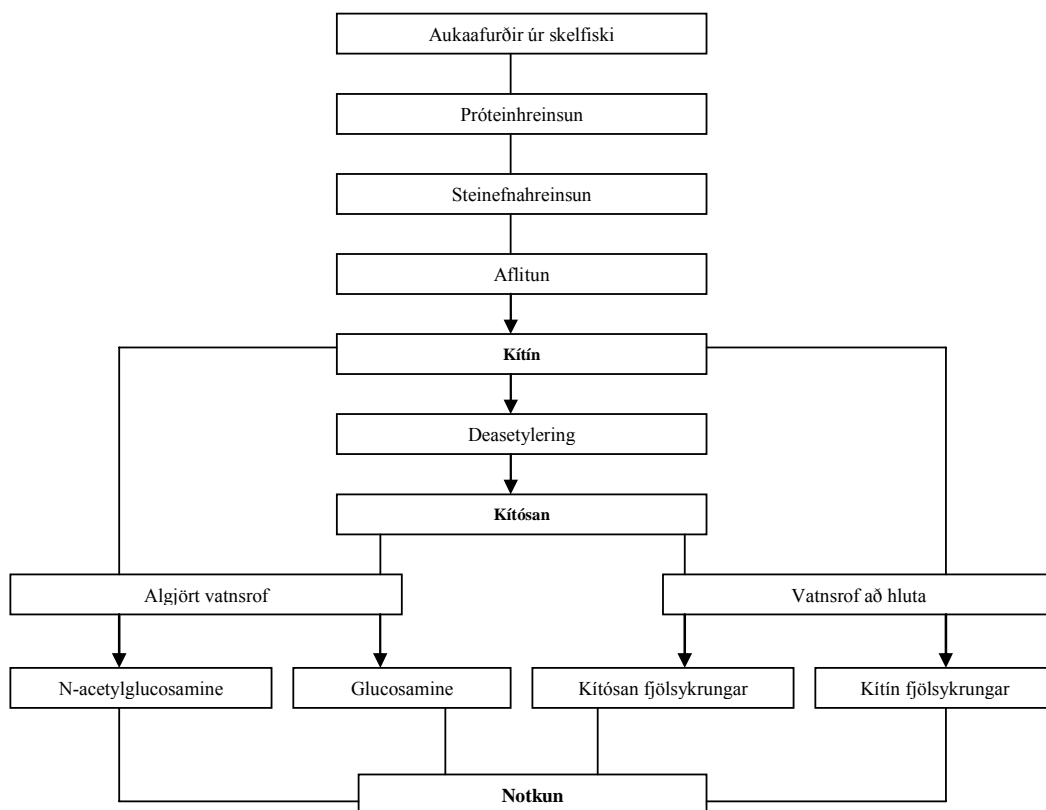
verið rannsökuð að sama skapi og glúkósamín í þessum tilgangi (Anon., 2003).

4.5 Vinnslumöguleikar

4.5.1 Kostir

Kítín og kítósan er unnið úr rækjuskel hér við land á Siglufirði af Primex ehf. Áður fyrr var skelinni hent og því er hér um að ræða nýja afurð sem eykur verðmæti íslensks sjáfarfangs. Hefðbundin hreinsun kítínefna hefst með prótein- og steinefnahreinsun úr skelinni. Því næst er afurðin aflituð og þá stendur eftir kítín. Kítínið er svo deacetylerað með vetnisperoxíð-meðhöndlun og þannig fæst kítósan. Þessum afurðum má svo sundra með vatnsrofi til að fá N-acetylglúkósamín, glúkósamín, kítín- eða kítósanfjölsykrunga (mynd 4.4). Deacetyl stigi kítósans má stjórna með þeim tíma sem það er meðhöndlað með NaOH lút og hitastiginu sem það gert við. Deacetyl hópar radast tilviljunarkennt á grunneiningar kítósans. Hátt hitastig við kítínframleiðslu eykur deacetyl stigið veldur framleiðslu styttri fjölliða.

Primex ehf er einn aðalframleiðandi kítíns og kítósans í Evrópu og stundar einnig rannsóknir á þessum efnum. Þar eru framleidd efni með seigju frá 10-2000 mPas og með deacetylstig frá



Mynd 4.4. Einfölduð mynd af framleiðslu kítíns, kítósans og fjöl- og einsykra þeirra (Shahidi o.fl. 1999).

70-98% allt eftir óskum kaupenda. Þeirra sérstaða liggur einnig í rekjanleika afurðarinnar allt frá veiðum til lokaafurðar.

4.5.1 Gallar

Kítín og kítósanframleiðsla hefur ekki margar neikvæðar hliðar þar sem efnið er hvorki viðkvæmt fyrir hitabreytingum né ljósi. Hins vegar getur verið erfitt að fá fram afurð sem er með deacetylstig hærra en 90% án þess að brjóta niður sameindina og stytta þar með keðjurnar. Þó eru til leiðir til að yfirvinna þetta vandamál en það lengir framleiðsluferlið töluvert. Gæði lokaafurðarinnar veltur einnig á því hvort um einsleita afurð er að ræða. Ef mikil dreifing er á stærð sameindanna eða deacetylstigi minnka gæðin.

4.6. Markaður og framtíðarsýn

Kröfur um heilnæm og lítið unnin matvæli fara vaxandi á vesturlöndum og þar með kröfur um náttúruleg rotvarnarefni. Í þessu samhengi hefur kítósan verið nefnt sem örverudrepani og þráhindrandi efni fyrir matvæli.

Kítín- og kítósanmarkaðarnir eru hvað stærstir í Asíu. Í Japan er kítósan meðal annars notað til varðveislu matvæla á borð við súrar gúrkur, fisk og próteinkonsentröt. Árið 1999 var markaðurinn í Asíu fyrir kítósan til varðveislu matvæla metinn um 75 tonn að verðmæti 11,2 milljónir norskra króna.

Sýnt hefur verið fram á að kítósan bindur ákveðnar tegundir lípíða og þá einna helst mettáða fitu og því þarf ekki að koma á óvart að stærsti markaður þessa efnis er baráttan gegn offitu. Kítósan er selt sem megrunarlyf og er talið að markaðurinn hafi verið um 1.400 tonn árið 2001 og að verðmæti 170 milljónir norskra króna. Kínverjar eru í yfirburðastöðu á þessum markaði með lágt vöruverð, en léleg gæði.

Kítósan er einnig áberandi á öðrum

mörkuðum (tafla 4.4) s.s. í næringarefnaíðnaðinum í Japan þar sem það er notað sem ýruefni og til að skapa stöðugleika í ýrulausnum (50 tonn, NOK 10 millj. í Japan), sem náttúrulegt og fjölvirkt efni í snyrti-, hárgreiðslu- og tannhreinivörum (150 tonn, NOK 50 millj. á heimsvísu), í landbúnað (90 tonn, NOK 10 millj.), til vatnshreinsunar og tæringu vína og ávaxtasafa (900 tonn, NOK 100/kg) svo dæmi séu tekin (Anon. 2003). Allir þessir markaðir eru hvað stærstir í Asíu og því má með sannri segja að möguleikar á markaðsetningu þessara efna á vesturlöndum séu miklir. Með rannsóknum er möguleiki á að skapa verðmætari kítínafurðir sem seldar eru á dýrari markaði s.s. í lyfjaiðnaðinum. Japanir hafa verið stærstu framleiðendur squalen í mörg ár. Þrátt fyrir að útflutningsgögn frá Japan eftir 1980 séu ekki aðgengileg er vitað að Suður-Kóreumenn fluttu in 52 tonn á árunum 1987-1994 frá Japan. Suður-Kóreubúar virðast þá vera mestu squalen notendur í heiminum. Squalenmarkaðir Evrópu virðast einnig vera stækkandi. Afurðir og þá einna helst snyrtivörur sem innihalda squalene sjást í hillum landa á borð við Belgíu, Bretland, Frakklands, Hollands, Grikklands og Íslands (<http://www.flmnh.ufl.edu/fish/organizations/ssg/sharknews/sn8/shark8news4.htm> (24.05.2005)).

Líkt og með kítósanmarkaði eru glúkósamínmarkaðarnir hvað stærstir í Asíu og eru Kínverjar þar ráðandi með lágt vöruverð. Þrátt fyrir stækkandi markaði glúkósamíns fer afurðarverð lækkandi. Árið 2002 var markaðurinn u.þ.b. 4.500 tonn og verð á bilinu NOK 35-50/kg. Markaðir með áherslu á hágæðavörum eru nú í uppsiglingu þar sem mögulegt er að ná verðinu upp í NOK 300/kg.

Hvatning til almennings um bættu heilsu og styrkingu beina opnar markaði fyrir chondroitin sulfat og kollagen auk jákvæðrar virkni þeirra á

Tafla 4.4 Notkun kítósans í tonnum árið 2001 (Anon. 2003).

Notkun	Bandaríkin	Evrópa	Suðaustur Asía	Önnur svæði	Alls
Matarviðbót	700	130	400	100	1330
Hreinsun, tæring	150	50	650	50	900
Snyrtivörur	80	50	50	0	180
Lyfjaiðnaður	3	2	5	0	10
Pappír	50	0	30	0	80
Textill	0	0	30	0	30
Jarðyrkja	0	0	25	0	25
Rotvörn	3	2	50	0	55
Annað	50	50	100	15	215
Alls	1036	284	1340	165	2825

Tafla 4.5 Samantekt á lífvirkum kolefnissamböndum.

Kolefnissambönd í sjávarfangi	Hvað er	Hvar finnst	Lífvirkni
Kitósan	Kitósan er fjölsýkra sem samanstendur af blöndu af N- acetyl glúkósamín og glúkósamín (glucosamine) einingum	Unnið úr kítíni sem er byggingarefni í ytri stoðgrind skelfíks. Skeljar sjávardýra eru notaðar til framleiðslu á kítíni.	Lækkar kólesterol og fítu í blóði Endurmyndun á sköðduðum vef Órvar ónæmiskerfið. Þráahindri
Squalen	Efnasamband sem eingöngu er byggt upp af kolefni og vetni	Lifrarfitu hákarla	Vinnur gegn oxun fítu/lípíða Hemur krabbamein
Glúkósamín	D- glúkósamín	Unnið úr kítíni sem er byggingarefni í ytri stoðgrind skelfíks.	Jákvæð áhrif á liðagigt
Chondroitín sulfát & Kollagen týpa II	Týpu II kollagen er aðalbyggingarefni brjósks og inniheldur það u.þ.b. 10% Chondroitín sulfát	Brjóski og beinum flestra dýra	Jákvæð áhrif á bólgur

liði og liðamót. Framleiðsla þessara efna úr sjávarfangi er að aukast og markaðurinn að stækka. Verð á kollageni týpu II er á bilinu 60-110 NOK/kg og er það framleitt í 400-800 tonnum á ári og verð á Chondroitin sulfati er á bilinu NOK 180-200/kg (Anon., 2003).

4.7 Samantekt

Í töflu 4.5 er samantekt um helstu kolefnis-sambönd sem rannsökuð hafa verið m.t.t. lífvirkni í hráefni úr hefðbundum sjávarafla.

4.8 Heimildir

- Anon. 2003. Internasjonal markeds- og industrianalyse for marine ingredienser. *Rapport nr. 4613/111. Stiftelsen RUBIN*, Pirsenteret, 7462 Throndeim, Norway. (<http://www.rubin.no>)
- Barroso, A. J., Contreras, F., Bagchi, D., Preuss, H. G. 2002. Efficacy of a novel chitosan formulation on fecal fat excretion: a double-blind, crossover, placebo-controlled study. *J Med.* 33(1-4): 209-225.
- Curtis, C. L., Harwood, J. L., Dent, C. M., Caterson, B. 2004. Biological basis for the benefit of nutraceutical supplementation in arthritis. *Drug Discov. Today* 9(4): 165-172.
- Darmadji, P., Izumimoto, M. 1994. Effect of Chitosan in Meat Preservation. *Meat Science* 38: 243-254.
- Ebihara, K., Schneeman, B. O. 1989. Interaction of bile acids, phospholipids, cholesterol and triglyceride with dietary fibers in the small intestine of rats. *J Nutr.* 119: 1100-1106.
- Gades, M. D., Stern, J. S. 2002. Chitosan supplementation does not affect fat absorption in healthy males fed a high-fat diet, a pilot study. *Int. J. Obes. Relat. Metab. Disord.* 26(1): 119-122.
- Gallaher, C. M., Munion, J., Hesslink, R., Jr., Wise, J., Gallaher, D. D. 2000. Cholesterol reduction by glucomannan and chitosan is mediated by changes in cholesterol absorption and bile acid and fat excretion in rats. *J. Nutr.* 130: 2753-2759.
- Gallaher, D. D., Gallaher, C. M., Mahrt, G. J., Carr, T. P., Hollingshead, C. H., Hesslink, R., Jr., Wise, J. 2002. A glucomannan and chitosan fiber supplement decreases plasma cholesterol and increases cholesterol excretion in overweight normocholesterolemic humans. *J. Am. Coll. Nutr.* 21(5): 428-433.
- Guerciolini, R., Radu-Radulescu, L., Boldrin, M., Dallas, J., Moore, R. 2001. Comparative evaluation of fecal fat excretion induced by orlistat and chitosan. *Obes. Res.* 9(6): 364-367.
- Han, L. K., Kimura, Y., Okuda, H. 1999. Reduction in fat storage during chitin-chitosan treatment in mice fed a high-fat diet. *Int. J. Obes. Relat. Metab. Disord.* 23(2): 174-179.
- Kelly, G. S. 1999. Squalene and its potential clinical uses. *Altern. Med. Rev.* 4(1): 29-36.
- Knorr, D. 1991. Recovery and utilization of chitin and chitosan in food processing waste management. *Food Technology* 45(1): 114, 116-120, 122.
- Koide, S. S. 1998. Chitin-chitosan: Properties, benefits and risks. *Nutrition Research* 18: 1091-1101.
- Lee, J. Y., Nam, S. H., Im, S. Y., Park, Y. J., Lee, Y. M., Seol, Y. J., Chung, C. P., Lee, S. J. 2002. Enhanced bone formation by controlled growth factor delivery from chitosan-based biomaterials. *Journal of Controlled Release* 78: 187.
- Majeti, N. V., Kumar, R. 2000. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers* 46 (1): 187-197.
- No, H. K., Park, N. Y., Lee, S. H., Meyers, S. P. 2002. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. *International Journal of Food Microbiology* 74 (1): 65-72.
- Padley, F. B., Gunstone, F. D., Harwood, J. L. 1986. Occurrence and characteristics of oils and fats. Í: *The Lipid Handbook*, F. D. Gunstone, J. L. Harwood, F. B. Padley (ritstj.), Chapman and Hall Ltd, London, 49-170.
- Shahidi, F., Arachchi, J. K. V., Jeon, Y. J. 1999. Food applications of chitin and chitosans. *Trends in Food Science and Technology* 10 (2): 37-51.
- Shahidi, F., Kamil, J., Jeon, Y. J., Kim, S. K. 2002. Antioxidant role of chitosan in a cooked cod *Gadus morhua*) model system. *Journal of Food Lipids* 9: 57-65.
- Sherman, W. T., Gracy, R. W. 2000. Treatment of osteoarthritis by administering poly-N-acetyl-D-glucosamine. *US Patent 6117851*.
- Sutton, L., Rapport, L., Lockwood, B. 2002. Glucosamine: Con or Cure? *Neutraceuticals* 18: 534.
- Synowiecki, J., Al-Khateeb, N. A. 2003. Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 43(2): 145-171.
- Trautwein, F. A., Jargensen, U., Erbersdobler, H. F. 1997. Cholesterol-lowering and gallstone-preventing action of chitosans with different degrees of deacetylation in hamsters fed cholesterol-rich diets. *Nutrition research* 17(6): 1053-1065.
- Ylitalo, R., Lehtinen, S., Wuolijoki, E., Ylitalo, P., Lehtimäki, T. 2002. Cholesterol-lowering properties and safety of chitosan. *Arzneimittelforschung* 52(1): 1-7.

Heimasíður

<http://www.flmnh.ufl.edu/fish/organizations/ssg/sharknews/sn8/shark8news4.htm>