

**Bärträff efter sommaren 2015
med Göteborgs kemister**

**HUR BRA ÄR BÄR
Antioxidanter och Hälsoval**

Bär framhålla ofta som supernyttiga, men olika bärs ekologiska kemi och biokemi i kroppen är komplex och något för kemister att utreda och diskutera så här i bärtider

Kom med egna bär, kunskaper och frågor

Tisdag 8 september 18-20

Lokal: Bibliotek i Kemihuset, forskarhus 2, plan 3

Samling: Kemihusets entré 17.50 – 18.00

Inledning:

Bärens antioxidanter – Göran Petersson

Bärens botanik – kontakta Staffan Wall

Diskussion:

Skogsbär och trädgårdsbär

Plockning, förvaring och användning

Biokemi, antioxidanter och hälsoaspekter

Egna preferenser och goda råd

Översikter och biokemisk fördjupning

Botanik – släkten och arter:

Vaccinium: [Blåbär](#) – [Lingon](#) – [Tranbär](#)

Ribes: Svarta och röda vinbär – Krusbär

Rubus: Björnbär – Hallon – Hjortron

Nätkurser om antioxidanter: [Minikurs](#) och [Nationell nätkurs](#)

Dessa öppna nätkurser är tänkta för en timmes respektive en dags studier.

Rapporter: [Flavonoider](#) (12-14; 4-5) och [Fenoliska antioxidanter](#) (10)

Här ges översikter av flavonoider och av fenoliska antioxidanter i allmänhet. Angivna för bär särskilt relevanta sidor ur rapporterna har lagts in i detta PM.

Rapport om missbruk av bär: [Antioxidanter och socker](#)

Tillsats av mycket socker försämrar hälsovärdet av bär särskilt i saft och sylt. Handelns utbud av alltfler frysta bär framstår som ett viktigt framsteg.

Vetenskaplig fördjupning

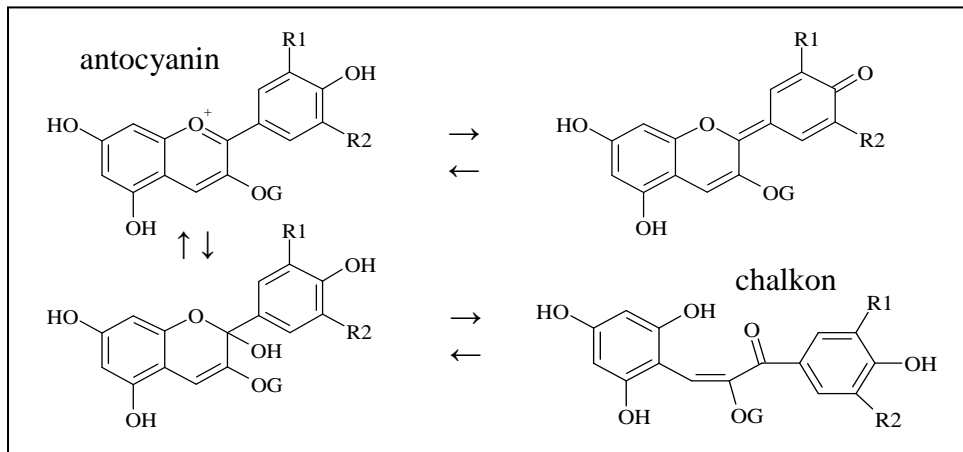
Antocyaniner: [The pharmacokinetics of anthocyanins](#) 2014

Färgglada antocyaniner är bärtypiska antioxidanter men tas upp dåligt till blod och är inte stabila vid blodets pH. Lister baserade på antioxidanteffekt i bären blir därför missvisande. Metaboliter som fenoliska syror kan ge visst skydd.

Flavonoler: [Flavonol glycosides in 28 berry species](#) 2012

Katekiner: [Catechins in Vaccinium species](#)

Dessa två grupper av ofärgade flavonoider finns i många bär och frukter. Vilken sockerenhet som finns bunden till flavonoler typ quercetin påverkar upptaget.



Antocyaniner

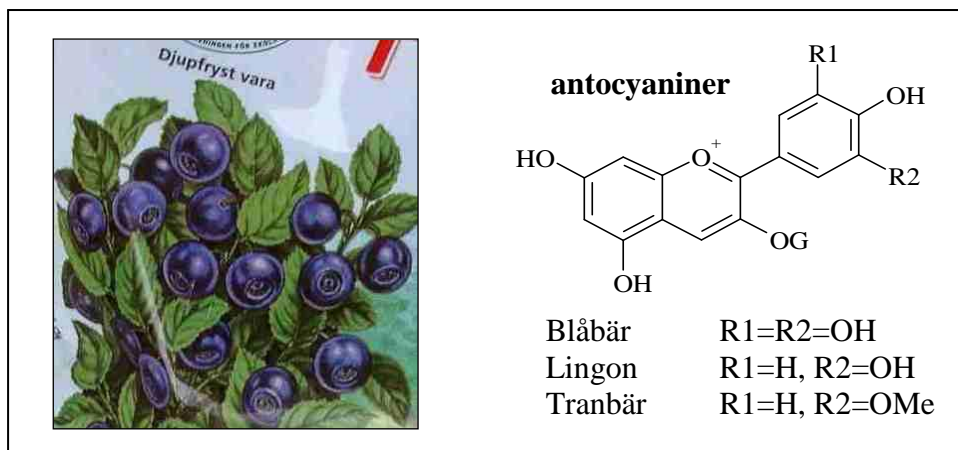
Antocyaniner är den kanske allra viktigaste gruppen av färgämnen i naturen. Samtidigt är de flavonoider med viktiga antioxidantfunktioner.

Grundstruktur: Antocyaniner har en typisk plusladdning på mellanringens syreatom och har glukos eller andra sockerenheter bundna till OH-gruppen på mellanringen. Grupperna R1 och R2 på ytterringen kan vara H, OH eller OMe i olika kombinationer.

Beroende av pH: Antocyaniner i röda nyanser är stabila endast vid lågt pH. Vid högre pH-värden övergår de till deprotonerade oladdade och mer blåfärgande kinonliknande färgpigment (övre rad). Över pH 4 bildas ofärgade hemiacetaler genom hydratisering. De står enligt figurens undre del i jämvikt med ofärgade öppna isomerer på samma sätt som reducerande sockerarter. Ämnesgruppen med öppen struktur kallas chalkoner.

Blomfärger: Antocyaninerna ger färg åt röda, violetta och blå blommor. De har viktiga ekologiska funktioner eftersom blommornas färger lockar och vägleder pollinerande insekter. Antocyaninernas sockerdel kan hydrolyseras bort varvid antocyanidiner bildas. Flera sådana med olika substitution på den yttre ringen är vanliga. Vissa har namn efter blomsläkten, t ex pelargonidin (R1=R2=H) och malvidin (R1=R2=OMe).

Frukter: Även frukter och bär i röda till blå nyanser färgas av antocyaniner som har en ekologisk funktion när de attraherar lämpliga fröspridande konsumenter. Frukternas antocyaniner finns främst i fruktskalen. De ger antioxidant skydd mot fotokemiskt bildade radikaler. Solljus ökar ofta bildning av antocyaniner.



Blåbär, lingon och tranbär

Bär har ovanligt högt innehåll av antioxidanter och lågt sockernehåll. Särskilt blåbär och lingon är klassiska tillgångar från de svenska skogarna.

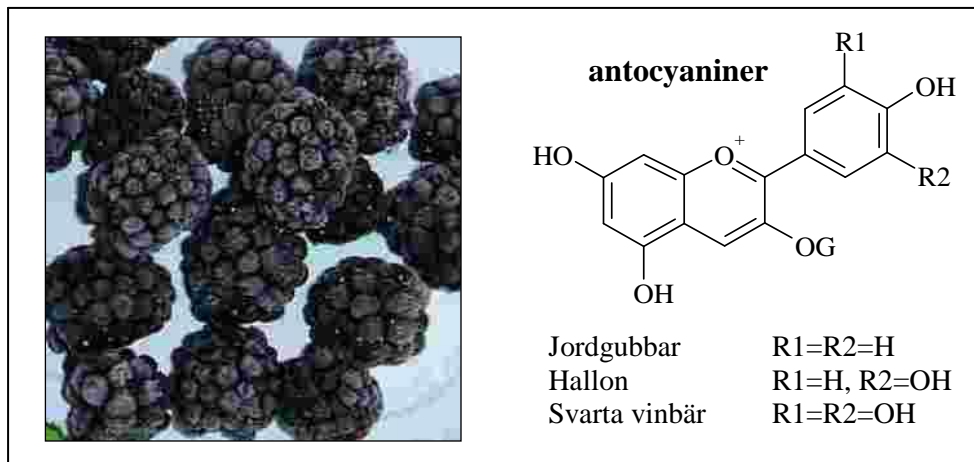
Instabila färgämnen: Antocyaninerna ger bären deras färger och utgör den dominerande antioxidantgruppen i bären. Eftersom antocyaninerna förändras kemiskt vid upptag kan antioxidanteffekten i människan vara betydligt mindre än vad som svarar mot uppmätta halter och antioxidanteffekter i bären.

Blåbär: Blåbär sätts ofta främst av skogsbären på grund av ett mycket högt innehåll av antocyaniner. De som har tre OH-grupper på flavonoidskelettets yttre ring ger den mörkt blå färgen. Just blåbär karakteriseras av en komplex blandning av olika antocyaniner inklusive sådana med metoxifenolstruktur.

Lingon och tranbär: Lingonens röda färg kommer från antocyaniner i form av glykosider av cyanidin med två angränsande OH-grupper på den yttre ringen. Lingon innehåller också liksom blåbär och tranbär quercetin i liknande halter som äpplen. Oavsett antocyaniner gör det skogsbären till en bra antioxidantkälla.

Ekologisk kemi: Bärens antioxidanter och andra ämnen är utvecklade för att skydda fröna och för att attrahera rätt fröspridande konsumenter såväl visuellt som smakmässigt och näringsmässigt. Dessutom ger ämnen som bensoesyra och vissa fenoler ett antimikrobiellt skydd. Tranbär har t ex en välkänd effekt mot urinvägsinfektioner.

Sockerfaran: Skogsbärens sura smak har lett till att man ofta tillsätter stora sockermängder i bärsylt och bärsaft. Detta minskar starkt bärens hälsovärde.



Jordgubbar, björnbär, hallon och vinbär

Många trädgårdsodlade bär är av stort intresse med hänsyn till antioxidanter och odlas numera även kommersiellt. De flesta odlade bär innehåller både ofärgade antioxidanter och färggivande antocyaniner.

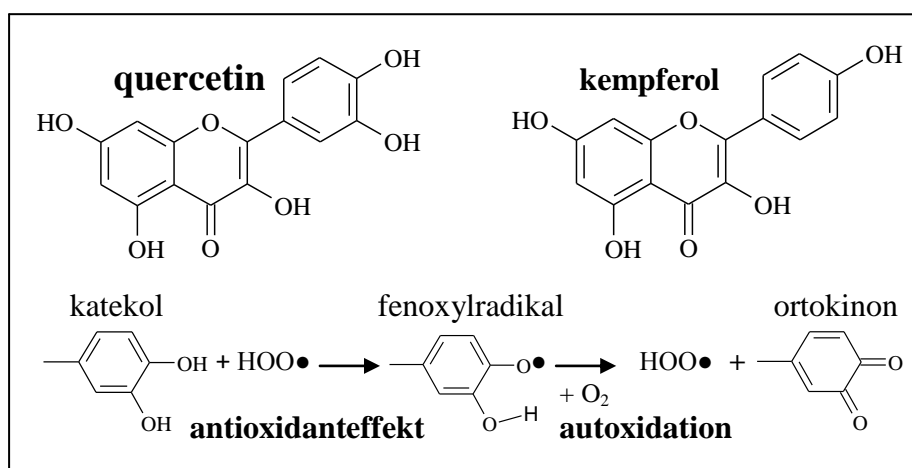
Björnbär och hallon: I såväl björnbär och hallon som svarta och röda vinbär finns quercetin i liknande halt som i skogsbär. Hallon och särskilt dess släkting björnbär innehåller också höga halter av epikatekin.

Svarta vinbär: Dessa bär har länge betraktats som hälsomedel med hänvisning till det rekordhöga innehållet av askorbinsyra. Den mörka färgen orsakas främst av antocyaniner med tre OH-grupper i yttre ringen. Askorbinsyran motverkar sannolikt oxidation av dessa polyfenoliska antioxidanter.

Jordgubbar: Både antocyaniner (glykosider av pelargonidin) och flavonoler i jordgubbar avviker från flavonoider i andra bär genom bara en OH-grupp i den yttre ringen. Detta ger en lägre men säkrare antioxidanteffekt.

Bekämpningsmedel: För kommersiella odlingar av jordgubbar används olika bekämpningsmedel flera gånger varje säsong. Egen odling eller självplock på ekologiska odlingar ger möjlighet att undvika bekämpningsmedel.

Bärval: Bär i röda och blå färger innehåller oftast avsevärt mer av såväl färgade som ofärgade flavonoider än svagt färgade eller gröna bär. Ökad sockertillsats i bärprodukter minskar den positiva hälsoeffekten.



Flavonoler

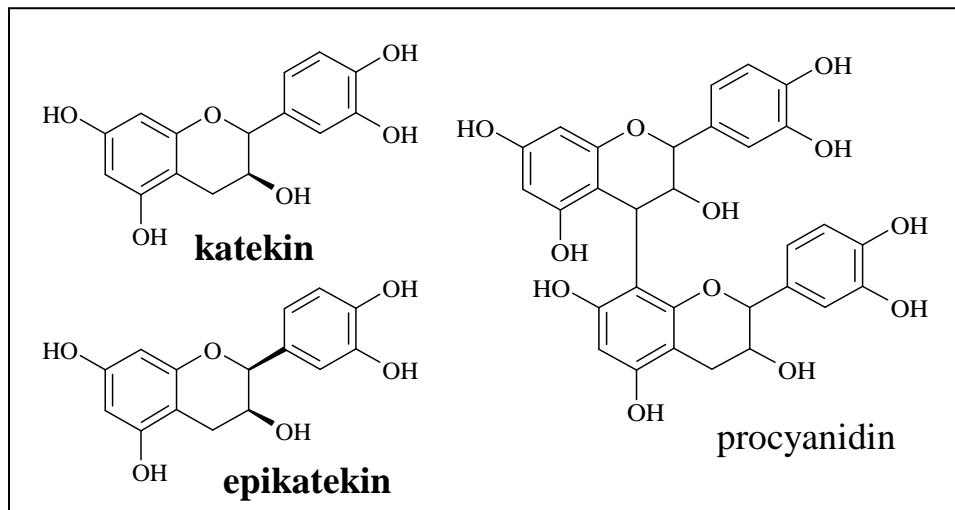
Quercetin är den kanske mest kända av alla flavonoider. Den nära besläktade flavonolen kempferol skiljer sig genom endast en OH-grupp på ring B.

Struktur och upptag: Quercetin har fyra fenoliska OH-grupper på de yttersta aromatiska ringarna i flavonolskelettet. I naturen förekommer quercetin i hög grad glykosidiskt bunden, via mellanringens OH-grupp, till en eller flera enheter av glukos eller andra sockerarter. Dessa avspaltas olika lätt vid matspjälkning vilket påverkar hur mycket quercetin som tas upp till blodet.

Antioxidanteffekt: En väteatom från någon av de fenoliska OH-grupperna kan eliminera en peroxyradikal. Ofta reagerar B-ringens OH-grupp i *para*-position. Mellanringen resonansstabiliserar via dess konjugerade dubbelbindning. Ännu en HOO• elimineras sedan lätt av en väteatom från OH-gruppen intill så att en ortokinon bildas. Alternativt återbildas quercetin via andra antioxidanter.

Autoxidation: I ogynnsamma fall kan fenoxylradikalens andra väteatom enligt ovan avges till syre. Vid denna autoxidation nybildas HOO• och en ortokinon. En katekolgrupp med två fenoliska OH-grupper intill varandra ger alltså en stark men osäker antioxidanteffekt. Kempferol (*eng. kaempferol*) utan denna grupp autoxideras inte lika lätt. Kempferol finns i bladgrönsaker som typiskt utsätts för oxidativ stress via hög exponering för luftsyre.

Komplexbindning: Katekolgrupperingens OH-grupper kan komplexbinda joner av metaller som järn och koppar. Då dessa (Fe^{2+} och Cu^+) finns fritt katalyserar de bildning av HO• från HOOH. Fenoler som quercetin med katekolgrupper får därigenom också en indirekt antioxidantverkan.



Katekiner

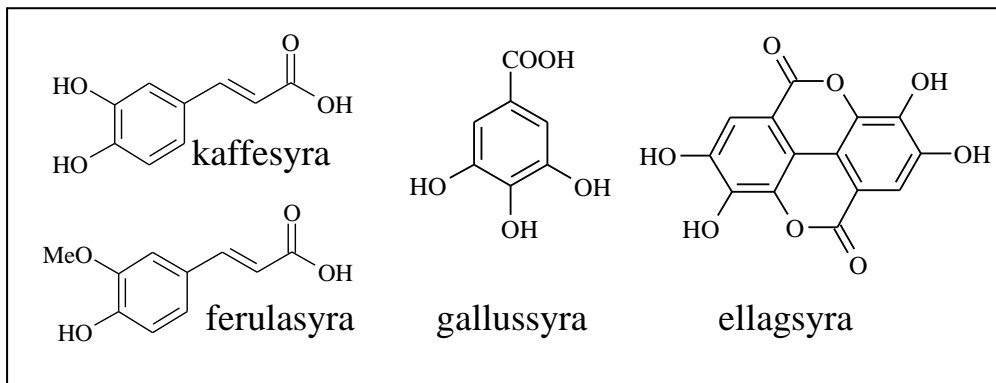
Flavonoider med en mellanring som ovan i katekin eller epikatekin betecknas flavanoler eller oftare katekiner. Äpplen är en viktig källa, men katekinerna är mer kända från te och choklad som innehåller dessa antioxidanter.

Kemisk struktur: Mellanringens OH-grupp kan sitta på motsatt eller på samma sida som ring B i förhållande till mellanringen. Detta definierar de två isomera ämnena katekin och epikatekin. I te finns epigallokatekin som har tre fenoliska OH-grupper ytterst på den fria ringen.

Antioxidanteffekt: Katekiner saknar jämfört med flavonoler karbonylgrupp och konjugerad dubbelbindning på mellanringen vilket medför sämre stabilisering av fenoxylradikalerna och något svagare antioxidantfunktion. Två och ännu mer tre OH-grupper intill varandra på yttre ringen ökar antioxidanteffekten men också risken för autoxidation med nybildning av syreradikaler.

Upptag: Katekiner är normalt inte bundna till sockerenheter i växter. Detta ger ett snabbare upptag till blodet, men blodplasmahalterna och urinalterna är låga. En orsak är metabolisk konjugering med glukuronsyra. En fenolisk OH-grupp i ring B kan också metyleras vilket ger en 2-metoxifenol. Konjugeringen påverkar katekinernas antioxidantegenskaper i blodet.

Procyanidiner: En stor andel av polyfenolerna i vår kost är procyanidiner, dvs oligomerer av enkla katekiner. De är vanligen hopkopplade med C-C-bindningar som dimeren ovan och är biokemiskt förstadiet till antocyaniner. Dåligt upptag till blod ger antioxidanteffekt främst i matspjälkningskanalen.



Fenoliska syror

Många av naturens fenoler är samtidigt karboxylsyror och får därigenom delvis annorlunda egenskaper.

Kaffe: I motsats till te innehåller kaffe inte flavonoider. Däremot finns mycket av den fenoliska kaffesyran i förestrad form. Den konjugerade dubbelbindningen utanför ringen ökar antioxidanteffekten. Autoxidation av katekolgruppen kan vara medicinskt riskabel. Det är därför positivt med en måltid som ger även andra antioxidanter före kaffet.

Ferulasyra: Denna 2-metoxifenol är säkrare mot autoxidation än kaffesyra och används som hälsomedel i vissa delar av världen. Syran finns i kaffe men även ester bunden i bland annat fullkornsprodukter och citrusfrukter.

Te: Gallussyran med både antioxidanteffekt och antimikrobiell effekt finns ofta i gröna växtdelar. I te finns den i hög halt ester bunden i epigallokatekingallat, EGCG, som har inte mindre än åtta fenoliska OH-grupper. De tre OH-grupperna i gallussyra gör den till en stark antioxidant trots att en karboxylgrupp på ringen försvagar effekten. De tre angränsande fenoliska OH-grupperna medför riskabel bildning av syreradikaler via autoxidation. Detta motverkas genom metabolisk metoxylering av den mellersta OH-gruppen.

Ellagsyra: En mycket speciell fenolisk antioxidant är ellagsyra som kan ses som två hopkopplade och internt förestrade gallussyror. Mycket ellagsyra finns i frön som ligger inuti hallon. På liknande sätt finns syran i björnbär, granatäpplen och jordgubbar. Ellagsyra och fenoliska syror är ofta kopplade till större molekyler som kallas tanniner. Upptaget till blod av ellagsyra och tanniner är ofullständigt. Skyddseffekter i matspjälkningskanalen kan därför vara viktigast.