

Länkarna till *Den virtuella floran* ger botanik och bilder

## **BÄR för ANTIOXIDANTER**

### **Fantastiska men missbrukade**

Bär har fått hög hälsostatus genom sitt innehåll av antioxidanter. Denna rapport beskriver bärfenolernas komplexa kemi i bären och vid upptag och omvandling i kroppen. Processade och sötade bärprodukter måste ifrågasättas hälsomässigt.

Rapporten följer upp en höstlig [bärträff](#) med Göteborgs kemister. Nästa sida ger studietips. Därefter kommer en nyskriven breddande och fördjupande huvuddel (sid. 3-7). Sist ligger ett urval av bärrelevanta biokemiska grunder från tidigare rapporter.

Uppföljning av [projekt för Cancer- och Allergifonden](#)

## Kunskapsöversikter och biokemisk fördjupning

### Nätkurser om antioxidanter

[Minikurs](#) och [Nationell nätkurs](#)

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

### Rapporter

[Flavonoider](#) och [Fenoliska antioxidanter](#)

Biokemiska översikter av fenoliska antioxidanter och undergruppen flavonoider. Särskilt bärrelevanta sidor från rapporterna återges här på sidorna 8-13.

[Antioxidanter och socker](#)

Tillsats av mycket socker försämrar hälsovärdet av bär särskilt i saft och sylt. Det gäller också att se upp med söttad bär yoghurt, bärsorbet och torkade bär.

### Vetenskaplig fördjupning

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

[Phenolic antioxidants in berries](#) (2010)

Färgglada antocyaniner är bärtypiska antioxidanter men tas upp dåligt till blod och är inte stabila vid blodets pH. Rangordning efter antioxidanteffekten 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](#) (2005)

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

*Bärprodukter:* [Processing and storage effects on berry products](#) (2008)

[The effect of drying and storing of berries](#) (2009)

Betydande förluster av bärantioxidanter efter pressning, upphettning och lagring redovisas för juice och saft från amerikanska blåbär. Konventionell torkning av bär ger större förluster än frystorkning.



[Lingonröda tuvor](#)

## Ekologisk kemi

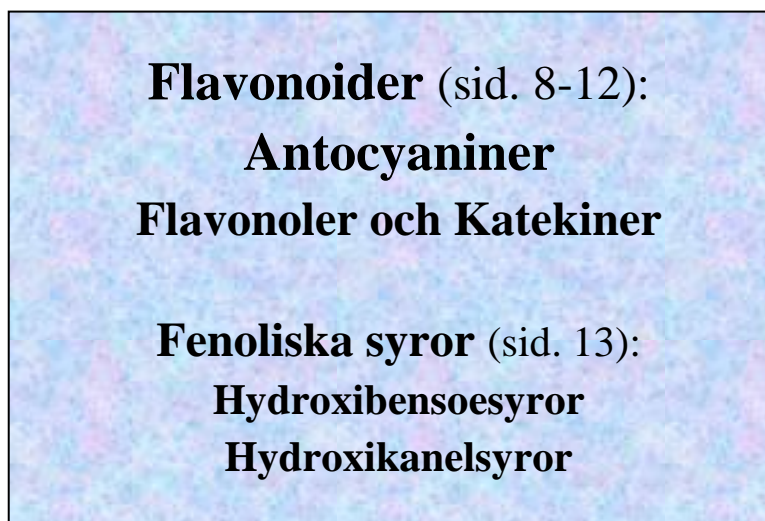
Kemiska ämnen i bär har ekologiska funktioner gentemot bärkonsumenter och för fröspridning.

**Bär och frön:** Typiska bär har flera frön inuti ett omgivande frukthölje. Detta gäller de närbesläktade skogsbären blåbär, lingon och tranbär. Det gäller också trädgårdsbären vinbär och krusbär. Björnbär och hallon har däremot många små delfrukter med ett frö i varje. Jordgubbar är skenfrukter med små nötter på ytan liksom smultron.

**Spridningsekologi:** Bärens funktion är att vara särskilt attraktiva för lämpliga fröspridare som vissa fåglar. Fruktköttet utnyttjas av konsumenten medan frön passerar matspjälkningen opåverkade för effektiv spridning. Bär och frukter är av dessa skäl ofta nyttigare än andra växtdelar som typiskt innehåller kemiska försvarsämnen. För olämpliga fröspridare kan bär vara onyttiga och ibland även giftiga. Detta kan ses som effekter av samevolution.

**Färgämnen:** Flavonoider av typ antocyaniner ger färger som skiljer sig mellan olika bär och även för olika mognadsstadier. Färgen för bären med mogna frön hjälper effektivt de lämpligaste fröspridarna att hitta rätt. Skillnaden blir stor om bilden ovan jämförs med en svartvit kopia.

**Antioxidanter:** De vattenrika bären innehåller effektiva vattenlösliga fenoliska antioxidanter som motverkar biokemiska skador på bär och skyddar deras frön. Fenoliska ämnen skyddar också typiskt mot mikroorganismer så att bär står sig länge och kan upptäckas av fröspridare.



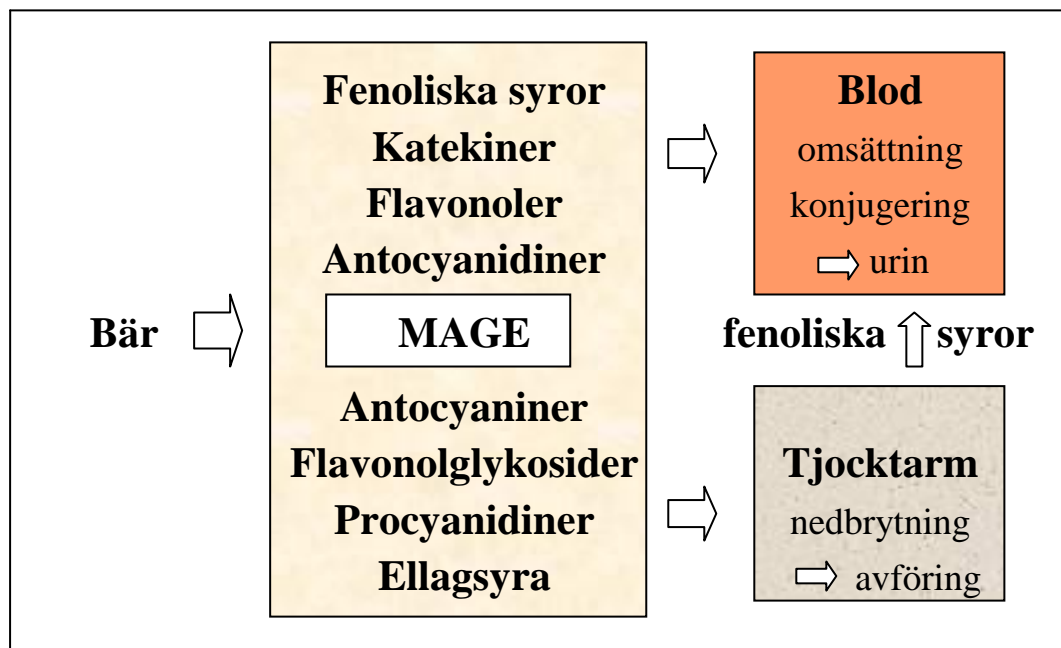
### **Bärens fenoliska antioxidanter**

Rutan ovan visar kemiska huvudgrupper av bärens fenoliska antioxidanter. De beskrivs mer specifikt och strukturerat på följande sidor.

**Flavonoider:** Vattenlösliga polyfenoler av typ flavonoider med en karakteristisk treringstruktur är dominerande högklassiga antioxidanter i bär. Antocyaniner i betydande halter ger bären deras färg. De ger ett starkt antioxidantskydd i bär men tas upp dåligt till blod och sönderfaller vid blodets höga pH. Mätningar av antioxidanteffekt för bär blir därför hälsomässigt missvisande. I många bär finns utöver antocyaniner ofärgade flavonoider av typ flavonoler och katekiner.

**Strukturvariation:** Särskilt antocyaniner och flavonoler blir talrika genom att den yttre fenoliska ringen kan ha 1-3 fria och 1-2 metylerade OH-grupper. Dessa flavonoider har typiskt en sockerenhet bunden till OH-gruppen på mellanringen. Flera olika sockerenheter i varierande proportioner karakteriserar olika bärarter. Upptaget till blod ökar om sockerarten kan avspjälkas enzymatiskt i magen. Mer svårlösliga polyfenoler av typ procyanidiner och tanniner med hög molekylvikt finns rikligt med stor strukturvariation i många bär. Dessa tas inte upp till blod.

**Fenoliska syror:** Bensoesyror,  $\text{ArCOOH}$ , och kanelnsyror,  $\text{ArCH=CHCOOH}$ , med 1-2 fenoliska OH-grupper finns rikligt i många bär liksom i frukt och grönt. Ellagsyra (sid. 13) dominerar i hallon och hjortron men tas dåligt upp till blod. Fenoliska syror är mer ospecifika antioxidanter än flavonoider.



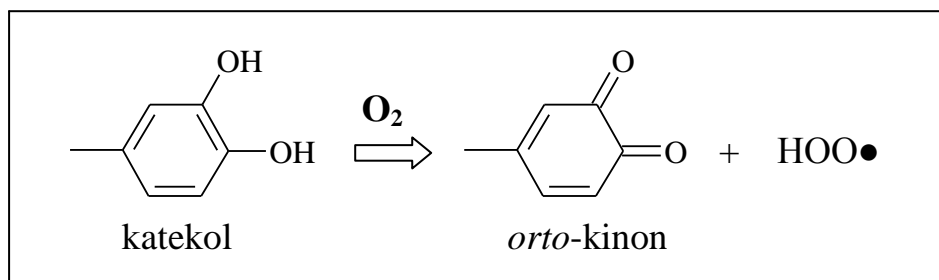
## Bärfenoler i kroppen

Senare tids forskning kring bärfenoler betonar deras strukturella komplexitet och betydelsen av att de i hög grad omsätts mikrobiellt i magen.

**Upptag och konjugering:** Enkla flavonoider som katekiner och flavonoler utan sockerenhet tas liksom fenoliska syror upp till blod. I bär har de ofta två reaktiva OH-grupper intill varandra. Riskabla reaktioner förhindras genom att en av OH-grupperna enzymatiskt snabbt konjugeras genom metylering eller påkoppling av glukuronsyra eller en sulfatgrupp.

**Mikrobiell omsättning:** Polyfenoler med hög molekylvikt tas dåligt upp till blod. Bland dessa finns i bär antocyaniner, glykosider av flavonoler och även polymera procyanidiner och tanniner bildade från flavonoider och ellagsyra. Dessa polyfenoler kan sägas uppträda som vattenlösliga fibrer med skyddande antioxidanteffekt. Särskilt i tjocktarmen bryts de delvis ned av bakterier till en mångfald fenoliska syror. Vissa av dessa tas upp till blod.

**Komplexa effekter:** Viktigt är att mixen av fenoliska antioxidanter blir helt annorlunda i kroppen än i bären. Särskilt starkt skydd från antioxidanterna får matspjälkningskanalen. Jämförelser mellan bär blir osäkra, men höga halter av centrala flavonoider talar för svarta vinbär, blåbär, lingon och tranbär.



Autoxidation av polyfenoler

## Processade bär

Bärens fenoliska antioxidanter kan lätt skadas så att hälsovärdet av bärprodukter minskar. Oxidation med luft enligt ovan är både vanlig och destruktiv.

**Oxidation:** Dominerande bärfenoler har typiskt en katekolstruktur enligt ovan. Antioxidantfunktionen innebär att väteatomen på den ena OH-gruppen avges. Den bildade radikalen reagerar mycket lätt vidare genom att syre tar upp den andra OH-gruppens väte så att en väteperoxyradikal nybildas. Den kan reagera med nästa katekol så att fenoliska antioxidanter lätt förstörs i kedjereaktioner. Samtidigt bildas ofta fenoliska polymerer.

**Känsliga bärfenoler:** Av bärens flavonoider har både antocyaniner, flavonoler och katekiner typiskt en katekolstruktur på den yttre ringen. Flera dominerande fenoliska syror har också katekolstruktur. För de flavonoider och fenoliska syror som har metoxigrupper är oxidationsrisken mindre. För katekoler som upptas till blod motverkas oxidation genom att en OH-grupp blockeras genom enzymatisk konjugering.

**Förstörelse av bär:** Processer som effektivt snabbar upp oxidativ destruktion är finfördelning, luftinblandning, torkning och upphettning. Kokning och annan upphettning bör minimeras liksom omrörning med luftinblandning. Importerade hallon och jordgubbar som måste kokas med hänsyn till risk för smittämnen blir hälsomässigt sämre. Finfördelade mixade bär och bärjuice oxideras lätt liksom de bärfenoler som överförs till saft. Förvaring medför därför oftast ett försämrat antioxidantinnehåll. Torkning skadar bär och då även deras polyfenoler genom luftexponering.

<b><i>Bra Bär</i></b>	<b>Bärjuice</b>	<b>Saft - sötad</b>
<b>Färska - hela</b>	<b>Sylt - naturell</b>	<b>Sylt - sötad</b>
<b>Frysta - hela</b>	<b>Bärdryck - osötad</b>	<b>Bärsorbet</b>

### Hälsoval av bärprodukter

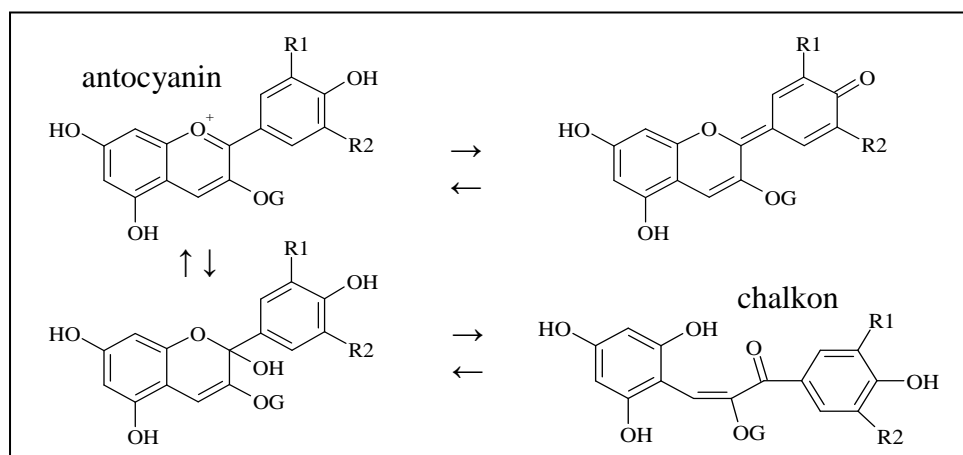
Hälsomässigt är skillnaderna mellan olika bärprodukter ofta mycket stora. Det gäller alltså att välja genomtänkt.

**Färska och frysta bär:** Färska hela och osötade nordiska blåbär, lingon, tranbär och svarta vinbär är högklassiga. Ett viktigt framsteg är att de nu finns frusna i handeln året runt. Med varsam tining innan bären äts blir antioxidantförlusterna små. Frysta bär med importerade billiga hallon och jordgubbar är ofta sämre val. Under högsommaren är förstas färska svenska jordgubbar ett utmärkt val.

**Sockerfaran:** Många sötade bärprodukter är hälsomässigt olämpliga. Sylt av lingon, hallon och jordgubbar kan innehålla uppemot hälften dolt socker. Det naturliga sockerinnehållet i bär är lågt och ligger typiskt på endast ca 3 % för glukos. För produkter som sylt och blåbärssoppa sönderdelas och upphettas också bären med betydande förluster av fenoliska antioxidanter. Torkade bär har typiskt både högt sockerinnehåll och försämrat antioxidantinneåll. Handelns yoghurt med säljande bärbilder är en särskilt förrädisk socker- och fetmafälla.

**Bärdrycker:** De hälsomässigt kanske underskattade svårlösliga polyfenolerna med hög molekylvikt går mer eller mindre förlorade när drycker görs av bär. De fenoliska antioxidanter som kommer med i drycken förstörs dessutom i hög grad genom oxidation. Än värre är att saft och andra bärdrycker ofta har mer än 5 % tillsatt socker. I vissa oseriösa bärdrycker finns mer socker än bärjuice. Granska förpackningens innehållsförteckning som bör ange både andel juice och tillsatt socker.

*Följande sidor ger biokemiska grunder*



Biokemiska grunder från [Flavonoider](#) (sid. 12-14)

## Antocyaniner

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

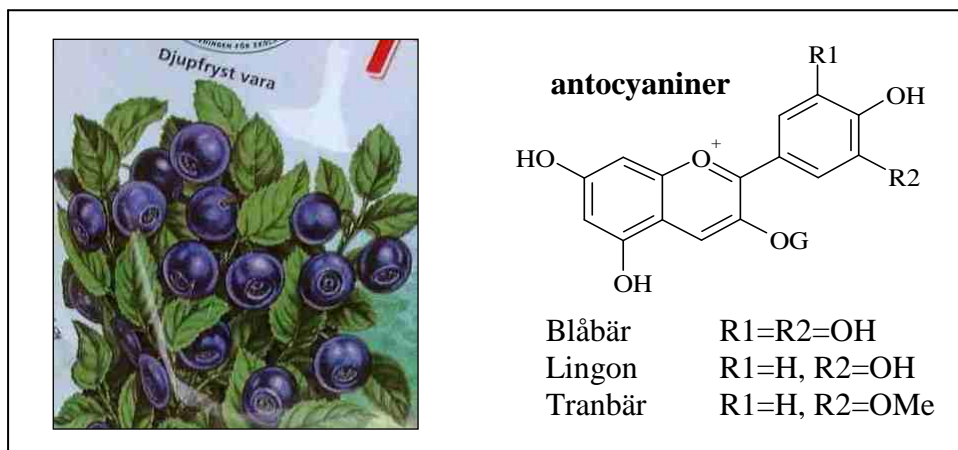
**Grundstruktur:** Antocyaniner har en typisk plusladdning på mellanringens syreatom och har glukos eller andra sockerenheter bundna till OH-gruppen på mellanringen. Grupperna R1 och R2 på ytterringen kan vara H, OH eller OMe i olika kombinationer.

**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.

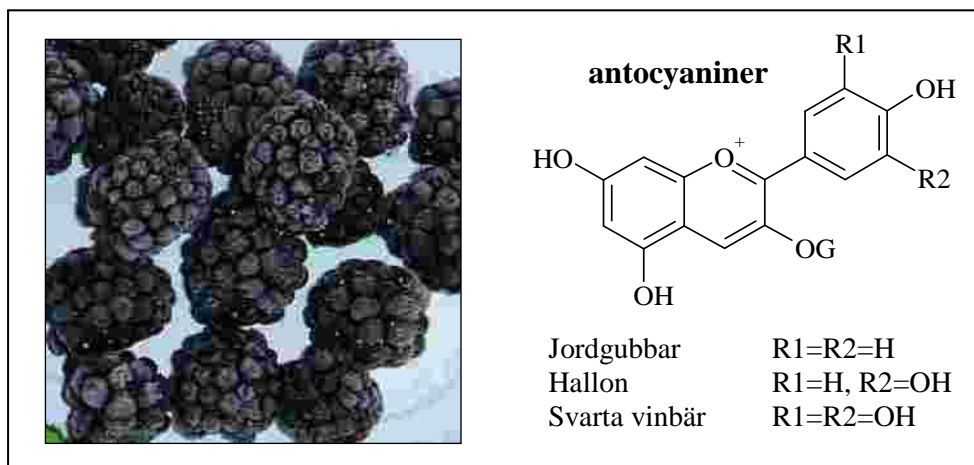
**Instabila färgämnen:** Antocyaninerna ger bären deras färger och utgör den dominerande antioxidantgruppen i bären. Eftersom antocyaninerna förändras kemiskt vid upptag kan antioxidanteffekten i människan vara betydligt mindre än vad som svarar mot uppmätta halter och antioxidanteffekter i bären.

**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.

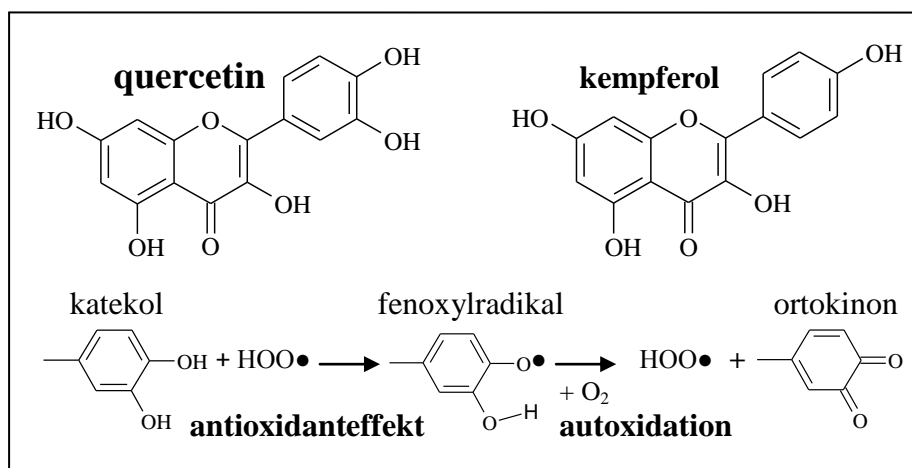
**Björnbär och hallon:** I såväl björnbär och hallon som svarta och röda vinbär finns quercetin i liknande halt som i skogsbär. Hallon och särskilt dess släkting björnbär innehåller också höga halter av epikatekin.

**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 yttersta 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.



Biokemiska grunder från [Flavonoider](#) (sid. 4-5)

## Flavonoler

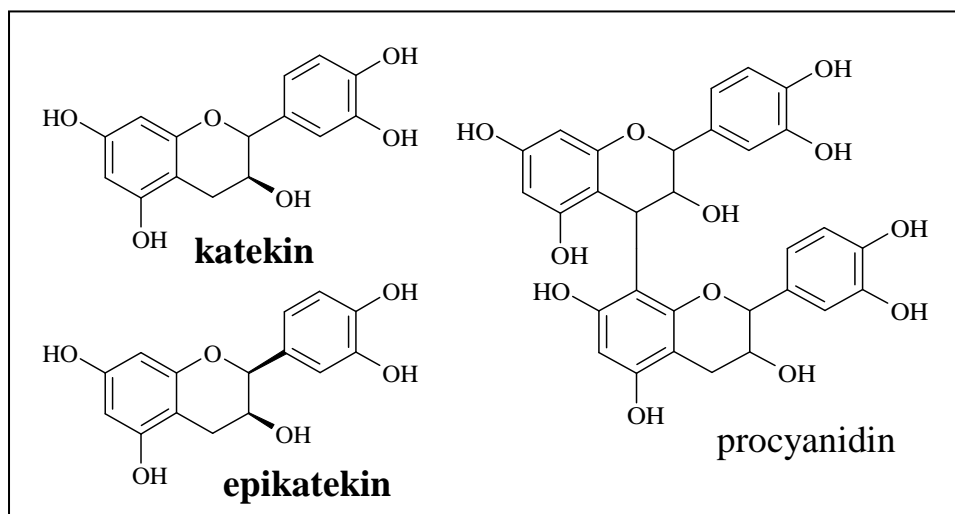
Quercetin är den kanske mest kända av alla flavonoider. Den nära besläktade flavonolen kempferol skiljer sig genom endast en OH-grupp på ring B.

**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  $\text{HOO}\bullet$  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  $\text{HOO}\bullet$  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 ( $\text{Fe}^{2+}$  och  $\text{Cu}^+$ ) finns fritt katalyserar de bildning av  $\text{HO}\bullet$  från  $\text{HOOH}$ . Fenoler som quercetin med katekolgrupper får därigenom också en indirekt antioxidantverkan.



## Katekiner

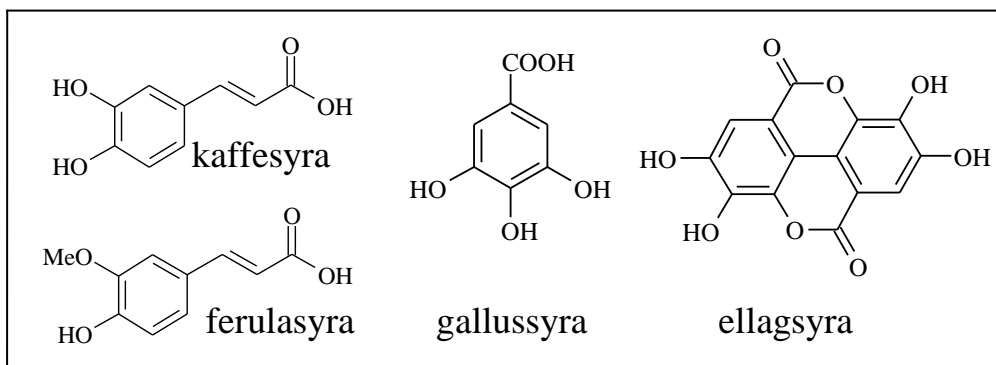
Flavonoider med en mellanring som ovan i catekin eller epikatekin betecknas flavanoler eller oftare katekiner. Äpplen är en viktig källa, men katekinerna är mer kända från te och choklad som innehåller dessa antioxidanter.

**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 catekin 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 urinhalterna 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 förstadium till antocyaniner. Dåligt upptag till blod ger antioxidanteffekt främst i matspjälkningskanalen.



Biokemiska grunder från [Fenoler](#) (sid.10)

## 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 biomedicinskt 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 esterbunden 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 esterbunden 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.