

WITAMINA C LEWOSKRĘTNA, która nie istnieje

W ostatnim czasie na wielu stronach internetowych, w niektórych książkach, a co gorsza na opakowaniach niektórych suplementów pojawiły się informacje, według których „naturalną" witaminę C stanowi izomer lewoskrętny kwasu L-askorbinowego. Wiadomości te są bezkrytycznie powielane pomimo braku wskazania literatury naukowej, na podstawie której można taką wiedzę przyjąć za fakt. Mimo to witamina C z opisem w nazwie lewoskrętna cieszy się znaczącym powodzeniem sprzedaży.



Agnieszka Saran-Jagodzińska
dr n. farm. Specjalność naukowa: bromatologia, starszy wykładowca Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Koninie na kierunku dietetyka, farmaceutka czynna zawodowo

Mit: Witaminę C stanowi kwas L-askorbinowy lewoskrętny.

Fakt: Nie ulega wątpliwości, że witaminą C jest kwas L-askorbinowy, którego roztwór skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego w prawo. Kwas L-askorbinowy zawsze jest prawoskrętny, niezależnie od tego, czy pochodzi z owoców, warzyw, czy suplementów diety lub leków [1, 4, 5, 7, 8, 9, 18, 19]. Witamina C lewoskrętna nie istnieje. Skręcalność optyczną kwasu L-askorbinowego oraz jego izomerów można sprawdzić w certyfikatach analitycznych, dostępnych w niektórych sklepach z odczynnikami chemicznymi.

Co to są izomery?

Izomerami nazywa się związki chemiczne, które mają ten sam wzór sumaryczny, masę molową, skład ilościowy i jakościowy, ale odmienną budowę cząsteczki oraz właściwości chemiczne i fizyczne [16].

Istnieje wiele rodzajów izomerii. Zasadniczy podział dotyczy izomerii konstytucyjnej i przestrzennej. Ta pierwsza dotyczy różnic w kolejności powiązania atomów – tzw. konstytucji [16]. Przykładem izomerów konstytucyjnych są np. D-glukoza w formie łańcuchowej i pierścieniowej albo D-fruktoza i D-glukoza w formie łańcuchowej.

Z kolei izomeria przestrzenna (stereoizomeria) związana jest z różnym ułożeniem atomów w przestrzeni – tzw. konfiguracji, przy zachowanej takiej samej konstytucji. Izomery przestrzenne nazywane są stereoizomerami. W ich obrębie wyróżnia się enancjomery (izomery optyczne) oraz diastereoizomery. Enancjomery stanowią względem siebie odbicia lustrzane i nie jest możliwe nałożenie jednego enancjomeru na drugi. Najprostszym przykładem enancjomerii w makroświecie są nasze dłonie. Z kolei diastereoizomery to stereoizomery, które nie są enancjomerami [12, 16].

Co to są chiralne atomy węgla i izomery optyczne? Co mają wspólnego ze skręcalnością optyczną?

Asymetryczne atomy węgla (centra stereogeniczne) – zwane popularnie, choć niepoprawnie, chiralnymi, związane są z czterema różnymi podstawnikami. Jeżeli w związku organicznym istnieje jeden taki atom, to mogą istnieć dwa różne ułożenia podstawników w przestrzeni, niedające się na siebie nałożyć, lecz mające się do siebie jak przedmiot do lustrzanego odbicia [12].

Roztwory enancjomerów wykazują aktywność optyczną, czyli skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego o ten sam kąt, ale w przeciwnych kierunkach. Wartość tego kąta jest cechą charakterystyczną dla danej substancji, podobnie jak gęstość, temperatura topnienia lub wrzenia [16].

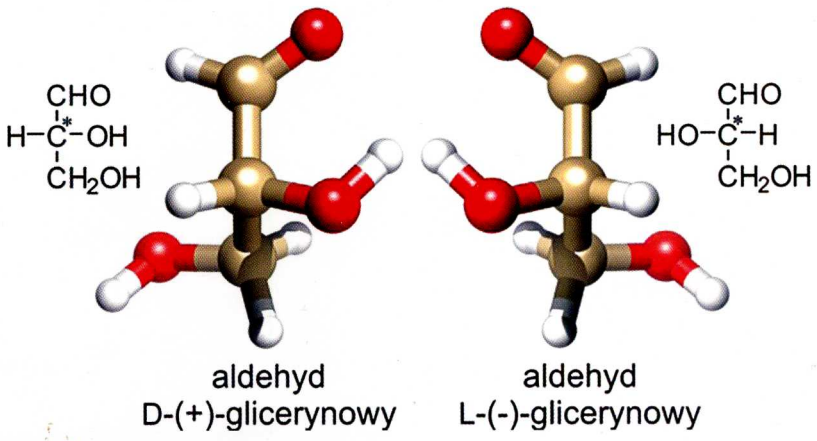
Izomery skręcające płaszczyznę światła spolaryzowanego w lewo są izomerami lewoskrętnymi i oznacza się je znakiem (-). Z kolei izomery prawoskrętne skręcają płaszczyznę tego światła w prawo i oznaczane są jako (+). Równomolowe mieszaniny obu enancjomerów to tzw. mieszaniny racemiczne, które są optycznie

Witaminą C jest kwas L-askorbinowy, *którego roztwór skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego w prawo.*

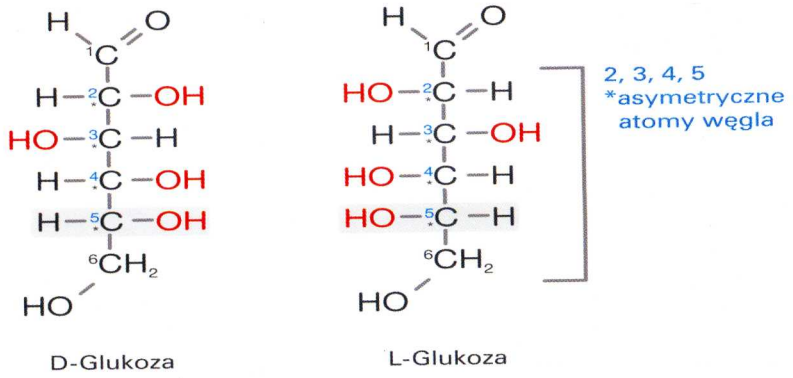
nieczynne, nie skręcają płaszczyzny światła spolaryzowanego w żadną ze stron i oznacza się je jako (±) [16].

Jak można zbadać czynność optyczną?

Przyrządami służącymi do pomiarów czynności optycznej są polarymetry. Pozwalają one precyzyjnie określić wartość skręcalności optycznej. Tradycyjnym parametrem, który stosowany jest przy określaniu wartości skręcalności optycznej, jest skręcalność właściwa. Stanowi ona kąt, o jaki zostaje skręcona płaszczyzna monochromatycznego światła spolaryzowanego, przez roztwór związku optycznie czynnego o grubości 1 dm, o stężeniu 1g/cm^3 i w temperaturze 20°C [12].

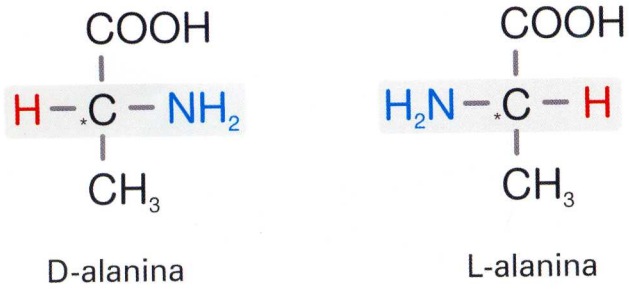


Ryc. 1. Struktury aldehydu D-(+)- i L-(-)-glicerynowego



Ryc. 2. D- i L-glukoza w formie łańcuchowej

Kwas L-askorbinowy *zawsze jest prawoskrętny, niezależnie od tego, czy pochodzi z owoców, warzyw, czy suplementów diety lub leków.*



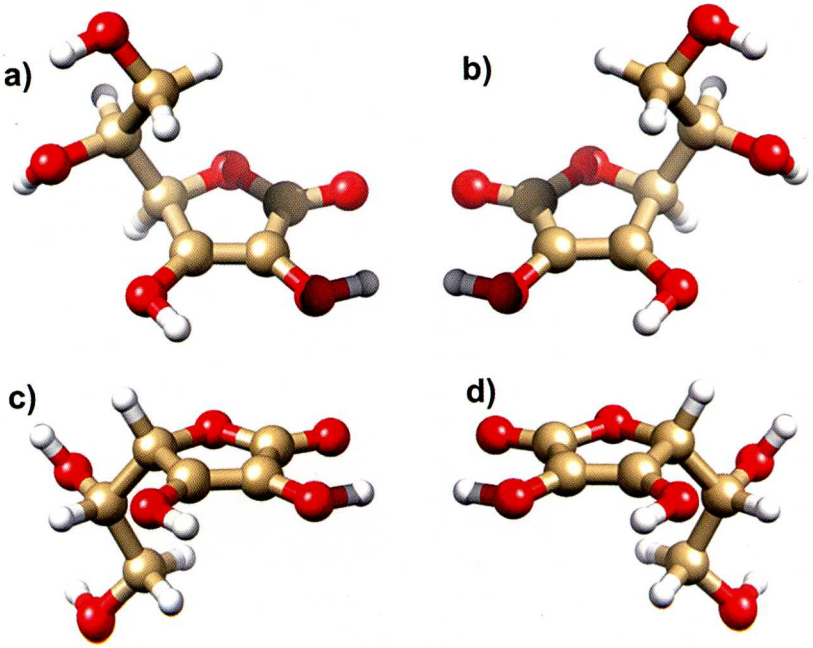
Ryc. 3. D- i L-alanina

Co oznacza pojęcie izomeru L lub D?

Symbole D i L są tradycyjnie stosowane do opisu konfiguracji optycznie czynnych związków organicznych, niezależnie od kierunku skręcania przez nie płaszczyzny światła spolaryzowanego. Już w latach 20. ubiegłego stulecia zaproponowano, aby związki, które przy ostatnim asymetrycznym atomie węgla mają układ grup –H i –OH, taki jak w prawoskrętnym aldehydzie glicerynowym, oznaczać jako D, a związki o odwrotnym układzie tych grup – jako związki należące do szeregu L [3]. Przynależność do odpowiedniego szeregu konfiguracyjnego L lub D ustala się wyłącznie na tej postawie.

Aldehyd D-glicerynowy arbitralnie został wybrany jako wzorzec ze względu na pokrewieństwo z cukrami, wśród których zjawisko aktywności optycznej występuje powszechnie. Został on przyjęty jako wzorzec konfiguracyjny dla cukrów i ich pochodnych, w tym np. kwasu askorbinowego [3, 12]. Wzory enancjomerów aldehydu glicerynowego przedstawiono na rysunku 1, a glukozy na rysunku 2. Gwiazdką oznaczono asymetryczne atomy węgla (centra stereogeniczne).

Przykładowo konfigurację D lub L dla aminokwasów ustala się na podstawie położenia grupy funkcyjnej aminowej, również przy ostatnim asymetrycznym atomie węgla. Jeśli dla ściśle określonej prezentacji



Ryc. 4. Izomery kwasu askorbinowego: kwas L-askorbinowy (a), kwas D-askorbinowy (b), kwas L-izoaskorbinowy (c), kwas D-izoaskorbinowy (d)

cząsteczki (tzw. projekcji Fischera) grupa aminowa znajduje się po prawej stronie, to mamy do czynienia z izomerem D, a jeżeli po lewej, to z izomerem L. Należy pamiętać, aby rysując cząsteczkę w tzw. projekcji Fischera, łańcuch węglowy ustawić w pionie, najbardziej utlenioną grupę na górze (grupa karboksylowa), łańcuch boczny na dole (podobnie jak grupę $-CH_2OH$ w cukrach), a w poziomie podstawniki $-NH_2$ oraz –H (rysunek 3).

Jaki jest związek izomerów L i D ze skręcalnością optyczną?

Aldehyd D-glicerynowy jest prawoskrętny, a L jest lewoskrętny. Podobnie jest np. z D-(+)- i L-(-)-glukozą lub D-(+)- i L-(-)-galaktozą. Jednak to nie oznacza, że każdy związek należący do szeregu D jest prawoskrętny, a L – lewoskrętny. Przykładem są np. D-(-)- i L-(+)-treoza, D-(-)- i L-(+)-alanina oraz D-(-)- i L-(+)ryboza.

Wśród aminokwasów występujących w przyrodzie przeważają związki o konfiguracji L, natomiast wśród cukrów – odmiany D [3]. Aminokwasy, które tworzą białka i należą do szeregu L, mogą być zarówno izomerami (+), np. arginina, glutamina, lizyna, walina, jak i (-) np. asparagina, cysteina, cystyna, histydyna [13].

Przejście od jednego enancjomeru do drugiego wiąże się ze zmianą konfiguracji przy wszystkich centrach stereogenicznych. Efektem jest powstanie stereoizomeru charakteryzującego się skręcalnością optyczną, wprawdzie o tej samej wartości bezwzględnej, ale o przeciwnym znaku. Stąd znajomość wartości i znaku skręcalności dla jednego z enancjomerów jest tożsama ze znajomością wartości i znaku skręcalności drugiego [12, 16]. Skręcalność właściwa wodnego roztworu kwasu L-askorbinowego wynosi pomiędzy +20,5 a +23°. W przypadku kwasu D-askorbinowego ma ona tę samą wartość, tylko (-) [2, 5, 11, 14]. Podobnie rzecz się ma ze strukturą – znajomość konfiguracji absolutnej jednego enancjomeru jest równoznaczna ze znajomością konfiguracji absolutnej drugiego.

Izomery, które różnią się konfiguracją przy jednym lub więcej „centrach chiralnych", ale nie przy wszystkich, nazywa się diastereoizomerami [16]. Zostaną one omówione na przykładzie stereoizomerów witaminy C.

Izomery kwasu askorbinowego

Cząsteczka kwasu askorbinowego ma dwa centra stereogeniczne w pozycji 4 i 5. Różne uło-

WITAMINA C
MSE matrix
o przedłużonym uwalnianiu

- **innowacyjna, matrycowa budowa** witaminy gwarantuje długie, równomierne uwalnianie stałej dawki kwasu l-askorbinowego.
- **optymalne dawkowanie witaminy C** w równych przedziałach czasowych, aż do całkowitego jej rozpuszczenia sprawia, że organizm nie wydala jej przedwcześnie, tym samym ma szansę przyswoić całą dawkę.
- **działa bezpośrednio na mitochondria komórek,** pobudzając je do produkcji energii niezbędnej do m.in. produkcji kolagenu, hormonów i podniesienia odporności.

Odpowiednia dawka 500 mg
i najwyższy stopień czystości
gwarantują skuteczność
i bezpieczeństwo stosowania

SPRAWDŹ!
www.mito-pharma.pl
Tel. 95 736 50 50



Mito-Pharma™
MEDYCYNA MITOCHONDRIALNA



Symbole D i L *są tradycyjnie stosowane do opisu konfiguracji optycznie czynnych związków organicznych niezależnie od kierunku skręcania przez nie płaszczyzny światła spolaryzowanego.*

żenie podstawników w przestrzeni, związanych z tymi atomami, może dać maksymalnie cztery stereoizomery [9, 14, 18], które przedstawiono na rysunku 4.

Jedną parą enancjomerów są względem siebie kwas L-(+)-askorbinowy i D-(-)-askrobinowy, a drugą kwas L-(+)-izoaskorbinowy i D-(-)-izoaskorbinowy. Wymienione pary różnią się pomiędzy sobą ułożeniem w przestrzeni podstawników przy obu centrach stereogenicznych. Izomery kwasu askorbinowego, które nie są enancjomerami, są względem siebie diastereoizomerami [1, 8, 11, 14, 15].

Wyrazem aktywności biologicznej witaminy C jest zdolność do leczenia szkorbutu (gnilca). Stanowi on chorobę, w której dochodzi m.in. do krwawienia z dziąseł, wypadania zębów, zmian zapalnych, owrzodzeń, nieprzyjemnego zapachu z jamy ustnej.

Oprócz witaminy C tylko kwas D-(-)-izoaskorbinowy ma aktywność biologiczną. Jego aktywność przeciwszkorbutowa to zaledwie 5% tej, którą wykazuje witamina C [4, 6, 14]. Jest on stosowany jako konserwant żywności (E 315) i zgodnie z prawem nie może być obecny ani w lekach, ani suplementach diety.

Jakie formy chemiczne witaminy C znajdują się w lekach?

Farmakopea stanowi urzędowy opis substancji leczniczych oraz surowców służących do sporządzania leków recepturowych i powinna być dostępna w każdej aptece. Najnowsza podaje cztery możliwe formy chemiczne witaminy C. Są to kwas L-(+)-askorbinowy, jego sole – sodowa i wapniowa – oraz 6-palmitynian L-askorbylu, których roztwory są również prawoskrętne.

Jakie formy chemiczne mogą znajdować się w suplementach?

Zgodnie z prawem do produkcji suplementów diety mogą być stosowane formy chemiczne witaminy C: kwas L-askorbinowy oraz L-askorbiniany: sodu, wapnia, potasu, magnezu i cynku oraz 6-palmitynian L-askorbylu [17]. Przepisy prawne – podobnie jak w przypadku leków – nie nakazują podawania na opakowaniach ich skręcalności optycznej. Należy pamiętać, że jest ona stałą cechą danego związku, tak jak np. jego temperatura topnienia lub gęstość i nie ma możliwości, aby istniały dwa rodzaje izomerów optycznych, tj. (+) i (-) kwasu L-askorbinowego, a także jego wymie-

nionych soli. Z certyfikatów analitycznych tych związków wynika, że wszystkie one są prawoskrętne. W związku z tym nie istnieją ich odmiany lewoskrętne i nie ma możliwości ich syntezy.

Witamina C w warzywach i owocach

W naturalnie występujących produktach znajduje się kwas L-(+)-askorbinowy [1, 6]. Forma syntetyczna i naturalna nie różnią się pod względem budowy chemicznej i właściwości cząsteczki oraz nie wykazują różnic w działaniu. Syntetyczna witamina C jest produkowana metodami biochemicznymi z udziałem enzymów [10].

Rozpowszechniona jest opinia o większej aktywności naturalnej witaminy C. Wynika to z faktu, że jeśli porównuje się zdolność przeciwutleniającą roztworu syntetycznej witaminy C z produktem naturalnym, np. świeżo wyciśniętym sokiem owocowym o takim samym stężeniu kwasu askorbinowego, to ten drugi wykazuje silniejsze zdolności antyoksydacyjne. Jest to efektem współdziałania witaminy C z innymi związkami występującymi w soku, przede wszystkim polifenolami [10].

W kolejnym artykule zostaną opisane m.in. aspekt prawny dotyczący obecności w obrocie witaminy C opisanej jako lewoskrętna, bezpieczeństwo i wchłanianie zależne od spożytej dawki. ■

Bibliografia:

1. Blumelova J. *Biochemie kyseliny askorbove.* Ceskoslovenska Farmacie 1970; 19(1):23–32.
2. Davies M.B., Austin J., Partridge D.A. *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry.* The Royal Society of Chemistry 1991.
3. Drapała T. *Chemia organiczna.* Wyd. PWN, Warszawa 1986.
4. Fabianek J., Herp A. *Antiscorbutic activity of D-Araboascorbic acid.* Proc Soc Exp Biol Med. 1967; 125(2):462–5.
5. *Farmakopea Polska X.* Minister Zdrowia, Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Preparatów Biobójczych, Warszawa 2015.
6. Goldman H.M., Gould B.S., Munro H.N. *The antiscorbutic action of L-ascorbic acid and D-isoascorbic acid (erythorbic acid) in the guinea pig.* Am J Clin Nutr. 1981; 34(1):24–33.
7. Grynkiewicz G. *Chemik w panteonie medycyny – z historii badań nad witaminą C.* Standardy Medyczne/Pediatria 2009; 6:183–188.
8. Hossein A. Dabbagh, Fatemeh A. *Experimental and theoretical study of racemization, stability and tautomerism of vitamin C stereoisomers.* Food Chemistry 2014; 164:355–362.
9. Hvoslef J. *The Crystal Structure of L-Ascorbic Acid, Vitamin C.* J. The X-ray Analysis. Acta Cryst 1968; 24:23–35.
10. Jelińska A., Pałka J., Zając, *Chemia medyczna.* Wyd. MedPharm Polska, Warszawa 2012.
11. Kelvin Hamilton J., Smitii F. *Synthesis of ascorbic acids by the osone-cyanide method.* J. Am. Chem. Soc. 1953; 74:5162–5163.
12. Kupryszewski G. *Wstęp do chemii organicznej.* Wyd. Gdańskie, Gdańsk 1994.
13. Morrison R., Boyd R. *Chemia organiczna.* Tom 1 i 2. Wyd. PWN, Warszawa 1985.
14. Moszczyński P., Pyć R. *Biochemia witamin. Część II. Witaminy lipofilne i kwas askorbinowy.* Wyd. PWN, Warszawa 1999.
15. Otsuka M., Kurata T., Arakwa N. *Antiscorbutic effect of dehydro-L-ascorbic acid in vitamin C-deficient guinea pigs.* J. Nutr. Sci. Vitaminol 1986; 32:183–190.
16. Pazdro K. *Podstawy chemii da kandydatów na wyższe uczelnie.* Wyd. Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro. Warszawa 1994.
17. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18 stycznia 2013 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie składu oraz oznakowania suplementów diety. Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej, poz. 138.
18. Zając M., Pawełczyk E. *Chemia leków.* Wyd. Akademia Medyczna im. K. Marcinkowskiego, Poznań 2000.
19. Zejc A., Gorczyca M. *Chemia leków.* Wyd. PZWL, Warszawa 1998.

Komentarz



prof. dr hab. Marcin Kwit
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Wydział Chemii
Pracownia Stereochemii Organicznej

Współczesny człowiek chce być karmiony mitami. Łatwiej uwierzyć w „cudowne właściwości", „nowe doniesienia", „potwierdzone dowody, które nie mogą zostać opublikowane w prasie naukowej" (w domyśle stronniczej) niż w rzetelne fakty, wielokrotnie zweryfikowane naukowo. Może dlatego, że podawane są one suchym i lakonicznym językiem, bez ekscytacji, wykrzykników, wytłuszczeń i tym podobnych środków wyrażania ekspresji. Praca pani dr Agnieszki Saran-Jagodzińskiej poświęcona jest analizie jednego z mitów, ostatnio dosyć rozpowszechnionego, mianowicie tzw. lewoskrętnej witaminie C. W sposób przystępny, bez zanudzania czytelnika fachową nomenklaturą, autorka stara się przybliżyć takie pojęcia, jak stereoizomeria i aktywność optyczna, bez których zrozumienie fenomenu witaminy C nie jest możliwe. Wskazuje też na możliwe przyczyny błędnego rozumienia spraw w istocie elementarnych. Wreszcie autorka udowadnia, że tzw. lewoskrętna witamina C jest w rzeczywistości starą, poczciwą, znaną od lat, prawoskrętną witaminą C.

Lektura obowiązkowa dla wszystkich pogromców mitów.