

Установление качественного состава лапчатки прямостоячей и кровохлебки лекарственной с использованием Рамановской спектроскопии

Е.Н. Костикова, И.А. Самылина

Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова (Сеченовский Университет),
Российская Федерация, 119048, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Костикова Елена Николаевна – ассистент кафедры фармацевтического естествознания Института фармации им. А.П. Нелюбина Сеченовского Университета, кандидат фармацевтических наук. Тел.: +7 (916) 279-09-13. E-mail: grinko.e@gmail.com. ORCID: 0000-0003-3038-0481

Самылина Ирина Александровна – профессор кафедры фармацевтического естествознания Института Фармации им. А.П. Нелюбина Сеченовского Университета, доктор фармацевтических наук, профессор. Тел.: +7 (916) 585-42-17. E-mail: laznata@mail.ru. ORCID <http://orcid.org/0000-0002-4895-0203>

РЕЗЮМЕ

Введение. Лекарственное растительное сырье (ЛРС) семейства *Rosaceae* широко используется в медицине для лечения заболеваний различного генеза. Подземные органы растений данного семейства содержат в качестве основного компонента дубильные вещества и проявляют сходное фармакологическое действие. При этом качественный состав дубильных веществ в различных видах ЛРС очень близок. Идентификацию основных групп биологически активных веществ в растительных субстанциях в настоящее время проводят с использованием пробирочных качественных реакций, тонкослойной хроматографии и, реже, с использованием УФ-спектра. В анализе ЛРС Рамановская спектроскопия практически не используется. Важным для растительных объектов является отнесение Рамановской спектроскопии к неразрушающим методам анализа. Возможен анализ с измельченным сырьем и порошком.

Цель исследования: изучить возможность применения Рамановской спектроскопии для идентификации ЛРС одного семейства, морфологической группы, близких по химическому составу (на примере подземных органов лапчатки прямостоячей и кровохлебки лекарственной)

Материал и методы. Объекты исследования – корневища лапчатки прямостоячей и корневища и корни кровохлебки лекарственной, заготовленные в Ботаническом саду Сеченовского Университета, а также промышленные образцы сырья. Спектроскопический анализ проводили на приборе «РАМАН-модуль» к ИК-Фурье спектрометру Thermo Nicolet NRX-FT Raman.

Результаты. В КР-спектрах исследуемых порошков ЛРС обоих объектов и образцов стандартных веществ были обнаружены колебания молекул, соответствующих химическому составу. Метод Рамановской спектроскопии позволил подтвердить наличие в подземных органах исследуемых объектов присутствие галловой кислоты и глюкозы, а также их производных – танина и крахмала. Полученные спектры образцов сырья имеют сходные максимумы со спектрами стандартов полифенольной структуры и полисахаридов. Но при всей схожести КР-спектров они имеют различия, позволяющие различить исследуемые объекты, что может быть использовано для характеристики конкретного вида сырья.

Заключение. Проведенные исследования показывают, что Рамановская спектроскопия позволяет идентифицировать близкие по химическому составу виды сырья, в том числе в виде порошков. Изученные спектры могут стать одной из дополнительных спектральных характеристик подлинности фармацевтических субстанций растительного происхождения.

Ключевые слова: лапчатка прямостоячая, *Potentilla erecta* L. Raeusch., кровохлебка лекарственная, *Sanguisorba officinalis* L., Рамановская спектроскопия, дубильные вещества, полифенолы, полисахариды.

Для цитирования: Костикова Е.Н., Самылина И.А. Установление качественного состава лапчатки прямостоячей и кровохлебки лекарственной с использованием Рамановской спектроскопии. Фармация, 2021; 70 (6): 20–23. <https://doi.org/10.29296/25419218-2021-06-04>

RAMAN SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF THE QUALITATIVE COMPOSITION OF TORMENTIL CINQUEFOIL (*POTENTILLA ERECTA*) AND GREATER BURNET (*SANGUISORBA OFFICINALIS*)

E.N. Kostikova, I.A. Samylyna

I.M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University), 8, Trubetskaya St., Build. 2, Moscow 119048, Russian Federation

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Kostikova Elena Nikolaevna – Assistant of the Department of the Pharmaceutical Natural Science of Institute of Pharmacy named after A.P. Nelyubin of Sechenov University, PhD. Tel.: +7 (916) 279-09-13. E-mail: grinko.e@gmail.com. ORCID: 0000-0003-3038-0481

Samylina Irina Alexandrovna – Professor of the Department of the Pharmaceutical Natural Science of the Institute of Pharmacy named after A.P. Nelyubin of Sechenov University, Doctor of Pharmaceutical Sciences, Professor. Tel.: +7 (916) 585-42-17. E-mail: laznata@mail.ru. ORCID: 0000-0002-4895-0203

SUMMARY

Introduction. The medicinal plant raw materials (MPRM) of the *Rosaceae* family are widely used in medicine for the treatment of diseases of various origins. The underground organs of plants of this family contain tannins as the main component and exhibit a similar pharmacological effect. At the same time, the qualitative composition of tannins in various types of MPRM is very similar. The main groups of biologically active substances in the plant substances are currently identified using qualitative test tube reactions, thin-layer chromatography and less often the UV spectrum. Raman spectroscopy is not practically used to analyze in MPRM. Referring Raman spectroscopy to non-destructive methods of analysis is important for plant objects. Crushed and powder raw materials can be analyzed.

Objective: to study whether Raman spectroscopy can be used to identify MPRM of one family, morphological group, and chemically similar (using the example of the underground organs of tormentil cinquefoil (*Potentilla erecta*) and greater burnet (*Sanguisorba officinalis*)).

Material and methods. The investigation objects were the rhizomes of tormentil cinquefoil and the rhizomes and roots of greater burnet, which had been harvested in the Sechenov University Botanical Garden, as well as industrial samples of raw materials. Spectroscopic analysis was carried out using a RAMAN module device to the Thermo Nicolet NFX-FT Raman IR-Fourier spectrometer.

Results. The Raman spectra of the test powders of MPRM of both objects and the samples of standard substances showed fluctuations of molecules corresponding to the chemical composition. Raman spectroscopy could confirm the presence of gallic acid and glucose, as well as their derivatives (tannin and starch), in the underground organs of the examined objects. The resultant spectra of raw material samples had the similar maxima with those of the standards of polyphenolic structure and polysaccharides. But despite all the similarity of the Raman spectra, they have differences that make it possible to distinguish the objects under study, which can be used to characterize a specific type of raw materials.

Conclusion. The conducted studies indicate that Raman spectroscopy allows identification of the chemically similar types, including those as powders. The studied spectra can become one of the additional spectral characteristics of the identity of pharmaceutical substances of plant origin.

Key words: tormentil cinquefoil, *Potentilla erecta* L. Raeusch., greater burnet, *Sanguisorba officinalis* L., Raman spectroscopy, tannins, polyphenols, polysaccharides.

For reference: Kostikova E.N, Samylina I.A. Raman spectroscopic determination of the qualitative composition of tormentil cinquefoil (*Potentilla erecta*) and greater burnet (*Sanguisorba officinalis*). Farmatsiya, 2021; 70 (6): 20–23. <https://doi.org/10/29296/25419218-2021-06-04>

Введение

Лекарственное растительное сырье (ЛРС) семейства розоцветных (*Rosaceae*) широко используется в медицине для лечения заболеваний различного генеза. Подземные органы растений данного семейства содержат в качестве основного компонента дубильные вещества и проявляют сходное фармакологическое действие. При этом качественный состав дубильных веществ в различных видах ЛРС бывает очень близким. Широко используются корневища лапчатки прямостоячей (*Potentilla erecta* L. Raeusch.) и корневища и корни кровохлебки лекарственной (*Sanguisorba officinalis* L.) в качестве вяжущего, противовоспалительного средства [1–3]. В соответствии с требованиями ГФ РФ XIV изд. идентификацию основных групп биологически активных веществ в растительных субстанциях проводят с использованием пробирочных качественных реакций, тонкослойной хроматографии, реже – УФ-спектра [4].

Спектральные методы применяются в химическом и фармацевтическом анализе для иден-

тификации чистых субстанций и смеси веществ. Наиболее широко используется метод инфракрасной (ИК) спектроскопии [5]. Нашла применение и Рамановская спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) – молекулярная спектроскопия для наблюдения за неэластично рассеянным светом. Следствием того, что наблюдение идет в рассеянном свете от образца, а не в спектре поглощения образцом света, она имеет ряд преимуществ: не требует специальной подготовки образца и нечувствительна к полосам поглощения. КР-спектроскопия облегчает процесс непосредственного измерения в твердых, жидких и газообразных средах, а также измерения через прозрачные материалы, например, стекло, кварц, пластмассу. Она считается ценным аналитическим инструментом для молекулярного получения «отпечатков пальцев» и контроля изменений в молекулярной структуре связей. Рамановская спектроскопия очень избирательна, и позволяет идентифицировать и дифференцировать молекулы и химические образцы, очень похожие

между собой. Метод нашел широкое применение в народном хозяйстве [6, 7].

В фармацевтике КР-спектроскопия применяется при контроле процессов сушки, покрытия оболочкой, смешивания препаратов, состояния лекарств (чистота и качество). Она также используется при анализе некоторых лекарственных форм (таблеток, растворов, гелей), при определении момента завершения процесса кристаллизации, при проверке сырья (100% идентификация и проверка входящих материалов) и др. [6].

В анализе ЛРС КР-спектроскопия практически не используется, хотя с ее помощью можно получить дополнительные характеристики подлинности сырья [8]. Важным для растительных объектов является отнесение Рамановской спектроскопии к неразрушающим методам анализа. Возможен анализ с измельченным сырьем и порошок.

Целью работы было изучить возможность применения Рамановской спектроскопии для идентификации ЛРС одного семейства, морфологической группы, близких по химическому составу (на примере подземных органов лапчатки прямостоячей и кровохлебки лекарственной)

Материал и методы

Объектами исследования были корневища лапчатки прямостоячей (*Potentilla erecta* L. Raeusch) и корневища и корни кровохлебки лекарственной (*Sanguisorba officinalis* L.), собранные в Ботаническом саду Сеченовского Университета (Москва), а также промышленные образцы фасованной продукции производства ОАО «Красногорсклексредства», ООО «Лек С+» и ЗАО «Фирма Здоровье». ЛРС, заготовленное в Ботаническом саду, после воздушно-теневого сушки хранилось в сухом прохладном месте.

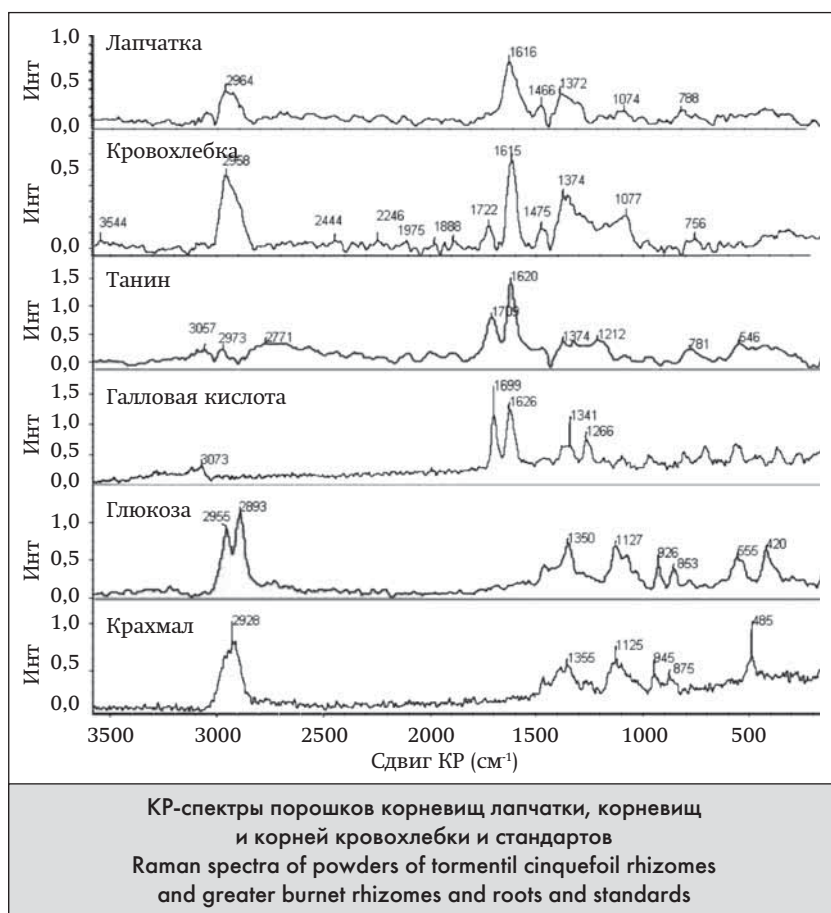
Спектроскопический анализ основных групп биологически активных веществ (БАВ) был осуществлен на приборе «РАМАН-модуль» к ИК-Фурье спектрометру Thermo Nicolet NRX-FT Raman. Спектры конформационного рассеивания (КР-спектры) были получены со следующими параметрами: детектор – арсенид галлия-индия (InGaAs), спектральное разрешение -2 см^{-1} , предел допустимой абсолютной погрешности волновых чисел $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, длина волны возбуждающего лазера – 1,064 мкм, мощность лазера 0,19W. Регистрация КР-спектра проводилась в спектральном диапазоне от 10 000 до 5000 см^{-1} , а затем абсолютные значения длин волн пересчитывались в рамановские сдвиги для удобства сравнения с литературными данными.

Для каждой пробы проводили по два параллельных определения. Для исследования воздушно-сухие образцы сырья отделяли от пробки, измельчали с помощью электрической мельницы и просеивали сквозь сито с диаметром отверстий 0,5–0,25 мм. Затем пробы порошка сырья прессовались в таблетку и анализировались. Параллельно проводили анализ стандартных образцов. В качестве внешнего стандарта были использованы стандартные образцы галловой кислоты, танина (Sigma-Aldrich), глюкозы (Sigma) и крахмала (ГОСТ 53876-2010).

Обработку данных проводили с помощью программы OMNIC Software Version 7.3 Thermo Electron Corporation.

Результаты и обсуждение

Предлагаемое отнесение колебательных частот в спектрах ис-



следуемых объектов и спектрах стандартов проводили в соответствии с обычными интервалами характеристических частот для органических соединений [5]. В КР-спектрах исследуемых порошков ЛРС обоих объектов и образцов стандартных веществ обнаружены колебания молекул, соответствующих химическому составу.

Как следует из полученных данных (см. рисунок), в спектрах подземных органов лапчатки прямостоячей и кровохлебки лекарственной, обнаруживаются максимумы, сопоставимые с таковыми у стандартных веществ. В линиях спектров порошков корневищ лапчатки и кровохлебки присутствуют максимумы при 2964 и 2958 см⁻¹ соответственно, отвечающие за валентные колебания в группах СН. Выраженные максимумы при 1616 и 1466 см⁻¹ у лапчатки и 1615 и 1475 см⁻¹ у кровохлебки свидетельствует об антисимметричных и симметричных валентных колебаниях внутри группы СОО⁻. Пик 1722 см⁻¹ в спектре кровохлебки свидетельствует о присутствии ароматических сложных эфиров. Ряд небольших пиков между 2000 и 1600 см⁻¹ в обоих спектрах соответствует валентным колебаниям сопряженных связей С=С ароматических соединений. Максимумы при 1372 и 1374 см⁻¹; 1074 и 1077 см⁻¹ отвечают за присутствие спиртового гидроксила (деформационные колебания СО и ОН связей).

Метод Рамановской спектроскопии позволил подтвердить наличие в подземных органах исследуемых объектов присутствие галловой кислоты и глюкозы, а также их производных – танина и крахмала.

Причем между собой спектры образцов имеют сходные максимумы со спектрами стандартов полифенольной структуры и полисахаридов. Но при всей схожести КР-спектров они имеют различия, позволяющие различить исследуемые объекты, что может быть использовано для характеристики конкретного вида сырья.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показывают, что Рамановская спектроскопия позволяет идентифицировать близкие по химическому составу виды сырья, в том числе в виде порошков. Изученные спектры могут стать одной из дополнительных спектральных характеристик

подлинности фармацевтических субстанций растительного происхождения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest

Литература

1. Самылина И.А., Яковлев Г.П. Фармакогнозия. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016; 976.
2. Аляутдин Р.Н. и др. Лекарствоведение. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2017; 1056.
3. Практикум по фармакогнозии (под ред. Ковалева В.Н.). Харьков: Золотые страницы, МТК Книга, 2004; 512.
4. Государственная фармакопея Российской Федерации XIV издания. [Электронный ресурс]. Режим доступа <http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php>
5. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Мир, 2003; 151–290.
6. Ewen Smith, Geoffrey Dent. Modern Raman Spectroscopy. A practical approach. John Wiley & Sons. LTD. 2005.
7. Vandenabeele Peter. Practical Raman Spectroscopy: an Introduction. Wiley. 2013; 192.
8. Гринько Е.Н., Самылина И.А., Харитонов Ю.Я. Исследование ИК- и КР-спектров корневищ змеевика. Фармация. 2011; 6: 24–7.

References

1. Samylina I.A., Yakovlev G.P. Pharmacognosy. M.: GEOTAR-Media, 2016; 976 (in Russian)
2. Alyautdin R.N. et al. Pharmacology. M.: GEOTAR-Media, 2017; 1056 (in Russian)
3. Workshop on pharmacognosy. (by ed. V.N. Kovalev). Khar'kov: Zolotyie stranitsy: MTK Kniga, 2004; 512 (in Russian)
4. The State Pharmacopoeia of the Russian Federation, XIV-ed. [Electronic resource]. Access mode: <http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php> (in Russian)
5. Otto M. Modern methods of analytical chemistry. M.: Mir, 2003; 151–290 (in Russian)
6. Ewen Smith, Geoffrey Dent. Modern Raman Spectroscopy. A practical approach. John Wiley & Sons. LTD. 2005.
7. Vandenabeele Peter. Practical Raman Spectroscopy: an Introduction. Wiley. 2013; 192.
8. Grin'ko E.N., Samylina I.A., Kharitonov Yu.Ya. Study of IR and Raman spectra of serpentine rhizomes. Farmatsiya. 2011; 6: 24–7 (in Russian)

Поступила 17 февраля 2021 г.

Received 17 February 2021

Принята к публикации 10 июля 2021 г.

Accepted 10 July 2021