

И. В. Гравель¹, Я. Н. Шойхет², С. В. Морозов³

СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ В НАСТОЯХ И ОТВАРАХ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ АЛТАЙСКОГО КРАЯ

¹ Московская медицинская академия им. И. М. Сеченова;

² Алтайский государственный медицинский университет, Барнаул;

³ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова, Новосибирск

Методами газожидкостной капиллярной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии с использованием оборудования фирмы “Хьюлетт-Паккард” (хроматомасс-спектрометрической системы, газового хроматографа HP 5890A с масс-селективным детектором HP 5972A и автосамплером) изучено содержание полихлорбифенилов в 129 образцах сырья, собранных на территории Рубцовского района Алтайского края. Установлено, что содержание полихлорбифенилов в сырье сравнительно выше других хлорорганических пестицидов. Из образцов сырья с известным содержанием полихлорбифенилов были приготовлены настои и отвары. Содержание в них изучаемых токсикантов находится в диапазоне $< 0,1 - 9,8$ нг/г, что не превышает 57,86 % от исходного содержания в сырье. Обнаружено, что степень перехода полихлорбифенилов достигает наибольших значений при содержании токсиканта в сырье не более 10,0 нг/г. Наибольшие концентрации выявлены в отварах из подземных органов лекарственных растений, однако степени перехода достигали максимальных значений в отварах из плодов.

Известно, что полихлорбифенилы (ПХБ) по токсическому действию весьма сходны с хлорорганическими пестицидами. В настоящее время они достаточно широко используются в различных отраслях промышленности [1]. По своим физико-химическим свойствам они напоминают ДДТ.

Целью настоящей работы было изучение перехода ПХБ в настои и отвары из различных видов лекарственного растительного сырья, заготовленного в пределах одного региона. Для реализации поставленной цели решались следующие задачи: 1) определить содержание токсиканта в образцах лекарственного растительного сырья и водных лекарственных формах (настоях и отварах); 2) рассчитать степень извлечения токсиканта в настои и отвары; 3) оценить возможность поступления токсиканта в организм человека из лекарственных форм.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были избраны 16 видов лекарственного растительного сырья и водные извлечения из них. Изучали корневища и корни кровохлебки, корни солодки, корни одуванчика, корни щавеля конского, корни лопуха, траву тысячелистника, траву горца птичьего, траву горца почечуйного, траву чабреца, листья крапивы, листья березы, листья мать-и-мачехи, плоды шиповника, плоды боярышника, плоды жостера слабительного, плоды калины. Образцы сырья собирали на территории Рубцовского района Алтайского края летом – осенью 1999 – 2000 гг. согласно общепринятых правил [2, 3]. Настои и отвары готовили в соотношении сырья и готового продукта 1:10 согласно требованиям Государственной Фармакопеи XI издания [4]. Всего проанализировано 129 образцов сырья и 125 водных извлечений, из которых: настоев — 57, отваров — 68.

Определение ПХБ в объектах исследования состояло из трех последовательных этапов: экстракции, очистки экстрактов и хроматомасс-спектрометрического анализа [5]. В качестве стандартного образца для определения ПХБ использовали стандартный образец “Совол”, представляющий собой известную смесь тетра-, пента- и гексахлорбифенилов (ГСО 7821 – 2000), в качестве внутреннего стандарта для определения степени извлечения ПХБ из исследуемых образцов использовали раствор 4,4'-дибромбифенила с концентрацией 1 мкг/мл.

Идентификацию изомеров ПХБ проводили по времени удерживания характерных изомеров в стандартном образце “Совол” и сопоставлением экспериментальных масс-спектров с масс-спектрами из базы данных NIST CSD (275 000 соединений) с помощью стандартной системы обработки данных ChemStation.

ГХ/МС-анализ проводили в режиме селективного детектирования индивидуальных ионов; для каждой группы изомеров выбирались три характеристичных иона, представляющих собой хлорные кластеры: 290, 292, 294; 324, 326, 328 и 358, 360, 362 а.е.м. для тетра-, пента- и гексахлорбифенилов соответственно. Определение суммарного содержания ПХБ с учетом холостой пробы проводили методом внешнего стандарта по соотношению общей площади пиков соответствующих хлорбифенилов в исследуемом образце и стандартном образце “Совол” (рис. 1 и 2). В количественную обработку брались только те пробы, извлечение из которых внутреннего стандарта составляло 70 – 110 %. Погрешность определения суммарного содержания ПХБ составляла 35 %.

Пробы сырья сначала измельчали до размеров частиц 0,5 мм. Затем точную навеску (массой около 5,000 г) помещали в коническую колбу на 100 мл, прибавляли 100 мкл раствора внутреннего стандарта и 50 мл перегнанного гексана, перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч при нагревании. После это-

Таблица 1
Содержание полихлорбифенилов в лекарственном растительном сырье разных видов

Наименование лекарственного растительного сырья	Число проб	R, нг/г
Корневища и корни кровохлебки	9	14,8 – 34,7
Корни одуванчика	7	10,1 – 51,8
Корни щавеля конского	2	10,4 – 22,5
Корни лопуха	2	27,2 – 36,9
Трава тысячелистника	14	0,9 – 37,8
Трава горца птичьего	15	1,2 – 152,9
Трава горца почечуйного	5	1,5 – 84,9
Трава чабреца	4	1,3 – 9,8
Листья крапивы	15	0,5 – 29,7
Листья березы	2	0,3 – 25,5
Листья мать-и-мачехи	2	5,2 – 74,2
Плоды шиповника	14	0,5 – 50,5
Плоды жостера слабительного	6	6,0 – 32,4
Плоды боярышника	6	1,9 – 43,2
Плоды калины	7	1,8 – 8,3
Всего:	129	0,5 – 152,9

Примечание: R — диапазон варьирования указывает минимальную и максимальную найденные концентрации для каждого вида сырья.

го экстракт отфильтровывали через стекловату и проводили повторную экстракцию 30 мл гексана. Остаток на фильтре промывали 30 мл гексана и промывную

Таблица 2
Содержание полихлорбифенилов в настоях и отварах из лекарственного растительного сырья (в пересчете на 1 г сухого сырья)

Лекарственное растительное сырье, водное извлечение	Число проб	Содержание, нг/г	
		$X_{\text{сред.}} \pm \Delta X$	R
Корни солодки, отвар	18	1,68 ± 0,08	0,26 – 4,45
Корневища и корни кровохлебки, отвар	9	3,00 ± 0,13	0,36 – 4,40
Корни одуванчика, отвар	6	3,99 ± 0,09	0,9 – 9,80
Корни щавеля конского, отвар	2	0,59 ± 0,02	0,44 – 0,73
Корни лопуха, отвар	2	–	0,8 – 2,08
Трава тысячелистника, настой	14	0,10 ± 0,005	0,12 – 3,56
Трава горца птичьего, настой	15	1,89 ± 0,032	0,14 – 7,5
Трава горца почечуйного, настой	5	1,78 ± 0,027	0,66 – 2,56
Трава чабреца, настой	4	0,40 ± 0,006	0,2 – 2,36
Листья крапивы, настой	15	0,49 ± 0,02	0 – 1,04
Листья березы, настой	2	–	0 – 0,75
Листья мать-и-мачехи, настой	2	–	0,55 – 4,52
Плоды шиповника, отвар	14	1,04 ± 0,02	0,08 – 2,78
Плоды жостера слабительного, отвар	6	1,98 ± 0,02	1,12 – 3,80
Плоды боярышника, отвар	5	1,31 ± 0,03	0,48 – 7,76
Плоды калины, отвар	6	0,68 ± 0,02	0,17 – 1,08
Всего:	125	1,18 ± 0,014	0 – 9,80

Примечание: 0 — содержание < 0,1 нг/г, R — диапазон варьирования, прочерк означает, что среднее не рассчитывалось.

Таблица 3
Степень перехода полихлорбифенилов в настои и отвары из растительного сырья (в пересчете на 1 г сухого сырья)

Лекарственное растительное сырье, водное извлечение	Число проб	Степень перехода в % от содержания в сырье	
		$X_{\text{сред.}} \pm \Delta X$	R
Корни солодки, отвар	18	5,44 ± 0,13	2,54 – 12,09
Корневища и корни кровохлебки, отвар	9	10,68 ± 0,10	1,46 – 28,24
Корни одуванчика, отвар	6	13,10 ± 0,20	3,61 – 13,10
Корни щавеля конского, отвар	2	–	1,96 – 7,02
Корни лопуха, отвар	2	–	5,64 – 28,57
Трава тысячелистника, настой	14	13,46 ± 0,13	4,56 – 55,79
Трава горца птичьего, настой	15	9,48 ± 0,12	2,84 – 30,46
Трава горца почечуйного, настой	5	5,42 ± 0,10	1,72 – 43,84
Трава чабреца, настой	4	25,39 ± 0,10	15,38 – 28,57
Листья крапивы, настой	15	10,59 ± 0,16	0 – 34,00
Листья березы, настой	2	–	0 – 2,93
Листья мать-и-мачехи, настой	2	–	6,10 – 10,67
Плоды шиповника, отвар	14	21,97 ± 0,29	3,00 – 57,86
Плоды жостера слабительного, отвар	6	22,73 ± 0,12	17,55 – 32,32
Плоды боярышника, отвар	5	17,35 ± 0,25	11,16 – 30,27
Плоды калины, отвар	6	11,17 ± 0,40	9,39 – 13,33
Всего:	125	15,59 ± 0,12	0 – 57,86

Примечание: 0 — содержание < 0,1 нг/г, R — размах варьирования, прочерк означает, что среднее не рассчитывалось.

жидкость присоединяли к экстрактам. К объединенному экстракту добавляли натрия сульфат безводный в соотношении 1:10 и выдерживали 1 – 1,5 ч, а затем упаривали на ротационном вакуумном испарителе до объема 10 – 15 мл.

Для анализа настоев и отваров к 50 мл пробы прибавляли 100 мкл раствора внутреннего стандарта и экстрагировали в делительной воронке 20 мл гексана. Экстракцию повторяли 3 раза. Объединенный экстракт сушили натрия сульфатом безводным и упаривали на ротационном вакуумном испарителе до объема 10 – 15 мл.

Очистку полученных гексановых экстрактов от сопутствующих веществ проводили кислотой серной концентрированной. Для этого в делительную воронку на 100 мл к 10 – 15 мл экстракта добавляли 20 – 25 мл кислоты, содержимое осторожно встряхивали 5 – 10 раз и оставляли до расслоения фаз, после чего нижний слой (сернокислый) отбрасывали. Очистку повторяли несколько раз до получения бесцветного слоя серной кислоты. Очищенные экстракты нейтрализовали 0,5 н. раствором натрия бикарбоната и промывали водой очищенной до нейтральной реакции промывных вод. После чего их пропускали через колонку (длиной 10 см и диаметром 1 см), последовательно заполненную алюминия оксидом (высотой слоя 3 см) и натрия

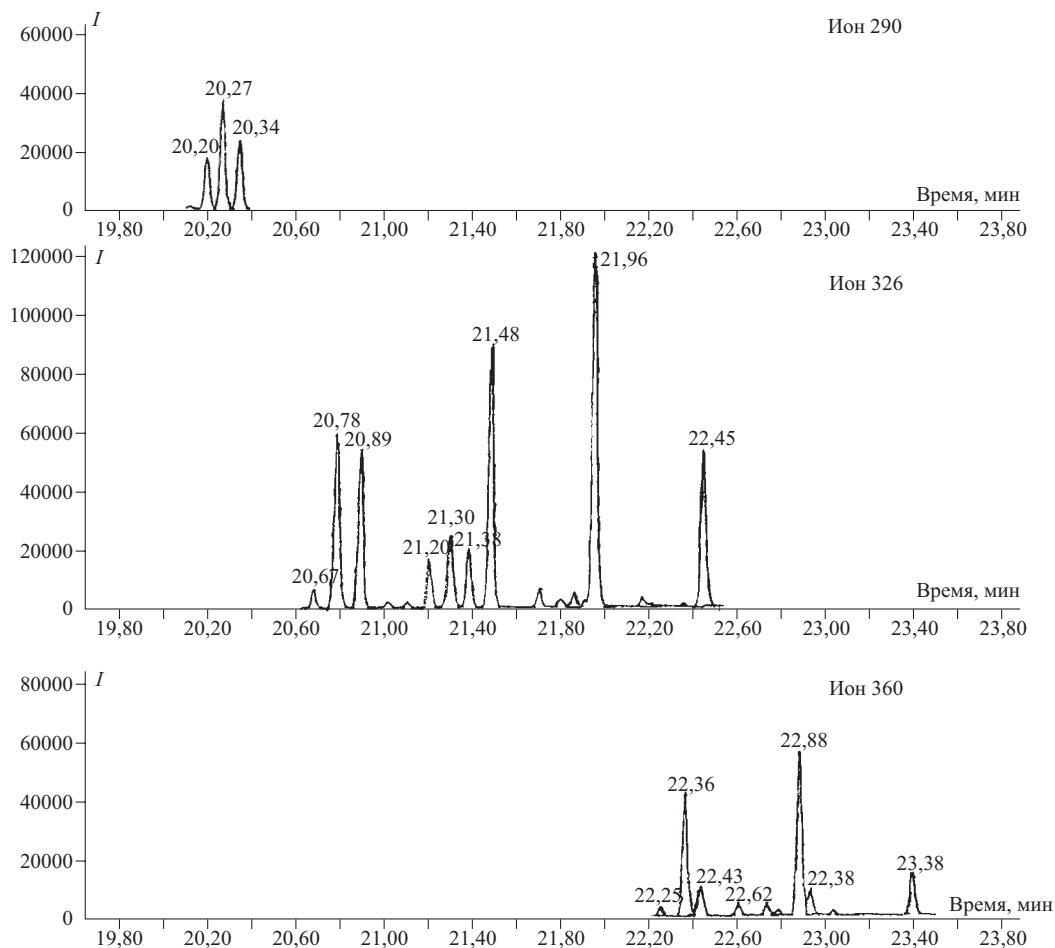


Рис. 1. Ионные масс-хроматограммы тетра-, пента- и гексахлорбифенилов стандартного образца "Совол" по ионам 290, 326 и 360.

сульфатом безводным (высотой слоя 3 см). Колонку промывали 20 мл метилхлорида. Полученный экстракт упаривали на ротационном вакуумном испарителе досуха. Сухой остаток растворяли в 1 мл ацетона.

Содержание ПХБ в объектах исследования определяли методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ/МС) на газовом хроматографе HP 6890A (30 м капиллярная колонка HP-5МС) с масс-селективным детектором HP 5972A.

Условия ГХ/МС анализа: начальная температура термостата колонки 70 °С (выдержка 4 мин), линейный нагрев колонки со скоростью 10 °С/мин, конечная температура 300 °С (выдержка 5 мин); температура испарителя 280 °С, температура интерфейса ГХ/МС 280 °С, объем вводимой пробы 1 мкл. Масс-спектры регистрировали при ионизации электронным ударом с энергией ионизации 70 эВ. Скорость сканирования 1 скан/с, диапазон сканирования 40 – 600 а.е.м.

Анализ объектов исследования на содержание ПХБ проводили в аккредитованном аналитическом центре Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН.

Результаты и их обсуждение

Как показали результаты анализа, ПХБ в виде сумм тетра-, пента- и гексахлорбифенилов найдены во

всех исследованных образцах лекарственного растительного сырья. Образцы сырья с концентрациями ниже предела обнаружения метода ($< 0,01$ нг/г) отсутствовали (табл. 1). Диапазоны изменения концентраций для большинства из исследованных видов сырья не превышали 51,8 нг/г. Наименьшие диапазоны выявлены для плодов калины и травы чабреца, наибольшие – для травы горца птичьего, травы горца почечуйного, корней солодки и листьев мать-и-мачехи. Очевидно, сырье этих видов способно к наибольшему накоплению ПХБ, что связано, вероятно, с особенностями мест произрастания производящих растений.

Анализ настоев и отваров из сырья с установленным содержанием ПХБ показал, что они обнаружены практически во всех водных извлечениях (табл. 2). Исключение составили лишь 2 настоя: из листьев крапивы и листьев березы, где содержание ПХБ было ниже предела обнаружения метода ($< 0,01$ нг/г).

Для большинства исследованных водных извлечений из различных видов сырья средние концентрации находятся в диапазоне 0,40 – 1,89 нг/г. Максимальные средние значения установлены для отваров корневищ и корней кровохлебки ($3,00 \pm 0,13$ нг/г) и отваров корней одуванчика ($3,99 \pm 0,09$ нг/г), а минимальные – для настоев травы тысячелистника ($0,10 \pm 0,005$ нг/г) и травы чабреца ($0,40 \pm 0,006$ нг/г). Отмечено, что среднее содержание ПХБ в водных извлечениях из сырья разных морфологических групп (подземные орга-

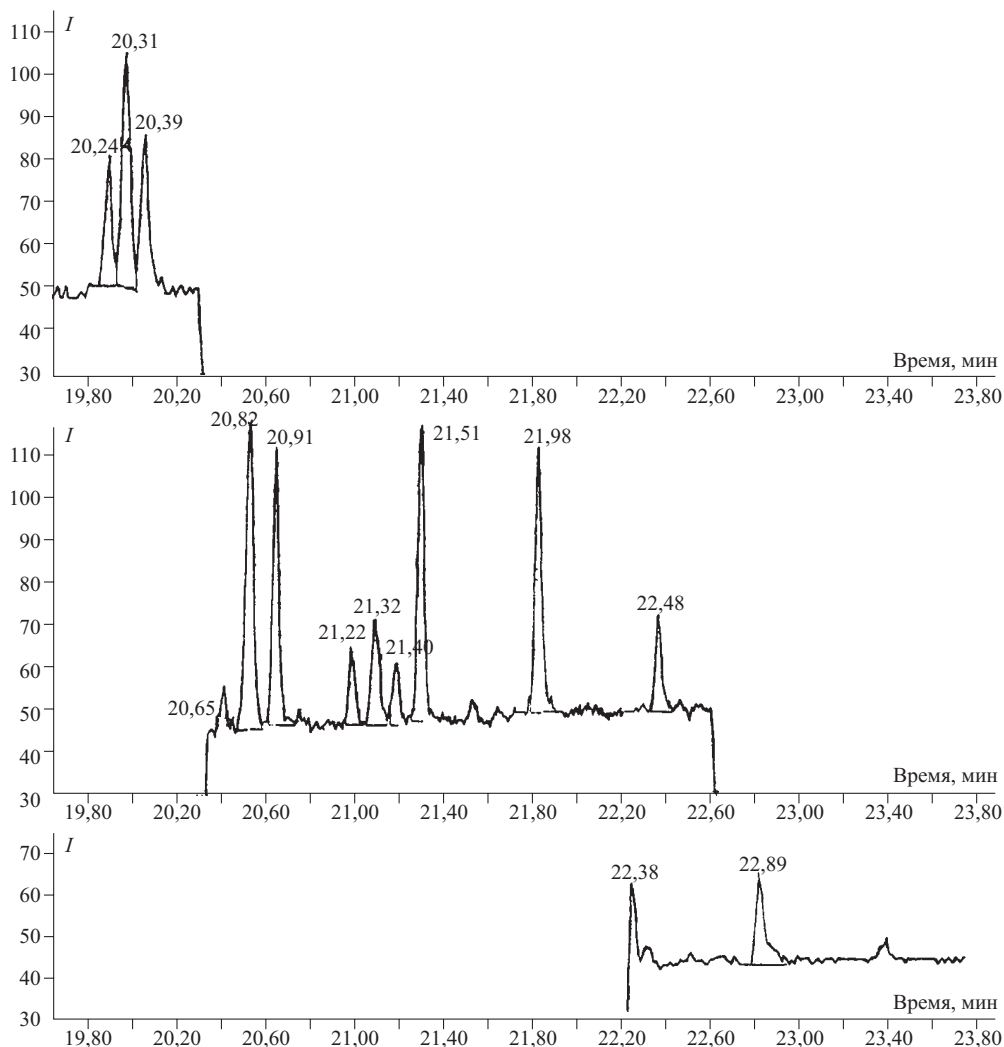


Рис. 2. Ионные масс-хроматограммы тетра-, пента- и гексахлорбифенилов отвара корней одуванчика по ионам 290, 326 и 360.

ны, травы, листья, плоды) в большинстве своем имели незначительные различия. Небольшой объем выборок водных извлечений из корней лопуха, листьев березы и листьев мать-и-мачехи позволил определить лишь диапазон концентраций.

Степень перехода ПХБ в настои и отвары из исследованных видов ЛРС находится в диапазоне

0 – 57,86 % (табл. 3). Отмечены некоторые отличия для извлечений из сырья разных морфологических групп. Так, среднее значение степени перехода для настоев и отваров из подземных органов, листьев и трав варьируют в диапазоне 5,42 – 13,46 %. Исключение составляют настои травы чабреца, где степень перехода достигает 25,39 %. Отвары из плодов исследованных видов имеют сравнительно более высокие средние значения степени перехода ПХБ. В частности, максимальное среднее значение степени перехода установлено для отваров плодов жостера слабительного (22,73 %), а минимальное — для отваров плодов калины (11,17 %).

Полученные результаты, представленные на рис. 3, наглядно показывают, что при содержании ПХБ концентрации в большинстве водных извлечений (89,6 %) не превышают 4,0 нг/г, а в остальных находятся в диапазоне 4,0 – 8,0 нг/г. Максимальное содержание ПХБ в водных извлечениях составило 9,8 нг/г при содержании в сырье 51,8 нг/г; а минимальное — 0,1 нг/г при содержании в сырье 0,5 нг/г (рис. 4).

Особый интерес представляют водные извлечения из образцов сырья с аномально высоким содержанием ПХБ в сырье (123,0 – 152,9 нг/г). Таковыми были образцы травы горца птичьего. Содержание в настоях из

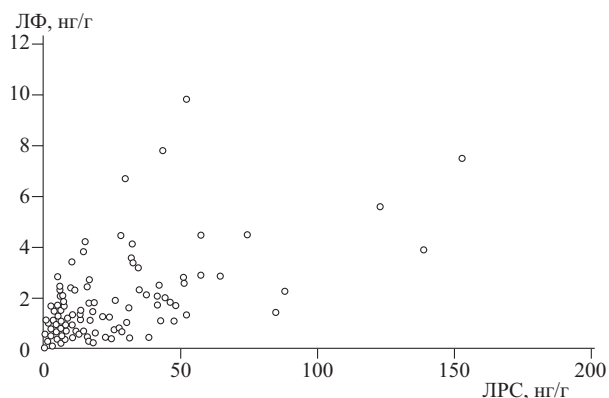


Рис. 3. Содержание полихлорбифенилов в водных извлечениях в зависимости от содержания в сырье. Обозначения: по оси абсцисс — содержание в сырье, в нг/г; по оси ординат — содержание в водных извлечениях, в нг/г.

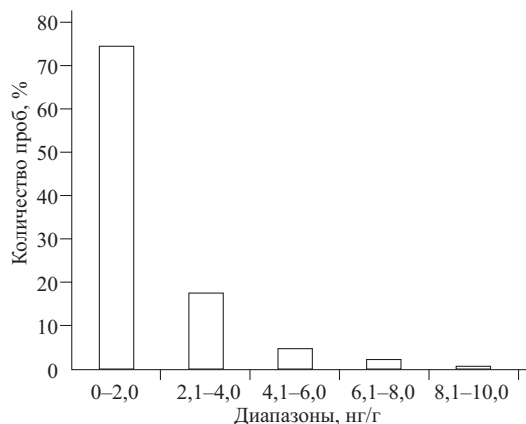


Рис. 4. Распределение полихлорбифенилов в водных извлечениях по диапазонам концентраций.

этих образцов составляет 3,94 – 7,5 нг/г, что сравнительно выше остальных проб.

Степень перехода ПХБ в водные извлечения различается в зависимости от содержания в сырье (рис. 5). В большинстве образцов сырья при содержании ПХБ до 20,0 нг/г степень перехода в настои и отвары достигает наибольших значений (0 – 57,86 %). В диапазоне концентраций в сырье 20,0 – 40,0 нг/г (16 % исследованных образцов) степень перехода варьирует в интервале 0 – 30 %. При содержании в сырье 40,0 – 60,0 нг/г (12 % образцов) степень перехода не превышает 20,0 %, а при содержании в сырье 60,0 – 100,0 нг/г (3,2 % образцов) степень перехода составляет не более 8% от исходного содержания в сырье. Установлено, что максимальные значения степени перехода характерны для сырья с низкими концентрациями ПХБ, а при максимальных концентрациях в сырье степень перехода в водные извлечения сравнительно невелика. Отсутствие в нормативной документации допустимых уровней изучаемых токсикантов не позволяет оценить полученные данные с точки зрения экологической чистоты сырья и фитопрепаратов на его основе.

Таким образом, ПХБ обнаружены практически во всех исследованных образцах сырья и водных извлечениях. Установлено, содержание ПХБ в сырье и водных извлечениях выше по сравнению с концентраци-

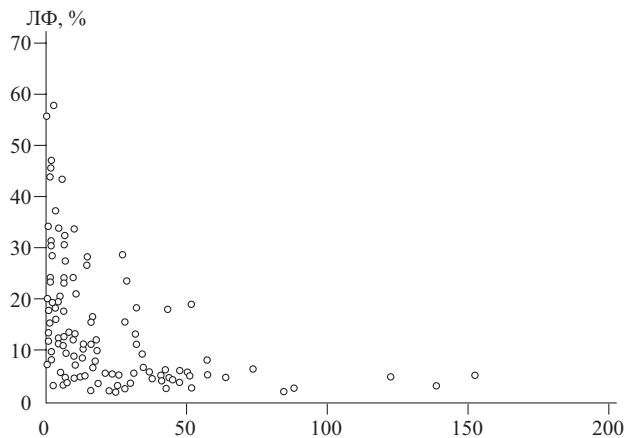


Рис. 5. Степень перехода полихлорбифенилов в водные извлечения в зависимости от содержания в сырье. Обозначения: по оси абсцисс — содержание в сырье, в нг/г; по оси ординат — степень перехода в водные извлечения, в %.

ями других хлорорганических пестицидов, ранее изученных в сырье этого региона [6]. Однако следует учитывать, что степень извлечения в водные извлечения ПХБ невелика и зависит в определенной степени как от концентрации в исходном сырье, так и вида сырья. Данные подобного рода необходимы для установления допустимых уровней содержания ПХБ в сырье и фитопрепаратах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Измеров (ред.), *Полихлорированные бифенилы*, Центр международных проектов ГКНТ, Москва (1983), сс. 28 – 39.
2. А. И. Шретер (ред.), *Правила сбора и сушки лекарственных растений*, Медицина, Москва (1985).
3. *Унифицированные методы мониторинга фоновое загрязнение природной среды*, Ф. Я. Ровинский (ред.), Гидрометеозидат, Москва (1986), сс. 10 – 22.
4. *Государственная Фармакопея*, XI издание, Вып. 2, Москва (1990), сс. 147 – 148.
5. А. В. Митрошков, В. П. Кирюхин, Т. В. Рахманова, *Загрязнение почв и сопредельных сред*, Вып. 17, Москва (1990), сс. 128 – 138.
6. И. В. Гравель, *Материалы науч.-практ. конф. "Природные и антропогенные предпосылки состояния здоровья населения Сибири"*, Барнаул (2001), сс. 68 – 69.

Поступила 16.02.04

POLYCHLOROBIPHENYL CONTENT IN INFUSIONS AND DECOCTIONS PREPARED FROM RAW MEDICINAL PLANT MATERIALS OF THE ALTAI REGION

I. V. Gravel¹, Y. N. Shoikhet², and S. V. Morozov³

¹ Sechenov Medical Academy, Moscow, Russia;

² Altai State Medical University, Barnaul, Altai District, Russia;

³ Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

The content of polychlorobiphenyls (PCBs) in 129 samples of raw medicinal plant materials collected in the Rubtsovsk Region of the Altai district was determined by methods of capillary chromatography and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) using an HP 5890 gas chromatograph equipped with an HP 5972A mass-spectrometric detector and an autosampler. The content of PCBs in all samples exceeds the content of other chlorine-containing organic pesticides. In the infusions and decoctions prepared from the raw materials studied, the PCB concentration falls within 0.1 – 9.8 ng/g, which does not exceed 57.86% of the toxicant content in the initial raw materials. The maximum degree of PCB transfer from the raw materials to extracts was observed for the initial toxicant content within 10.0 ng/g. The maximum PCB concentrations were found in decoctions prepared from underground parts of the medicinal plants studied, but the maximum degrees of transfer were observed in decoctions prepared from the fruits of these plants.