

ЭКОЛОГИЯ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

УДК 58:577.1
ББК 28.57

О.А. БЕЛЫХ
кандидат биологических наук, доцент
Байкальского государственного университета экономики и права,
г. Иркутск
e-mail: belykh-oa@isea.ru

В.И. ТХОРЕВ
полковник таможенной службы, старший преподаватель
Байкальского государственного университета экономики и права,
г. Иркутск
e-mail: thorev.valeriy@gmail.com

ФИТОХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В МЕЖДУНАРОДНОЙ ТОРГОВЛЕ

Рассматриваются особенности таможенной экспертизы лекарственных растений и сырья. Приведены результаты фитохимического изучения перспективного лекарственного вида *Thalictrum minus L.* На основании исследования показано, что рыночная стоимость товара будет зависеть от его видовой идентификации, а также качественных и количественных показателей сырья на определенную дату.

Ключевые слова: лекарственные растения и сырье; таможенная экспертиза; фитохимический анализ; идентификация.

O.A. BELYKH
PhD in Biology, Associate Professor,
Baikal State University of Economics and Law, Irkutsk
e-mail: belykh-oa@isea.ru

V.I. TKHOREV
Colonel of the Customs Service, Senior Instructor,
Baikal State University of Economics and Law, Irkutsk
e-mail: thorev.valeriy@gmail.com

PHYTOCHEMICAL EXAMINATION OF PLANT RAW MATERIALS IN INTERNATIONAL TRADE

The article discusses the features of customs examination of medicinal plants and raw materials. It presents the results of phytochemical examination of prospective medicinal species of *Thalictrum minus L.* On the basis of the research it is shown that the market price of a product will depend on its species identification and also on quantitative and qualitative indices of raw materials at a specified date.

Keywords: medicinal plants and raw materials; customs examination; phytochemical analysis; identification.

Международная торговля России объектами флоры и фауны исторически сложилась с сопредельными государствами и особенно регионом Юго-Восточной Азии, где стабильно высокий спрос на лекарственное сырье. Законодательство и Таможенный кодекс РФ определяют перечень данных товаров и правила их вывоза и ввоза. Особое место

среди этих товаров имеет лекарственное сырье растительного происхождения. Для должностных лиц таможенных органов важнейшей задачей является классификация этих товаров по коду Единой товарной номенклатуры внешнеэкономической деятельности (ЕТН ВЭД) Таможенного союза. Согласно ст. 52 Таможенного кодекса РФ все товары

при их таможенном оформлении подлежат классификации по коду ETH ВЭД, а проверку правильности их классификации осуществляют таможенные органы. Одной из обязанностей должностных лиц таможенных органов при перемещении через таможенную границу лекарственных средств, сырья растительного происхождения является проверка соблюдения запретов и ограничений, т.е. выполнение действующих законов при перемещении этих товаров.

Флора Байкальской Сибири богата лекарственными растениями, около 200 видов разрешено фармакологическими органами России применять при лечении различных заболеваний [10]. При этом лекарственные свойства отдельных видов растений зачастую зависят от многих особенностей их произрастания. Для должностных лиц таможенных органов при контроле перемещения через таможенную границу лекарственных растений главной проблемой является их идентификация, так как от правильности этого решения зависит соблюдение условий использования действующего законодательства. Так, отдельные виды лекарственных растений могут попадать под действие международной конвенции Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora (СИТЕС). К особо ценным лекарственным растениям, внесенным в Красную книгу РФ, относятся *Panax ginseng*, *Oploranax elatus*, *Aralia cordata Thunberg*, *Dioscorea nipponica*, *Glaucium flavum*, *Orchis purpurea*, *Aristolochia manshurensis*, *Atropa belladonna*, *Colchicum speciosum*, *Galanthus woronowii*, *Glycyrrhiza Korshinsky Grig*, *Paeonia lactiflora*, *Paeonia hybrida*, *Pheum altaicum* [1]. Эти виды считаются особо охраняемыми растениями, сбор которых в природе крайне ограничен и подлежит обязательному контролю государственных служб. Большинство из названных растений используется в восточной медицине, в связи с чем они являются объектами нелегальной торговли, масштабы браконьерских заготовок которых, особенно в последние годы, недопустимо велики. Другие включены в Красные книги России или субъектов Федерации. Таким образом, от статуса этих растений зависит применение запретов и ограничений, т.е. какие «разрешительные» документы должны предъявляться в тамо-

женный орган. Если это объекты СИТЕС, то наряду с лицензией, выдаваемой Министерством промышленности и торговли России, должен быть представлен сертификат (разрешение) административного органа СИТЕС России [6]. В другом случае может быть достаточно разрешения регионального подразделения Федеральной службы «Росприроднадзор».

Российское законодательство достаточно четко определяет, какой государственный контролирующий орган должен принимать решение о возможности вывоза этих специфических товаров и какой официальный документ должен предъявляться в таможенный орган при вывозе этих товаров. Достаточно ясно изложены и полномочия должностных лиц таможенных лиц при контроле перемещения через границу этих товаров. Данную функцию таможенные органы осуществляют в тесном взаимодействии с другими государственными контролирующими органами, ведь любая ошибка и даже неточность может повлечь нарушение действующего законодательства при вывозе этих товаров. Особенно важно идентифицировать лекарственное сырье, ограниченное к вывозу и зачастую перемещаемое под другим наименованием, например близкородственного ботанического вида. В сложившейся ситуации квалифицированную помочь оказывают экспертные организации и научно-исследовательские институты.

Определенный интерес связан с другой группой ценных лекарственных растений — это виды, не внесенные в Красную книгу России, но также имеющие ограниченную область распространения и добываемые в значительных, чаще всего нерегулируемых, масштабах. К ним относятся *Althaea officinalis L.*, *Rhodiola rosea*, *Hippophae rhamnoides*, *Adonis sibiricus Patr. ex Ledeb.*, *Digitalis grandiflora Mill.*, *Polygala tenuifolia Wild.*, *Glycyrrhiza glabra L.*, *Convallaria Keiskei*, *Eleutherococcus senticosus*, *Schizandra chinensis*, *Aralia mandchurica*. Значительное количество лекарственных растений включено в Государственный реестр лекарственных средств, однако полное фитохимическое исследование проведено лишь для немногих видов, остальные изучены на уровне скрининга [2; 4].

Для квалифицированного решения вопросов о таможенной экспертизе растительного сырья необходима фитохимическая экспертиза, цель которой установить идентичность ботанического вида, качественный химический состав образца, количественное содержание БАВ, соответствие образца стандарту и товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности для выявления обстоятельств, влияющих на принятие мер нетарифного регулирования, а также взимание таможенных платежей. Система классификации лекарственных растений и лекарственного растительного сырья, принятая в фармакогнозии, включает четыре основных группы (рис.1).

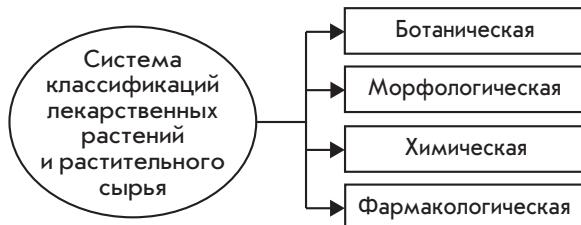


Рис. 1. Фармакогностическая система классификации лекарственных растений

Лекарственное сырье и полученные из него продукты представляют полноценный материал в том случае, если они по всем параметрам соответствуют нормативно-технической документации. Это соответствие определяется фармакогностическим анализом. Макродиагностика используется для установления подлинности и добропачественности, основана на определении морфологических признаков и применяется для исследования цельного, реже резаного сырья. Идентификация осуществляется по определителям флоры данной местности. Микродиагностика основана на обнаружении признаков анатомического строения, выявлении диагностических особенностей. Товароведческий анализ исследует в лекарственном сырье наличие примесей, измельченности, степени пораженности вредителями, содержание экстрактивных веществ. Фитохимический анализ применяется для качественного и количественного определения действующих веществ химическими и физико-химическими методами.

При перемещении через таможенную границу сотрудники таможенных органов осуществляют таможенный контроль декларируемого растительного сырья. При этом

учитываются особенности состава полезных растений, которые могут выявляться только лабораторными исследованиями.

Нами было проведено фитохимическое изучение лекарственных видов семейства *Ranunculaceae*. Вид *Thalictrum minus L.* (василисник малый) является перспективным лекарственным растением, обладающим цитотаксической и противоопухолевой активностью [7]. До начала химического обследования растений рода василисник в Иркутском институте химии им. А.С. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН) было известно, что этот вид является алкалоидоносом, из надземной части которого выделено 10 алкалоидов до 1,35% от абсолютно сухой массы (а.с.м.) растения [9]. Кроме того, в надземной массе присутствуют флавоноиды, высшие алифитические углеводороды, сапонины, витамины и дубильные вещества [5]. Следует указать, что наличие сапонинов было ранее обнаружено только по качественным реакциям (пенообразование), индивидуальные сапонины не выделялись. Анализ сапониновой фракции из данного вида, проведенный методом тонкослойной хроматографии в ИрИХ СО РАН, показал наличие 10 сапонинов, из которых доминирующим соединением, составляющим более 50% всей фракции, стал таликозил.

Исследование химического состава василисника малого проводилось по методикам, принятым в биохимии и химии растительного сырья. Алкалоидную фракцию выделяли эфирным методом, флавоноиды — спиртовым, сапонины — спиртово-аммиачным. Групповой липидный состав был определен с помощью колоночной хроматографии при использовании в качестве растворителя хлороформа, ацетона и изопропилового спирта. Индивидуальный состав моносахаридов в гидролизатах легко- и трудногидролизуемых полисахаридов анализировался методом распределительной хроматографии на бумаге. Качественный анализ суммы сапонинов василисника малого осуществляли методом тонкослойной хроматографии, в качестве сорбентов использовали силикагель SiO_2 5/40, обнаружение вещества проводили опрыскиванием 1-процентного раствора винилина в 50-процентной ортофосфорной кислоте. Количественное содержание таликозила в экстракте определяли по специальному

но разработанной методике [3]. Измельченную среднюю пробу воздушно-сухого сырья василисника малого экстрагировали водным спиртом при нагревании. Экстракт очищали от балластных веществ, элюат упаривали до определенного объема и анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на отечественном хроматографе «Миллихром-1».

Химический состав исследуемых растений показал, что большая часть в фитомассе приходится на углеводы — 23,4% к а.с.м. Исследование индивидуального состава гидролизатов легко- и трудногидролизуемых полисахаридов выявило, что основную массу легкогидролизуемых полисахаридов составляют глюкоза и ксилоза. Индивидуальный состав моносахаридов был следующим (% к а.с.м.): глюкоза — 6,11; галактоза — 5,08; арабиноза — 0,79; ксилоза — 3,67. Экстрактивные вещества составляют 34% к а.с.м. Содержание белка в исследованных образцах незначительно (менее 1%).

Анализ содержания биологически активных веществ в василиснике малом показал незначительное содержание флавоноидов (0,065); алкалоидов (1,130) и витамина С (0,008).

Изучение химического состава растений, из которых предполагается осуществлять производство лекарственного препарата, представляет интерес для выяснения зависимости химического состава растений от регионов и экологических условий произрастания. В литературе отмечено изменение содержания биологически активных веществ в различных условиях произрастания [8].

Флористические исследования выявили, что при дифференциации вида в пространстве сформировавшиеся экотипические популяции значительно различаются по наследственно обусловленным морфофизиологическим признакам, а следовательно, по продуктивности и содержанию биологически активных веществ. Генетическая гетерогенность природных популяций лекарственных растений, описанная во многих работах, позволяет виду в целом постоянно приспосабливаться к меняющимся условиям среды. При изучении ценопопуляций в различных эколого-фитоценотических условиях обитания была отмечена закономерная географическая и экологическая изменчивость вида (табл.).

Содержание таликозила в растениях из разных мест обитания

Район сбора	Количество таликозила, % к а.с.м.	Кем собран образец
Республика Бурятия (4 пункта)	1,28–1,43	В.И. Луцкий А.И. Шретер О.А. Белых
Республика Хакасия (2 пункта)	1,17–1,37	О.А. Белых
Республика Тыва (1 пункт)	1,36	О.А. Белых
Юг Красноярского края (4 пункта)	1,09–1,43	О.А. Белых
Юг Иркутской области (6 пунктов)	1,26–1,43	Т.В. Ганенко В.И. Луцкий О.А. Белых
Север Иркутской области (1 пункт)	1,40	В.А. Черноусова

Определенный теоретический и практический интерес представляют сведения о локализации биологически активных соединений в различных органах растений. Установлено, что наибольшее количество таликозила находится в листьях — 1,85%, меньше в соцветиях — 1,4%, семенах — 0,44% и практически отсутствует в стеблях и корнях — 0,08%. Изучение динамики накопления таликозила показало возрастание количества данного вещества в онтогенезе (рис. 2). Наибольшим содержанием биологически активных сапонинов характеризуются средневозрастные генеративные особи g2.

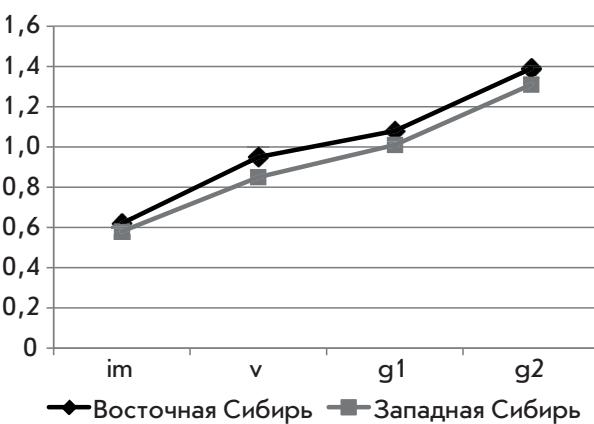


Рис. 2. Динамика содержания таликозила в надземной массе в зависимости от возрастного состояния и места произрастания, % к а.с.м.

Для выяснения закономерностей накопления таликозила в различные сроки проанализировали его содержание по fazам вегетации (рис. 3). Установлено, что содер-

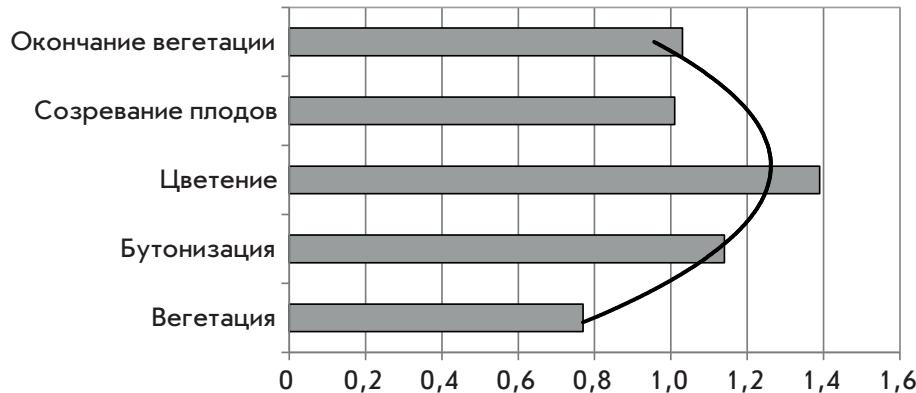


Рис. 3. Динамика сезонного содержания сапонинов в фитомассе, % к а.с.м

жение этого сапонина подвержено большим изменениям в течение вегетационного периода. Оно увеличивается в фазы бутонизации и цветения.

В результате проведенных исследований установлено, что *Thalictrum minus L.* классифицируется в зависимости от места преимущественного произрастания растений, используемых в качестве лекарственно-технического сырья, ареалом распространения которых являются леса и луга. Согласно классификации по ценности или редкости вида *Thalictrum minus L.* можно отнести в группу ценных лекарственных растений — виды, не внесенные в Красную книгу России, но также имеющие ограниченную область распространения и добываемые в значительных, чаще всего нерегулируемых, масштабах.

При фитохимическом исследовании *Thalictrum minus L.* выявлена изменчивость содержания биологически активного сапонина (таликоцила) в надземной массе растений из разных мест сбора. Отмечено, что она

связана с эколого-фитоценотическими условиями местообитаний.

Изучена органная специфичность синтеза сапонинов. Установлена высокая стойкость соединения при хранении. Выявлено, что интенсивное накопление таликоцила происходит в начале бутонизации растения до начала созревания плодов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что рыночная стоимость товара будет зависеть от его видовой идентификации, а также качественных и количественных показателей сырья на определенную дату.

В заключении отметим особую важность идентификационной экспертизы при перемещении через государственную границу специфических товаров, необходимость взаимодействия органов, проводящих экспертизу, и специалистов разного профиля, включение физико-химических методов исследования товаров для курсов повышения квалификации специалистов таможенной службы.

Список использованной литературы

1. Белых О.А., Лысков В.М., Очирбат Г. Эколо-экономическая синергетика ресурсов Северной Азии // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2012. № 1. С. 53–58.
2. Белых О.А., Петров А.Н. Рекомендации по определению ресурсов полезных растений и грибов: метод. рекомендации. Иркутск, 2004.
3. Количественное определение сапонинов в растительных экстрактах методом ВЭЖХ / Ганенко Т.В. [и др.] // II Сибирская конференция по метрологическому обеспечению аналитических методов в сельском хозяйстве. Новосибирск, 1990. С. 141–142.
4. Ляпustin С.Н., Сопин Л.В., Вашукевич Ю.Е. Товароведение и экспертиза товаров животного и растительного происхождения. Владивосток, 2007.
5. Растительные ресурсы СССР / под ред. А.А. Федорова. Л., 1984.
6. Список животных и растений, подпадающих под СИТЕС: официальное издание Административного органа СИТЕС России. М., 1998.
7. Тriterpenовые гликозиды *Thalictrum minus L.* и их противоопухолевая активность / Рахимов К.Д. [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. 1987. № 12. С. 1434–1436.
8. Четверикова Л.С., Киченко В.Н., Уткин Л.М. Обследование растений флоры СССР на содержание сапонинов // Труды ВИЛАР. 1959. Т. II. С. 202–228.

9. Юнусов С.Г. Алкалоиды. Ташкент, 1981.
10. Belykh O.A. Flora of useful plants of the Baikal Siberia as the source of biotechnological raw materials for manufacture of medicinal products // Ecology and diversity of forest ecosystems in the Asiatic park of Russia. Praga, 2009. P. 10–12.

References

1. Belykh O.A., Lyskov V.M., Ochirbat G. Ekologo-ekonomiceskaya sinergetika resursov Severnoi Azii // Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya. 2012. № 1. C. 53–58.
2. Belykh O.A., Petrov A.N. Rekomendatsii po opredeleniyu resursov poleznykh rastenii i gribov: metod. rekomendatsii. Irkutsk, 2004.
3. Kolichestvennoe opredelenie saponinov v rastitel'nykh ekstraktakh metodom VEZhKh / Ganenko T.V. [i dr.] // II Sibirskaya konferentsiya po metrologicheskому obespecheniyu analiticheskikh metodov v sel'skom khozyaistve. Novosibirsk, 1990. S. 141–142.
4. Lyapustin S.N., Sopin L.V., Vashukevich Yu.E. Tovarovedenie i ekspertiza tovarov zhivotnogo i rastitel'nogo proiskhozhdeniya. Vladivostok, 2007.
5. Rastitel'nye resursy SSSR / pod red. A.A. Fedorova. L., 1984.
6. Spisok zhivotnykh i rastenii, podpadayushchikh pod SITES: ofitsial'noe izdanie Administrativnogo organa SITES Rossii. M., 1998.
7. Triterpenovye glikozidy Thalictrum minus L. i ikh protivoopukholevaya aktivnost' / Rakhimov K.D. [i dr.] // Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal. 1987. № 12. S. 1434–1436.
8. Chetverikova L.S., Kichenko V.N., Utkin L.M. Obsledovanie rastenii flory SSSR na soderzhanie saponinov // Trudy VILAR. 1959. T. II. S. 202–228.
9. Yunusov S.G. Alkaloidy. Tashkent, 1981.
10. Belykh O.A. Flora of useful plants of the Baikal Siberia as the source of biotechnological raw materials for manufacture of medicinal products // Ecology and diversity of forest ecosystems in the Asiatic park of Russia. Praga, 2009. P. 10–12.