



АЦЕТИРОВАНИЕ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО КАК ЛОКАЛЬНОЕ СРЕДСТВО БОРЬБЫ С ЕГО РАСПРОСТРАНЕНИЕМ

А. В. Павлов¹, В. В. Мартазова¹, С. А. Ивановский²

Александр Владиславович Павлов, канд. техн. наук, доцент; Валентина Владимировна Мартазова, канд. хим. наук, доцент; Сергей Александрович Ивановский, канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник

¹Ярославский государственный технический университет Ярославль, Россия, pavlovav@ystu.ru; martasovavv@ystu.ru

²НИИ «Центр трансферта фармацевтических технологий имени Дорогова М.В.», Ярославль, Россия, main_engine@mail.ru

Ключевые слова:

борщевик Сосновского, яблочный уксус, инъекции в стебли, некроз наземной части растения, фуранокумарины, жидкостная хроматография

Аннотация. В данной работе предложен один из способов борьбы с агрессивным инвазивным растением борщевик Сосновского *Heraclium sosnowskyi Manden*, исключающий опасный контакт сока этого растения с кожным покровом человека. Этот способ основан на проведении инъекций 6%-м яблочным уксусом в оптимальных объемах в стебель растения до его плодоношения. Проведение инъекции в полую часть стебля вызывает в течение 48 часов полный некроз наземной части растения, который подвергался контакту с пищевым яблочным уксусом. При этом ацетирование является исключительно селективным процессом, характерным только для борщевика Сосновского, и не оказывает негативных экологических последствий, наблюдаемых при применении глифосата, имидазолинина, сульфонилмочевины и других известных гербицидов. Для подтверждения исключительной селективности действий инъекций на борщевик в работе показано, что инъекции 6%-го яблочного уксуса не действуют на пустотелые стебли осота огородного *Sonchus oleraceus*. Отмечено, что инъекции воды в стебли обоих видов сравниваемых растений не приводят к отмиранию их наземной части. Методами высокоэффективной жидкостной хроматографии показано, что в стеблях после инъекций 6%-м яблочным уксусом через 48 часов наблюдается индуцированный рост содержания фуранокумаринов как ответной реакции на опасный для растения раздражитель, содержание ксантотоксина увеличилось в 1,7 раза.

Для цитирования:

Павлов А.В., Мартазова В.В., Ивановский С.А. Ацетирование борщевика Сосновского как локальное средство борьбы с его распространением // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 3. С. 51-59. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Введение

Благодаря обширной пропагандисткой кампании среди широких масс населения об исключительной опасности борщевика Сосновского *Heraclium sosnowskyi Manden* для всего живого, которая опирается на научные исследования и реальные результаты,



сложилось мнение о необходимости тотального уничтожения популяций этого растения. Механическое уничтожение борщевика Сосновского заключается в периодическом скашивании верхней части этого растения, которое осуществляется до трех раз за сезон, начиная с апреля и заканчивая в сентябре [1]. При скашивании образующийся сок, содержащий фуранокумарины, попадая на кожный покров, может вызывать болезненные фото-ожоги от любого источника ультрафиолетового излучения [2]. При сжигании зарослей борщевика Сосновского возникают проблемы, связанные с длительным тлением этого растения и не поддержанием им открытого пламени при горении [3, 4]. Считается, что у этой популяции растений не имеется естественных вредителей, а роль гусениц бабочки-моли и личинок жука-слоника, поедающих борщевик Сосновского, незначительна в борьбе с этим растением [5]. Гербицидная обработка эффективна и экологически оправдана только в местах, удаленных от жизнедеятельности людей. Обработка гербицидами на основе глифосата, имидазолинина и сульфонилмочевины зарослей борщевика Сосновского вблизи железнодорожного полотна останавливает рост и распространение этого растения и обеспечивает безопасность движения железнодорожного транспорта [6]. Химическое воздействие гербицидами, в случаях, оговоренных в [7], предусматривает их интегральное действие, то есть обработку всего растительного ландшафта на конкретной территории. Следует отметить, что все известные методы борьбы с борщевиком Сосновского требуют значительных трудозатрат, и результаты этой борьбы сразу не очевидны. Отсутствие федеральных законов по организации борьбы с этим инвазионным растением привело к тому, что борщевик Сосновского на сегодняшний день уничтожается по мере необходимости [8]. На этом фоне накал борьбы с этим растением в Европе и Северной Америке несколько снизился [16, 17], там осуществляется в основном мониторинг распространения растений с использованием аэрофотосъёмки.

Разработка и внедрение «зеленых» химических технологий, предусматривающих получение и использование извлеченных из борщевика Сосновского ценных и полезных веществ, также не находит должной поддержки у инвесторов. В данной работе представлены результаты точечной или дифференцированной химической обработки борщевика Сосновского путем проведения инъекций 6%-м яблочным уксусом. Данный способ сводит к минимуму трудозатраты, исключает контакт с ядовитым соком изучаемого растения, оставляет невредимыми рядом произрастающий растительный ландшафт.

Основная часть

Выбор 6%-го яблочного уксуса в качестве орудия в борьбе с борщевиком Сосновского не случаен. Народы Кавказа до сих пор маринуют побеги этого растения и употребляют их в пищу, для маринования используют 6%-й красный виноградный уксус [9]. Поэтому представляет определенный интерес производить контакт этого растения с уксусной кислотой (ацетирование) в естественных условиях его произрастания в России. Точечная или дифференцированная химическая обработка борщевика Сосновского сводилась к инъекции медицинским шприцем 6%-м яблочным уксусом в пустотелые побеги



растения. В ранних работах методами инъекции неорганических гербицидов изучалась устойчивость борщевика Сосновского к хлорату натрия [10] и продуктам электролиза водных растворов поваренной соли [11].

Сбор исходного борщевика Сосновского и после обработки 6%-м яблочным уксусом по ГОСТ 32097-2013 [12] осуществлялся на территории Ярославского муниципального района (Карабихское сельское поселение 57°53'55"5 северной широты и 39°76'74"2 восточной долготы) в течение последней декады июля. Обработку побегов производили как до образования соцветий, так и по окончанию цветения растения. С выбранного растения высотой не более 110 см отбирались стебли до обработки (исходные) и после наступления некроза верхней части растения после инъекции медицинским шприцем 6%-м яблочным уксусом. Для подтверждения селективного действия уксуса на борщевик Сосновского проводили сравнительные инъекции в это растение водой для инъекций ФС.2.2.0019.18. Избирательность действия 6%-го яблочного уксуса только на борщевик Сосновского проверялась на примере осота огородного *Sónchus olecàceus*. Осот огородный также подвергался инъекциям 6%-го яблочного уксуса и водой аналогичным для борщевика Сосновского.

В таблице 1 представлены данные о влиянии объёма инъекции 6%-го яблочного уксуса на скорость некроза верхней части борщевика Сосновского.

Из таблицы 1 следует, что при любом объёме инъекций в выбранном интервале от 2,5 до 30,0 мл наблюдается некроз верхней части борщевика Сосновского, а именно побегов до образования соцветий и стеблей после цветения.

Таблица 1. Влияние объёма инъекции 6%-го яблочного уксуса на скорость некроза верхней части борщевика Сосновского

Количество растений	Объём инъекции, мл	Скорость некроза, ч		
		24	36	48
Побеги борщевика Сосновского до образования соцветий				
15	2,5	46,7%	60%	100%
15	5,0	80%	100%	-
15	7,5	86,7%	100%	-
15	10,0	100%	-	-
10	20,0	100%	-	-
10	30,0	100%	-	-
Стебли борщевика Сосновского после цветения				
10	2,5	70%	100%	-
10	5,0	90%	100%	-
10	10,0	100%	-	-
10	20,0	100%	-	-

С ростом объёма инъекций (начиная с 10 мл 6%-го яблочного уксуса) некроз наступает уже после суток. Оценка скорости некроза производилась по времени полного падения растения на почву и изменения цвета и подсушиванию листьев.

На рис. 1 представлены фотографии изучаемых растений до (а) и после инъекций (б) 6%-м яблочным уксусом в объёме 2,5 мл после 48 часов.



Рис. 1. Фотографии изучаемых растений до (а) и после (б) инъекций 6%-м яблочным уксусом в объёме 2,5 мл после 48 часов

Из растения, представленного на рис. 1, а, были собраны побеги, которые после сбора в течение 1 часа до обработки уксусом измельчали в блендере RHB-2944, а затем – отжимали сок на чугунном прессе (соковыжималке) Juicer Machine. Через 48 часов после инъекций 6%-м яблочным уксусом борщевика Сосновского собирались только стебли этого растения (см. рис. 1, б), так как из листьев, подверженных некрозу, получить сок не представлялось возможным. Из собранных стеблей получали сок по вышепредставленной технологии.

Полученный сок из борщевика Сосновского подвергали экстракции хлороформом для получения фуранокумаринов, которые могут провоцировать фотохимические ожоги кожного покрова [13].

Экстракцию проводили двукратно при постоянном перемешивании на магнитной мешалке UED-10 в течение 24 ч и температуре (25 ± 3) °С. Органическую фазу с фуранокумарином отделяли на делительной воронке и высушивали под вакуумом на роторном испарителе при температуре 50 °С.

Сухой остаток смывали раствором 10%-го NaOH в количестве 300 мл при нагревании на водяной бане до (65 ± 5) °С, после чего извлекали фуранокумарины на делительной воронке порциями хлороформа по 100 мл за четыре раза. Хлороформные экстракты объединяли, добавляли 200 мл 5%-го карбоната натрия и интенсивно перемешивали в течение 10 минут, после чего вновь отделяли органическую фазу с помощью делительной воронки и высушивали безводным сульфатом натрия в течение 24 часов [14].

Затем высушенную органическую фазу переносили в колбу объёмом 50 мл. Отгоняли хлороформ на роторном испарителе. Добавляли 30 мл ацетонитрила. Обработывали ультразвуком 5 минут. Фильтровали на мембранном фильтре Nylon с диаметром пор 0,45 мкм. Фильтрат использовали в качестве испытуемого раствора для высокоэффективного жидкостного хроматографического анализа (ВЭЖХ).

Условия хроматографии:

- колонка Welch Xtimate C18 150*4.6 мм, 3 мкм;
- в качестве подвижной фазы использовали смесь воды и ацетонитрила в соотношении 60:40. Скорость потока поддерживалась 1000.00 $\mu\text{L}/\text{min}$;



- детектирование производили при помощи детектора спектрофотометрического на длине волны 250 нм с использованием программы «Мультихром». Объем пробы 20 мкл. Время анализа 20 минут.

На рис. 2 представлена хроматограмма фуранокумаринов, извлеченных из сока борщевика Сосновского до инъекций яблочным уксусом.

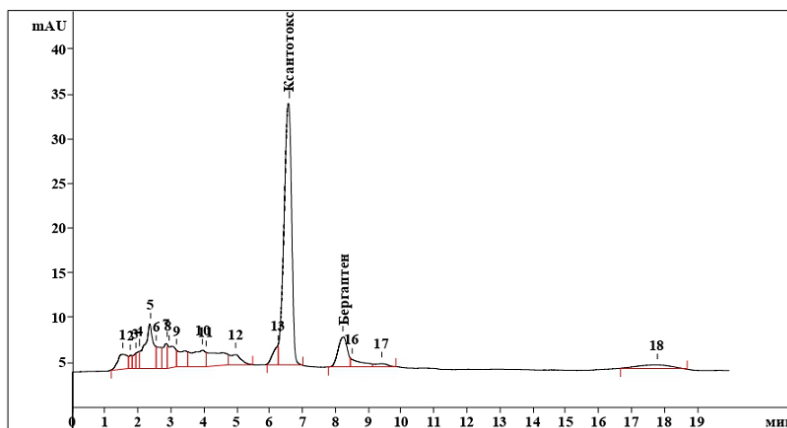


Рис. 2. Хроматограмма фуранокумаринов, извлеченных из сока борщевика Сосновского до инъекций 6%-м яблочным уксусом

Хроматограмма имеет 18 пиков, из которых четыре характерны для линейных и угловатых форм молекул фуранокумаринов. Мажорными являются пики, характеризующие линейные фуранокумарины (рис. 3): ксантоксин и беркаптен (табл. 2), которые проявляют более сильные фотосенсибилизирующие эффекты по сравнению с фуранокумаринами, имеющими угловатые формы молекул (рис. 4), фототоксический эффект которых заметно слабее (пик 5 принадлежит ангелицину, пик 9 принадлежит сфондилу) [18].

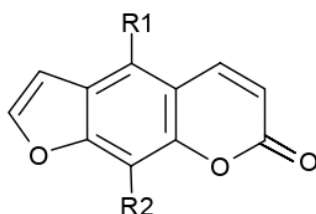
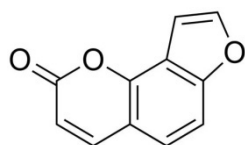


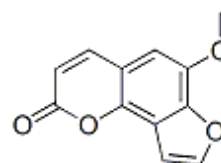
Рис. 3. Структура мажорных линейных форм фуранокумаринов *Heracleum sosnowskyi* Manden

Таблица 2. Заместители мажорных линейных фуранокумаринов *Heracleum sosnowskyi* Manden

Название	R1	R2
Ксантоксин	H	-OCH ₃
Беркаптен	-OCH ₃	H



(А) ангелицин



(Б) сфондин

Рис. 4. Структура угловатых форм фуранокумаринов *Heracleum sosnowskyi* Manden



После инъекций 6%-м яблочным уксусом через 48 часов хроматограмма фуранокумаринов, представленных на рис. 5, изменилась. За счет ответной реакции борщевика Сосновского на внешний химический раздражитель наблюдается индуцированный рост содержания в соке ксантоксина в 1,7 раза, что приводит к некрозу верхней части растения от фототоксического эффекта за счет избытка фуранокумаринов. Ксантоксин вызывает окислительный стресс. Окислительный стресс отражает дисбаланс между проявлениями активных форм кислорода в растении и способностью биологической системы своевременно очищать себя от интермедиатов реакции и восстанавливать причиненный ущерб. Нарушение окислительно-восстановительного статуса клеток приводит к токсическим последствиям через производство пероксидов и свободных радикалов, которые повреждают все компоненты клеток, в том числе белки, липиды и ДНК. Окислительный стресс в ходе окислительного метаболизма наносит химические повреждения и приводит к разрыву нитей ДНК [19]. Окислительный стресс, вызываемый ксантоксином, приводит к регулируемому процессу программируемой клеточной гибели, клеточному апоптозу, в результате которого клетка распадается на отдельные апоптотические тельца, ограниченные плазматической мембраной.

Для верификации принадлежности мажорных пиков хроматограмм ксантотоксину и бергаптену были получены хроматограммы лекарственного препарата «Аммифурин» Фармцентр ВИЛАР ЗАО (Россия), которые представлены на рис. 6.

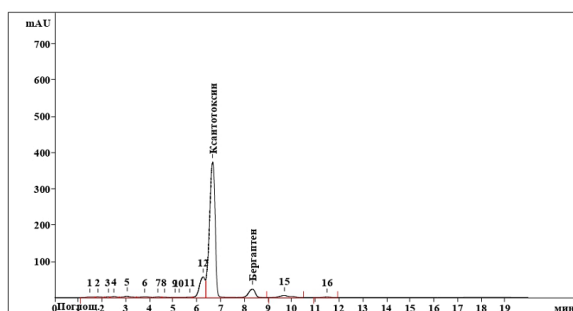


Рис. 5. Хроматограмма фуранокумаринов, извлеченных из сока борщевика Сосновского после инъекций 6%-м яблочным уксусом через 48 часов

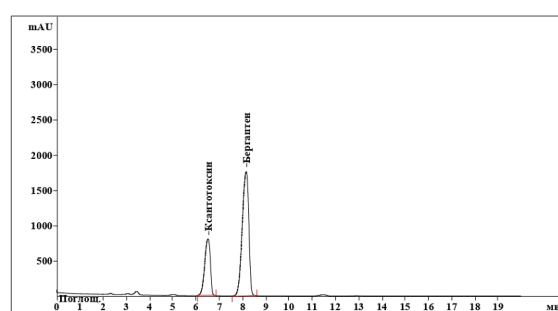


Рис. 6. Хроматограмма фуранокумаринов, извлеченных из лекарственного препарата «Аммифурин» Фармцентр ВИЛАР ЗАО (Россия)

В таблице 3 представлены результаты расчетов площадей хроматографических пиков ксантотоксина и беркаптена из изучаемых субстанций.

Таблица 3. Результаты расчетов площадей хроматографических пиков ксантотоксина и беркаптена (в %) из изучаемых субстанций

Субстанция	Фуранокумарин		Суммарная площадь пиков, %
	Ксантотоксин	Беркаптен	
Лекарственный препарат Аммифурин	28,23	71,77	100
Сок борщевика Сосновского до инъекций	45,17	6,05	51,22
Сок борщевика Сосновского после инъекций 6%-м яблочным уксусом	76,83	5,41	82,24



Для подтверждения полученных результатов были поставлены опыты по проведению инъекций водой в пустотелые стебли *Heracleum sosnowskyi* Manden и *Sónchus oleráceus*. Инъекции являлись для растений внешними механическими раздражителями, в результате этих инъекций ни одно из растений не подверглось некрозу верхних частей (табл. 4) в течение 48 часов и более.

Таблица 4. Влияние состава инъекций на скорость некроза верхней части растений

Объём выборки, штук	Объём инъекции, мл		Скорость некроза, ч		
	6%-й яблочный уксус	Вода для инъекций	24	36	48
Стебли <i>Heracleum sosnowskyi</i> Manden до образования соцветий					
15	-	2,5	-	-	-
15	-	5,0	-	-	-
15	-	10,0	-	-	-
15	-	20,0	-	-	-
Стебли осота огородного (<i>Sónchus oleráceus</i>)					
10	2,5	-	-	-	-
10	5,0	-	-	-	-
10	10	-	-	-	-
10	20	-	-	-	-
15	-	5,0	-	-	-
15	-	10,0	-	-	-
15	-	20,0	-	-	-

Введение инъекций 6%-го яблочного уксуса в стебель осота огородного, сок которого не содержит фуранокумаринов [15], в изучаемом диапазоне объёмов не привел к некрозу наземной части растения в течение наблюдений.

Заключение

Таким образом установлено, что при проведении инъекций 6%-м яблочным уксусом (ацетировании) в объёмах от 2,5 до 30,0 мл в стебель борщевика Сосновского до его плодоношения наблюдается полный некроз наземной части растения в течение 24–48 часов. Причиной некроза является индуцированный рост содержания линейных фуранокумаринов за счет ответной реакции борщевика Сосновского на внешний химический раздражитель. При проведении инъекций 6%-м яблочным уксусом рост содержания в соке растения ксантоксина, определенного ВЭЖХ, увеличивается в 1,7 раза, что приводит к некрозу собственной части растения от фототоксического эффекта за счет избытка этого фуранокумарина. Предложенный метод борьбы с борщевиком Сосновского исключает контакт человека с опасным соком этого растения, выделяющимся при механическом скашивании, метод основан на точечном контакте химического раздражителя с растением через инъекции, исключающий загрязнения гербицидами большие площади природных ландшафтов при их распылении.

Установлено, что ацетирование является исключительно селективным процессом, характерным только для борщевика Сосновского, показано, что инъекции 6%-го яблочного уксуса не действуют на пустотелые стебли осота огородного *Sónchus oleráceus*.



Отмечено, что инъекции воды в стебли борщевика Сосновского и осота огородного не приводят к отмиранию их наземной части.

Данный метод борьбы позволяет локально (дифференцированно) удалять борщевик Сосновского из природных ландшафтов без нарушения произрастания других декоративных и/или безвредных видов растений. При массовом разрастании *Heracleum sosnowskyi Manden* необходимо использовать известные интегрированные методы борьбы с этим растением, которые могут предусматривать на обширной территории многократное механическое скашивание его побегов, разовую обработку щадящими гербицидами, агротехническую переработку почвы [1].

Список источников

1. Добринов А.В., Трифанов А.В., Чугунов С.В. Разработка технологических приёмов по борьбе с борщевиком Сосновского // *АгроЭкоИнженерия*. 2020. № 2 (105). С. 126–133. URL: <https://doi.org/10.24411/0131-5226-2020-10272>
2. Шаронина Н.В., Любин Н.А., Дежаткина С.В., Шишков Н.К. Лекарственные и ядовитые растения: учеб. пособие. Ульяновск: УГСХА, 2015. 144 с.
3. Полина И.Н., Миронов В.М., Белый В.А. Термогравиметрическое и кинетическое исследование топливных гранул из биомассы *Heracleum sosnowskyi Manden* // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2021. Т. 64, № 4. С. 15–20. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6338.
4. Баранова Н.Д., Павлов А.В. Исследование свойств древесно-черешковых пеллет // *73 всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 20 апреля 2020 г. Ярославль: сб. материалов конф.* В 2 ч. Ч.1. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2020. С. 252–255. CD-ROM. Текст: электронный.
5. Павлов А.В., Ермакова К.В., Долгополов И.Е. Личинки Фрачника – естественные вредители борщевика Сосновского // *Естествознание: исследования и обучение: материалы конференции «Чтения Ушинского» [5-6 марта 2020 г.]; под науч. ред. К.Е. Безух*. Ярославль: РИО ЯГПУ, 2020. С. 242–246.
6. Филатов В.И., Полянский Н.В. Борьба с борщевиком как с засорителем биоценоза с помощью гербицидов. // *Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии*. 1985. № 5. С. 34–40.
7. Земельный кодекс Российской Федерации от 25.10.2001 №136-ФЗ Статья 13. Часть 2 (ред. от 04.06.2023).
8. Павлов А.В., Соловьев В.В. Особенности экстракции плодов борщевика Сосновского // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т. 2, вып.2. С. 81–88. URL: <https://doi.org/10.52957/27821900-2021-02-81>
9. Овсепян Р.А., Степанян-Гандилян Н.П. Использование растений в народной медицине молокан Армении: предварительные данные // *Этнография*. 2021. № 2 (12). С. 98–117. URL: https://etnografia.kunstkamera.ru/archive/2021_02/ovsepyan_r_a_stepanyangandilyan_n_p_ispolzovanie_rastenij_v_narodnoj_medicine_molokan_
10. Павлов А.В., Гришина М.В., Овчинкина Я.Ю. Анализ работы электролизера для производства хлората натрия с горизонтальным расположением электродов // *67-я всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 23 апреля 2014 г. Ярославль: сб. материалов конф.* В 2 ч. Ч. 1. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2014. С. 17–20.
11. Ефимова Т.Н. Продукты электролиза водных растворов поваренной соли как средство борьбы с борщевиком Сосновского // *Международный молодежный научный форум: сб. материалов форума «ЛОМО-НОСОВ-2019»*. М.: МАКС Пресс, 2019. С.1–2.
12. ГОСТ 32097-2013. Уксусы из пищевого сырья. Общие технические условия.
13. Орлин Н.А. Об извлечении кумаринов из борщевика // *Успехи современного естествознания*. 2010. № 3. С. 13–14.



14. Агеев В.П., Шляпкина В.И., Куликов О.А., Заборовский А.В., Тарарина Л.А. Качественный и количественный анализ основных производных псоралена сока борщевика Сосновского // *Фармация*. 2022. Т. 71, № 3. С. 10–17. URL: <https://doi.org/10.29296/25419218-2022-03-02>
15. Кароматов И.Дж., Абдувохидов А.Т. Использование сорного растения осот огородный в лечебных целях (обзор литературы) // *Биология и интегративная медицина*. 2017. № 5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-sornogo-rasteniya-osot-ogorodnyy-v-lechebnyh-tselyah-obzor-literatury> (дата обращения 10.08.2023).
16. Grzedziska E. Invasion of the Giant Hogweed and the Sosnowsky's Hogweed as a Multidisciplinary Problem with Unknown Future: A Review. *Earth*. 2022. Vol. 3 (1). P. 287–312. URL: <https://doi.org/10.3390/earth3010018>
17. Cuddington K., Sobek-Swant S., Drake J., Lee W., Brook M. Risks of giant hogweed (*Heracleum mantegazzianum*) range increase in North America // *Biological Invasions*. 2022. Vol. 24. P. 299–314.
18. Bruni R., Barreca D., Protti M. Botanical Sources, Chemistry, Analysis, and Biological Activity of Furanocoumarins of Pharmaceutical Interest // *Molecules*. 2019. 24 (11). 2163. DOI: 10.3390/molecules24112163.
19. Fu K, Zhang J, Wang L, Zhao X, Luo Y. Xanthotoxin induced photoactivated toxicity, oxidative stress and cellular apoptosis in *Caenorhabditis elegans* under ultraviolet A // *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol*. 2022. 251: 109217. DOI: 101016/j.cbpc.2021.109217.

Поступила в редакцию 23.08.2023

Одобрена после рецензирования 04.09.2023

Принята к опубликованию 08.09.2023