



ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ПЛОДОВ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО

А. В. Павлов, В. В. Соловьев

Павлов А.В., канд. техн. наук, доцент; Соловьев В.В., канд. техн. наук, доцент

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: pavlovav@ystu.ru; solovyovvv@ystu.ru

Ключевые слова:

экстракция и сроки переработки плодов борщевика Сосновского, эфирное масло, хроматографический анализ, химическая технология, морозостойкость резин

В работе представлены результаты поиска путей по применению продуктов переработки борщевика Сосновского с позиций химической технологии. Показано, что наиболее ценным компонентом, получаемым после экстракции плодов изучаемого растения, считаются эфирные масла, содержащие эфиры карбоновых кислот. Экстракция проводилась в аппарате Сокслета последовательно легким петролейным эфиром, равнообъемной смесью бензола и ацетона и изопропанолом. Из полученного эфирного масла готовился компаунд с вазелиновым маслом для изготовления резины. Применение эфирных масел из плодов борщевика Сосновского в рецептуре резин позволяет расширить температурный диапазон их использования в области отрицательных температур. Утилизация резин, содержащих эфирные масла, в резиновую крошку позволит использовать её в дорожных покрытиях и снять проблему их растрескивания в зимний период времени. Переработка плодов борщевика Сосновского позволит ограничить повсеместно скорость распространения этого инвазионного растения. Хроматографическим методом анализа отмечено, что по истечении годового цикла, содержание эфирных масел в плодах изучаемого растения снижается до следовых значений, а это создает проблему для промышленной круглогодичной экстракции эфирных масел.

Введение

С каждым годом инвазионное растение *Heracleum sosnowskyi Manden*, или борщевик Сосновского, занимает до 10% пахотных земель в Европе [1, 2-4]. Это растение может при контакте с кожным покровом вызывать фотохимические ожоги у людей, и тем самым представляет потенциальную угрозу для населения [5].

На сегодняшний день вопрос об ограничении распространения инвазионного растения борщевика Сосновского решается частным образом на усмотрение владельца земельных владений.

На территории городских парков, где это растение может создавать потенциальную угрозу для здоровья людей, на прилегающих к железной дороге участках земли, а также территориях, на которых не планируется производить сельскохозяйственные работы, осуществляется обработка зарослей этого растения сильными гербицидами



сплошного типа «Торнадо» на основе глифозата [6], который неоднозначно влияет на экологию и может отрицательно сказываться на здоровье людей.

На территориях небольших и средних земельных владениях, где проводятся сельскохозяйственные работы, борщевик Сосновского удаляется в процессе культивации земли. Но на большинстве крупных пустующих полей ограничительные меры по распространению борщевика Сосновского не принимаются и не предусмотрены.

Ограничения распространения этого растения можно достичь не только с помощью гербицидов, но и за счет целенаправленной комплексной переработки его в необходимые для общества продукты.

Основная часть

Одним из перспективных и экономически оправданных направлений по возможной переработки борщевика Сосновского с использованием химической технологии считалось получение биотоплива из побегов изучаемого растения, содержащего до 17-31% мас. сахара [7]. Однако на основании мониторинга сахаристости сока на различных стадиях вегетации растения в 2019-2020 годах было отмечено [8], что максимальное содержание сахара в соке составляло 7,5% мас. и приходилось на период бутонизации и цветения. Кроме того, получить из сахарного сока стеблей борщевика Сосновского сбраживанием *Saccharomyces cerevisiae* биоэтанол в количественных объемах не удалось, так как имеющиеся в соке вещества ингибировали биологические процессы сбраживания сахара, проявляя антимикотические свойства [9]. ИК-спектры сахара и сахарного концентрата из борщевика Сосновского получали на спектрофотометре ИК-Фурье RX-1 фирмы «Perkin Elmer».

Тем не менее полученный из сока за счет выпаривания сахарный концентрат, подтвержденный данными инфракрасной спектроскопии (рис. 1), нашел применение в производстве древесно-черешковых пеллет, где использовался в качестве связующего и ароматизатора получаемого гранулированного топлива [10].

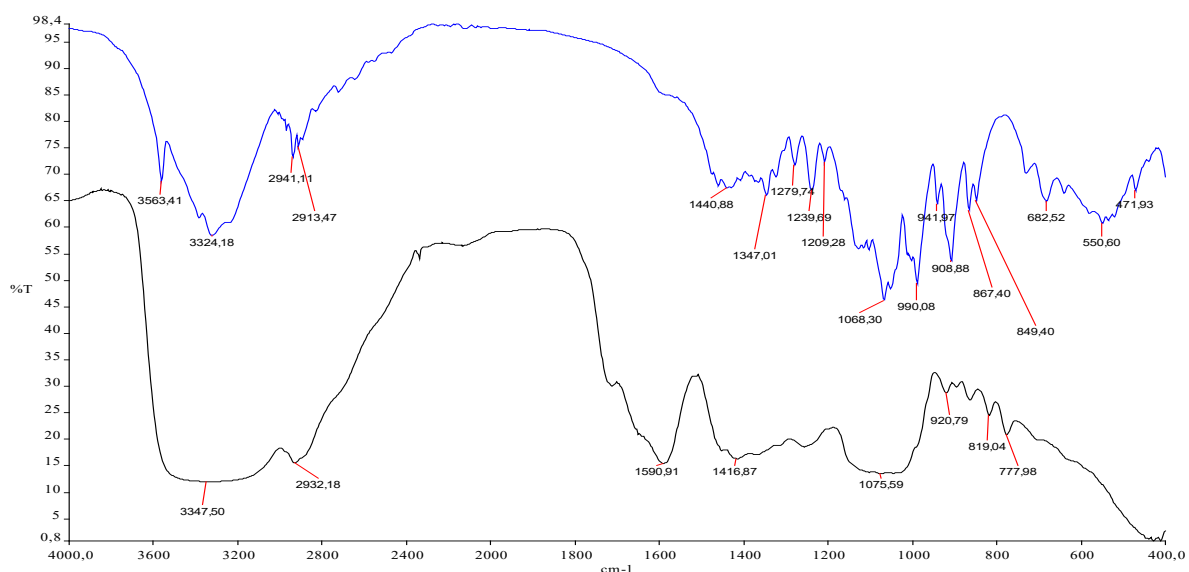


Рис. 1. ИК-спектры сахара (нижний график) и сахарного концентрата из борщевика Сосновского (верхний график)



В ИК-спектрах сахарного концентрата и сахара (дисахарида, состоящего из α -глюкозы и β -фруктозы) обнаружены полосы поглощения 844 и 891 см^{-1} , характерные для глюкозидов и полисахаридов, и полосы поглощения 1070 см^{-1} , присущие фруктозам. Наличие широкой полосы поглощения 3200–3600 см^{-1} на обоих спектрах указывает на наличие гидроксидных групп, связанных водородными связями в дисахаридах.

Согласно данным [11], в плодах *Heracleum sosnowskyi Manden* содержится от 1 до 10% эфирных масел, которые согласно ГОСТ 31791–2017 "Эфирные масла и цветочно-травянистое эфиромасличное сырье" не могут предназначаться для применения в парфюмерно-косметической и пищевой промышленности, а также медицине, но их можно с успехом использовать в химической технологии, в частности в производстве технических резин, работающих при пониженных температурах.

Повышенная морозостойкость технических резин может быть обусловлена высоким содержанием эфиров карбоновых кислот [12], присутствующих в эфирном масле.

Плоды борщевика Сосновского собирались в полдень в пасмурную погоду и при отсутствии атмосферных осадков с 15.08. по 25.08.2020 г. в пойме луга с координатами: 57.717644 северной широты и 39.829009 восточной долготы города Ярославля. После механического удаления плодов с зонтиков семена сушили до воздушно-сухого состояния без доступа солнечного света, упаковывали в картонные герметичные коробки и хранили в сухом прохладном месте.

Эфирное масло получали из воздушно-сухого сырья через месяц и через год после его сбора методом экстракции легким петролейным эфиром в аппарате Сокслета и методом 3-стадийной последовательной экстракции «легкий петролейный эфир - смесь ацетона и бензола (1:1 по объёму) – изопропанол» через год.

Анализ химического состава эфирных масел проводили с использованием газового хроматографа с капиллярной колонкой DB-624 с неподвижной фазой 6%, цианопропиленфенил - 94% и толщиной плёнки 2,5 микрометра, длиной 30 м, диаметром 0,53 мм, снабженного пламенно-ионизационным детектором, электронным интегрирующим устройством Кристаллюкс 4000М.

Температуру колонки повышали с 60 до 200 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева 4 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, термостатировали в течение 2,5 мин, затем повышали до 250 $^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева 20 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, термостатировали в течение 5 мин. Газ-носитель: водород. Скорость потока через колонку: 3,0 мл/мин; температура инжектора: 250 $^{\circ}\text{C}$; температура детектора: 290 $^{\circ}\text{C}$; деление потока: 1:5; расход водорода: 30 мл/мин; расход воздуха: 300 мл/мин.

Идентификацию компонентов проводили по времени их удерживания. Количественное содержание компонентов определяли методом внутренней нормировки.

Анализ хроматограммы эфирного масла, полученного через месяц после его сбора, свидетельствует о том, что в эфирном масле содержится 36 компонентов (табл. 1), из которых идентифицировано 13, массовое содержание которых в эфирном масле превышает 1,0 % (мажорные компоненты). Выход эфирного масла, экстрагируемого петролейным эфиром из плодов *Heracleum sosnowskyi Manden*, составил 3,4% мас.



Таблица 1. Количественный состав мажорных компонентов в эфирном масле из плодов борщевика Сосновского через месяц (2020 г.) и через год (2021 г.) после сбора

№	Компонент	Массовая доля компонента в эфирном масле, %	
		2021	2020
1	1-Гексанол	-	1,057
2	Терпен	9,523	14,671
3	Октаналь	3,626	5,225
4	Гексилацетат	1,957	3,297
5	Октанол	2,927	3,257
6	Гексизобутират	2,776	2,313
7	Гексилбутират	7,727	6,891
8	Октилацетат	25,630	27,575
9	Гексизовалерат	2,540	2,581
10	Октилизобутират	1,607	2,324
11	Гексилкапронат	4,190	3,375
12	Октилизовалерат	11,562	7,568
13	Октилкапронат	1,877	1,449
14-36	Остальные	24,088	18,417

Из табл. 1 следует, что общее количество идентифицированных эфиров карбоновых кислот в эфирном масле составляет 57,5% мас., из которых 27,6% мас. приходится на октилацетат. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами испытаний эфирных масел, представленных в [13].

Хроматографические исследования показали, что по истечению годичного цикла хранения плодов борщевика Сосновского содержание эфирных масел в них снижается до следовых значений, а это создает проблему для промышленного круглогодичного производства эфирных масел экстракцией.

Как видно из табл. 1, повторный анализ эфирного масла, произведенный через год, свидетельствует о количественном снижении терпенов, октанала, гексилацетата, октилизобутирата и о полном отсутствии 1-гексанола и наблюдается увеличение содержания в эфирном масле гексилбутирата, гексилкапроната, октилизовалерата, а также общего количества неидентифицированных компонентов. Общее количество идентифицированных эфиров карбоновых кислот увеличилось на 2,3%.

При экстракции легким петролейным эфиром в аппарате Сокслета воздушно-сухого сырья из плодов борщевика Сосновского, хранившегося один год, количественно получить эфирное масло не удалось. В полученном экстракте были обнаружены лишь следовые количества компонентов, входящих в эфирное масло. Последующая экстракция этого сырья смесью ацетона и бензола (1:1 по объёму) позволила дополнительно выделить 12,071% мас. 1-гексанола, 1,073% мас. октилацетата и 3,243% мас. гексизовалерата при общем массовом выходе экстракта - 3,2%, заключительная экстракция изопропиловым спиртом не привела к увеличению содержания эфиров карбоновых кислот в экстракте.

Эфирное масло из плодов борщевика Сосновского имеет приятный фруктовый запах, характерный для представленных эфиров карбоновых кислот, но низкую



технологичность. Для повышения технологичности эфирного масла при изготовлении резиновой смеси готовился компаунд вазелинового масла с эфирным маслом в соотношении 1:1 (растительное масло) по объёму, из которого полностью удалялась фракция с температурой кипения ниже 85 °С. При изготовлении компаунда с вазелиновым медицинским маслом технологичность повышается, но резко снижаются органолептические показатели - у компаунда появляется неприятный запах.

Кинематическая вязкость компаундов определялась с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-1 по ГОСТ 33-2000.

Резиновые смеси на основе светлого крепа с добавкой компаунда вазелинового масла с эфирным маслом в соотношении 1:1 (растительное масло) по объёму и масла И-12А (индустриальное масло) изготавливались на подогревательных вальцах ПД-320 160/160 с фрикцией валков 1:1,08 в течение 15 минут.

В работе использовались методы определения способности к преждевременной вулканизации образцов резиновых смесей по ГОСТ 10722-76 (СТ СЭВ 3662-88), методы определения вулканизационных характеристик резиновых смесей по ГОСТ 12535-84 (СТ СЭВ 3813-82) с использованием виброреометра фирмы «Monsanto», методы определения упруго прочностных свойств резины при растяжении по ГОСТ 270-75 с использованием разрывной машины ИТС 8220-10, метод определения морозостойкости резин при растяжении по ГОСТ 408-78.

В табл. 2 приведены технологические характеристики компаундов вазелинового масла с эфирным маслом.

Таблица 2. Технологические характеристики компаундов вазелинового масла с эфирными маслами из семян борщевика Сосновского

Наименование показателя	Содержание эфирного масла, % об.				
	0	10	25	50	75
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4721	1,4661	1,4633	1,4557	-
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,8502	0,8373	0,8122	0,8204	0,8316
Вязкость кинематическая, мм ² /с:					
при 20 °С	126,76	42,40	19,31	20,09	22,53
при 40 °С	56,61	25,52	11,10	10,21	15,87
при 50 °С	32,08	14,76	8,44	8,10	13,41
Температура самовоспламенения, °С	290	270	265	260	235

Как видно из табл. 2, оптимальными технологическими характеристиками обладает компаунд вазелинового масла с эфирным маслом в соотношении 1:1 по объёму. При этом соотношении масел экстремально снижаются значения кинематической вязкости в изучаемом диапазоне температур при максимально допустимом содержании в компаунде эфирного масла.

В табл. 3 представлены сравнительные свойства резиновой смеси и технической резины основе светлого крепа, содержащей индустриальное масло И-12 и компаунд вазелинового масла с экстрактами из борщевика Сосновского.



Таблица 3. Сравнительные свойства резиновой смеси и технической резины на основе светлого крепа, содержащей индустриальное масло И-12 и компаунд вазелинового масла с экстрактами из борщевика Сосновского

Рецептура и наименование показателей	Масло, мас. ч.	
	Индустриальное И-12 (5,00)	Растительное (5,00)
Сера	2,00	2,00
Меркаптобензтиазол	0,65	0,65
Тетраметилтиурамдисульфид	0,30	0,30
Оксид цинка	15,00	15,00
Стеариновая кислота	2,00	2,00
Способность резиновой смеси к подвулканизации при температуре 120 °С		
M_{\min} , ед. Муни	9	16
t_5 , мин	17	7,5
t_{35} , мин	20	15
Δt_s , мин	3	7,5
Реометрические характеристики резиновой смеси при температуре 151 °С		
M_L , Н·м	4,6	6,4
t_s , мин	2,9	1,3
M_H , Н·м	21,5	23,1
ΔM , Н·м	16,9	16,7
t_{50} , мин	5,5	3,0
t_{90} , мин	5,8	3,8
t_r , мин	40,0	-
R_V , мин ⁻¹	34,8	40,7
Свойства резины (режим вулканизации в электропрессе 151 °С x 15 мин)		
f_p , МПа	24,0	24,4
ϵ_p , %	930	950
θ , %	9,6	6,7
Коэффициент морозостойкости при минус 45°С	0,72	0,89

Условные обозначения:

M_{\min} - минимальная вязкость (крутящий момент) при 120 °С;

t_5 - время от начала испытания, при котором вязкость резиновой смеси превышает минимальную вязкость

M_{\min} на 5 единиц при 120 °С;

t_{35} - время от начала испытания, при котором вязкость резиновой смеси превышает минимальную вязкость

M_{\min} на 35 единиц при 120 °С;

M_L - минимальный крутящий момент;

t_s - время начала вулканизации при заданной температуре;

M_H - минимальный крутящий момент;

ΔM - разность максимального и минимального крутящих моментов;

t_{50} - время достижения 50%-ной степени вулканизации при заданной температуре;

t_{90} - время достижения оптимальной продолжительности вулканизации при заданной температуре;

t_r - время реверсии;

R_V - показатель скорости вулканизации;

f_p - условная прочность при растяжении;

ϵ_p - относительное удлинение при разрыве;

θ - относительное остаточное удлинение.



Сравнительные свойства технической резины, представленные в табл. 3, свидетельствуют о том, что при введении растительного масла в резиновую смесь несколько увеличивалась её склонность к подвулканизации по сравнению с индустриальным маслом, и наоборот, перевулканизации образца резиновой смеси с растительным маслом в изучаемом диапазоне испытаний не наблюдалось.

При практически одинаковом уровне деформационно-прочностных свойств при одноосном растяжении резина, содержащая растительное масло, имеет значение коэффициента морозостойкости при минус 45 °С на 23% больше по сравнению с резиной, пластифицированной индустриальным маслом.

Повышенная морозостойкость резины, содержащей растительное масло, связана с присутствием в составе эфирного масла из плодов борщевика Сосновского 57,5% мас. сложных эфиров карбоновых кислот. В связи с этим эфирное масло как компонент резиновых смесей относится не только к мягчителям, как индустриальное масло И-12А, но и к пластификаторам резин, что позволит утилизировать эти резины в резиновую крошку как компонент в производстве полимерно-битумных вяжущих [14, 15], снижающих растрескивания дорожных покрытий в зимний период времени.

Выводы и рекомендации

1. Эфирное масло из плодов борщевика Сосновского может быть использовано в технических резинах как пластификатор, позволяющий повысить морозостойкость этих резин.

2. По истечении годичного цикла, содержание эфирных масел в плодах изучаемого растения снижается до следовых значений, а это создает проблему для промышленной круглогодичной экстракции с целью получения эфирных масел.

Благодарности

Коллектив авторов выражает глубокую благодарность ученым ЯГТУ профессору А.В. Тарасову и доценту О.Ю. Соловьевой за профессиональные научные консультации при подготовке материала статьи.

Литература

1. Бетехтина А.А., Рожнина Д.А., Иванова Л.А., Малыгин М.В., Иванов Л.А. Относительная скорость роста и её компоненты у инвазионного борщевика сосновского и аборигенного борщевика сибирского. *Российский журнал биологических инвазий*. 2018. № 4. С. 7-16.
2. Кондратьев М.Н., Бударин С.Н., Ларикова Ю.С. Физиолого-экологические механизмы инвазивного проникновения борщевика сосновского в неиспользуемые агроэкосистемы. *Известия ТСХА. Физиология растений, микробиология*. 2015. Вып. 2. С. 36-49.
3. Практическое пособие по борьбе с гиганскими борщевиками (на основе европейского опыта борьбы с инвазионными сорняками) / ред. Ш. Нильсен, Г.П. Равн, В. Нетвинг, М. Вейд. Forest & Landscape Denmark, Hoersholm. 2005. 44 с.
4. Lutyńska R. Studies on the acclimatization of *Heracleum sosnowskyi* Manden and its use as a fodder plant. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*. 1980. № 139. P. 3-36.



5. **Песня Д.С., Серов Д.А., Вакорин С.А., Прохорова И.М.** Исследование токсического, митоэмоцирующего и мутагенного действия Борщевика Сосновского. *Ярославский педагогический вестник*. 2011. №4. Т. III, (Естественные науки). С. 93-98.
6. **Мирошникова Д.И., Кирюшин В.А., Моталова Т.В.** Вопросы применения гербицидов на основе глифосата *Наука молодых – Eruditio Juvenium*. 2018. № 2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/voprosy-primeneniya-gerbitsidov-na-osnove-glifosata> (дата обращения: 24.05.2021).
7. **Доржиев С.С., Патеева И.Б.** Энергоресурсосберегающая технология получения биоэтанола из зелёной массы растений рода *Heracleum*. *Ползуновский вестник*. 2011. № 2/2. С. 251-255.
8. **Головков А.Е., Вахромеева О.В., Павлов А.В., Соловьев В.В.** Мониторинг сахаристости борщевика Сосновского на разных стадиях вегетации растения. *Семьдесят третья 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 [Электронный ресурс]*. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2020. С. 164-166. 1 опт. диск.
9. **Ткаченко К.Г., Преображенская Н.Е., Сацыперова И.Ф.** Антимикробное действие эфирных масел некоторых видов *Heracleum L.* *Растительные ресурсы*. 1988. 24(1). С. 99-104.
10. **Баранова Н.Д., Павлов А.В.** Исследование свойств древесно-черешковых пеллет. *Семьдесят третья 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 [Электронный ресурс]*. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2020. С. 252-256. 1 опт. диск.
11. **Ткаченко К.Г.** Эфирные масла плодов *Heracleum Ponticum* (Lipsky) Schischk и *H. Sosnowskyi* Manden. *Научные ведомости. Сер. естест. наук. Бел.ГУ*. 2010. № 3(74). Вып. 10. С. 23-27.
12. **Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктов М.А.** Особенности построения рецептуры для морозостойких резин. *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 3. С. 53-55.
13. **Ткаченко К.Г., Зенкевич И.Г.** Состав эфирных масел из плодов некоторых видов *Heracleum L.* *Раст. ресурсы*. 1987. Т. 23. Вып. 1. С. 87-91.
14. **Высоцкая М.А., Кузнецов Д.А., Литовченко Д.П., Барковский Д.В., Ширяев А.О.** Пластификатор при производстве полимерно-битумных вязущих – как необходимость. *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2019. №5. С. 16-22. DOI:10/34031/article_5cd6df466bb9e0.32764094
15. **Airey G.D.** Factors affecting the rheology of polymer modified bitumen. *Polymer Modified bitumen*. Woodhead Publishing Cambridge, UK, 2011. P. 238-263.

Поступила в редакцию 14.05.2021

Принята к опубликованию 28.05.2021