

О ПЕРСПЕКТИВАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

*Павлов А.В., кандидат технических наук, доцент,
Тарасов А.В., доктор химических наук, профессор,
Соловьева О.Ю., кандидат технических наук, доцент,
Ярославский государственный технический университет*

Аннотация: показано, что ограничения в распространении инвазионного и опасного для людей растения борщевика Сосновского проводятся по мере необходимости. Одним из механизмов ограничения распространения этого растения может быть переработка борщевика Сосновского с использованием химической технологии. Определено, что оптимальными условиями с позиций химической технологии, считается переработка плодов этого растения восковой спелости. Экстракционная обработка плодов восковой спелости петролейным эфиром в аппарате Сокслета позволила получить 2,9% масс. эфирного масла, которое, согласно хроматографическому анализу с использованием газового хроматографа, снабженного пламенно-ионизационным детектором и электронным интегрирующим устройством Кристаллюкс 4000М, содержала 56% масс. эстеров. В работе показано, что эфирное масло в составе компаунда с вазелиновым маслом в соотношении 1:1 по объёму может быть использовано не только в качестве мягчителя в рецептуре резиновых смесей на основе светлого крена, но и в качестве пластификатора, придающего повышенную морозостойкость техническим резинам. При практически одинаковых упруго прочностных характеристиках резин при растяжении с индустриальным маслом И-12А и с эфирным маслом, повышенная морозостойкость резин с эфирным маслом позволит утилизировать их в резиновую крошку для производства полимерно-битумных вяжущих, снижающих растрескивание дорожных покрытий.

Ключевые слова: плоды восковой спелости *Herakleum sosnowskyi* Manden, химическая технология, эфирное масло, хроматографический метод, техническая резина

PROSPECTS FOR THE USE OF SOSNOVSKY HOGWEED PROCESSING PRODUCTS IN CHEMICAL TECHNOLOGY

*Pavlov A.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Tarasov A.V., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Solovyeva O.Yu., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Yaroslavl State Technical University*

Abstract: it is shown that restrictions on the spread of the invasive and dangerous for humans plant of Sosnovsky hogweed are carried out as needed. One of the restrictions on the spread of this plant can be the processing of Sosnovsky hogweed using chemical technology. It was determined that the optimal conditions from the standpoint of chemical technology are the processing of the fruits of this plant of waxy ripeness. Extraction processing of

the fruits of wax ripeness with petroleum ether in a Soxhlet apparatus made it possible to obtain 2.9% of the mass. essential oil, which, according to chromatographic analysis using a gas chromatograph equipped with a flame ionization detector, an electronic integrator Crystallux 4000M, contained 56% of the mass. esters. The work shows that the essential oil in the composition of the compound with vaseline oil in a ratio of 1: 1 by volume can be used not only as a softener in the formulation of rubber compounds based on light crepe, but also as a plasticizer, imparting increased frost resistance to technical rubbers. With practically the same elastic strength characteristics of rubbers under tension with industrial oil I-12A and with essential oil, the increased frost resistance of rubbers with essential oil will allow them to be utilized into crumb rubber for the production of polymer-bitumen binders that reduce cracking of road surfaces.

Keywords: fruits of wax ripeness of *Herakleum sosnowskyi* Manden, chemical technology, essential oil, chromatographic method, technical rubber

С каждым годом инвазионное растение *Herakleumsosnowskyi* Manden или борщевик Сосновского занимает до 10% пахотных земель в Европе [2, 6, 8, 14]. Это растение может при контакте с кожным покровом вызывать фотохимические ожоги у людей, и тем самым, представляет потенциальную угрозу для населения [9].

На сегодняшний день вопрос об ограничении распространении инвазионного растения борщевика Сосновского решается частным образом.

На территории городских парков, где это растение может создавать потенциальную угрозу для здоровья людей, на прилегающей к железной дороге участках земли, а также на территориях, на которых не планируется производить сельскохозяйственные работы, производится обработка зарослей этого растения сильными гербицидами сплошного типа «Горнадо» на основе глифозата [7], 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 большин-

стве крупных пустующих полей ограничительные меры по распространению борщевика Сосновского не производятся.

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

В данной работе рассмотрены некоторые направления по возможной переработки борщевика Сосновского с использованием химической технологии.

Одним из перспективных и экономически оправданных направлений считалось получение биотоплива из побегов изучаемого растения, содержащего до 17-31% масс. сахара [5]. Однако на основании мониторинга сахаристости сока на различных стадиях вегетации растения в 2019-2020 годах было отмечено, что максимальное содержания сахара в соке составляло 7,5% масс. и приходилось на период бутонизации и цветения [4]. Кроме того, получить из сахарного сока стеблей борщевика Сосновского сбраживанием *saccharomycescerevisiae* биоэтанол в количественных объемах не удалось, так как имеющиеся в соке веще-

ства, ингибировали биологические процессы сбраживания сахара, проявляя антимикотические свойства [10].

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

Согласно данным [11], в плодах *Herakleum 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 использоваться в химической технологии, в частности в производстве технических резин, работающих при пониженных температурах.

Повышенная морозостойкость технических резин может быть обусловлена высоким содержанием эстеров [13], присутствующих в эфирном масле.

В работе исследовано влияние эфирного масла, полученного из семян борщевика Сосновского восковой спелости (растительное масло), на физико-механические характеристики вулканизатов на основе натурального каучука.

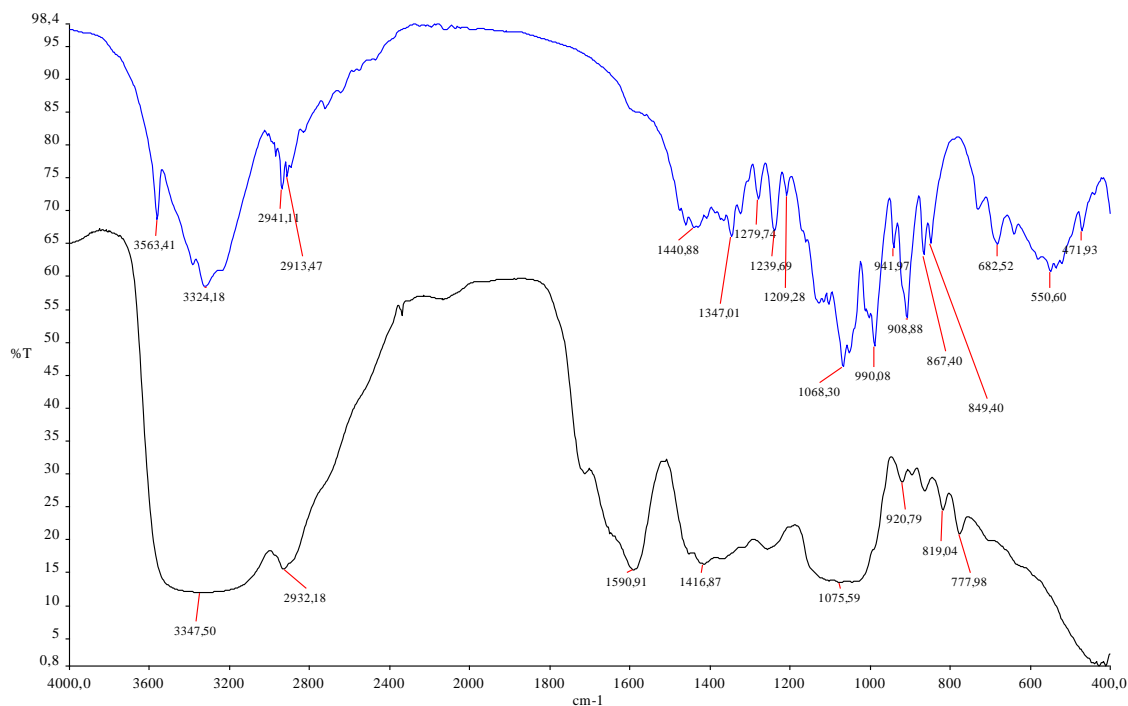


Рис. 1. Спектры ЯМР сахара (нижний график) и сахарного концентрата из борщевика Сосновского (верхний график)

Для сравнения готовили аналогичную резиновую смесь, где вместо растительного масла использовалось индустриальное масло И-12А.

Выбор плодов восковой спелости обусловлен полнотой сбора семян борщевика Сосновского и исключением вероятности их посева при сборе.

Семена борщевика Сосновского восковой спелости собирались в период с 02.08. по 10.08.2019 года в полдень в пасмурную погоду и при отсутствии атмосферных осадков в Ярославской области в пойме луга с координатами 57.717644 северной широты и 39.829009 восточной долготы. Да-

лее семена просушивались без доступа солнечного света, в помещении с большим воздухообменом, при температуре 20±5°C.

Эфирные масла из высушенных плодов восковой спелости получали за счёт экстракции жидкими предельными углеводородами (фракция с температурой кипения не более 85°C) в аппарате Сокслета. Количество эфирных масел, полученных из семян восковой спелости, составило 2,9 % масс.

Для определения количественного и качественного состава полученного эфирного масла из семян борщевика Сосновского использовался хроматографический метод с использованием газового хроматографа, снабженного пламенно-ионизационным детектором, электронным интегрирующим устройством Кристаллюкс 4000М.

На рис. 2 представлена хроматограмма эфирного масла семян борщевика Сосновского восковой спелости.

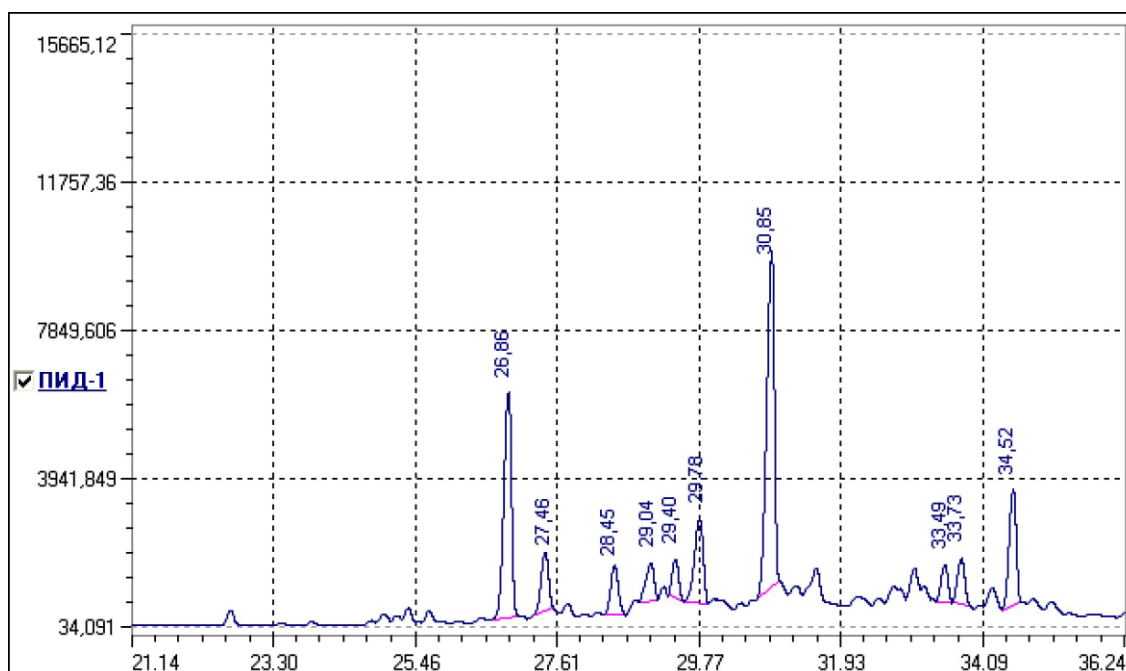


Рис. 2. Хроматограмма эфирного масла семян борщевика Сосновского восковой спелости

Из данных, представленных на хроматограмме (рис. 2), следует, что в состав эфирного масла вошло 36 компонентов.

В табл. 1 представлен количественный состав компонентов эфирного масла, процентное содержание которых превышает 1%.

Таблица 1

Количественный состав мажорных компонентов в эфирном масле из плодов восковой спелости борщевика Сосновского

№/№	Вещество	% состав в масле
1	2	3
1	1-Гексанол	1,1
2	α-Пинен	20,7
3	Октаналь	5,2

Продолжение таблицы 1

4	Гексилацетат	3,3
5	1-Октанол	3,3
6	Гексилбутират	6,9
7	Гексилизобутират	2,3
8	Октилацетат	27,6
9	Гексилизовалерат	2,6
10	Октилизобутират	2,3
11	Гексилкапронат	3,4
12	Октилизовалерат	7,6
13	Октилкапронат	1,5
14-36	Остальные	18,4

Из табл. 1 следует, что общее количество идентифицированных эстеров в эфирном масле составляет 57,5% масс., из которых 27,6% масс. приходится на октилацетат. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами испытаний эфирных масел, представленных в [12].

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 отгонялась фракция с температурой кипения 85°C.

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

Из табл. 2 следует, что оптимальными технологическими характеристиками обладает компаунд вазелинового масла с эфирным маслом в соотношении 1:1 по объёму.

Таблица 2

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

Наименование показателей	Эфирное масло, % объёмный				
	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

Резиновые смеси на основе светлого крепа 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 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, методы определения вулканизационных характеристик резиновых смесей по ГОСТ 12535-84 (СТ СЭВ 3813-82) с использованием безроторного автоматического реометра MDR-2000 фирмы "Монсанто".

Таблица 3

Сравнительные свойства технической резины основе светлого крепа, содержащей индустриальное масло И-12 и компаунд вазелинового масла с экстрактами из борщевика Сосновского

Рецептура и наименование показателей	Масло (масс. ч.)	
	Индустриальное (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
Сопротивление подвулканизации при 120°C		
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 при 151°C		
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
$t_{c(50)}$, мин	5,5	3,0
$t_{c(90)}$, мин	5,8	3,8
t_r , мин	40,0	-
R_v , мин ⁻¹	34,8	40,7

Продолжение таблицы 3

Свойства резины (151°С*15мин)		
f_r , МПа	23,95	24,35
ε_r , %	931	954
θ , %	9,6	6,67
Коэффициент морозостойкости при -45°С	0,72	0,89

Из табл. 3 следует, что при введении растительного масла в резиновую смесь несколько увеличивалась 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 одинаковых упруго прочностных свойств изучаемых резин при растяжении, образец, содержащий растительное масло, имеет более высокий коэффициент морозостойкости при -45°С по сравнению с образцом, содержащим индустриальное масло.

Повышенная морозостойкость резины, содержащая растительное масло, связана с присутствием в составе эфирного масла из плодов борщевика Сосновского молочной спелости 57,5% масс. сложных эфиров. 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 в производстве полимерно-битумных вяжущих [3, 14].

Литература

1. 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.
2. 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.
3. Высоцкая М.А., Кузнецов Д.А., Литовченко Д.П., Барковский Д.В. Ширяев А.О. Пластификатор при производстве полимерно-битумных вяжущих – как необходимость // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. № 5. С. 16 – 22.

4. 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.6 в 2 ч. Ч. 1 [Электронный ресурс]. Ярославль: Издательство ЯГТУ, 2020. С. 164 – 166.
5. Доржиев С.С., Патева И.Б. Энергоресурсосберегающая технология получения биоэтанола из зелёной массы растений рода *Heracleum* // Ползуновский вестник. 2011. № 2/2. С. 251 – 255.
6. Кондратьев М.Н., Бударин С.Н., Ларилова Ю.С. Физиолого-экологические механизмы инвазивного проникновения борщевика сосновского в неиспользуемые агроэкосистемы // Известия ТСХА, Физиология растений, микробиология. 2015. вып. 2. С. 36 – 49.
7. Мирошникова Д.И., Кирюшин В.А., Моталова Т.В. Вопросы применения гербицидов на основе глифосата [Электронный ресурс] Наука молодых – EruditioJuvenium. 2018. № 2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/voprosy-primeneniya-gerbitsidov-na-osnove-glifosata> (дата обращения: 24.02.2021)
8. Нильсен Ш Коллектив авторов «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 Hoersholm Denmark, 2005. 43с.
9. Песня Д.С., Серов Д.А., Вакорин С.А., Прохорова И.М. Исследование токсического, митозомодифицирующего и мутагенного действия Борщевика Сосновского // Ярославский педагогический вестник. 2011. Т. III (Естественные науки). № 4. С. 93 – 98.
10. Ткаченко К.Г., Преображенская Н.Е., Сацыперова И.Ф. Антимикробное действие эфирных масел некоторых видов *HeracleumL.* // Растительные ресурсы. 1988. № 24 (1). С. 99 – 104.
11. Ткаченко К.Г. Эфирные масла плодов *Heracleum Ponticum (Lipsky) Schischk* и *H. SosnowskyiManden* // Научные Ведомости, Сер.: Естеств. наук Бел.ГУ. 2010. № 3 (74). вып. 10. С. 23 – 27.
12. 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.
13. 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.
14. Lutyńska R. 1980. Studies on the acclimatization of *Heracleum sosnowskyi Manden* and its use as a fodder plant. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin* 139: 3-36. Nielsen, C., Ravn, H.P., Nentwig, W. and Wade, M. (eds.) 2005.
15. Airey G.D. Factors affecting the rheology of polymer modified bitumen. *Polymer Modified bitumen*. Woodhead Publishing Cambridge, UK, 2011. P. 238 – 263.

References

1. Baranova N.D., Pavlov A.V. Issledovanie svojstv drevesno-chereshkovykh pellet. Sem'desyat tret'ya vserossijskaya nauchno-tehnicheskaya konferenciya studentov, magistrantov i aspirantov vysshih uchebnykh zavedenij s mezhdunarodnym uchastiem. 20 aprelya 2020 g., YArosavl': sb. materialov konf.: v 2 ch. CH. 1 [Elektronnyj resurs]. YArosavl': Izd-vo YAGTU, 2020. S. 252 – 256.
2. Betekhtina A.A., Rozhnina D.A., Ivanova L.A., Malygin M.V., Ivanov L.A. Otnositel'naya skorost' rosta i eyo komponenty u invazionnogo borshchevika sosnovskogo i aborigennogo borshchevika sibirskogo. Rossijskij zhurnal biologicheskikh invazij. 2018. №4. S. 7 – 16.
3. Vysockaya M.A., Kuznecov D.A., Litovchenko D.P., Barkovskij D.V. SHiryaev A.O. Plastifikator pri proizvodstve polimerno-bitumnykh vyazushchih – kak neobhodimost'. Vestnik BGTU im. V.G. SHuhova. 2019. № 5. S. 16 – 22.
4. Golovkov A.E., Vahromeeva O.V., Pavlov A.V., Solov'ev V.V. Monitoring saharistosti borshchevika Sosnovskogo na raznykh stadiyah vegetacii rasteniya. Sem'desyat tret'ya vserossijskaya nauchno-tehnicheskaya konferenciya studentov, magistrantov i aspirantov vysshih uchebnykh zavedenij s mezhdunarodnym uchastiem. 20 aprelya 2020 g., YArosavl': sb. materialov konf.6 v 2 ch. CH. 1 [Elektronnyj resurs]. YArosavl': Izdatel'stvo YAGTU, 2020. S. 164 – 166.
5. Dorzhiev S.S., Pateeva I.B. Energoresursoberegayushchaya tekhnologiya polucheniya bioetanola iz zelyonoj massy rastenij roda *Heracleum*. Polzunovskij vestnik. 2011. № 2/2. S. 251 – 255.
6. Kondrat'ev M.N., Budarin S.N., Larikova YU.S. Fiziologo-ekologicheskie mekhanizmy invazivnogo proniknoveniya borshchevika sosnovskogo v neispol'zuemye agroekosistemy. Izvestiya TSKHA, Fiziologiya rastenij, mikrobiologiya. 2015. vyp. 2. S. 36 – 49.
7. Miroshnikova D.I., Kiryushin V.A., Motalova T.V. Voprosy primeneniya gerbicidov na osnove glifosata [Elektronnyj resurs] Nauka molodyh – EruditioJuvenium. 2018. № 2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/voprosy-primeneniya-gerbitsidov-na-osnove-glifosata> (data obrashcheniya: 24.02.2021)
8. Nil'sen SH Kollektiv avtorov «Prakticheskoe posobie po bor'be s giganskimi borshchevikami (na osnove evropejskogo opyta bor'by s invazionnymi sornyakami). red. SH. Nil'sen, G.P. Ravn, V. Ne-tving, M. Vejd Hoersholm Denmark, 2005. 43s.
9. Pesnya D.S., Serov D.A., Vakorin S.A., Prohorova I.M. Issledovanie toksicheskogo, mitoemodificiruyushchego i mutagennogo dejstviya Borshchevika Sosnovskogo. YAroslavskij pedagogicheskij vestnik. 2011. T. III (Estestvennye nauki). № 4. S. 93 – 98.
10. Tkachenko K.G., Preobrazhenskaya N.E., Sacyperova I.F. Antimikrobnoe dejstvie efirnykh masel nekotorykh vidov *HerakleumL*. Rastitel'nye resursy. 1988. № 24 (1). S. 99 – 104.
11. Tkachenko K.G. Efirnye masla plodov *Heracleum Ponticum* (Lipsky) Schischk i H. SosnowskiyManden. Nauchnye Vedomosti, Ser.: Estestv. nauk Bel.GU. 2010. № 3 (74). vyp. 10. S. 23 – 27.
12. Tkachenko K.G., Zenkevich I.G. Sostav efirnykh masel iz plodov nekotorykh vidov *Heracleum L*. Rast. resursy. 1987. T. 23. vyp. 1. S. 87 – 91.

13. CHajkun A.M., Eliseev O.A., Naumov I.S., Venediktov M.A. Osobennosti postroeniya receptury dlya morozostojkih rezin. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*. 2013. № 3. S. 53 – 55.
14. Lutyńska R. 1980. Studies on the acclimatization of *Heracleum sosnowskyi* Manden and its use as a fodder plant. *Biuletyn Instytutu Hodowli I Aklimatyzacji Roślin* 139: 3-36. Nielsen, C., Ravn, H.P., Nentwig, W. and Wade, M. (eds.) 2005.
15. Airey G.D. Factors affecting the rheology of polymer modified bitumen. *Polymer Modified bitumen*. Woodhead Publishing Cambridge, UK, 2011. R. 238 – 263.