

УДК 543.544:547.562.33+674.8

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© М.Г. Первова^{1*}, М.А. Саморукова¹, Д.Ю. Дворянкин², И.Г. Первова², В.И. Салоутин¹

¹ Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620108, Россия, pervova@ios.uran.ru

² Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский
тракт, 37, Екатеринбург, 620100, Россия

Цель работы – изучение возможности использования сорбентов растительного происхождения (нативных и химически модифицированных опилок древесины различных пород) в качестве фильтрующих материалов для обезвреживания сточных вод, содержащих полихлорированные бифенилы (ПХБ). Нативные образцы опилок древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) и липы обыкновенной (*Tilia europaea*) с размером частиц 0.75–2.00 мм, а также скорлупы сибирского кедрового ореха (*Pinus sibirica*) с размером частиц 0.55–0.75 мм, являющиеся отходами деревопереработки, исследованы как альтернатива активным углям (АУ). Сорбционные свойства лигноцеллюлозосодержащих сорбентов изучались в статическом режиме на примере сорбции из водных сред как суммы ПХБ, так и групп конгенов ПХБ. Концентрацию ПХБ в модельных водных растворах до и после сорбции определяли методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Показано, что 100% степень извлечения ПХБ достигается за 4 сут при использовании сосновых опилок (сопоставимо с активированным углем), за 7 сут – в присутствии скорлупы кедрового ореха. Применение сосновых опилок более эффективно для удаления из воды высокохлорированных ПХБ, в то время как АУ предпочтителен для извлечения ди- и трихлорбифенилов. Для сорбента на основе опилок липы степень извлечения ПХБ достигла 94% только через 14 сут. Установлено, что химическая модификация природных сорбентов раствором 5н HNO₃ повышает степень извлечения ПХБ опилками липы. Доказано сохранение эффективности извлечения ПХБ до 91–97% при повторном применении исследуемых сорбентов без их соответствующей регенерации. При исследовании десорбции ПХБ после накопления за определенный период (от 1 до 14 сут) в составе сорбентов установлено, что степень десорбции ПХБ из АУ составила 10%, скорлупы кедрового ореха – 30%, из нативных и химически модифицированных опилок сосны и липы – 46 и 65% соответственно. В качестве сорбционного материала, наиболее подходящего для осуществления цикла «сорбция-десорбция» ПХБ, могут быть рекомендованы опилки древесины липы с размером частиц 0.75–2.00 мм.

Ключевые слова: сорбция, полихлорированные бифенилы, древесные опилки сосны обыкновенной, древесные опилки липы обыкновенной, скорлупа семян сибирского кедрового ореха, активированный уголь, газовая хроматография, кинетика сорбции, десорбция.

Для цитирования: Первова М.Г., Саморукова М.А., Дворянкин Д.Ю., Первова И.Г., Салоутин В.И. Применение сорбентов растительного происхождения для извлечения полихлорированных бифенилов из водных сред // Химия растительного сырья. 2025. №4. С. 425–433. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250415792>.

Введение

Разработка научно-практических основ эффективных технологий сорбционного обезвреживания сточных и природных вод с помощью сорбентов, изготовленных из растительного сырья, является одним из актуальных направлений реализации принципа малоотходности при переработке древесины. Активное расширение возможностей применения отходов предприятий лесопромышленной инфраструктуры в качестве сорбционных материалов позволяет увеличить долю утилизации древесных опилок не только для нужд строительной индустрии или в качестве топлива. Многими авторами считается достаточно перспективным, экономичным и экологически безопасным использование фильтрующих элементов на основе природных лигноцеллюлозосодержащих сорбентов для удаления их водных сред различных органических соединений.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Так, для процессов извлечения красителей, фенола и нефтепродуктов предлагаются отходы деревопереработки (опилки, кора, скорлупа орехов) как в нативном виде [1–5], так и термически и химически модифицированные [6–13].

Термически подготовленные (при температурах от 400 до 850 °С) активные угли, полученные из различного органического сырья, в основном применяются и для очистки сточных вод от полихлорированных бифенилов (ПХБ), относящихся к особо стойким органическим загрязнителям. В результате продолжительного и масштабного использования ПХБ повсеместно обнаруживаются в объектах окружающей среды [14–18], оказывают общетоксическое воздействие и способны накапливаться в организмах человека и животных до опасных уровней концентраций. В литературе приводятся данные об использовании для очистки водных сред и почвы от ПХБ различных фильтрующих сорбционных материалов, основным компонентом которых являются активные угли из лигноцеллюлозосодержащего сырья. Показано, что активный уголь на основе биомассы скорлупы кокосового ореха (*Cocos nucifera*) при удалении ПХБ из морской воды, почвы и донных отложений обладает большей сорбционной емкостью в сравнении с углем, полученным на основе антрацита [19]. При использовании как битуминозного угля, так и биоугля, полученного из древесины лиственных пород, отмечена одинаковая степень извлечения ПХБ (90%) из донных отложений [20]. Применение порошкового активного угля и нанобамбукового угля для очистки водных вытяжек из почв позволило извлечь 96 и 93% ПХБ соответственно [21].

Альтернативой для термически обработанных углей, применение которых при извлечении ПХБ ограничено из-за их высокой стоимости, может стать нативное лигноцеллюлозосодержащее сырье. Как показано авторами [22], материал на основе волокна из листьев пальмы является не только дешевым распространенным в южных странах отходом переработки, но и высокоэффективным сорбентом для удаления ПХБ из водных сред (сорбционная емкость достигает 98–120 мг/г). Поэтому целью данной работы являлось изучение возможности использования сорбентов растительного происхождения (нативных и химически модифицированных опилок древесины различных пород) в качестве фильтрующих материалов для защиты водных объектов и предотвращения попадания сточных вод, содержащих ПХБ.

Экспериментальная часть

Для исследований были выбраны следующие природные материалы, являющиеся отходами деревоперерабатывающих предприятий Свердловской области: нативные древесные опилки сосны обыкновенной (лат. *Pinus sylvestris*) с размером частиц 0.75–2.00 мм (образец ДОС); скорлупа кедрового ореха (лат. *Pinus sibirica*) с размером частиц 0.55–0.75 мм (образец СКО); нативные древесные опилки липы обыкновенной (лат. *Tilia europaea*) с размером частиц 0.75–2.00 м (образец ДОЛ).

Опираясь на данные авторов [23–25], для улучшения сорбционных свойств природных сорбентов была осуществлена химическая модификация нативных опилок сосны и липы в растворе 5 н. HNO_3 при перемешивании с помощью лабораторного шейкера ПЭ-6410 в течение 5 ч при температуре 80 °С с получением образцов мДОС и мДОЛ соответственно. Физико-механические и физико-химические характеристики образцов ДОС, ДОЛ, мДОС, мДОЛ представлены в [26].

Для сравнения был выбран активированный уголь марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74, производство ООО «Профснаб», г. Санкт-Петербург), который перед использованием измельчили, и ситовым анализом выделили фракцию с размером частиц 0.75–2.00 мм (образец АУ).

В работе использовали смесь ПХБ, состоящую из ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилов. Готовили растворы смеси ПХБ в ацетоне с концентрацией 10 мг/см³, добавляли 5 см³ полученного раствора смеси ПХБ в ацетоне в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводили водой до метки и получали водный раствор смеси ПХБ с концентрацией 50 мг/дм³. Для извлечения ПХБ из модельных водных растворов до и после сорбции использовали жидкостную экстракцию *n*-гексаном при соотношении водной и органической фаз – 25 : 1. После расслоения фаз проводили анализ органической фазы с помощью метода газовой хроматографии (ГХ).

Для определения оптимального времени сорбции в конические колбы помещали 50 см³ водного раствора смеси ПХБ с концентрацией 50 мг/дм³, добавляли 1 г исследуемого сорбента и непрерывно перемешивали с помощью устройства ЛАБ-ПУ-01 со скоростью 130 об./мин при комнатной температуре в течение 1, 2, 3, 4, 7, 10, 14 сут. По окончании выбранного промежутка времени декантацией отделяли водную и

твердую фазы. Водную фазу анализировали, как описано выше. Твердую фазу высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Для исследования десорбции ПХБ из сорбентов высушенную твердую фазу после сорбции смеси ПХБ из водного раствора в течение первых 7 сут помещали в аппарат Сокслета и экстрагировали смесью *n*-гексана и ацетона в соотношении 1 : 1 в течение 3 ч. После охлаждения экстракта до комнатной температуры с помощью воды отделяли ацетон. Гексановую фракцию концентрировали упариванием на водяной бане до объема 2 см³. При *очистке серной кислотой* сконцентрированный экстракт переливали в делительную воронку и добавляли 1 см³ конц H₂SO₄, встряхивали. После расслоения фаз верхний органический слой отделяли от кислотного слоя и промывали 10 см³ дистиллированной воды. Органический слой отделяли и анализировали методом ГХ. При *очистке колоночной хроматографией* в стеклянную колонку размером 250×10 мм со стеклянной мембраной с отверстиями диаметром 1 мм помещали фильтровальную бумагу, далее заполняли колонку (снизу вверх) 1 г силикагеля, 1 г флорисила (силикагель, содержащий оксид магния), 0.5 г силикагеля, импрегнированного серной кислотой. Сконцентрированный экстракт пропускали через колонку, элюировали *n*-гексаном фракциями по 3 см³ и анализировали фракции методом ГХ. Фракции, в которых обнаружили ПХБ, объединяли, концентрировали до 2 см³ и анализировали методом ГХ.

Анализ экстрактов проводили методом ГХ с использованием газового хроматографа «GC-2010Plus» (фирма Shimadzu, Япония), с пламенно-ионизационным детектором (условия ГХ-ПИД), кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 (полидиметилсилоксан, 5%мас. фенильных групп), длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщиной пленки 0.25 мкм. Температура колонки – начальная 140 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 280 °С (выдержка 30 мин), температура испарителя – 250 °С, детектора – 300 °С. Газ-носитель – азот, деление потока – 1 : 30, расход через колонку – 1.0 мл/мин.

Количественную оценку содержания ПХБ в экстрактах водных растворов до и после сорбции проводили по методу абсолютной градуировки, используя *n*-гексановые экстракты модельных водных растворов смеси ПХБ, что позволило учесть неполноту извлечения ПХБ при жидкостной экстракции. Экстракты анализировали методом ГХ, регистрировали хроматограммы, рассчитывали и суммировали площади пиков групп и суммы конгенов ПХБ и с помощью градуировочных зависимостей определяли их остаточную концентрацию (*C*, мг/дм³). Для оценки эффективности сорбентов рассчитывали степень извлечения ПХБ из водных растворов (*R*, %) по формуле (1):

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где *C*₀ и *C* – концентрации ПХБ в водном растворе до и после сорбции соответственно, мг/дм³.

Количественную оценку содержания ПХБ в экстрактах после десорбции из сорбентов проводили по методу абсолютной градуировки методом ГХ, используя *n*-гексановые растворы смеси ПХБ. Эффективность десорбции групп конгенов и суммы ПХБ из сорбентов оценивали с помощью степени десорбции (*R*_о, %) по формуле (2):

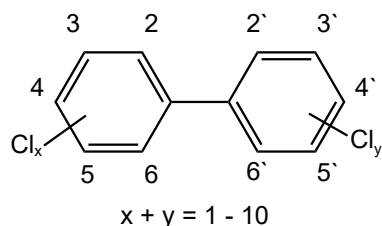
$$R_o = \frac{C_d}{C_{oc}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где *C*_{оc} – концентрация ПХБ в экстракте из сорбента при 100% сорбции из водного раствора, мг/см³; *C*_д – концентрация ПХБ в экстракте после десорбции, мг/см³.

Обсуждение результатов

ПХБ относятся к ароматическим органическим соединениям с содержанием от 1 до 10 атомов хлора. Индивидуальные изомеры называются конгенерами и различаются количеством и расположением атомов хлора в ароматических кольцах (рис.). Всего существует 209 конгенов ПХБ и, согласно ИЮПАК, проведена их нумерация [27].

Использованная в работе смесь ПХБ состояла из ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилов, идентификацию конгенов ПХБ в которой проводили с использованием данных статей [28–30]. Идентифицированные конгенеры ПХБ объединяли по группам, содержащих одинаковое количество атомов хлора.



Структура ПХБ и положения атомов хлора в конгенерах ПХБ

Состав и содержание групп конгенов ПХБ представлены в таблице 1. Эффективность всех исследуемых образцов при использовании их в качестве сорбентов оценивали по степени извлечения как групп конгенов ПХБ, так и суммы ПХБ.

При исследовании влияния на сорбцию ПХБ продолжительности процесса установлено, что в случае ДОС через 1 сут степень извлечения ПХБ составила 94.7%, 2 сут – 95.6%, а через 4 сут в водной фазе ПХБ не были обнаружены. При этом отмечено, что наиболее эффективно и быстрее сорбируются высокохлорированные ПХБ (табл. 2), что отличает сорбент ДОС от АУ, который наиболее эффективен для удаления из воды ди- и трихлорбифенилов.

Полное (100%) извлечение ПХБ сорбентом СКО достигается только через 7 сут. В случае использования сорбента ДОЛ на основе лиственной породы древесины степень извлечения ПХБ через 10 сут достигла величины 95.4%, и дальнейшее увеличение продолжительности сорбции до 14 сут способствовало даже уменьшению сорбционной способности до 93.9%, возможно за счет установления сорбционного равновесия. Также установлено, что первоначально наиболее эффективно сорбируются низкохлорированные ПХБ, а с увеличением времени сорбции возрастает и процент извлечения высокохлорированных ПХБ (табл. 2).

При исследовании сорбции химически модифицированными сорбентами мДОС и мДОЛ показано, что модификация оказала более значительное влияние на сорбцию ПХБ (как групп конгенов, так и суммы ПХБ) образцом ДОЛ на основе опилок древесины липы, при этом «выравнивая» эффективность извлечения как низко-, так и высокохлорированных конгенов ПХБ (табл. 2).

Таблица 1. Данные качественного и количественного состава смеси ПХБ

Группа ПХБ	Число конгенов	Содержание, %
Дихлорбифенилы	7	4.66
Трихлорбифенилы	14	23.00
Тетрахлорбифенилы	15	21.64
Пентахлорбифенилы	11	39.98
Гексахлорбифенилы	6	8.96
Гептахлорбифенилы	2	0.50

Таблица 2. Степень извлечения групп конгенов и суммы ПХБ из водных растворов в зависимости от сорбента и времени сорбции

Сорбент	Продолжительность сорбции, сут	Степень извлечения, %					
		Дихлор-бифенилы	Трихлор-бифенилы	Тетрахлор-бифенилы	Пентахлор-бифенилы	Гексахлор-бифенилы	Сумма ПХБ
АУ	1	100	97.7	96.8	97.1	95.1	97.5
	2	100	98.7	98.5	98.1	98.4	99.0
	4	100	100	100	100	100	100
ДОС	1	92.7	94.8	95.6	95.5	94.0	94.7
	2	93.1	95.5	96.5	97.2	98.9	96.1
	4	100	100	100	100	100	100
СКО	1	91.4	91.8	93.1	91.8	89.7	92.0
	2	94.4	94.8	95.7	94.6	94.2	94.9
	4	99.1	97.7	97.4	96.1	96.2	97.0
	7	100	100	100	100	100	100
ДОЛ	1	90.6	89.1	83.0	79.4	76.5	83.2
	3	91.2	92.2	90.6	87.5	85.7	93.6
	7	92.3	93.0	94.1	96.0	94.0	94.6
	10	93.1	93.7	95.7	96.1	96.2	95.4
	14	91.4	92.1	93.8	95.0	95.1	94.0
мДОС	1	93.6	95.0	94.6	94.5	92.6	94.5
мДОЛ	1	95.3	96.5	96.7	96.2	95.8	96.3

Исследование возможности применения исследуемых сорбентов для повторной сорбции ПХБ проводили следующим образом: в колбу помещали 50 см³ водного раствора смеси ПХБ с концентрацией 50 мг/дм³, добавляли отделенный после проведения сорбции в течение первых 7 сут сорбенты ДОС, ДОЛ, СКО, АУ и непрерывно перемешивали в течение следующих 7 сут. Далее декантацией отделяли водную фазу и анализировали на содержание ПХБ. В результате остаточная концентрация в водной фазе смеси ПХБ с использованием АУ составила 1.30 мг/дм³, то есть степень извлечения составила 97.4%, ДОС – 1.79 мг/дм³ (степень извлечения – 96.4%); СКО – 2.72 мг/дм³ (степень извлечения – 94.6%); ДОЛ – 4.28 мг/дм³ (степень извлечения – 91.4%). Очевидно, что исследуемые природные сорбенты могут быть использованы без регенерации для повторного извлечения ПХБ, поскольку их сорбционные характеристики сравнимы с традиционно используемым АУ. Однако стоит отметить, что в отличие от первичной сорбции в течение 7 сут с использованием АУ, где все группы конгенов ПХБ сорбировались одинаково, после повторной сорбции в экстрактах обнаружены преимущественно тетра-, пента- и гексахлорбифенилы. При повторной сорбции с использованием ДОС и ДОЛ результат сорбции аналогичен: эффективнее удалялись из водного раствора высокохлорированные ПХБ. При исследовании повторной сорбции с использованием СКО обнаружены все группы конгенов ПХБ, однако если за первые 7 сут быстрее сорбировались низкохлорированные ПХБ, после проведения повторной сорбции, наоборот, эффективнее проходило извлечение высокохлорированных ПХБ.

В экспериментах по десорбции ПХБ использовали сорбенты, отделенные после сорбции смеси ПХБ из водных растворов в течение того периода времени, когда было достигнуто полное извлечение ПХБ: 1) сорбенты ДОС, СКО, АУ, отделенные после сорбции в течение 7 сут; 2) ДОЛ – после 14 сут сорбции; 3) мДОС и мДОЛ – после 1 сут сорбции. Извлечение ПХБ из сорбентов проводили экстракцией в аппарате Сокслета. При сравнении очистки экстрактов серной кислотой и многослойной колоночной хроматографией установлено, что при использовании колоночной очистки удастся отделить от смеси ПХБ мешающие примеси, выделяющиеся из сорбентов, и это не оказывает влияние на анализ (табл. 3).

Установлено, что преимуществом при выборе фильтрующего материала для цикла «сорбция-десорбция» обладает сорбент ДОЛ на основе опилок древесины липы, эффективность десорбции ПХБ при применении которого достигает 61.5%. Природные сорбенты ДОС и СКО могут быть использованы для эффективного концентрационного извлечения ПХБ как стойких опасных загрязнителей из различных водных сред, поскольку их свойства сравнимы с характеристиками АУ. При этом с поверхности АУ в большей степени десорбируются высокохлорированные ПХБ, а из растительных сорбентов, наоборот, наиболее эффективно вымываются ди- и трихлорбифенилы (табл. 3). Химическая модификация 5 н HNO₃ опилок древесины сосны и липы способствовала как повышению степени десорбции всех групп конгенов ПХБ по сравнению с нативными сорбентами, так и, в целом, эффективности извлечения суммы ПХБ.

Таблица 3. Эффективность извлечения групп конгенов и суммы ПХБ при десорбции

ПХБ	Степень десорбции, %					
	АУ	СКО	ДОС	мДОС	ДОЛ	мДОЛ
Дихлорбифенилы	5.5	37.3	53.0	55.3	68.5	65.4
Трихлорбифенилы	9.1	32.3	54.7	56.9	64.5	68.8
Тетрахлорбифенилы	10.9	28.1	44.0	50.4	54.8	64.1
Пентахлорбифенилы	10.8	31.8	46.8	48.1	60.2	62.8
Гексахлорбифенилы	13.0	26.7	34.3	53.5	55.7	64.2
Сумма ПХБ	10.0	30.1	47.6	53.6	61.5	66.2

Выводы

Сорбционные технологии очистки сточных вод, характеризующиеся как природоподобные, являются наиболее экологичными, безопасными и экономически выгодными, поскольку могут использовать полезные свойства сорбентов, изготовленных из растительных отходов и сырья. В качестве сорбционных фильтрующих материалов для удаления из сточных вод ПХБ в работе исследованы природные лигноцеллюлозо-содержащие сорбенты, полученные из отходов деревопереработки – опилок сосны и липы, а также скорлупы кедрового ореха. Установлено, что сорбционная активность ДОС сопоставима с активностью АУ, достигая 100% извлечения ПХБ через 4 сут. Стоит отметить, что сорбент ДОС более эффективен для удаления из воды высокохлорированных ПХБ, в то время как АУ предпочтителен для извлечения ди- и трихлорбифенилов. При использовании СКО полная сорбция ПХБ достигается через 7 сут. В случае применения нативных

опилок липы 100% сорбция не достигается даже за 14 сут, однако химическая модификация опилок 5 н. HNO_3 позволяет повысить сорбционную емкость на 16% уже за 1 сут сорбции.

Выявлено, что все исследуемые природные сорбенты могут быть использованы без регенерации для повторного извлечения ПХБ, причем при повторной сорбции наблюдается преимущественно рост эффективности извлечения высокохлорированных ПХБ. В качестве сорбционного материала, наиболее подходящего для осуществления цикла «сорбция-десорбция» ПХБ, могут быть рекомендованы опилки древесины липы с размером частиц 0.75–2.00 мм. Степень десорбции суммы ПХБ, накопленной в ДОЛ за 14 сут, составила 61.5%, тогда как десорбция ПХБ с поверхности ДОС достигает только 47.6%, с поверхности АУ – 10%. Установлено, что химическая модификация опилок древесины как хвойной, так и лиственной породы древесины азотной кислотой способствует повышению эффективности десорбции ПХБ на 8–12%.

Благодарности

Для выполнения работы использовано оборудование Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС»).

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № гос. рег. 124020500047-5.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Shukla A., Zhang Y.-H., Dubey P., Margrave J.L., Shukla S.S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water // *Journal of Hazardous Materials*. 2002. Vol. 95, no. 1–2. Pp. 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00089-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00089-4).
2. Денисова Т.Р., Шайхиев И.Г. Использование компонентов лиственных деревьев средней полосы России в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Обзор литературы // *Вестник технологического университета*. 2017. Т. 20, №24. С. 145–158.
3. Малышкина Е.С., Вялкова Е.И., Осипова Е.Ю. Использование природных сорбентов в процессе очистки воды от нефтепродуктов // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2019. Т. 21, №1. С. 188–199. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2019-21-1-188-200>.
4. Графова Е.О., Сюнев В.С., Симонова И.В. Обоснование применения сорбционного материала для очистки нефтезагрязненных стоков предприятий лесопромышленной инфраструктуры // *Вестник Поволжского государственного технологического университета*. Сер.: Лес. Экология. Природопользование. 2022. №4 (56). С. 74–84. <https://doi.org/10.25686/2306-2827.2022.4.74>.
5. Евстигнеев В.Д. О перспективах применения отходов лесопиления в качестве фильтрующего материала локальных очистных сооружений // *Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика*. 2015. Т. 3, №9-3 (20-3). С. 52–56.
6. Nguyen H.D., Tran H.N., Chao H.-P., Lin C.-C. Activated Carbons Derived from Teak Sawdust-Hydrochars for Efficient Removal of Methylene Blue, Copper, and Cadmium from Aqueous Solution // *Water*. 2019. Vol. 11. Article 25881. <https://doi.org/10.3390/w11122581>.
7. Еремина А.О., Рудковский А.В., Соболев А.А., Таран О.П., Чесноков Н.В. Пористые углеродные материалы из отходов лиственницы сибирской и коры пихты сибирской при сорбции органических поллютантов из водных растворов // *Вестник Томского государственного университета*. Химия. 2019. №14. С. 65–78. <https://doi.org/10.17223/24135542/14/5>.
8. Chikri R., Elhadiri N., Benchanaa M., El maguana Y. Efficiency of Sawdust as Low-Cost Adsorbent for Dyes Removal // *Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 2020, no. 1. Article 8813420. <https://doi.org/10.1155/2020/8813420>.
9. Larous S., Meniai A.H. The use of sawdust as by product adsorbent of organic pollutant from wastewater: adsorption of phenol // *Energy Procedia*. 2012. Vol. 18. Pp. 905–914. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.105>.
10. Berraksu N., Ayan E.M., Yanik J. Use of forestry wastes for biosorption of dyes and Cr(VI) // *Journal of chemistry*. 2013. Vol. 2013, no. 1. Article 427586. <https://doi.org/10.1155/2013/427586>.
11. Богаев А.В., Лебедев И.А., Карчевский Д.Ф., Берестенников Д.А., Вторушина О.О. Получение активных углей из скорлупы кедрового ореха // *Ползуновский вестник*. 2013. №1. С. 282–284.

12. Денисова Т.Р., Шайхиев И.Г., Маврин Г.В., Сиппель И.Я., Мубаракшина А.Ю. Удаление нефтяных плёнок с поверхности воды модифицированными отходами деревообработки липы // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20, №3. С. 156–158.
13. Ахадов А.А., Муродов М.Н., Хайитов Р.Р., Орипова Л.Н., Тошкузиёв Т.М. Определение структурно-сорбционные свойства активированного угля, полученного из скорлупы косточек урюка // Science and Education. 2021. Т. 2, №1. С. 52–58.
14. Трегер Ю.А. Стойкие органические загрязнители. Проблемы и пути их решения // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6, №5. С. 87–97.
15. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии. 1998. Т. 67, №8. С. 788–800.
16. Кухарчик Т.И., Какарека С.В., Хомич В.С., Курман П.В., Воропай Е.Н. Полихлорированные бифенилы в почвах Белоруссии: источники, уровни загрязнения, проблемы изучения // Почвоведение. 2007. №5. С. 532–540.
17. Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия: учебник. М., 2013. 304 с.
18. Демин Б.Н., Граевский А.П., Крылов С.С., Демешкин А.С., Власов С.В. Источники и уровни экстремального загрязнения природной среды полихлорированными бифенилами в районах хозяйственной деятельности российских предприятий на архипелаге Шпицберген // Арктика: экология и экономика. 2013. №3 (11). С. 25–39.
19. Amstaetter K., Eak E., Cornelissen G. Sorption of PAHs and PCBs to activated carbon: coal versus biomass-based quality // Chemosphere. 2012. Vol. 87, no. 5. Pp. 573–578. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.007>.
20. Zhou Y., Miao D., Gomez-Eyles L.J., Ghosh U., Bi M., Li J., Ren F. Comparative study on polychlorinated biphenyl sorption to activated carbon and biochar and the influence of natural organic matter // Chemosphere. 2022. Vol. 287. Pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132239>.
21. Binglu D., Xingqiu Z., Xingjian Y., Zhi D., Guining L. Removal of polychlorinated biphenyls and recycling of tween-80 in soil washing eluents // Desalination and Water Treatment. 2017. Vol. 64. Pp. 109–117. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0235>.
22. Mekky A.H., Khathi M.T., Saheeb A.A. Removal of three phenolic compounds [polychlorinated biphenyl (PCB 105, PCB 118 and PCB 150)] from aqueous solution by fiber palm as a biosorbent // Journal of Global Pharma Technology. 2019. Vol. 11, no. 3. Pp. 371–380.
23. Домрачева В.А., Вещева Е.Н. Модифицирование углеродных сорбентов для повышения эффективности извлечения тяжелых металлов из сточных вод и техногенных образований // Вестник ИрГТУ. 2010. №4 (44). С. 134–138.
24. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11, №3. С. 350–356.
25. Дворянкин Д.Ю., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Клепалова И.А. Исследование физико-химических характеристик модифицированных углеродных сорбентов на основе древесных отходов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, №5. С. 868–878.
26. Дворянкин Д.Ю., Первова И.Г., Дягилева П.Д., Саморукова М.А., Первова М.Г. Углеродные сорбенты на основе опилок различных пород древесины // Материалы XV Международной научно-технической конференции «Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий». Екатеринбург, 2024. С. 557–562.
27. Mills III S.A., Thal D.I., Barney J. A summary of the 209 PCB congener nomenclature // Chemosphere. 2007. Vol. 68. Pp. 1603–1612. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.052>.
28. Первова М.Г., Плотникова К.А., Горбунова Т.И., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. Исследование конгенов полихлорированных бифенилов в технической смеси Трихлорбифенил // Журнал общей химии. 2015. Т. 85, №8. С. 1374–1379.
29. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Промышленникова Е.П., Пашкевич К.И. Идентификация изомерных полихлорированных бифенилов в продукте «Совол» // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, №1. С. 41–44.
30. Шелепчиков А.А., Бродский Е.С. Изомерно-специфический анализ состава технических смесей полихлорбифенилов: Совол, Совтол и Трихлорбифенил // Масс-спектрометрия. 2015. Т. 12, №3. С. 201–209.

Поступила в редакцию 11 сентября 2024 г.

После переработки 23 апреля 2025 г.

Принята к публикации 20 мая 2025 г.

Pervova M.G.^{1*}, Samorukova M.A.¹, Dvoryankin D.Yu.², Pervova I.G.², Saloutin V.I.¹ APPLICATION OF PLANT ORIGIN SORBENTS FOR EXTRACTION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS FROM THE AQUATIC ENVIRONMENT

¹ Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, st. S. Kovalevskoy, 22, Ekaterinburg, 620108, Russia, pervova@ios.uran.ru

² Ural State Forest Engineering university, Sibirskiy tract, 37, Ekaterinburg, 620100, Russia

The purpose of the work was to study the possibility of using sorbents of plant origin (native and chemically modified wood sawdust of various species) as filter materials for the neutralization of wastewater containing polychlorinated biphenyls (PCBs). Native samples of sawdust from Scots pine (*Pinus sylvestris*) and linden (*Tilia europaea*) wood with a particle size of 0.75–2.00 mm, as well as Siberian cedar (*Pinus sibirica*) shells with a particle size of 0.55–0.75 mm, which are waste wood processing, have been studied as an alternative to active carbons (AC). The sorption properties of lignocellulose-containing sorbents were studied in a static mode using the example of sorption of both the sum of PCBs and groups of PCB congeners from aqueous media. The concentration of PCBs in model aqueous solutions before and after sorption was determined by gas chromatography with flame ionization detection. It has been shown that 100% recovery of PCBs is achieved in 4 days when using pine sawdust (comparable to activated carbon), and in 7 days in the presence of pine nut shells. The use of pine sawdust is more effective for removing highly chlorinated PCBs from water, while AC is preferable for the extraction of di- and trichlorinated biphenyls. For the sorbent based on linden sawdust, the degree of PCB recovery reached 94% only after 14 days. It has been established that chemical modification of natural sorbents with a 5N HNO₃ solution increases the degree of PCB extraction by linden sawdust. It has been proven that the PCB extraction efficiency remains up to 91–97% upon repeated use of the studied sorbents without their corresponding regeneration. When studying the desorption of PCBs after accumulation over a certain period (from 1 to 14 days) in the composition of sorbents, it was found that the degree of desorption of PCBs from AC was 10%, from pine nut shells – 30%, from native and chemically modified pine and linden sawdust – 46 and 65% respectively. Linden wood sawdust with a particle size of 0.75–2.00 mm can be recommended as a sorption material most suitable for implementing the "sorption – desorption" cycle of PCBs.

Keywords: sorption, polychlorinated biphenyls, Scots pine sawdust, linden wood sawdust, Siberian pine nut seed shells, activated carbon, gas chromatography, sorption kinetics, desorption.

For citing: Pervova M.G., Samorukova M.A., Dvoryankin D.Yu., Pervova I.G., Saloutin V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 4, pp. 425–433. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250415792>.

References

- Shukla A., Zhang Y.-H., Dubey P., Margrave J.L., Shukla S.S. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, vol. 95, no. 1–2, pp. 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00089-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00089-4).
- Denisova T.R., Shajhiev I.G. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 24, pp. 145–158. (in Russ.).
- Malysheva E.S., Vyalkova E.I., Osipova E.Yu. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2019, vol. 21, no. 1, pp. 188–199. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2019-21-1-188-200>. (in Russ.).
- Grafova E.O., Syunyov V.S., Simonova I.V. *Vestnik Povolzhskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Ser.: Les. Ekologiya. Prirodopol'zovanie*, 2022, no. 4 (56), pp. 74–84. <https://doi.org/10.25686/2306-2827.2022.4.74>. (in Russ.).
- Evstigneev V.D. *Aktual'nye napravleniya nauchnykh issledovaniy XXI veka: teoriya i praktika*, 2015, vol. 3, no 9-3 (20-3), pp. 52–56. (in Russ.).
- Nguyen H.D., Tran H.N., Chao H.-P., Lin C.-C. *Water*, 2019, vol. 11, article 25881. <https://doi.org/10.3390/w11122581>.
- Eremina A.O., Rudkovskij A.V., Sobolev A.A., Taran O.P., Chesnokov N.V. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*, 2019, no. 14, pp. 65–78. <https://doi.org/10.17223/24135542/14/5>. (in Russ.).
- Chikri R., Elhadiri N., Benchanaa M., El Maguana Y. *Journal of Chemistry*, 2020, vol. 2020, no. 1, article 8813420. <https://doi.org/10.1155/2020/8813420>.
- Larous S., Meniai A.H. *Energy Procedia*, 2012, vol. 18, pp. 905–914. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.105>.
- Berraksu N., Ayan E.M., Yanik J. *Journal of Chemistry*, 2013, vol. 2013, no. 1, article 427586. <https://doi.org/10.1155/2013/427586>.
- Bogaev A.V., Lebedev I.A., Karchevskij D.F., Berestennikov D.A., Vtorushina O.O. *Polzunovskij vestnik*, 2013, no. 1, pp. 282–284. (in Russ.).
- Denisova T.R., Shajhiev I.G., Mavrin G.V., Sippel' I.Ya., Mubarakshina A.Yu. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 3, pp. 156–158. (in Russ.).
- Ahadov A.A., Murodov M.N., Hajitov R.R., Oripova L.N., Toshkuziev T.M. *Science and Education*, 2021, vol. 2, no. 1, pp. 52–58. (in Russ.).
- Treger Yu.A. *Vestnik MITKhT*, 2011, vol. 6, no. 5, pp. 87–97. (in Russ.).
- Zanaveskin L.N., Averb'yanov V.A. *Uspekhi khimii*, 1998, vol. 67, no. 8, pp. 788–800. (in Russ.).
- Kukharchik T.I., Kakareka S.V., Khomich V.S., Kurman P.V., Voropay Ye.N. *Pochvovedeniye*, 2007, no. 5, pp. 532–540. (in Russ.).
- Motuzova G.V., Karpova E.A. *Khimicheskoe zagryaznenie biosfery i ego ekologicheskie posledstviya: uchebnik* [Chemical pollution of the biosphere and its environmental consequences: textbook]. Moscow, 2013, 304 p. (in Russ.).

* Corresponding author.

18. Demin B.N., Graevskij A.P., Krylov S.S., Demeshkin A.S., Vlasov S.V. *Arktika: ekologiya i ekonomika*, 2013, no. 3 (11), pp. 25–39. (in Russ.).
19. Amstatter K., Eak E., Cornelissen G. *Chemosphere*, 2012, vol. 87, no. 5, pp. 573–578. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.007>.
20. Zhou Y., Miao D., Gomez-Eyles L.J., Ghosh U., Bi M., Li J., Ren F. *Chemosphere*, 2022, vol. 287, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132239>.
21. Binglu D., Xingqiu Z., Xingjian Y., Zhi D., Guining L. *Desalination and Water Treatment*, 2017, vol. 64, pp. 109–117. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0235>.
22. Mekky A.H., Khathi M.T., Saheeb A.A. *Journal of Global Pharma Technology*, 2019, vol. 11, no. 3, pp. 371–380.
23. Domracheva V.A., Veshcheva E.N. *Vestnik IrGTU*, 2010, no. 4 (44), pp. 134–138. (in Russ.).
24. Gimaeva A.R., Valinurova E.R., Igдавлетова D.K., Kudasheva F.H. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2011, vol. 11, no. 3, pp. 350–356. (in Russ.).
25. Dvoryankin D.Yu., Pervova I.G., Maslakova T.I., Klepalova I.A. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2023, vol. 23, no. 5, pp. 868–878. (in Russ.).
26. Dvoryankin D.Yu., Pervova I.G., Dyagileva P.D., Samorukova M.A., Pervova M.G. *Materialy XV Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Effektivnyj otvet na sovremennye vyzovy s uchetom vzaimodejstviya cheloveka i prirody, cheloveka i tekhnologii»*. [Abstracts: XV International Scientific and Technical Conference «Effective response to modern challenges, taking into account the interaction of man and nature, man and technology»]. Ekaterinburg, 2024, pp. 557–562. (in Russ.).
27. Mills III S.A., Thal D.I., Barney J. *Chemosphere*, 2007, vol. 68, pp. 1603–1612. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.052>.
28. Pervova M.G., Plotnikova K.A., Gorbunova T.I., Saloutin V.I., Chupahin O.N. *Zhurnal obshchej khimii*, 2015, vol. 85, no. 8, pp. 1374–1379. (in Russ.).
29. Kirichenko V.E., Pervova M.G., Promyshlennikova E.P., Pashkevich K.I. *Analitika i kontrol'*, 2000, vol. 4, no. 1, pp. 41–44. (in Russ.).
30. Shelepchikov A.A., Brodskij E.S. *Mass-spektrometriya*, 2015, vol. 12, no. 3, pp. 201–209. (in Russ.).

Received September 11, 2024

Revised April 23, 2025

Accepted May 20, 2025

Сведения об авторах

Первова Марина Геннадьевна – доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений, pervova@ios.uran.ru

Саморукова Мария Андреевна – ведущий инженер-исследователь лаборатории фторорганических соединений, eremina-masha@yandex.ru

Дворянкин Даниил Юрьевич – магистрант, daniil.dvoryankin.02@mail.ru

Первова Инна Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физико-химической технологии защиты биосферы, pervovaig@m.usfeu.ru

Салютин Виктор Иванович – доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией фторорганических соединений, saloutin@ios.uran.ru

Information about authors

Pervova Marina Gennadyevna – Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Organofluorine Compounds, pervova@ios.uran.ru

Samorukova Maria Andreyevna – Leading Research Engineer, Laboratory of Organofluorine Compounds, eremina-masha@yandex.ru

Dvoryankin Daniil Yuryevich – Master's Student, daniil.dvoryankin.02@mail.ru

Pervova Inna Gennadyevna – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Physicochemical Technology of Biosphere Protection, pervovaig@m.usfeu.ru

Saloutin Viktor Ivanovich – Doctor of Chemical Sciences, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Head of the Laboratory of Organofluorine Compounds, saloutin@ios.uran.ru