

УДК 504.05/06(075)

Г. И. Павлов, С. Ю. Гармонов, Р. Н. Исмаилова,
М. В. Стремоухова, А. И. Галимова, Р. В. Кондукторов

УСТАНОВЛЕНИЕ СОСТАВА ОТРАБОТАННЫХ ШПАЛ

Ключевые слова: отработанные шпалы, экологичность.

Приведены результаты исследований химического состава отработанных шпал методами хромато-масс-спектрометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии. Показано, что в отработанных шпалах присутствует множество химических соединений. Среди них имеются вещества, отнесенные к токсикантам I класса опасности и обладающие доказанными канцерогенными свойствами.

Keywords: waste railway ties, ecological importance.

The results of studies of the chemical composition of the exhaust sleepers means of chromatography-mass spectrometry and atomic absorption spectrometry. It is shown that in the sleepers of the exhaust has a lot of chemical compounds. They include substances classified as toxicants 1 hazard class and has proven carcinogenic properties.

Деревянные железнодорожные шпалы пропитывают антисептическими и фунгицидными растворами для борьбы с дереворазрушающими грибами и насекомыми для продолжительного сохранения прочности древесины в процессе эксплуатации. В путевом хозяйстве при выполнении различных видов ремонта пути, образуется большое количество отработанных деревянных шпал, пропитанных антисептическими средствами, в процессе эксплуатации которые подвергались интенсивному воздействию факторов окружающей среды, включая фотохимическую деструкцию и разложение [1].

В качестве импрегнаторов-антисептиков в РФ применяют в масло каменноугольное и жидкость термokatалитическую [2,3]. Данные антисептики содержат в своем составе многие органические соединения, обладающие высокой летучестью, а также токсичными, в особенности, канцерогенными свойствами [4]. Эти соединения, попав в воздух, способны вызвать интоксикации у людей и появление онкологических заболеваний [5,6].

Иногда такие шпалы (обычно бывшие в промышленном использовании, т. е. списанные за ненадобностью или по причине выработки срока службы, но в хорошем состоянии) используются частными лицами при постройке не только временных фундаментов и лёгких зданий, например сараев и гаражей, но и для постройки жилых домов или дач, тем самым создавая серьёзную опасность здоровью живущих в них людей, особенно детей, а также в качестве дров для сжигания в своих бытовых печах.

Цель данной работы: проведение исследований химического состава отработанных шпал методами хромато-масс-спектрометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии.

Экспериментальная часть

При проведении анализа использовался газовый хроматограф Focus (Thermo) (колонка капиллярная VF-1ms - длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина неподвижной фазы 0,25 мкм); масс-селективный детектор (DSQ II ионизация электронным ударом, энергия ионизации 70 эВ,

отношение шум/сигнал m/z - 272, $1 \cdot 10^{-12}$ OFN - 100:1); двухстадийный термодесорбер ТДС-1 с охлаждаемой ловушкой на элементе Пельтье (максимальная температура десорбции 250°C, диапазон рабочих температур ловушки - 25 °C - 250°C, скорость нагрева ловушки 1000 °C мин⁻¹).

Параметры хроматографирования соответствовали значениям: температура испарения 250°C; программа термостата: от 80 до 280°C; режим обработки TransferLine, 250°C; режим сканирования: 50-600 m/z.

Идентификация пиков на хроматограмме проводилась в приложении NIST MS Search 2.0 (применялись как встроенные библиотеки масс-спектров, так и пользовательские).

Пробоподготовка шпал проводилась по следующей методике: фрагмент полученного для исследования образца массой 20 г, измельчался и помещался в колбу с притертой крышкой. Туда же добавляли 50 мл перегнанного хлороформа. Емкость герметизировалась и помещалась в термостатируемый (40 °C) шейкер на 30 мин. Полученный экстракт фильтровался и концентрировался на роторном испарителе до объема 2-3 мл. Полученная смола черно-коричневого цвета фракционировалась на фракции с $T_{кип}$ до 150 °C – фракция 1 и до 250 °C – фракция 2.

При проведении атомно-абсорбционного анализа проводили окислительный обжиг проб с последующим разложением остатка смесью кислот. Количественное определение тяжелых металлов проводят методом атомно-абсорбционной спектрометрии в стандартных для каждого элемента условиях. Из-за сложности и многокомпонентности состава проб и высокого содержания кальция, магния, железа, а также различных органических соединений, обязательной процедурой перед кислотным разложением пробы является прокаливание пробы в муфельной печи при температуре 400 - 450°C в течение двух часов. Повышение температуры обжига выше 450°C нежелательно из-за возможных потерь свинца. Последующее кислотное разложение проводят смесью концентрированных кислот HF-HNO₃,

HF-HCl, HClO₄-HF, HNO₃-HCl в зависимости от состава проб.

Результаты и их обсуждение

Результаты хромато-масс-спектрометрических исследований показали, что в составе экстрактов из отработанных шпал содержится большое количество органических соединений. Хроматограмма фракции 1 приведена на рис. 1. Масс-спектры соединений, обнаруженные в хлороформном экстракте древесины отработанной шпалы без предварительной очистки представлены на рис. 2. Имеются так же пики толуола, этилбензола, метилэтилбензола, кумола, ксилолов (все 3 изомера), фенола.

Для очистки от матричных компонентов фракция 1 эмульгировалась водно-спиртовым раствором NaOH при нагревании. Полученная смола отмывалась CCl₄. Экстракт упаривался до объема 0,3 мл и подвергался анализу. Хроматограмма после обработки экстракта, для удаления фенолов и других мешающих соединений в виде смолы привела к уменьшению числа пиков на хроматограмме (рис. 3). При этом были идентифицированы (время удерживания): инден (8,03), нафталин (8,49), 9-метилнафталин (9,37), диметилнафталин (9,55), дифенил (10,30), дифенилен оксид (11,46), дифениленсульфид (11,46), 2-фенилнафталин (28,02), флуорантен (30,07), пирен (31,20). Фракция 2 представляет собой смесь углеводов C₁₃-C₂₃ и конденсированных циклов.

Результаты определения органических соединений в экстрактах отработанных шпалах

приведены в табл. 1. Среди соединений, присутствующих в шпалах имеются вещества, отнесенные к токсикантам 1 класса опасности и обладающие доказанными канцерогенными свойствами.

Хроматограммы образцов отработанных шпал разных серий представляют собой практически аналогичную картину, повторяя в основном и компонентный состав: инден, нафталин, 9-метилнафталин, этилнафталин, диметилнафталин, дифенил, 4,4-диметилдифенил, дифенилен оксид, дифениленсульфид, 2-фенилнафталин, флуорантен, пирен.

Следует отметить, что в отработанных шпалах содержатся продукты окисления древесины и, видимо, пропиточных растворов, а также высокотоксичные продукты окисления ароматических углеводородов, содержащихся в шпалах. Появление высокотоксичных соединений, являющихся возможными продуктами деструкционных процессов, подтверждает предположение о влиянии интенсивного воздействия факторов окружающей среды, включая фотохимическую деструкцию и разложение компонентов шпал.

Проведено определение валового содержания металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца и никеля в шпалах, содержащих различное количество органического вещества, методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. Результаты определения металлов в отработанных шпалах (в %): железо 1,5, марганец 0,61, хром 0,35, никель 0,22, алюминий – не обн., кремний – не обн., молибден 0,032.

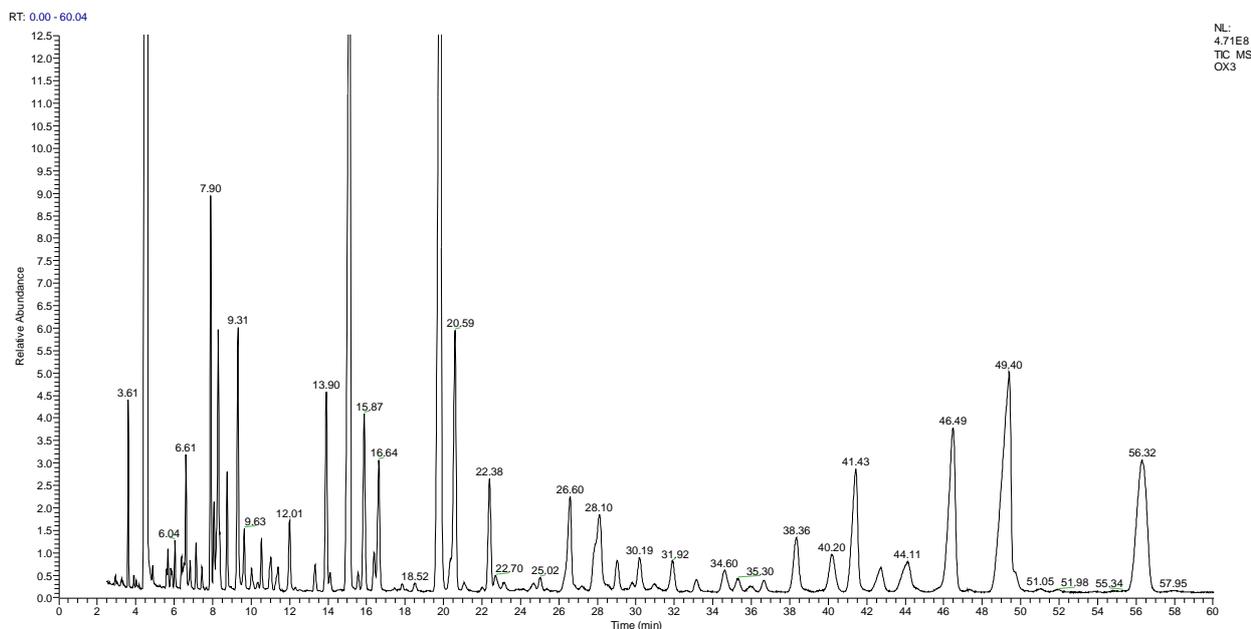


Рис. 1 - Хроматограмма фракции 1

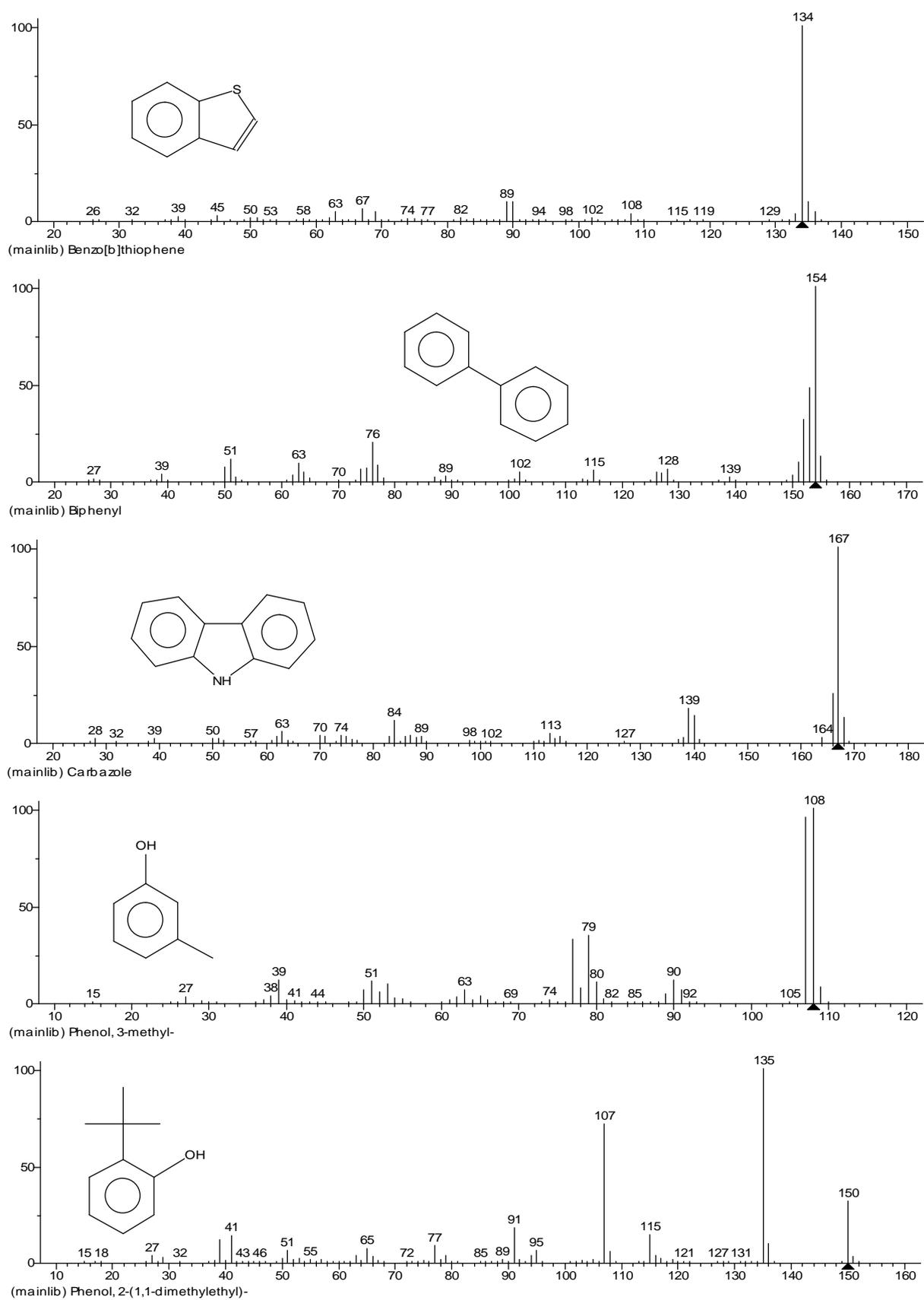


Рис. 2 - Масс-спектры соединений, обнаруженные в экстракте древесины отработанных шпал

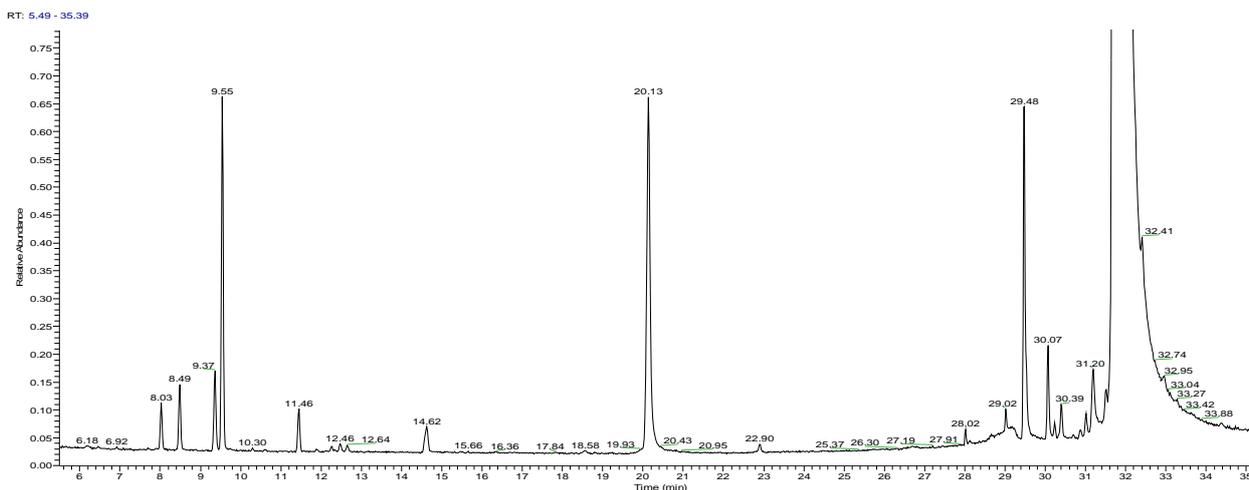


Рис. 3 – Хроматограмма фракции 2

Учитывая комплексное негативное воздействие на окружающую среду, ситуация требует подходов по обеспечению экологической безопасности отработанных шпал. Отходы высокого класса опасности – отработанные железнодорожные шпалы, пропитанные химическими соединениями, представляют потенциальную опасность для здоровья человека. Сложностью в утилизации шпал является высокая степень токсичности применяемых антисептиков (креозота, каменноугольного масла и крезола).

Таблица 1 – Состав органических веществ экстрактов отработанных шпал

Наименование компонента	Содержание, %
Нафталин и его гомологи	14,0
Аценафтен	5,49
Дефинеленоксид	1,1
Бензфлуорены	1,03
Бензантрацен	0,94
Бенз(а)пирен (в возг.)	0,3
Флуорантен	6,93
Хризен	3,15
Хинолин и его аналоги	0,96
Гомологи пиридина	0,15
Ксиленолы	0,84
Дефинеленоксид	1,1
Флуорен	3,42
Пирен	4,3
Фенантрен	8,3
Индол	0,58

Фенантрацен	6,45
Пирен	4,30
Карбазол	0,58
Фенолы	3,94
Крезолы	1,14

Литература

1. ОАО «РЖД». Экологическая стратегия ОАО «Российские железные дороги» на период до 2017 года и перспективу до 2030 года. [Электронный ресурс] – ОАО «РЖД», 2014. – Режим доступа: http://doc.rzd.ru/doc/public/ru?STRUCTURE_ID=704&layer_id=5105&referer=LayerId=5104&id=6415&print=1.
2. ГОСТ 78-2004. Шпалы деревянные для железных дорог широкой колеи. Технические условия. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2005.
3. ГОСТ 10835-78. Масло сланцевое для пропитки древесины. Технические условия. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1999.
4. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Москва: Стандартиформ, 2007.
5. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест. Гигиенические нормативы // Техэксперт: Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901865554>.
6. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы // Техэксперт: Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901862250>.

© **Г. И. Павлов** – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой специальных технологий в образовании Казанского национального исследовательского технического университета (КНИТУ-КАИ) им. А.Н. Туполева, pavlov16@mail.ru; **С. Ю. Гармонов** – д.х.н., профессор кафедры инженерной экологии КНИТУ, serggar@mail.ru; **Р. Н. Исмаилова** – к.х.н., доцент той же кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, isma_70@mail.ru; **М. В. Стремоухова** – аспирант кафедры специальных технологий в образовании Казанского национального исследовательского технического университета (КНИТУ-КАИ) им. А.Н. Туполева; **А. И. Галимова** – аспирант кафедры специальных технологий в образовании КНИТУ-КАИ) им. А.Н. Туполева, galimova.alfiya@mail.ru; **Р. В. Кондукторов** – магистрант кафедры инженерной экологии КНИТУ.

© **G. I. Pavlov** – doctor of technical Sciences, Professor, head of Department of special technologies in education Kazan national research technical University (KNRTU-KAI) to them. A. N. Tupolev, pavlov16@mail.ru; **S. Yu. Garmonov** – DSC, Professor, Department of environmental engineering of KNRTU, serggar@mail.ru; **R. N. Ismailova** – Ph.D., associate Professor, Department of analytical chemistry, certification and quality management of KNRTU, isma_70@mail.ru; **M. V. Stremoukhova** – postgraduate student of the Department of special technologies in education KNRTU-KA to them. A. N. Tupolev; **A. I. Galimova** – postgraduate student of the Department of special technologies in education KNRTU-KAI to them. A. N. Tupolev, galimova.alfiya@mail.ru; **R. V. Konduktorov** – graduate student of the Department of environmental engineering of KNRTU.