

*Олександра Демецька, Ірина Андрусишина, Тетяна Ткаченко,
Анна Лук'яненко, Юрій Полукаров*

НАНОРОЗМІРНІ ФРАКЦІЇ ТВЕРДОЇ СКЛАДОВОЇ ЗВАРЮВАЛЬНИХ АЕРОЗОЛІВ, ЩО УТВОРЮЮТЬСЯ ПІД ЧАС ЗВАРЮВАННЯ ПОКРИТИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ ЗІ ЗНИЖЕНИМ ВМІСТОМ ХРОМУ (VI)

*Александра Демецкая, Ирина Андрусишина, Татьяна Ткаченко,
Анна Лукьяненко, Юрий Полукаров*

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ФРАКЦИИ ТВЕРДОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СВАРОЧНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ СВАРКЕ ПОКРЫТЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ СО СНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА (VI)

*Oleksandra Demetska, Irina Andrusyshyna, Tetiana Tkachenko,
Anna Lukianenko, Yurii Polukarov*

NANOSIZE FRACTIONS OF THE WELDING AEROSOL HARD COMPONENT THAT EMIT DURING WELDING OPERATIONS USING COATED ELECTRODES WITH REDUCED CHROMIUM (VI) CONTENT

Проведено аналіз нанорозмірних фракцій, що утворюються під час зварювання дослідними електродами з політиєними санітарно-гігієнічними характеристиками, а саме зі зниженим вмістом хрому (VI). Оцінено емісію наночастинок у повітря робочої зони та хімічний склад нанорозмірних фракцій під час зварювання високолегованими марками дослідних електродів з рутиловим видом покриття (п'ять марок) та різним типом зв'язуючого зі зниженим вмістом хрому (VI). Встановлено, що зварювання дослідними електродами супроводжується значною емісією в повітря робочої зони частинок нанодіапазону, що відрізняється динамікою в часі загальної концентрації наночастинок, їх пофракційним розподілом та вмістом нанорозмірних металів. У процесі зварювання всіма дослідними електродами в повітрі робочої зони виявлено нанорозмірні метали: хром, марганець, цинк, залізо, кобальт, мідь, кремній. Дослідні електроди при зварюванні продемонстрували тенденцію щодо зменшення емісії в повітря робочої зони нанорозмірних металів, зокрема, хрому, що кореспондує зі зниженням вмісту цього елемента в їхньому складі.

Ключові слова: нанорозмірні фракції, зварювальні аерозолі, зварювальні електроди, повітря робочої зони, хром (VI).

Табл.: 3. Рис.: 6. Бібл.: 7.

Проанализированы наноразмерные фракции, образующиеся при сварке опытными электродами с улучшенными санитарно-гигиеническими характеристиками, а именно пониженным содержанием хрома (VI). Оценена эмиссия наночастиц в воздухе рабочей зоны и химический состав наноразмерных фракций при сварке высоколегированными марками опытных электродов с рутиловым видом покрытия (пять марок) и разным типом связывающего с пониженным содержанием хрома (VI). Установлено, что сварка опытными электродами сопровождается значительной эмиссией в воздух рабочей зоны частиц нанодиапазона, которая отличается динамикой во времени общей концентрации наночастиц, их пофракционным распределением и содержанием наноразмерных металлов. При сварке всеми опытными электродами в воздухе рабочей зоны выявлены наноразмерные металлы: хром, марганец, цинк, железо, кобальт, медь, кремний. Опытные электроды при сварке продемонстрировали тенденцию к уменьшению эмиссии в воздух рабочей зоны наноразмерных металлов, в частности, хрома, что коррелирует со снижением содержания этого элемента в их составе.

Ключевые слова: наноразмерные фракции, сварочные аэрозоли, сварочные электроды, воздуха рабочей зоны, хром (VI).

Табл.: 3. Рис.: 6. Библ.: 7.

The paper is aimed to the analysis of nanosize fractions that emit during welding operations using the test electrodes with improved sanitary and hygienic characteristics, specifically with reduced chromium (VI) content. An emission of nanoparticles to the air of working zone as well as chemical composition of nanosize fractions during welding operations with superalloyed classifications of test electrodes with rutile coating (five classifications) and various types of binding agent with reduced chromium (VI) content were assessed. It was found that welding using test electrodes with improved sanitary and hygienic characteristics is followed by significant emission to the air of working zone of nanosize particles that differs in the concentration-time dynamics, size distribution, and content of nanosize metals. During welding with all test electrodes nanosize metals, such as chromium, manganese, zinc, iron, cobalt, cuprum, silicon, were found in the air of working zone. Test electrodes during welding shown reduced emission of nanosize metals, including chromium, and that corresponds to reduction of this element content in their composition.

Key words: nanoscale fraction, welding aerosols, welding electrodes, a working zone air, chromium (VI).

Tab.: 3. Pic.: 6. Bibl.: 7.

Постановка проблеми. Незважаючи на те, що промислові аерозолі як професійна шкідливість вивчаються досить давно, дотепер не вирішено багато питань щодо залежності їх-

ної біологічної агресивності від основних фізико-хімічних властивостей. До останніх можна віднести дисперсність частинок, зокрема, нанорозмірних фракцій твердої складової зварювальних аерозолів (ТСЗА), їхні структурні параметри, розчинність окремих сполук [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що емісією наночастинок у повітря робочої зони можуть супроводжуватися як виробничі процеси, кінцевим продуктом яких є наноматеріали (електронно-променевий синтез у вакуумі, механосинтез, хімічний синтез), так і процеси, що безпосередньо не пов'язані з нанотехнологіями, зокрема, електрозварювання [2]. При цьому останніми роками накопичено достатньо експериментальних даних, які свідчать на користь того, що речовинам у нанодіапазоні притаманна більш висока біологічна активність і пошкоджуюча дія [3; 4; 5].

У межах програм нанобезпеки у провідних європейських країнах та США основну увагу приділяють наноматеріалам (тобто створеним за допомогою нанотехнологій), при цьому певна увага приділяється розумінню елімінації металів зі зварювальних аерозолів та дослідженням впливу їх на людину, контролю за умовами праці. Є поодинокі дослідження західних науковців щодо нанорозмірних фракцій ТСЗА саме з позицій нанобезпеки, тобто дослідження їх депонування у респіраторному тракті зварників за допомогою використання індивідуальних пробовідбірників. Зокрема, встановлено, що під час зварювання нержавіючих сталей пробовідбірник затримує 59 % від загального марганцю та 90 % від загального хрому. Тобто ці результати свідчать на користь того, що переважна більшість хрому та більше половини від загальної кількості марганцю в ЗА існують у вигляді фракцій менше ніж 300 нм (саме такою є розподільна здатність пробовідбірників, що використовувались) [6].

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Разом з тим ці дослідження, по-перше, стосуються переважно серійно виготовлених зварювальних електродів; по-друге, навіть у процесі дослідження нанорозмірних фракцій ТСЗА певною мірою не використовуються підходи, що сьогодні є притаманними під час дослідження наноматеріалів, отриманих за допомогою нанотехнологій. Натомість їх використання може сприяти поглибленому розумінню процесів, що відбуваються під час виробничих процесів, зокрема, у процесі зварювання як у повітрі робочої зони, так і в біологічних об'єктах. Також слід зауважити, що дані стосовно особливостей біологічної дії нанорозмірних фракцій промислових аерозолів, а також кількісного розподілу та динаміки існування в повітрі робочої зони відсутні.

Отже, **мета дослідження** полягала в аналізі нанорозмірних фракцій, що утворюються під час зварювання покритими електродами зі зниженим вмістом хрому (VI).

Виклад основного матеріалу. З метою оцінки емісії наночастинок у повітря робочої зони під час зварювання високолегованими марками дослідних електродів з рутиловим видом покриття (п'ять марок) та різним типом зв'язуючого зі зниженим вмістом хрому (VI), а також серійним електродом Cristal з рутиловим видом покриття (табл. 1), використовували дифузійний аерозольний спектрометр ДАС 2702, «АероНаноТех», Росія.

Таблиця 1

Гігієнічна характеристика зварювальних електродів

Позначення електрода	Тип зв'язуючого	Масова частка основних компонентів ЗА, %					
		Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Ni	Mn	F _p ⁻	F _n ⁻
Cristal	–*	0,9	0,71	0,74	10,33	14,31	2,61
14-25	K-Na	1,96	2,62	1,47	4,81	11,68	1,30
14-26	K-Na-Li	1,77	2,67	1,38	5,27	10,24	1,69
14-27	K-Na	1,44	2,82	1,29	5,69	10,35	1,88
14-30	Na-Li	0,89	3,04	1,62	5,73	11,65	1,34
14-32	Li	не виявл.	3,91	1,39	5,20	5,76	1,56

*невідомі дані.

Для дослідження масової концентрації зважених частинок і концентрації хімічних речовин повітря з об'ємною витратою 0,5 л/хв аспірували за допомогою пробовідбір-

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

ника ТАЙФУН Р-20-2 через поглинач Зайцева, що містить 10 мл деіонізованої води. Відібрану пробу відфільтровували за допомогою шприца, до якого приєднаний фільтротримач із мембранним дисковим фільтром "Domnick Hunter" (Англія) діаметром 25 мм і розміром пор 100 нм.

Хімічний склад проб повітря вивчали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП), за допомогою приладу «Optima 2100 DV» («Perkin-Elmer», США).

Розрахунок орієнтовно безпечних рівнів впливу (ОБРВ) для хімічних речовин у нанорозмірному стані здійснювали за допомогою коефіцієнтів, рекомендованих Британським Інститутом Стандартів [7].

Отримані результати досліджень статистично обробляли методами варіаційної статистики з використанням пакету програм Microsoft Excel.

Було досліджено емісію в повітря робочої зони наночастинок під час зварювання дослідними (14-25, 14-26, 14-27, 14-30, 14-32) та серійним електродом Cristal у зварювально-затравлювальному комплексі ДУ «Інституту медицини праці НАМН». Найменша емісія частинок від 1 до 100 нм одразу після зварювання спостерігалась у разі використання електроду 14-25, що становила 16 994 частинок/см³, а найбільша – у випадку використання електроду Cristal – 264 854 частинок/см³ (табл. 2).

Як видно з таблиці 2, найбільшою емісією наночастинок у повітря робочої зони характеризуються такі електроди, як 14-27, 14-30, 14-32 та Cristal.

Таблиця 2

Динаміка концентрації наночастинок у повітрі робочої зони під час зварювання дослідними та серійними електродами, частинок/см³

Електрод	Фон	1 хв	Приріст концентрації	5 хв	10 хв	20 хв	30 хв
14-25	23 102	40 096	16 994	88 785	57 973	65 549	70 998
14-26	32 325	95 501	63 176	60 468	43 250	54 841	65 326
14-27	24 485	217 373	192 888	99 923	80 190	40 839	70 138
14-30	32 102	235 508	203 406	82 696	85 331	65 261	65 225
14-32	26 896	268 305	241 409	109 600	60 650	81 696	43 033
Cristal	32 969	297 823	264 854	87 425	58 303	73 789	31 936

Також слід зазначити, що дослідний електрод 14-25 попри найменшу емісію наночастинок характеризувався найгіршою якістю зварного шва та через 30 хв після зварювання загальна концентрація наночастинок у повітрі робочої зони була максимальною серед такої ж у дослідних електродах та більшою, ніж після зварювання Cristal. Через 30 хв після зварювання найменші значення загальної концентрації наночастинок були зафіксовані для Cristal та 14-32 (31 936 та 43 033 відповідно частинок/см³), які до того ж характеризувалися найкращим зварним швом. Що стосується пофракційного розподілу частинок нанодіапазону протягом 30–60 хв після зварювання (рис. 1–5), то по всіх досліджуваних електродах (як серійних, так і дослідних) спостерігається така тенденція: у перші хвилини після зварювання кількість частинок розміром 15–20 нм є максимальною та домінуючою над іншими фракціями (при цьому представники фракцій 0–5 нм, 5–10 нм, 10–15 нм переважно відсутні).

Однак вже через 5 хв їх кількість стрімко зменшується, навіть за умов сталої загальної концентрації частинок у діапазоні 0–100 нм, у повітрі робочої зони більш-менш рівномірно представлені всі фракції з розмірами, що перевищують 20 нм (рис. 1–5). Винятком є дослідний електрод 14-25, після зварювання яким протягом 60 хв у повітрі робочої зони спостерігались високі концентрації наночастинок розміром 15–20 нм (рис. 6).

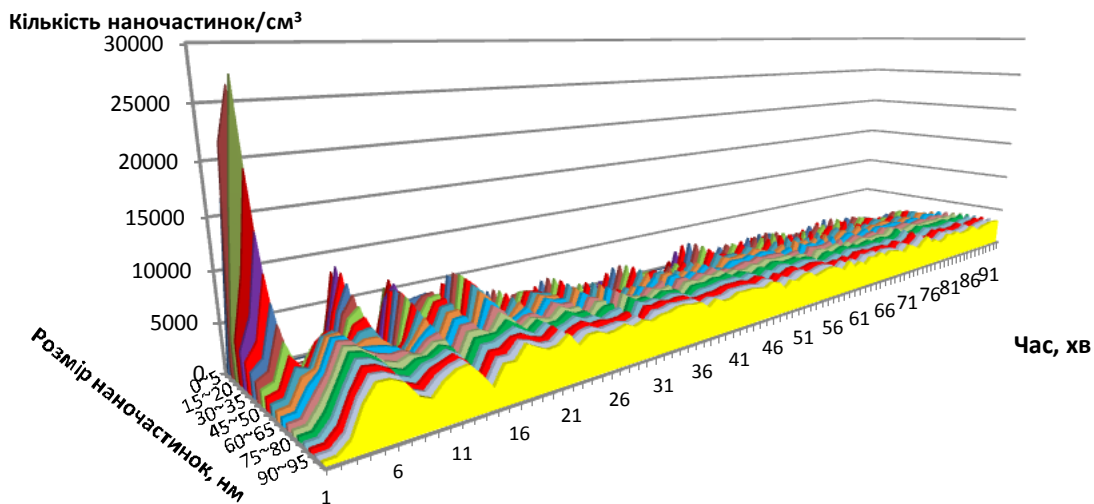


Рис. 1. Пофракційний розподіл частинок 1-100 нм у повітрі робочої зони у разі використання електрода 14-26

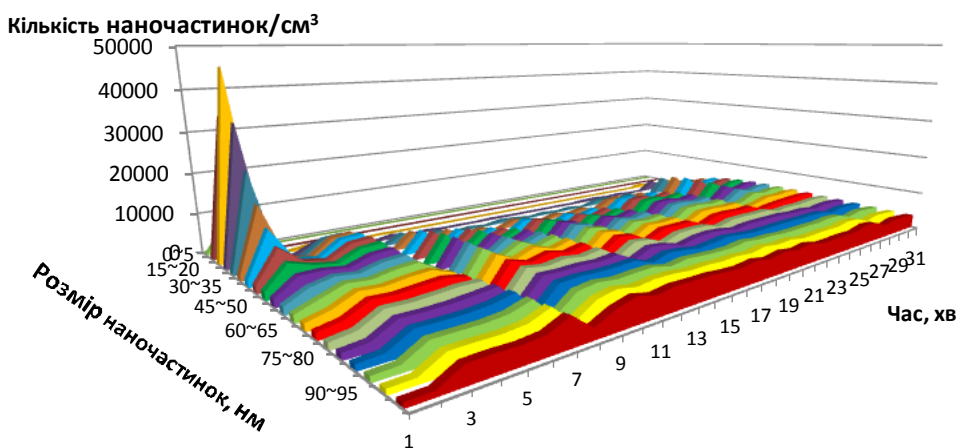


Рис. 2. Пофракційний розподіл частинок 1-100 нм у повітрі робочої зони у разі використання електрода 14-27

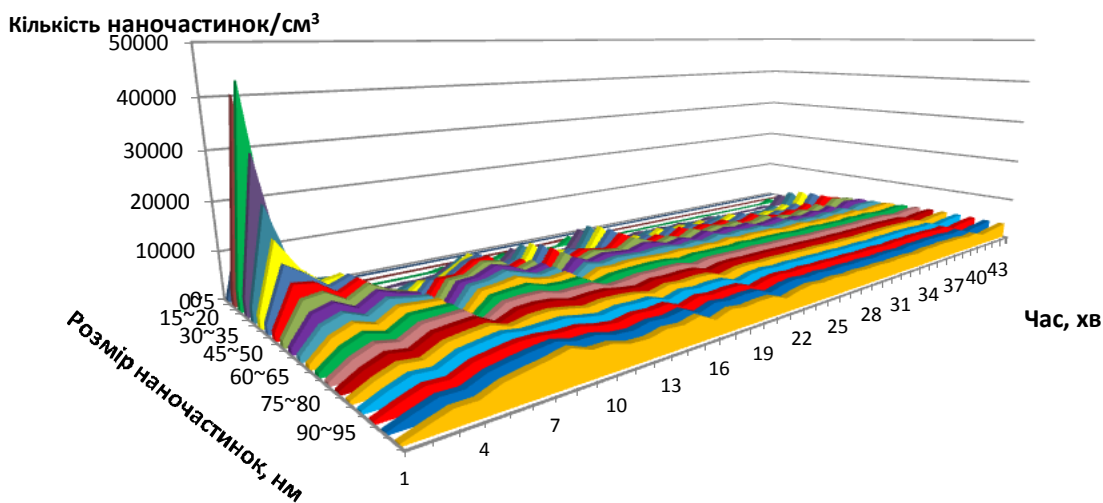


Рис. 3. Пофракційний розподіл частинок 1-100 нм у повітрі робочої зони у разі використання електрода 14-30

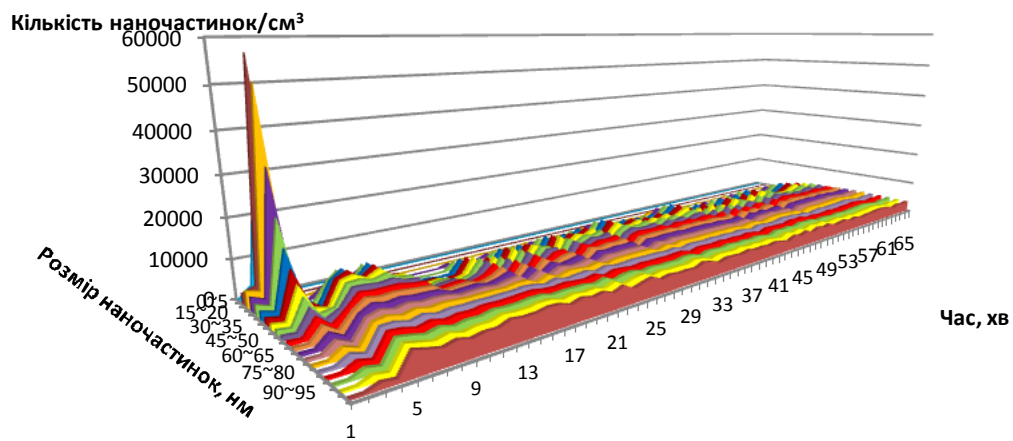


Рис. 4. Пофракційний розподіл частинок 1-100 нм у повітрі робочої зони у разі використання електрода 14-32

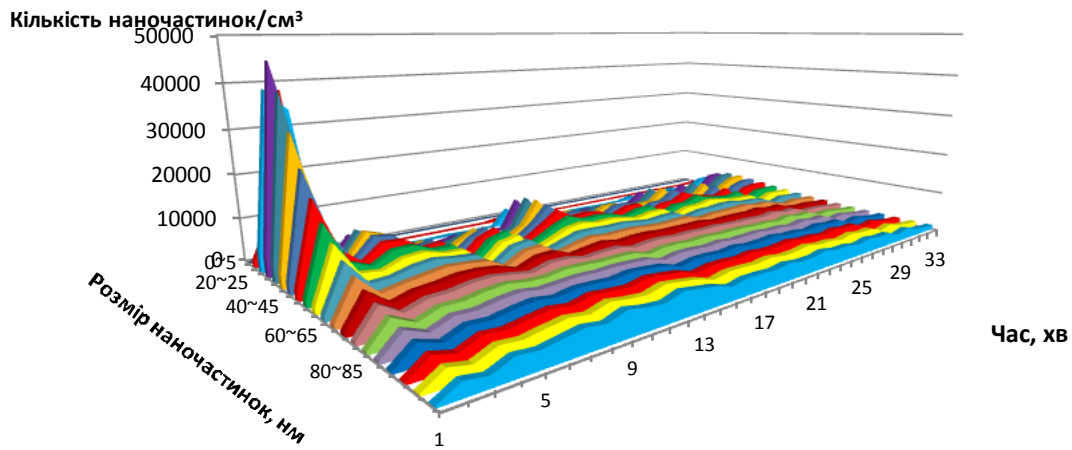


Рис. 5. Пофракційний розподіл частинок 1-100 нм у повітрі робочої зони у разі використання електрода Cristal

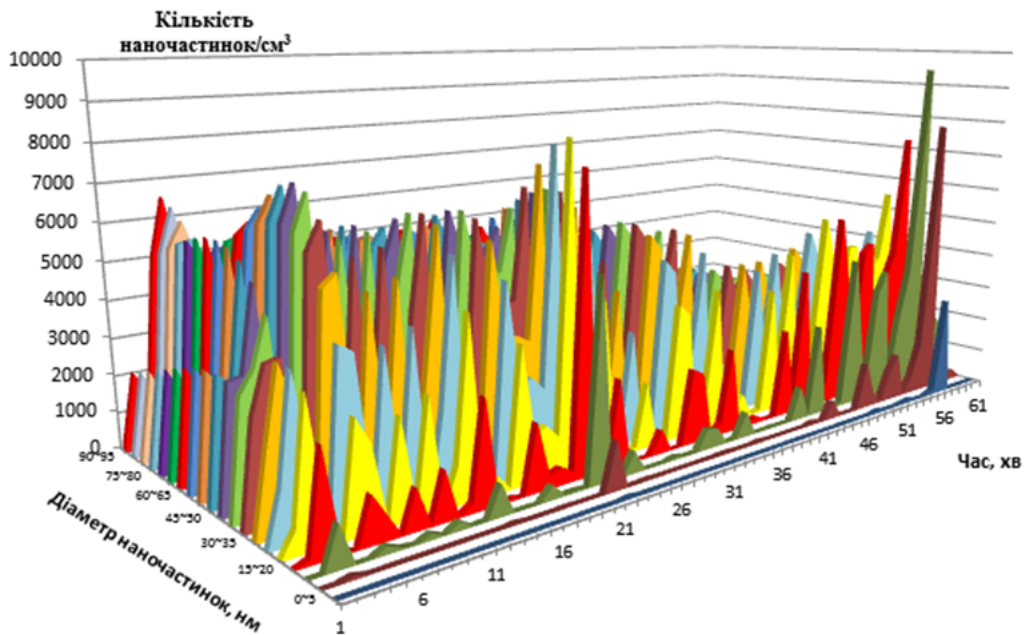


Рис. 6. Пофракційний розподіл частинок 1-100 нм у повітрі робочої зони у разі використання електрода 14-25

Також було проаналізовано проби повітря, відібрані під час зварювання дослідними електродами щодо вмісту нанорозмірних металів (табл. 3).

Зварювання електродом 14-25 супроводжується емісією в повітря робочої зони нанорозмірного цинку і кількостях, що перевищують орієнтовно безпечний рівень впливу для наноматеріалів у 1,86 разу, та хрому – у 1,4 разу (табл. 3).

Таблиця 3

Концентрація нанорозмірних металів (мг/м³) у пробах повітря під час зварювання дослідними електродами

Метали, мг/м ³	14-25	14-26	14-27	14-30	14-32	Cristal	ОБРВ, мг/м ³
Mn	0,0007	0,0003	-	-	-	-	0,01
Zn	0,093	0,073	0,0002	0,0005	0,00051	0,00002	0,05
Fe	0,003	-	-	-	-	-	0,6
Co	0,0003	-	-	-	-	-	0,05
Cu	0,0011	0,0001	-	-	-	-	0,1
Cr	0,0014	-	-	-	-	0,000001	0,001
Si	0,003	0,023	-	-	-	-	0,1

У свою чергу, зварювання іншими дослідним електродами супроводжується дуже незначною емісією в повітря робочої зони нанорозмірних металів у кількостях, що не перевищують розраховані ОБРВ для наноматеріалів у повітрі робочої зони.

Висновки і пропозиції. Встановлено, що зварювання дослідними електродами з поліпшеними санітарно-гігієнічними характеристиками супроводжується значною емісією в повітря робочої зони частинок нанодіапазону, що відрізняється як динамікою в часі загальної концентрації наночастинок та їх пофракційним розподілом, так і вмістом нанорозмірних металів.

Дослідні електроди під час зварювання продемонстрували тенденцію щодо зменшення емісії в повітря робочої зони нанорозмірних металів, зокрема, хрому та марганцю, що кореспондує зі зниженням вмісту цих елементів у їхньому складі.

Список використаних джерел

- Berlinger B. Physicochemical characterisation of different welding aerosols / Berlinger B., Benker N., Weinbruch S., L'Vov B., Ebert M., Koch W., Ellingsen D. G., Thomassen Y. // *Anal Bioanal Chemistry*. 2011, Feb;399(5):1773-80.
- Pietroiusti A, Magrini A. Engineered nanoparticles at the workplace: current knowledge about workers' risk // *Occup Med (Lond)*. 2014, 64(5):319-330.
- Oberdörster G. Safety assessment for nanotechnology and nanomedicine: concepts of nanotoxicology// *J Intern Med*. 2010 Jan;267(1):89-105.
- Elder A. Translocation of Inhaled Ultrafine Manganese Oxide Particles to the Central Nervous System / A. Elder, R. Gelein, V. Silva // *Environmental Health Perspectives*. 2006, Aug; 114(8): 1172–1178.
- Cena LG, Chisholm WP, Keane MJ, Chen BT. A Field Study on the Respiratory Deposition of the Nano-Sized Fraction of Mild and Stainless Steel Welding Fume Metals // *J Occup Environ Hyg*. 2015, 12(10): 721–728.
- Antonini JM, Roberts JR, Stone S, Chen BT, Schwegler-Berry D, Chapman R, Zeidler-Erdely PC, Andrews RN, Frazer DG. Persistence of deposited metals in the lungs after stainless steel and mild steel welding fume inhalation in rats//*Arch Toxicol*. 2011 May;85(5):487-98.
- BSI-British Standards, Nanotechnologies — Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials. PD 6699-2: 2007, BSI 2007.December 2007.

References

- Berlinger, B., Benker, N., Weinbruch, S., L'Vov, B., Ebert, M., Koch, W., Ellingsen, D.G., Thomassen, Y. (2011). Physicochemical characterisation of different welding aerosols. *Anal Bioanal Chemistry*. Feb; 399 (5): 1773-80. doi: 10.1007/s00216-010-4185-7.
- Pietroiusti, A, Magrini, A. (2014). Engineered nanoparticles at the workplace: current knowledge about workers' risk. *Occup Med (Lond)*; 64(5):319-330. doi: 10.1093/occmed/kqu051.

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

3. Oberdörster, G. (2010). Safety assessment for nanotechnology and nanomedicine: concepts of nanotoxicology. *J Intern Med.* Jan; 267 (1):89-105. doi: 10.1111/j.1365-2796.2009.02187.x.
4. Elder, A., Gelein, R., Silva, V. (2006). Translocation of Inhaled Ultrafine Manganese Oxide Particles to the Central Nervous System. *Environmental Health Perspectives.* Aug; 114 (8): 1172-1178. doi: 10.1289/ehp.9030.
5. Cena, L.G., Chisholm, W.P., Keane, M.J., Chen, B.T. (2015). A Field Study on the Respiratory Deposition of the Nano-Sized Fraction of Mild and Stainless Steel Welding Fume Metals. *J Occup Environ Hyg.*; 12 (10): 7217-728. doi: 10.1080/15459624.2015.1043055.
6. Antonini, J.M., Roberts, J.R., Stone, S., Chen, B.T., Schwegler-Berry, D., Chapman, R., Zeidler-Erdely, P.C., Andrews, R.N., Frazer, D.G. (2011). Persistence of deposited metals in the lungs after stainless steel and mild steel welding fume inhalation in rats. *Arch Toxicol.* May; 85 (5): 487-98. doi: 10.1007/s00204-010-0601-1.
7. Nanotechnologies - Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials. BSI-British Standards. PD 6699-2: 2007, BSI 2007. December 2007.

Демецька Олександра Віталіївна – кандидат біологічних наук, завідувача лабораторією токсикології аерозолів та гігієни праці в зварювальному виробництві, ДУ «Інститут медицини праці НАМН» (вул. Саксаганського, 75, м. Київ, 01033, Україна).

Демецкая Александра Витальевна – кандидат биологических наук, заведующая лабораторией токсикологии аэрозолей и гигиены труда в сварочном производстве, ГУ «Институт медицины труда НАМН Украины» (ул. Саксаганского, 75, г. Киев, 01033, Украина).

Demetska Oleksandra – PhD in Biological Sciences, Head of Laboratory of aerosol toxicology and occupational health in welding production, SI “Institute For Occupational Health of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine” (75, Saksahansky Str., 01033 Kyiv, Ukraine).

E-mail: dalexandra@ukr.net

Андрусичина Ірина Миколаївна – кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник лабораторії аналітичної хімії та моніторингу токсичних речовин, ДУ «Інститут медицини праці НАМН України» (вул. Саксаганського, 75, м. Київ, 01033, Україна).

Андрусичина Ирина Николаевна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии и мониторинга токсичных веществ, ГУ «Институт медицины труда НАМН Украины» (ул. Саксаганского, 75, г. Киев, 01033, Украина).

Andrusyshyna Irina – PhD in Biological Sciences, senior collaborator of the Laboratory of Analytical Chemistry and the monitoring of toxic substances, SI “Institute For Occupational Health of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine” (75, Saksahansky Str., 01033 Kyiv, Ukraine).

E-mail: irina_andrei@voliacable.com

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5827-3384>

ResearcherID: 1123-2016

Ткаченко Тетяна Юрійвна – кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник лабораторії токсикології аерозолів та гігієни праці в зварювальному виробництві, ДУ "Інститут медицини праці НАМН України" (вул. Саксаганського, 75, м. Київ, 01033, Україна).

Ткаченко Татьяна Юрьевна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории токсикологии аэрозолей и гигиены труда в сварочном производстве, ГУ «Институт медицины труда НАМН Украины» (ул. Саксаганского, 75, г. Киев, 01033, Украина).

Tkachenko Tetiana – PhD in Biological Sciences, senior collaborator of the Laboratory of aerosol toxicology and occupational health in welding production, SI “Institute For Occupational Health of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine” (75, Saksahansky Str., 01033 Kyiv, Ukraine).

E-mail: tanya.tkachenko@gmail.com

Лук'яненко Анна Олегівна – кандидат технічних наук, завідувач відділу Проблем охорони праці та екології у зварювальному виробництві, Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України (вул. Казимира Малевича, 11, м. Київ, 03680, Україна).

Лукьяненко Анна Олеговна – кандидат технических наук, заведующая отделом Проблем охраны труда и экологии в сварочном производстве, Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины (ул. Казимира Малевича, 11, г. Киев, 03680, Украина).

Lukianenko Anna – PhD in Technical Sciences, Head of Department of Problems of occupational health and the environment in the welding industry, E. O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine (11 Kazimir Malevich Str., 03680 Kyiv, Ukraine).

E-mail: a.lukianenko@ukr.net

ResearcherID: C-7823-2016

Полукаров Юрій Олексійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри охорони праці, промислової та цивільної безпеки, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського» (просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна).

Полукаров Юрий Алексеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры охраны труда, промышленной и гражданской безопасности, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. И. Сикорского» (просп. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина).

Polukarov Yuri – PhD in Technical Sciences, Associate Professor of Department of Labour Safety, Industrial and Civil Defense, National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute” (37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine).

E-mail: polukarov@ukr.net

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6261-3991>

ResearcherID: D-5714-2017