

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ЗВАРЮВАЛЬНИХ АЕРОЗОЛІВ (Частина 1)

*Левченко О. Г., д.т.н., проф. (каф. ОППЦБ КПІ ім. Ігоря Сікорського);
Явдошин І. Р., канд. техн. наук, Степанюк С. М., канд. техн. наук
(Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України)*

Електродугові процеси супроводжуються виділенням в повітря робочої зони зварювальних аерозолів (ЗА), рівень виділень яких визначається способом і режимом зварювання, видом та маркою зварювального матеріалу [1, 2], а розчинність хімічних сполук, які входять до складу ЗА, може суттєво характеризувати їх токсичну дію на організм людини. Чим вища розчинність речовини, тим більші в неї можливості вступати в хімічну реакцію, а отже викликати ті чи інші зміни в організмі. Так, розчинні сполуки калію визначають біологічний вплив ЗА на організм людини. Цитотоксичний ефект ЗА визначається переважно дією розчинних сполук фтору та марганцю [3]. Звідси випливає необхідність проведення досліджень розчинності ЗА. Це дозволить отримати в подальшому розуміння біологічного і токсичного впливу хімічних сполук, що входять до складу ЗА, а також отримати інформацію щодо взаємозв'язку токсичності комплексних хімічних сполук ЗА з їхніми фізико-хімічними властивостями.

Метою даної роботи було дослідження біологічної активності ЗА на основі впливу складу електродного покриття основного виду на розчинність ЗА в біологічних середовищах.

Для оцінки біологічної активності ЗА спочатку вивчають їх розчинність в дистильованій воді та в простих моделях біологічних середовищ: шлункового соку, крові тощо. І хоча вважається, що на шлунково-кишковий тракт припадає лише 10% ЗА, що потрапляє до організму людини, саме це кислотне середовище спричиняє найбільшу розчинну дію. Тому в своїх основних дослідженнях ми використовували дистильовану воду та 0,3% розчин HCl в якості аналога шлункового соку [4, 5].

Методика дослідження розчинності зварювальних аерозолів у воді та імітаторах шлункового соку

З метою порівняльних досліджень біологічної активності зварювальних аерозолів на організм людини було відпрацьовано методику визначення їх розчинності у воді та імітаторах шлункового соку. В якості імітатора шлункового соку використовували 0,3 процентний розчин соляної кислоти (0,3% HCl) у воді [4].

Для проведення дослідження щодо розчинення ЗА використовувались такі прилади: ваги аналітичні ВЛР-200 (2 клас точності), електрична піч СНОЛ 7,2/1100, термостат, ексікатор (ГОСТ 25336-82Е), силікагель (ГОСТ 3956-76), тиглі фарфорові №3 (ГОСТ 9147-86), фільтри обеззолені з синьою стрічкою діаметром 55 мм (ТУ 2642-001-42624157-98), лійки скляні (ГОСТ 25336-82Е),

склянки хімічні на 100 мл (ГОСТ 25336-82Е), колби конічні на 100 мл (ГОСТ 25336-82Е).

Відбирання проб ЗА для їх розчинення здійснювали в Інституті електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України у відповідності зі стандартом [6] методом повного уловлювання аерозолі, що утворюється під час зварювання за допомогою спеціального стенду з фільтром ФПП, встановленого на шляху руху ЗА із укриття зони зварювання.

Відібрану пробу ЗА вагою 0,05 г насипали в стакан ємністю 100 мл, наливаємо 50 мл дистильованої води, нагрітої до 37°C (в іншому випарку – розчину 0,3% HCl у воді), ставили в термостат з водою температурою 37°C і витримували на протязі чотирьох годин, постійно підтримуючи температуру 37°C ± 1°C.

Після цього розчин відфільтровували на обеззоленому фільтрі, попередньо висушеному в фарфоровому тиглі в електропечі при температурі 105°C на протязі двох годин, охолоджену в ексікаторі до кімнатної температури і зваженому. Після закінчення процесу фільтрування фільтри висушували при температурі 105°C і знову зважували.

Осадок повністю переносили на фільтр, промиваючи 3-4 рази водою. Після того, як осадок зібрано на фільтрі, залишали його на ніч для природного підсушування.

Наступного дня фільтр з осадком поміщали в фарфоровий тигель, в якому висушувався чистий фільтр, ставили в електропіч з температурою 105°C і витримували його на протязі двох годин.

Після висушування тигель з осадком на фільтрі виймали з електропечі, охолоджували в ексікаторі, заповненому силікагелем, до кімнатної температури і зважували.

Масову частку нерозчинного остатку (X, %) вираховували за формулою:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{a} \cdot 100 \%,$$

де m_1 – маса фільтра з осадком, г; m_2 – маса чистого фільтра після висушування, г; a – маса навіски за, г.

Хімічний склад ЗА визначали за допомогою рентгенофлюоресцентного аналізу на приладах типу рентгенівського спектрометра СРМ-25. Аналіз відбувається з поверхні площею до 12 см². Однак для цього необхідна відповідна кількість речовини для аналізу (хоча б 0,25 г), що надзвичайно важко досягається в дослідах з розчинності ЗА (оскільки дослідний зразок складає лише 0,03-0,05 г). Тому визначення хімічного складу нерозчинного залишку проводили за допомогою аналітичного комплексу на базі скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) JEOL JSM35CF, обладнаного рентгенівським спектрометром з дисперсією по енергії рентгенівських квантів (модель INCA Energy-350).

Частину фільтру з нерозчинним залишком поміщали в камеру електронного мікроскопу (рис. 1), де за допомогою енергодисперсійного спектрометра визначали кількісний елементний склад нерозчинного залишку.

Проводили аналіз кількох ділянок (не менше трьох) розміром $\sim 25\text{мм}^2$. Враховуючи, що розмір складових ЗА на рівні мікрон, така методика, хоча і локального аналізу, дозволяє отримати дані про хімічний елементний склад ЗА. Оскільки основу обеззоленого фільтру складає вуглець, то цей елемент виключали з аналізу, що, однак, не викривляє склад ЗА, тому що в ньому вуглець не міститься в відчутних дозах. Проведені порівняльні аналізи результатів, отриманих на CPM-25 і INCA Energy-350, підтвердили коректність застосування обраної методики для аналізу ЗА та його нерозчинного осаду.

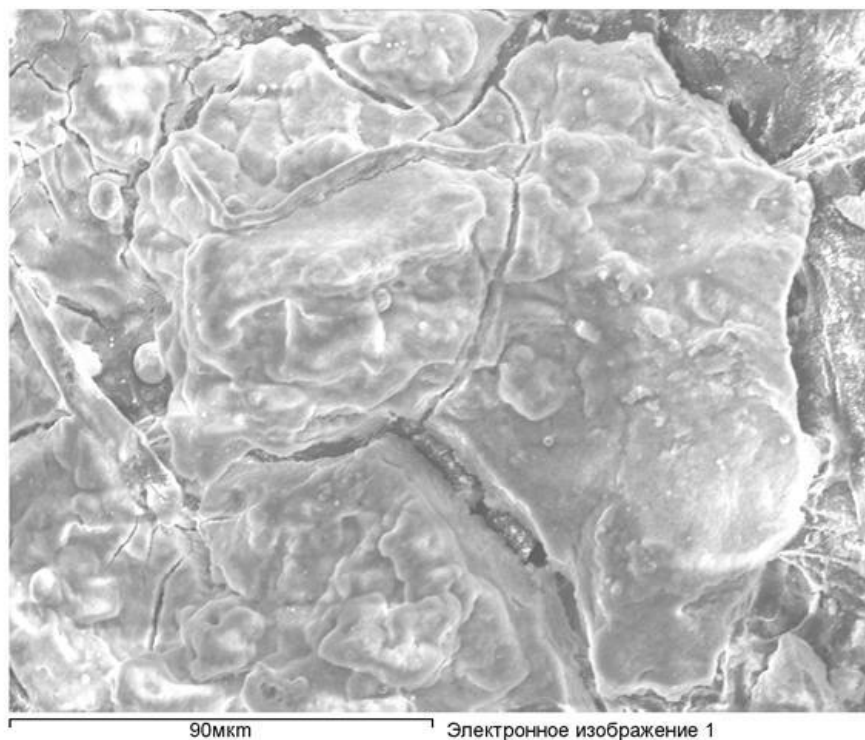


Рис. 1. Зображення осаду ЗА, що утворюється при зварюванні електродами АНО102, на СЕМ при збільшенні в 600 разів

Відомо, що процес розчинення найбільш активно протікає впродовж першої доби, більше того, у випадку імітатора шлункового соку показники розчинності різко зростають в перші же години. Тому в своїх дослідях ми обмежували час до 24 годин.

На першому етапі досліджень провели відпрацювання методики. В якості дослідного зразка використовували ЗА, який отримали під час зварювання дослідними електродами АНО102 з покриттям основного виду. Аналіз елементного складу показав наявність в ЗА таких компонентів: заліза (до 16%), марганцю (до 4%), фтору (до 30%), калію (до 16%), натрію (до 5%) та інших елементів.

Методику відпрацьовували на кількох водних розчинах (дистильована вода, 3% та 0,3% розчини HCl) при різній температурі (100°C , 60°C , 37°C , 20°C) за різний проміжок часу (від 10 хв. до 24 годин). Проводили по шість паралельних експериментів.

Результати досліджень показали, що в першу чергу розчиняються сполуки калію та натрію, навіть у дистильованій воді при температурі 37 °С. А в кислому середовищі вони розчиняються повністю. Сполуки фтору та кальцію проявляють певну стійкість у дистильованій воді і починають розчинятись лише при підвищених температурах (60, 100 °С). Однак в кислому середовищі, навіть у 0,3% розчині HCl, вони повністю розчиняються. Найбільш стійкі сполуки марганцю та заліза, навіть у 3% розчині HCl вони лишаються в нерозчинному осаді в достатній кількості і, судячи з наявності великої частки кисню, вони присутні у вигляді оксидів.

Цікаво, що розчинність сполук марганцю вища, ніж сполук заліза. Отримані в нашій роботі дані абсолютних значень цих елементів після розчинення в різних умовах порівнювати не можна, оскільки при розрахунку вагових процентів програма автоматично нормує всю суму на 100%. Отже їх частка буде зростати за рахунок зменшення частки інших елементів, тим самим нівелюючи розчинення самих сполук заліза та марганцю. Однак аналіз отриманих результатів показав, що у вихідному стані в ЗА відношення заліза до марганцю складає: Fe/Mn (вихід. стан) = 3,8; а після 4 годин розчинення в 3% розчині HCl при 37 °С це відношення вже Fe/Mn (3%HCl) = 0,8.

Отже, за отриманими даними розчинність сполук марганцю в ЗА, що утворюються під час зварювання електродами АНО102, нижча, ніж заліза.

У підсумку проведених методичних напрацювань для подальших досліджень впливу складу електродних покриттів різного виду на розчинність ЗА в якості основних було обрано умови, що імітують роботу зварника впродовж половини робочої зміни: 0,3% розчин HCl (як імітатор шлункового соку) при 37°C впродовж 4 годин. А для порівняння – аналогічні умови в дистильованій воді, розчинність в якій не занадто суттєво відрізняється від розчинності в імітаторах крові та деяких інших біологічних середовищах.

Дослідження впливу фторидів та сполук лужних металів у електродному покритті основного виду на розчинність зварювальних аерозолів

Для дослідження впливу складу електродного покриття основного виду на розчинність ЗА було підготовлено дві серії електродів з різним вмістом в покритті фтористого кальцію (флюорит CaF_2) і сполук калію (поташ K_2CO_3). Склад покриття дослідних електродів основного виду представлено в таблиці 1.

У першій серії електродів (умовна назва ЩК) вміст CaF_2 становив 24 % мас., а у другій серії (умовна назва ЩН) – 8 % мас. Сполуки калію в кожній серії електродів вводили в покриття у вигляді карбонату калію (K_2CO_3) у кількості 0 %, 4 % та 8 % мас.: ЩК-1, ЩК-2, ЩК-3 для першої серії та ЩН-1, ЩН-2, ЩН-3 для другої серії відповідно. У кожній серії також підготували електрод без карбонату калію, але з додаванням у покриття 4 % соди: ЩК-4 і ЩН-4, відповідно.

Таблиця 1.

Склад покриття дослідних електродів основного виду з різним вмістом фторидів і сполук лужних металів

Компоненти покриття	Високий вміст фторидів				Низький вміст фторидів			
	ЩК-1	ЩК-2	ЩК-3	ЩК-4	ЩН-1	ЩН-2	ЩН-3	ЩН-4
Мармур	28	28	28	28	50	50	50	50
Флюоритовий концентрат	24	24	24	24	8	8	8	8
Рутиловий концентрат	6	6	6	6	7	7	7	7
Кварцовий пісок	—	—	—	—	15	15	15	15
Феромарганець	5	5	5	5	6	6	6	6
Феросиліцій	2,5	2,5	2,5	2,5	3	3	3	3
Феротитан	4	4	4	4	9	9	9	9
Залізний порошок	23	19	15	19	—	—	—	—
Поташ	—	4	8	—	—	4	8	—
Сода	—	—	—	4	—	—	—	4
Пегматит	6	6	6	6	—	—	—	—
Карбоксиметилцелюлоза	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1
Електродна целюлоза	1	1	1	1	1	1	1	1
Тип рідкого скла	натрієве	калієве	калієве	натрієве	натрієве	калієве	калієве	натрієве

Дослідними електродами проводили зварювання і відбирали проби ЗА за стандартною методикою на паперовий фільтр. Розчинність вивчали в імітаторі шлункового соку (0,3 % HCl) та дистильованій воді при 37°C впродовж 4 годин.

Отримані дані масової частки нерозчинного залишку (X, %), його елементного складу та якості фільтратів для серії ЩК наведено на рис. 2, а для серії ЩН – на рис. 3.

Встановлено, що розчинність ЗА в імітаторі шлункового соку значно більша, ніж в дистильованій воді і складає приблизно 85-95% мас. Також, загалом у ЗА електродів першої серії (ЩК) з більшим вмістом CaF_2 розчинність дещо більша, ніж для другої серії (ЩН) в обох середовищах. Це відповідає відомій з літератури тенденції – розчинність марганцю, заліза та кремнію надзвичайно зростають для ЗА, що містять фториди [7].

Результати досліджень показали, що розчинність ЗА електродів обох серій (ЩК і ЩН) в дистильованій воді залежить від вмісту сполук калію і зростає зі збільшенням масової частки поташу. Сполуки калію також дещо збільшують розчинність в імітаторі шлункового соку, однак вказати коректні дані саме розчинності неможливо, оскільки для цих випадків фільтрати з осадком ЗА стають колоїдними. Слід відзначити також, що додавання лише 8 % поташу призводить до зменшення масової частки нерозчинного залишку у дистильованій воді майже вдвічі: з 62% до 35 для серії ЩК і з 73% до 37% для серії ЩН.

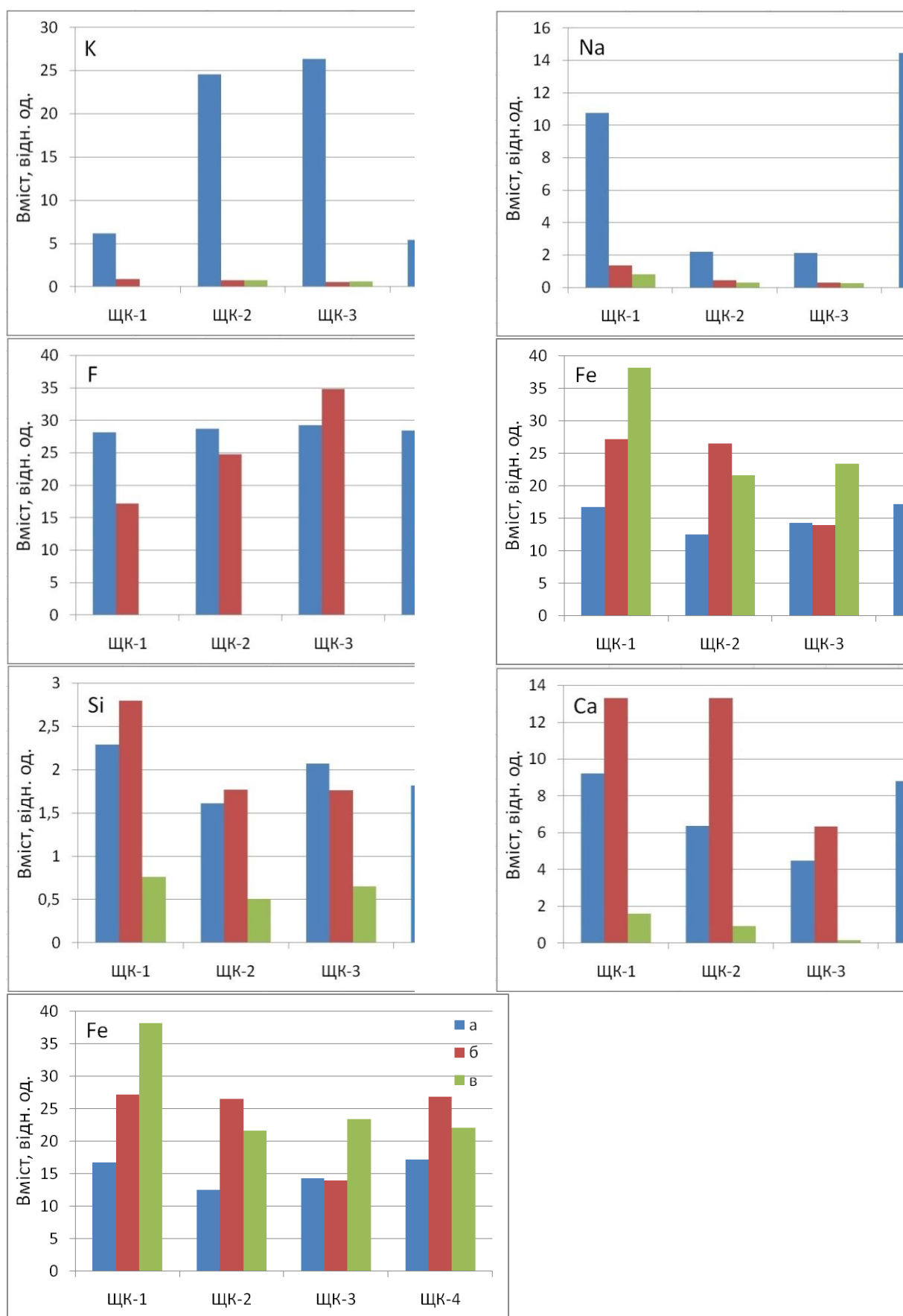


Рис. 2. Вміст елементів в нерозчинному залишку ЗА в залежності від виду використаного розчинника для електродів серії ЩК-1...ЩК-4:
а – вихідний стан, б – дистильована вода, в – 0,3 % розчин HCl

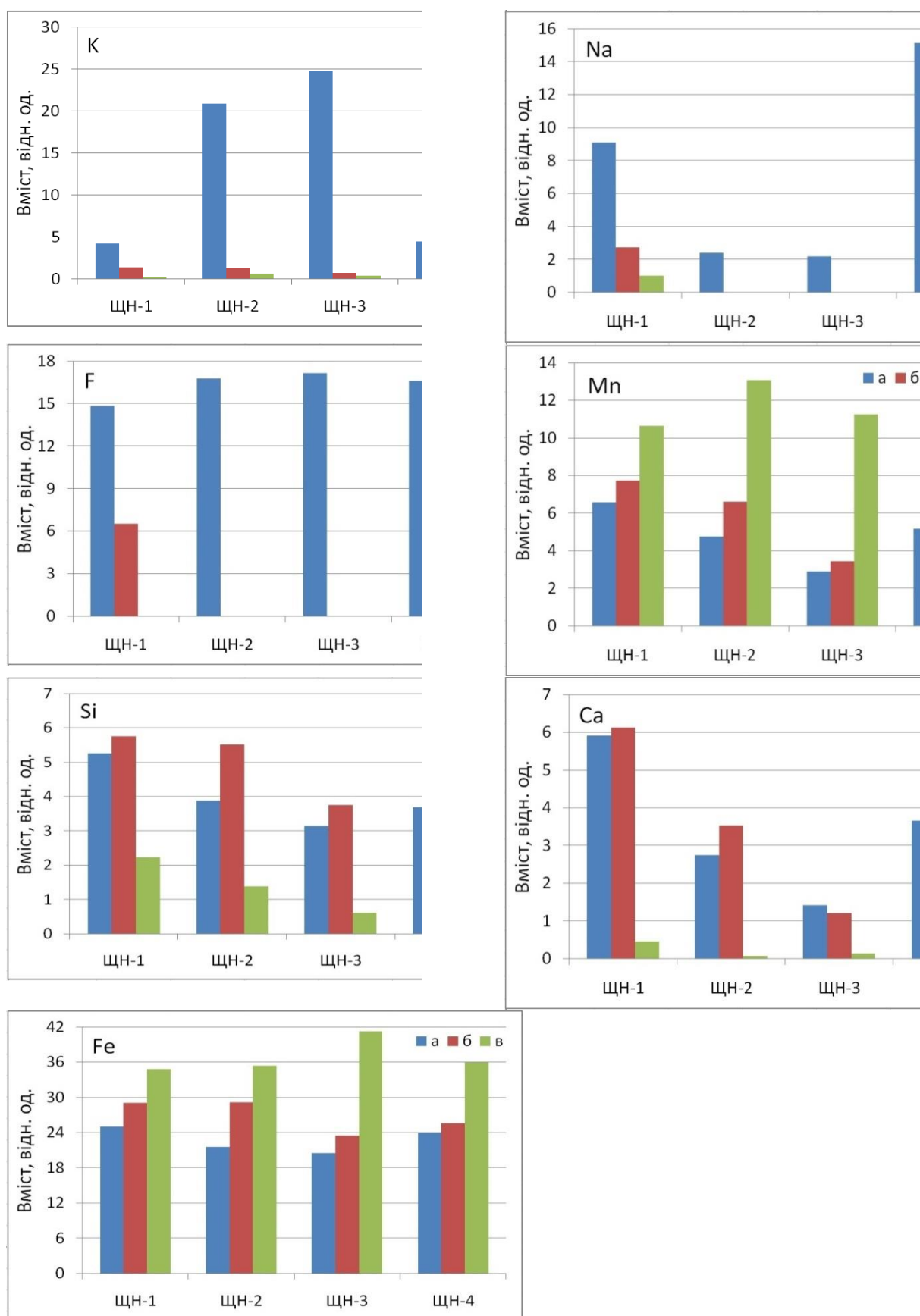


Рис. 3. Вміст елементів в нерозчинному залишку ЗА в залежності від виду використаного розчинника для електродів серії ЩН-1...ЩН-4: а – вихідний стан, б – дистильована вода, в – 0,3 % розчин HCl

Для обох серій електродів також характерні такі результати:

- в дистильованій воді розчиняються переважно сполуки калію та натрію і, частково, сполуки фтору;
- в імітаторі шлункового соку практично повністю розчиняються сполуки фтору (ймовірно NaF , KF , Na_2SiF_6 , K_2SiF_6) і в значній мірі сполуки кальцію (CaF_2);
- при розчиненні ЗА в дистильованій воді з ростом вмісту CaF_2 в покритті (серія ЦК) зростає кількість сполук фтору в нерозчинному осаді, в той же час в імітаторі шлункового соку сполуки фтору розчиняються повністю;
- розчинність ЗА з високим вмістом CaF_2 дещо вища порівняно з його низьким вмістом як у дистильованій воді, так і в імітаторі шлункового соку;
- збільшення вмісту в ЗА сполук натрію за рахунок зменшення сполук калію призводить до помітного зниження розчинності ЗА як в дистильованій воді, так і в імітаторі шлункового соку, особливо у випадку меншого вмісту фторидів у складі ЗА (тобто і у складі електродного покриття).

Висновки

З метою дослідження біологічної активності ЗА розроблено методику визначення їх розчинності в 0,3% розчині HCl (імітатор шлункового соку) при температурі 37°C впродовж 4 годин як в умовах, що імітують роботу зварника впродовж половини робочої зміни, і для порівняння в дистильованій воді (аналогічні умови), розчинність в якій не занадто суттєво відрізняється від розчинності в імітаторах крові та деяких інших біологічних середовищах.

Установлено, що зі збільшенням вмісту фтористого кальцію та сполук лужних металів у складі ЗА, особливо сполук калію, розчинність ЗА зростає як у воді, так і в імітаторі шлункового соку. При розчиненні ЗА в дистильованій воді зі зростанням масової частки фтористого кальцію в покритті електродів, а значить, і у складі ЗА, підвищується вміст сполук фтору в нерозчинному осаді; при цьому в імітаторі шлункового соку сполуки фтору повністю розчиняються, що свідчить про їх підвищену активність в біологічному середовищі.

Одержані результати будуть корисними для фахівців медичного профілю, гігієни та охорони праці, а також розробникам нових марок зварювальних електродів із поліпшеними гігієнічними характеристиками. Дослідження показали, що є можливість знижувати токсичність зварювальних аерозолів, оскільки їх розчинність може змінюватись в широких межах в залежності від складу електродного покриття.

Література

1. Левченко О. Г. Сварочные аэрозоли и газы: процессы образования, методы нейтрализации и средства защиты. – Киев: Наукова думка, 2015. – 248 с.

2. Левченко О. Г. Процессы образования сварочного аэрозоля (Обзор). – Автоматическая сварка. – 1996. – № 4. – С.17-22.
3. Influence of Composition of Binder of Electrodes Coating on Cytotoxicity of Welding Aerosols / O.G. Levchenko, A.O. Lukianenko, O.V. Demetska, O.Y. Arlamov // Materials Science Forum. – 2018. – Vol. 927. – P. 86-92.
4. Левченко О. Г., Степанюк С. М. Розроблення методики дослідження розчинності зварювальних аерозолів з метою зменшення професійної захворюваності // Проблеми охорони праці в Україні. – К.: ДУ «ННДІПБОП», 2016. – Вип. 31. – С. 120-127.
5. Левченко О. Г., Явдошин І. Р., Степанюк С. М. Дослідження впливу фторидів та сполук лужних металів у електродному покритті основного виду на розчинність зварювальних аерозолів // Проблеми охорони праці в Україні. – К.: ДУ «ННДІПБОП», 2017. – Вип. 33. – С. 50-56.
6. ДСТУ ISO 15011-1:2008. Охорона здоров'я та безпека у зварюванні та споріднених процесах. Лабораторний метод відбирання аерозолів і газів, утворюваних під час дугового зварювання. Частина 1. Визначення рівня виділень і відбір проб для аналізу мікрочастинок аерозолів. – [Чинний від 2008-08-15]. – К.: Держспоживстандарт України, 2011. – 8 с.
7. Походня И. К., Супрун С. А., Оноприенко Е. Н. Зависимость токсичности сварочной пыли от содержания в ней фтора и марганца // Гигиена труда: Респ. междувед. сб. – 1983. – Вып. 19. – С. 20-24.