

**ЛЕВЧЕНКО О. Г.**, д-р техн. наук, професор  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ  
**ЛУК'ЯНЕНКО А. О.**, канд. техн. наук  
Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, м. Київ  
**ДЕМЕЦЬКА О. В.**, канд. біол. наук  
Київський Міжнародний Університет, м. Київ

## ЦИТОТОКСИЧНІСТЬ ЗВАРЮВАЛЬНИХ АЕРОЗОЛІВ

***Анотація.** Для визначення токсичності аерозолів, що утворюються при електродуговому зварюванні, застосовано експрес-метод визначення показників їх цитотоксичності, рівнів виділень та хімічного складу, а також їх розрахункові гігієнічні показники у відповідності з міжнародним стандартом ДСТУ ISO 15011-4:2008. Показано, що для створення нових марок зварювальних електродів з поліпшеними гігієнічними характеристиками варто мати не тільки дані первинної санітарно-гігієнічної оцінки, а й результати біологічних досліджень токсичності ЗА.*

***Ключові слова:** покриті електроди, зварювальні аерозолі, шестивалентний хром, індекс цитотоксичності.*

***Annotation.** To determine the toxicity of aerosols that are forming by an electric arc welding was used an express method of determining the parameters of their cytotoxicity, levels of separations and chemical composition, as well as their calculated hygienic indicators in accordance with international standard ISO 15011-4: 2008. It was shown, that in order to create new brands of welding electrodes with improved hygienic characteristics, thou you should have not only primary sanitary-hygienic assessment data, but also results for biological toxicity studies of WA.*

***Keywords:** coated electrodes, welding aerosols, hexavalent chrome, cytotoxicity index*

Електродугове зварювання характеризується виділенням у повітря робочої зони шкідливих для організму людини аерозолів, токсична дія яких визначається хімічним складом зварювальних електродів [1]. Тому створення нових марок зварювальних матеріалів обов'язково має супроводжуватись їх первинною санітарно-гігієнічною оцінкою у відповідності з міжнародними стандартами ДСТУ ISO 15011-1:2008 [2] та ДСТУ ISO 15011-4:2008 [3]. Ці стандарти дозволяють отримати не-

обхідну інформацію про хімічний склад зварювальних аерозолів (ЗА) та орієнтовно розрахувати ризик їх шкідливої дії на організм зварника. Для створення нових марок зварювальних електродів з поліпшеними гігієнічними характеристиками варто мати не тільки дані первинної санітарно-гігієнічної оцінки, а й результати біологічних досліджень токсичності ЗА. Такі дослідження, особливо з використанням дослідних тварин, реалізуються на протязі доволі тривалого часу й потребують значних витрат.

Для оцінювання токсичної дії малорозчинних промислових аерозолів, у тому числі зварювальних, найбільше значення має така їх ключова властивість як цитотоксичність, що визначає небезпеку виникнення професійного захворювання — пневмоконіозу [4]. Цитотоксичність як властивість частинок пилу (аерозолу) є визначальним фактором для оцінювання ступеня його дії на організм людини та математичного прогнозування порівняльної небезпеки розвитку пневмоконіозу. Цитотоксичність визначає кінетику накопичення та затримки пилу в легенях і лімфовузлах людини, а також інтенсивність шкідливої дії на тканину цих органів. Цю характеристику оцінюють у різних короткочасних тестах, що пов'язано з пануючими уявленнями про ключову роль пошкодження пиловими частинками макрофагів у патогенезі силікозу та інших видів пневмоконіозу. Використовуються також тести, засновані на реєстрації феноменів активації макрофагів або на тому чи іншому поєднанні цих явищ. Проте трактування результатів тестування та їх використання для прогнозування дії аерозолів на організм часто проводяться без урахування ролі процесів активації та пошкодження макрофага як у механізмах, що лежать в основі тесту, так і в патогенезі пневмоконіозу [5].

Використання так званих альтернативних токсикологічних моделей (культур клітин, експрес-тестів та ін.) дозволяє одержувати інформацію про токсичність та небезпеку хімічних сполук і матеріалів менш затратними способами чи підходами в коротші строки та більш гуманно з позицій біоетики порівняно з традиційними методами експериментальних досліджень на лабораторних тваринах *in vivo*. У свою чергу, інформація, отримана в експериментах *in vitro*, може бути використана для скринінгу зварювальних матеріалів у якості «вектора» для проведення поглиблених експериментальних досліджень *in vivo*. Зокрема, експрес-оцінка токсичності ЗА з використанням як тест-об'єкта короткочасної суспензійної культури сперматозоїдів бика різко знижує працемісткість і вартість випробувань. Метод дозволяє оцінити сумарний

ефект від впливу на культуру всієї сукупності токсикантів, присутніх у ЗА, за біологічною дією її екстракту на тест-об'єкт за час, що не перевищує 3 години [5].

У роботі [6] було підтверджено можливість застосування зазначеної методики експрес-оцінки для порівняльної гігієнічної оцінки зварювальних електродів. При цьому було підтверджено, що токсичність ЗА, які утворюються під час зварювання високолегованих сталей, значно вища, ніж при зварюванні вуглецевих та низьколегованих сталей і, переважно, визначається вмістом у покритті електродів канцерогенного шестивалентного хрому ( $\text{Cr}^{6+}$ ) та нікелю [7]. Разом з тим, як показано в роботі [8], токсичність ЗА суттєво залежить від співвідношення у складі зв'язуючого (рідкого скла) електродного покриття літію, натрію й калію ( $\text{Li-Na-K}$ ), що і визначає наявність у складі ЗА канцерогенного шестивалентного хрому ( $\text{Cr}^{6+}$ ).

Метою роботи було визначення за допомогою зазначених методик впливу хімічного складу  $\text{Li-Na-K}$  зв'язуючого покриття електродів для зварювання високолегованих хромонікелевих сталей на цитотоксичність ЗА, що утворюються при їх застосуванні.

Відбирання проб ЗА для визначення їх санітарно-гігієнічних характеристик здійснювалось у відповідності зі стандартом [2] методом повного уловлювання аерозолі, що утворюється під час зварювання, за допомогою спеціального стенду з фільтром ФПП, встановленого на шляху руху ЗА з укриття зони зварювання. Визначали наступні показники утворення ЗА: інтенсивність виділення  $V_a$ , г/хв; питома виділення (маса ЗА, що утворюється при розплавленні кілограма зварювальних електродів)  $G_a$ , г/кг; хімічний склад ЗА, % мас.: хром шестивалентний  $\text{Cr}^{6+}$  та тривалентний  $\text{Cr}^{3+}$ , марганець  $\text{Mn}$ , нікель  $\text{Ni}$ , фтор розчинний  $F_p$  і нерозчинний  $F_{\text{нр}}$ .

Оцінювання токсичності здійснювали на підставі експериментально визначеного індексу цитотоксичності  $I_t$  за методикою [5] експрес-оцінки токсичності ЗА *in vitro* на серійному аналізаторі АТ-05 та (для порівняння) на основі розрахункових гігієнічних показників — граничного значення та класу ЗА згідно з ДСТУ ISO 15011-4:2008 [3]. Для цього користувались вище зазначеними показниками інтенсивності виділень ЗА  $V_a$ , мг/с та його хімічним складом у відповідності з методиками [2, 9].

Для відбирання проб ЗА використовували дослідні марки зварювальних електродів типу Э-08Х20Н9Г2Б з різним складом рідкого скла-зв'язуючого в покритті (табл. 1). Наплавлення здійснювали на пластини сталі 12Х18Н10Т постійним струмом (150 А)

зворотної полярності з використанням випрямляча ВДУ-504. Для кожного варіанта виконували мінімум три досліди.

Таблиця 1

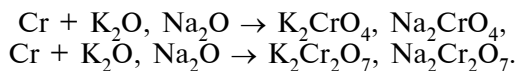
Показники виділень та хімічний склад ЗА

Вид рідкого скла (зв'язуючого покриття)	Інтенсивність виділення $V_a$ , г/хв	Питоме виділення $G_a$ , г/кг	Масова частка, % в ЗА					
			Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn	Ni	F <sub>p</sub>	F <sub>np</sub>
K—Na (0 %)	0,51	11,58	1,96	2,62	4,81	1,47	11,68	1,30
Li—Na—K (0,7 %)	0,45	10,10	1,77	2,67	5,27	1,38	10,24	1,69
Li—Na—K (1,8 %)	0,35	7,28	1,44	2,82	5,69	1,29	10,35	1,88
Li—Na (2,7 %)	0,26	5,52	0,89	3,04	5,73	1,62	11,65	1,34
Li (3,2 %)	0,20	4,52	—	3,91	5,20	1,39	5,76	1,56

**Примітка.** У скобках зазначена масова частка Li<sub>2</sub>O в рідкому склі.

Отримані результати досліджень (табл. 1) показують, що застосування в покритті електродів у якості зв'язуючого Li—Na—K рідкого скла замість K—Na дозволяє (залежно від вмісту в ньому Li) приблизно у 1,2—1,5 раза зменшити показники виділень ЗА і до 1,4 раза — вміст у ньому високотоксичного шестивалентного хрому (Cr<sup>6+</sup>), а застосування Li—Na зв'язуючого дає можливість у 2 рази знизити виділення ЗА і у 2,2 рази вміст у ньому Cr<sup>6+</sup> (рис. 1). Використання ж у покритті Li рідкого скла дозволяє зменшити виділення ЗА в 2,5 рази і запобігти утворенню в ньому Cr<sup>6+</sup> (рис. 2).

Відсутність у даному випадку в складі ЗА Cr<sup>6+</sup> можна пояснити хімічними властивостями рідкоземельних елементів. Відомо, що під час плавлення і утворення ЗА наявність у покритті електродів K і Na, як правило, призводить до утворення в результаті взаємодії цих речовин з хромом їх хроматів та біхроматів:



Саме ці хімічні сполуки і є надзвичайно небезпечними (канцерогенними) речовинами, які визначають у даному випадку величину токсичності ЗА. Застосування ж у покритті електродів Li<sub>2</sub>O внаслідок особливостей його хімічних властивостей не призводить до утворення аналогічних хроматів [8, 10—12]. Утворення ж інших надзвичайно небезпечних сполук шестивалентного хрому CrO<sub>3</sub>, окрім помірно токсичного тривалентного Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, також не підтверджено [13].

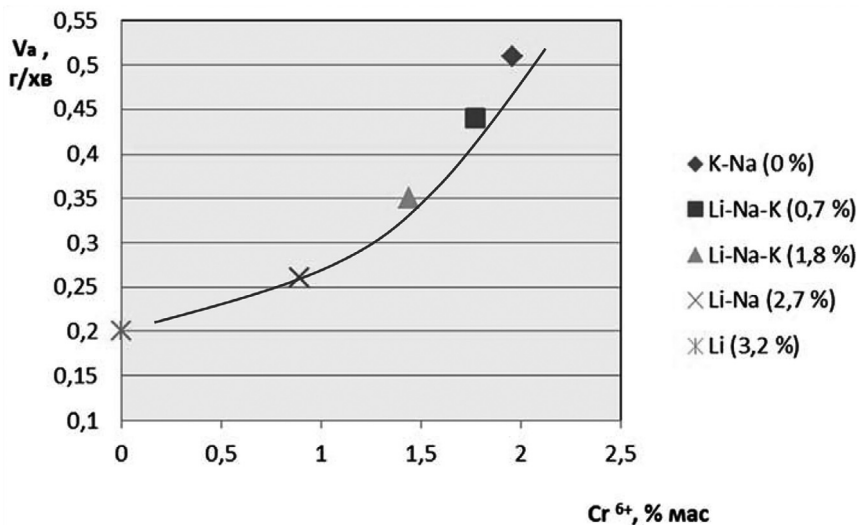


Рис. 1. Залежність інтенсивності виділення V<sup>3+</sup> від вмісту в них шестивалентного хрому Cr<sup>6+</sup> (у скобках зазначена масова частка Li<sub>2</sub>O в рідкому склі)

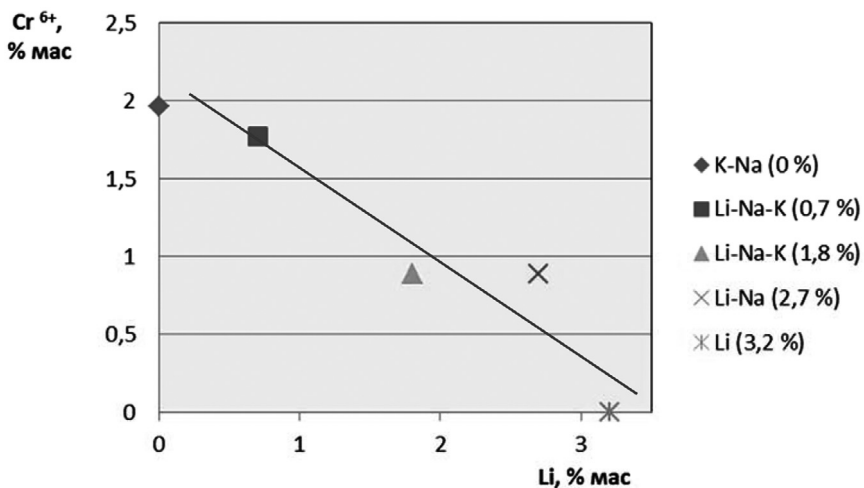


Рис. 2. Залежність шестивалентного хрому Cr<sup>6+</sup> від вмісту літію Li в рідкому склі

Наступним етапом даної роботи було визначення впливу складу рідкого скла на величину токсичності ЗА [14]. Для цього визначили та проаналізували розрахункові показники токсичності [3]: граничне значення ЗА LVWF(A) та гігієнічний клас електродів, який, в свою чергу, визначається цим граничним значенням та інтенсивністю виділення ЗА (табл. 2), а також експериментально визначений індекс цитотоксичності.

Таблиця 2

**Класифікація зварювальних матеріалів в залежності від рівня виділень і розрахункового граничного значення ЗА [3]**

Граничне значення ЗАLVWF(A), мг/м <sup>3</sup>	Інтенсивність виділення ЗА V <sub>a</sub> , мг/с	<3	Від 3 до 8	Від 8 до 15	Від 15 до 25	>25
	Клас зварювального матеріалу	A	B	C	D	E
>4,5	5	5a	5b	5c	5d	5e
Від 3,5 до 4,5	4	4a	4b	4c	4d	4e
Від 2,5 до 3,5	3	3a	3b	3c	3d	3e
Від 1,5 до 2,5	2	2a	2b	2c	2d	2e
Від 0,5 до 1,5	1	1a	1b	1c	1d	1e
<0,5	0	0a	0b	0c	0d	0e

Результати досліджень (табл. 3) показали, що граничне значення ЗАLVWF(A) зменшується зі зростанням вмісту в покритті електродів шестивалентного хрому: воно мінімальне (0,31 мг/м<sup>3</sup>) у випадку зварювання електродами з К—Na зв'язуючим, зростає з підвищенням у ньому літію Li та має максимальну величину (0,97 мг/м<sup>3</sup>) при застосуванні в покритті рідкого скла на основі чистого літію. Мінімальне значення LV<sub>WF(A)</sub> свідчить про максимальну відносну токсичність ЗА (для порівняння ЗА однієї маси) і, відповідно, максимальне — про меншу токсичність, характерну для ЗА, отриманих при зварюванні електродами з покриттям із літієм.

За встановленою величиною LV<sub>WF(A)</sub> можна зробити висновок, що токсичність ЗА, отриманих при зварюванні електродами зі зв'язуючим з літієм приблизно в три рази менша, ніж ЗА, які утворюються при застосуванні Na—K рідкого скла, що пояснюється відсутністю в ЗА шестивалентного хрому (рис. 3).

## Гігієнічна характеристика ЗА

Вид рідкого скла (зв'язуючого покриття)	Інтенсивність виділення $ЗАV_a$ , мг/с	Граничне значення $ЗАLV_{WF(A)}$ , мг/м <sup>3</sup>	Клас електродів	Цитотоксичність $I_c$ , %
K-Na (0 %)	8,3	0,31	0C	22,3
Li-Na-K (0,7 %)	7,5	0,33	0B	12,5
Li-Na-K (1,8 %)	5,8	0,37	0B	18,8
Li-Na (2,7 %)	4,3	0,44	0B	29,0
Li (3,2 %)	3,3	0,97	1B	66,2

**Примітка.** У скобках зазначена масова частка  $Li_2O$  в рідкому склі.

Що стосується гігієнічного класу електродів як узагальнюючого (практично абсолютного) показника токсичності, то він має нульове «0» значення для всіх електродів, крім електродів з літєвим зв'язуючим у покритті, який відноситься до класу 1 і свідчить про меншу токсичність ЗА. Таким чином, електроди з Na–K та Li–Na–K зв'язуючим відносяться до найгіршого гігієнічного класу, оскільки у складі ЗА, які утворюються при зварюванні ними, присутній шестивалентний хром, а електроди з літєвим зв'язуючим відносяться до менш небезпечного класу «1».

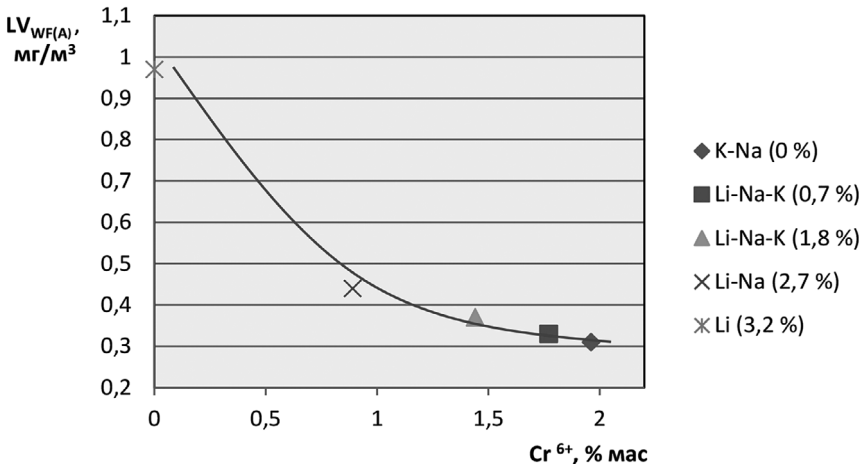


Рис. 3. Залежність граничного значення ЗА від вмісту в ньому шестивалентного хрому  $Cr^{6+}$  (у скобках зазначена масова частка  $Li_2O$  у рідкому склі)

Разом з тим, враховуючи показник інтенсивності виділення ЗА, уточнюємо до якого узагальнюючого класу електродів вони відносяться. Так, електроди з Na—К зв'язуючим покриття відносяться до найгіршого гігієнічного класу — «0С» з максимальною інтенсивність виділення ЗА ( $V_a = 8,3$  мг/с), а електроди з літєвим зв'язуючим — до найкращого в даному випадку класу ( $V_a = 3,3$  мг/с). При цьому слід зазначити, що практично всі електроди для зварювання високолегованих хромонікелевих сталей відносяться до класу «0», показник граничного значення LVWF(A) якого не повинен перевищувати найбільш жорстке значення  $0,5$  мг/м<sup>3</sup> (див. табл. 2) згідно стандарту ДСТУ ISO 15011-4:2008 [3]. Таким чином, для зварювання високолегованих хромонікелевих сталей бажано застосовувати електроди зі зв'язуючим на основі чистого літєвого рідкого скла. Це дозволяє вийти за межі найбільш токсичного гігієнічного класу «0», тобто поліпшити гігієнічні характеристики електродів.

І нарешті, визначити числове значення токсичності ЗА дозволив показник їх цитотоксичності  $I_t$  (див. табл. 3). Так, при застосуванні в покритті електродів літєвого зв'язуючого він має максимальну величину ( $I_t = 62,1$  %), що свідчить про мінімальну токсичність ЗА (оскільки при значеннях  $I_t = 70$ — $120$  % дослідний матеріал вважається нетоксичним). При зварюванні електродами з іншими зв'язуючими в залежності від їх складу він змінюється від  $12,5$  до  $29,0$  %, що свідчить про тенденцію до підвищення токсичності ЗА при зменшенні у складі рідкого скла вмісту літію. Звичайно, що це, в свою чергу, пояснюється вмістом у ЗА шестивалентного хрому: з підвищенням його концентрації у складі ЗА зменшується індекс цитотоксичності, тобто підвищується токсичність ЗА (рис. 4).

Слід зазначити, що застосування даного скринінгового методу [5] в практиці санітарно-гігієнічної оцінки зварювальних електродів не дозволяє зробити однозначний висновок про залежність токсичності ЗА від вмісту в покритті Li, Na, K та шестивалентного хрому, оскільки на токсичність ЗА також впливають і інші складові покриття електродів, такі як нікель, марганець, розчинні фториди тощо.

Таким чином, враховуючи те, що стандартизовані показники ДСТУ ISO 15011-4:2008 не враховують комплексний вплив компонентів аерозолі на його токсичність і для застосування яких необхідно виконувати дорогий і трудомісткий хімічний аналіз ЗА, а також проводити складні розрахунки, для санітарно-гігієнічної оцінки зварювальних електродів варто використовувати індекс цитотоксичності зварювальних аерозолів, що утворюються при застосуванні цих електродів.

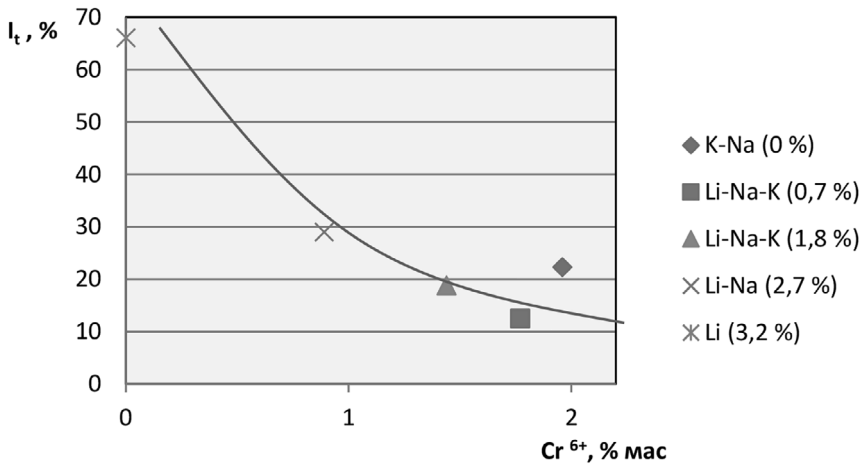


Рис. 4. Залежність індексу цитотоксичності  $I_t$  від вмісту в ЗА шестивалентного хрому  $Cr^{6+}$  (у скобках зазначена масова частка  $Li_2O$  в рідкому склі)

**Висновок.** Показано, що індексом цитотоксичності зварювальних аерозолів можна користуватись як показником їх токсичності. Встановлено, що даний гігієнічний показник має однозначний зв'язок зі стандартизованими розрахунковими показниками (граничним значенням ЗА) у відповідності до міжнародного методичного стандарту ДСТУ ISO 15011-4:2008, що підтверджує можливість його застосування в практиці санітарно-гігієнічної оцінки зварювальних матеріалів, у всякому разі, хоча б для експертної порівняльної оцінки.

Використання відомих міжнародних стандартизованих методів санітарно-гігієнічної оцінки зварювальних матеріалів у комплексі з методом визначення індексу цитотоксичності зварювальних аерозолів дозволив установити, що застосування в покритті електродів для зварювання високолегованих хромонікелевих сталей зв'язуючого на основі чистого літійового або літій-натрій калієвого рідкого скла замість калієво-натрієвого дозволяє зменшити рівень виділення в повітря зварювального аерозолу, вміст у ньому високотоксичного шестивалентного хрому і за рахунок цього загальну його токсичність.

### Література

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

2. 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]. Київ: Держспоживстандарт України, 2011. — 8 с.

3. ДСТУ ISO 15011-4:2008. Охорона здоров'я та безпека у зварюванні та споріднених процесах. Лабораторний метод відбирання аерозолів і газів. Частина 4. Форма для запису даних про аерозолі [Чинний від 2008-08-15]. Київ: Держспоживстандарт України, 2011. — 20 с.

4. Токсикологія аерозолів / Кундієв Ю. І., Корда М. М., Кашуба М. О., Демецька О. В. Тернопіль: ТДМУ «Укрмедкнига», 2015. — 256 с.

5. Пат. 110801 України, МПК G01N33/48 (2006/01). Спосіб експрес-оцінки токсичності зварювальних аерозолів *in vitro* / О. В. Демецька, Н. С. Леоненко, В. О. Мовчан, О. Г. Левченко, А. О. Лук'яненко. Опубл. 25.10.2016. Бюл. № 20.

6. Левченко О. Г., Демецька О. В., Лук'яненко А. О. Цитотоксичність зварювальних аерозолів, що утворюються під час зварювання покритими електродами. Український журнал з проблем медицини праці. 2016. № 3(48). — С. 30—36.

7. Влияние состава основного металла и электродного покрытия на гигиенические характеристики сварочных аэрозолей / Ющенко К. А., Булат А. В., Левченко О. Г. и др. Автоматическая сварка, 2009. № 7. — С. 45—50.

8. Влияние вида связующего на технологичность изготовления и свойства покрытых электродов типа Э-08Х20Н9Г2Б / Ющенко К. А., Булат А. В., Скорина Н. В. и др. Автомат. сварка, 2017. № 1. — С. 5—13.

9. Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). М.: Минздрав СССР, 1990, № 4945-88. — 150 с.

10. Investigations on Chromium in Stainless Steel Welding Fumes / I. Kimura, M. Kobayashi, T. Godai [etal.]. Welding Research Supplement, 1979. № 8. — P. 195—204.

11. Aström H. Advanced development techniques for coated electrodes. Welding Review International. 1993. Vol 12, № 2. — P. 72, 74, 76.

12. Griffiths T., Stevenson A. Binder developments for stainless electrodes. Welding Review. 1989. Vol 8, № 3. — P. 192, 194, 196.

13. Левченко О. Г., Безушко О. Н. Термодинамика образования соединений хрома в сварочных аэрозолях. // Автомат. сварка. 2015. № 7. — С. 24—27.

14. 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.

***Інформація про авторі: Левченко Олег Григорович*** доктор техн. наук, професор. Тел. 097-6992297