

Magdalena Stanisławska

Beata Janasik

Małgorzata Trzcinka-Ochocka

OCENA NARAŻENIA ZAWODOWEGO SPAWACZY NA PODSTAWIE OZNACZANIA DYMÓW I ICH SKŁADNIKÓW POWSTAJĄCYCH PODCZAS SPAWANIA STALI CHROMOWO-NIKLOWEJ

ASSESSMENT OF OCCUPATIONAL EXPOSURE OF WELDERS BASED ON DETERMINATION
OF FUMES AND THEIR COMPONENTS PRODUCED DURING STAINLESS STEEL WELDING

Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Łódź; Zakład Bezpieczeństwa Chemicznego

STRESZCZENIE

Wstęp: Celem pracy była ocena narażenia spawaczy stali chromowo-niklowych na podstawie oznaczania poziomu stężeń metali (żelaza, manganu, niklu oraz chromu z uwzględnieniem jego form specyficjnych) w powietrzu środowiska pracy. **Materiał i metody:** Badaniami objęto pracowników dwóch zakładów metalowych ($n = 14$) spawających stale chromowo-niklowe (18% Cr i 8% Ni) przy użyciu różnych technik spawania, takich jak ręczne spawanie elektrodą otuloną (MMA), spawanie drutem w osłonie gazów ochronnych (MIG) oraz spawanie elektrodą nietopliwą w osłonie gazów (TIG). Do oceny średniego ważonego stężenia dymów spawalniczych i ich składników próbki powietrza pobierano metodą dozymetrii indywidualnej w strefie oddychania pracowników w sposób ciągły w czasie 6–7 godzin, na dwa rodzaje filtrów (szklane i membranowe). Dym/pył spawalniczy oznaczano metodą grawimetryczną. Składniki dymów/pyłów, takie jak żelazo, mangan, nikiel i chrom całkowity, oznaczono techniką spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS). Do analizy związków chromu Cr(VI) całkowitego w badanych próbkach wykorzystano metodę spektrofotometryczną według NIOSH. Analizę rozpuszczalnych związków chromu (Cr III, Cr VI) wykonano techniką HPLC-ICP-MS. **Wyniki:** Średnie stężenia ważne dymu i jego składników w strefie oddychania pracowników wynosiły odpowiednio (mg/m^3) — pył: 0,14–10,7; Fe: 0,004–2,9; Mn: 0,001–1,12; Ni < 0,001–0,2; Cr < 0,002–0,85 (głównie Cr(III) i Cr(VI) nierozpuszczalny). Stwierdzono przekroczenia wartości normatywów higienicznych dla manganu oraz nierozpuszczalnej formy chromu (VI). Przekroczenie wartości NDS dla związków chromu (III) stwierdzono tylko u jednego pracownika. **Wnioski:** Ocena narażenia pracowników przeprowadzona na podstawie średnich ważonych stężeń dymów wykazała, że spawacze pracujący przy obróbce stali chromowo-niklowych pracowali w warunkach szkodliwych, przekraczających wartości normatywów higienicznych dla manganu i chromu (VI) nierozpuszczalnego. Med. Pr. 2011;62(4):359–368

Słowa kluczowe: monitoring środowiska, dymy spawalnicze, ekspozycja zawodowa, specjacja chromu

ABSTRACT

Background: Occupational exposure to welding fumes is a known health hazard. The aim of this study was to determine concentrations of welding fumes components such as: iron, manganese, nickel and chromium (including chromium speciation) to assess exposure of stainless steel welders. **Materials and methods:** The survey covered 14 workers of two metallurgic plants engaged in welding stainless steel (18% Cr and 8% Ni) by different techniques: manual metal arc (MMA), metal inert gas (MIG) and tungsten inert gas (TIG). Personal air samples were collected in the welders' breathing zone over a period of about 6–7 h (dust was collected on a membrane and glass filter) to determine time weighted average (TWA) concentration of welding fumes and its components. The concentrations of welding fumes (total particulate) were determined with use of the gravimetric method. Concentrations and welding fume components, such as: iron, manganese, nickel and chromium were determined by ICP-MS technique. The total hexavalent chromium was analyzed by applying the spectrophotometry method according to NIOSH. The water-soluble chromium species were analyzed by HPLC-ICP-MS. **Results:** Time weighted average concentrations of the welding fumes and its components at the worker's breathing zone were (mg/m^3): dust, 0.14–10.7; iron, 0.004–2.9; manganese, 0.001–1.12; nickel, < 0.001–0.2; and chromium < 0.002–0.85 (mainly Cr(III) and insoluble Cr(VI)). The maximum admissible limits for workplace pollutants (TLV®-TWA) were exceeded for manganese and for insoluble chromium Cr (VI). For Cr (III) the limit was exceeded in individual cases. **Conclusions:** The assessment of the workers' occupational exposure, based on the determined time weighted average (TWA) of fumes and their components, shows that the stainless steel welders worked in conditions harmful to their health owing to the significantly exceeded maximum admissible limits for manganese and the exceeded TLV value for insoluble chromium (VI). Med Pr 2011;62(4):359–368

Key words: environmental monitoring, welding fumes, occupational exposure, chromium speciation

Adres autorek: Zakład Bezpieczeństwa Chemicznego, Pracownia Monitoringu Biologicznego,
Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, ul. św. Teresy 8, 91-348 Łódź; e-mail: magda@imp.lodz.pl
Nadesłano: 17 czerwca 2011
Zatwierdzono: 29 czerwca 2011



WSTĘP

Proces spawania należy do najbardziej rozpowszechnionych technologii łączenia metali. Spawanie związane jest z emisją toksycznych dymów, w tym cząstek stałych (pyłów), których znaczną część stanowią metale. Skład pyłów zależy od rodzaju stosowanego materiału, stosowanej metody i parametrów spawania. Podstawowymi metodami spawania pozostają nadal metody łukowe, jednak wyraźnie zmieniają się proporcje między udziałem poszczególnych metod. Spada zastosowanie technik spawania ręcznego z użyciem elektrod otulonych, składających się z otuliny i rdzenia (manual metal arc — MMA), natomiast wzrasta spawanie drutem w osłonach gazowych (metal inert gas — MIG / metal active gas — MAG) oraz spawanie elektrodą nietopliwą, wolframową (tungsten inert gas — TIG). Podczas spawania MIG/MAG drutem litym powstają dymy pochodzące głównie z drutu (metal lub stop metalu), natomiast podczas spawania MMA (procesy żużłotwórcze) powstają dymy zawierające znaczny udział składników pochodzących z rozkładu otuliny lub rdzenia. W przypadku spawania TIG powstające dymy pochodzą głównie z topiącego się spawanego materiału (metal lub stop metalu) (1,2).

Powszechnie stosowanym materiałem spawalniczym są stale chromowo-niklowe o podwyższonej zawartości chromu i niklu. Na przestrzeni ostatnich lat następował ciągły rozwój technologii spawalniczych. Obecnie stosowane są stale o bardzo wysokiej odporności korozyjnej i wytrzymałości. Dobra jakość stali wymusza rozwój technologii w zakresie materiałów spawalniczych (elektrody, topniki, druty) poprzez ciągłe zmiany ich składu chemicznego. Narażenie zawodowe spawaczy oceniane jest od wielu lat, jednak z uwagi na ciągły rozwój stosowanych metod i materiałów aktualizacja takiej oceny wciąż stanowi istotny problem higieny pracy.

W 2002 r. rozporządzeniem Ministra Pracy i Polityki Społecznej (3) ustalony został normatyw higieniczny dla chromu metalicznego i związków chromu (III). Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) w powietrzu pomieszczeń pracy wynosi $0,5 \text{ mg/m}^3$. Dla chromianów (chrom (VI)) i dichromianów (chrom (VI)) NDS w powietrzu pomieszczeń pracy wynosi $0,1 \text{ mg/m}^3$ (w przeliczeniu na CrO_3), bez uwzględniania rozpuszczalności związków Cr (VI). Według amerykańskiej organizacji higienistów przemysłowych (American Conference of Governmental Industrial Hygiene

nists — ACGIH) największe zagrożenie stanowią nierozpuszczalne związki chromu (VI), dlatego też ustalono wprowadzenie dwóch normatywów higienicznych TLV®, które wynoszą odpowiednio: dla związków chromu (VI) rozpuszczalnych — $0,05 \text{ mg/m}^3$, a dla związków chromu (VI) nierozpuszczalnych — $0,01 \text{ mg/m}^3$ (4). Normatyw dla nierozpuszczalnego chromu (VI) jest dziesięciokrotnie niższy od obowiązującej w Polsce wartości NDS dla Cr(VI) całkowitego $0,1 \text{ mg/m}^3$. Najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) dla Cr(VI) w Polsce wynosi $0,3 \text{ mg/m}^3$ (5). Konieczna jest zatem ilościowa analiza zarówno związków chromu na III stopniu utlenienia, jak i związków chromu na VI stopniu utlenienia. W ostatnich czasach w oznaczaniu i identyfikacji form chemicznych chromu znalazła wykorzystanie technika sprzężona wynikająca z połączenia chromatografii cieczowej (HPLC) z detektorem (ICP-MS). Zapewnia ona możliwość oznaczania w sposób selektywny i specyficzny określonych, wybranych form pierwiastków, dając możliwość oceny toksycznego działania poszczególnych form specyjalnych chromu (6).

Ekspozycja na związki chromu (VI) stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia pracowników. Udowodniono działanie rakotwórcze, mutagenne, kancerogenne, embriotoksyczne i teratogenne. Narażenie występuje głównie przy produkcji i obróbce stali nierdzewnej ze względu na podwyższoną zawartość chromu i niklu w stali i w powłokach antykorozyjnych oraz na obecność tych pierwiastków w materiałach spawalniczych. Z tego powodu spawacze pracujący przy obróbce stali chromowo-niklowych stanowią grupę wysokiego ryzyka.

Według Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer — IARC) związki chromu (VI) oraz związki niklu zakwalifikowane zostały do 1. grupy — jako czynnik rakotwórczy. Na podstawie licznych badań epidemiologicznych udowodniono występowanie podwyższonego ryzyka wystąpienia nowotworu płuca w grupie osób narażonych (7).

Przy spawaniu stali chromowo-niklowych oprócz związków chromu powstają także pyły/dymy zawierające nierozpuszczalne związki niklu, głównie tlenki w postaci NiO , NiO_2 i Ni_2O_3 . Zagrożenie zdrowia związane z narażeniem na nikiel w środowisku pracy wynika głównie z wdychania pyłów, dymów i aerozoli niklu metalicznego lub różnych jego związków. Szkodliwe skutki ekspozycji pracowników narażonych na związki niklu wynikają głównie z działania na układ



oddechowy, a także działania alergizującego oraz podwyższonego ryzyka występowania chorób nowotworowych, głównie nosa i płuc (8).

Celem pracy była ocena narażenia spawaczy stali chromowo-niklowych na żelazo, mangan, nikiel i chrom z uwzględnieniem jego różnych form chemicznych w powietrzu środowiska pracy w dwóch zakładach metalowych.

MATERIAŁ I METODY

Grupa badana

Badaniami objęto stanowiska pracy spawaczy w dwóch zakładach przemysłu metalowego — w I zakładzie 6 stanowisk, w II — 8. Zakład I zajmuje się produkcją maszyn i urządzeń wykorzystywanych w gastronomii (kotły, krajalnice, blaty, pojemniki do przechowywania żywności), które są wykonywane z blach o podwyższonej wytrzymałości — stali kwasoodpornej. Główne metody spawalnicze stosowane w tym zakładzie to spawanie elektrodą nietopliwą w osłonie gazów ochronnych (TIG) oraz elektrodą otuloną (MMA). Stanowiska pracy w zakładzie I były wyposażone w wentylację ogólną, nawiewowo-wyciągową. Zakład II specjalizuje się w produkcji wyposażenia, mebli metalowych do warsztatów i zakładów produkcyjnych, a także elementów systemowych urządzeń konstrukcyjnych, elementów szaf dla elektroniki, obudowy pieców akumulacyjnych oraz elementów dla motoryzacji. Oprócz wentylacji ogólnej była w nim zainstalowana również wentylacja odciągowa miejscowa.

Pracownicy ($n = 14$) spawali wysokostopowe stale chromowo-niklowe o składzie 18,2% Cr i 8,1% Ni elektrodą otuloną (MMA), elektrodą nietopliwą w osłonie gazów ochronnych (TIG) oraz drutem litym w osłonie gazów ochronnych (MIG). Elektrody otulone zawierały 23% Cr i 13% Ni. Drut stosowany przy spawaniu MIG zawierał 18,9% Cr i 8,9% Ni.

Łącznie w dwóch zakładach pobrano 42 indywidualne próbki całozmianowe do oceny średniego ważonego stężenia dymów spawalniczych i ich składników: żelaza, manganu, niklu, chromu całkowitego, chromu (VI) i chromu (III) rozpuszczalnego oraz chromu (VI) nierozpuszczalnego.

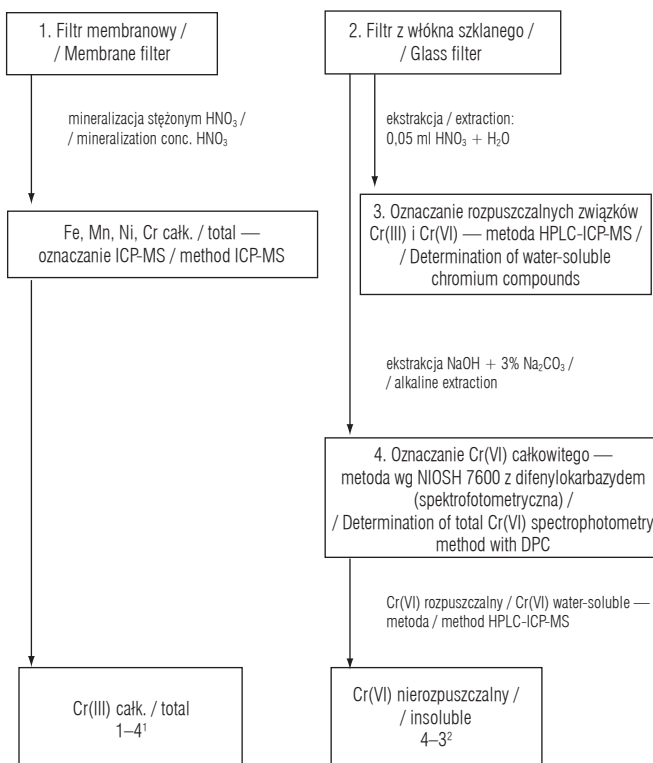
Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza pobierano metodą dozymetrii indywidualnej w strefie oddychania pracowników w sposób ciągły, w czasie 6–7 godzin, zgodnie ze strategią pobierania próbek według PN-Z-04008-7 (9).

Do pobierania próbek zastosowano pyłomierz indywidualny (Personal Air Samples, Vortex Standard i Vortex Standard 2 firmy Casella oraz EHA AIR-300 firmy Ekohigiena), zbierając pył całkowity przy przepływie 2 l/min na filtry membranowe z azotanu celulozy (Sartorius 11304, średnica porów: 0,8 μm , średnica filtra: 37 mm) oraz z włókna szklanego (Whatman GF/A, średnica filtra: 37 mm). Pył całkowity pobierano, umieszczając jednocześnie 1–3 filtry w strefie oddychania pracownika.

Oznaczanie składników dymów/pyłów spawalniczych

Filtr z pobraną próbką po wykonaniu oznaczenia pyłu metodą grawimetryczną (w przypadku filtrów membranowych z azotanu nitrocelulozy) poddano obróbce zależnej od zastosowanej metody oznaczania składników. Tok postępowania z próbką przedstawiono na rycinie 1.



¹ Zawartość chromu(III) całkowitego obliczono z różnicy między zawartością chromu całkowitego a zawartością chromu(VI) całkowitego / The content of total chromium(III) in a sample was determined from the difference between the contents of total chromium and total chromium(VI).

² Zawartość chromu(VI) nierozpuszczalnego obliczono z różnicy między zawartością chromu(VI) całkowitego a zawartością chromu(VI) rozpuszczalnego / The content of water-insoluble chromium(VI) in a sample was determined from the difference between the contents of total chromium(VI) and water-soluble chromium(VI).

Ryc. 1. Model analityczny oznaczania składników dymów spawalniczych w powietrzu środowiska pracy.

Fig. 1. Analytical procedure for the determination of welding fume components in the workplace air.



Analiza elementarna składników

technika spektrometrii mas

z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS)

Próbki dymów/pyłów pobrane na filtry membranowe mineralizowano na płycie grzejnej w temperaturze około 140°C przy użyciu stężonego kwasu HNO_3 , a następnie sporządzono 10 ml roztworu próbki w 10% HNO_3 . Próbki zależnie od stężenia badanego składnika rozcieńczano 0,1% HNO_3 . W roztworach próbek analizowano Fe, Mn, Cr, Ni przy użyciu spektrometru masowego z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-MS, Elan DRC-e, firmy Perkin Elmer, SCIEX, USA). Zostały określone parametry walidacyjne opracowanej metody, takie jak zakres pomiarowy, liniowość, granica wykrywalności, granica oznaczania ilościowego, poprawność, precyzja analiz laboratoryjnych oraz niepewność rozszerzona pomiaru. Granica oznaczania ilościowego wynosi: Cr — 0,008 $\mu\text{g/ml}$, Ni — 0,0003 $\mu\text{g/ml}$, Mn — 0,0006 $\mu\text{g/ml}$ i Fe — 0,015 $\mu\text{g/ml}$. Niepewność rozszerzona pomiaru wynosi 13,5%.

Analiza rozpuszczalnych związków chromu metodą spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną w układzie z wysokosprawnym chromatografem cieczowym (HPLC-ICP-MS)

Próbki pyłów pobranych na filtry z włókna szklanego wmywano przy użyciu 0,05 M HNO_3 i wody. Następnie próbkę stabilizowano przez 1 godzinę w fazie ruchomej składającej się z 1 mM TBAOH i 0,6 mM EDTA soli potasowej. Rozdział rozpuszczalnych form chromu przeprowadzono w układzie chromatograficznym, na kolumnie jonowymiennej. Zasada rozdzielania oparta jest na zdolności tworzenia kompleksu Cr(III) z EDTA i na różnicy w czasie retencji powstałego kompleksu, i Cr(VI) (6). W celu eliminacji interferencji spektralnych stosowano komorę DRC-e (dynamic reaction cell), wykorzystując jako gaz reakcyjny metan. Określone zostały parametry walidacyjne metody, takie jak

zakres pomiarowy, liniowość, granica wykrywalności, granica oznaczania ilościowego, poprawność, precyzja analiz laboratoryjnych oraz niepewność rozszerzona pomiaru. Granica oznaczania ilościowego dla Cr(III) wynosi 0,004 $\mu\text{g/ml}$, dla Cr(VI) — 0,002 $\mu\text{g/ml}$. Niepewność rozszerzona pomiaru wynosi 15%.

Analiza związków chromu (VI)

Do analizy próbek związków chromu Cr(VI) zaadaptowano spektrofotometryczną metodę według NIOSH (10). Zamiast zalecanych w metodzie filtrów z PCV zastosowano filtry z włókna szklanego (Whatman GF/A) o średnicy 37 mm. Z próbek pyłu wmywano związki chromu (VI) mieszaniną roztworów wodorotlenku sodu i węglanu sodowego. Aby zapobiec utlenianiu się obecnych w próbce związków Cr(III) do Cr(VI) zawartość próbki przedmuchiwano czystym azotem (N_2). Następnie w celu wywołania reakcji barwnej dodawano roztwór s-difenylokarbazydu i oznaczono, używając kuwety 5 cm, przy długości fali 540 nm na spektrometrze UV-VIS (Cary 300 Conc, firmy Varian). Niepewność całkowita metody wynosi 18,58%.

WYNIKI

Stężenia dymów i jego składników

Wyniki oznaczeń stężeń dymów i ich składników w powietrzu środowiska pracy podczas spawania stali chromowo-niklowych przedstawiono w tabeli 1. i na rycinach 2–9. Najwyższe stężenia dymów występowały w zakładzie II i wahały się od 1,22 do 10,7 mg/m^3 . Wartości średnie, w zależności od rodzaju spawanych elementów, przekraczały 5 i 10 mg/m^3 . Stężenia dymów w zakładzie I na stanowiskach spawania metodą (TIG) mieściły się w zakresie od 0,14 do 0,6 mg/m^3 ($\text{AM} < 0,4 \text{ mg/m}^3$). Przy spawaniu elektrodą otuloną (MMA) stężenie dymu było prawie dwukrotnie wyższe i wynosiło wartość średnią — 1,13 mg/m^3 .





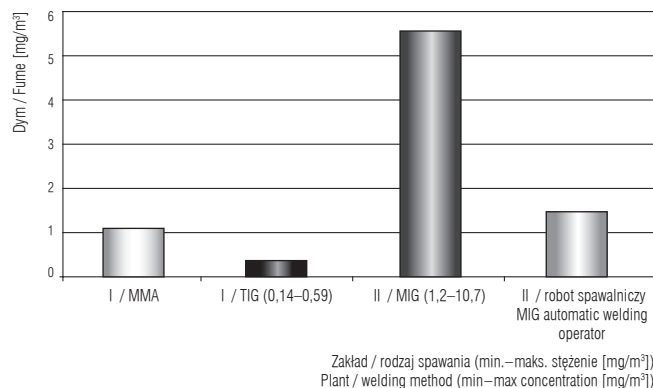
Tabela 1. Stężenie dymu i jego składników na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych
Table 1. Concentrations of fume and its elements at workplace of the stainless steel welders

Zakład / Metoda spawania Plant / Welding method	Próbki / Pracownicy Samples / Workers [n]	dym fume	Fe	Mn	Ni	Stężenie Concentrations [mg/m ³]				
						Cr _{total} Cr _{total}	Cr(VI) Cr(VI)	Cr(VI) Cr(VI) _{rozpuszczalne} Cr(VI) _{soluble}	Cr(VI) Cr(VI) _{nierozpuszczalne} Cr(VI) _{insoluble}	Cr(III) Cr(III)
I / MMA	3 / 1*	1,132	0,190	0,054	0,011	0,03	0,004	0,002	0,002	0,026
I / TIG	15 / 5									
	$\bar{x}$	0,378	0,017	0,004	0,0005	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001
	min.-maks.	0,14–0,59	0,004–0,032	0,001–0,007	< 0,001	< 0,002	< 0,003	< 0,002	< 0,003	< 0,003
II / MIG (obsługa robota spawaln.) / II / MIG (automatic welding operator)	3 / 1*	1,467	0,517	0,158	0,027	0,051	0,004	0	0,004	0,047
II / MIG (obsługa robota spawaln.) / II / MIG (automatic welding operator)	21 / 7									
	$\bar{x}$	5,621	1,725	0,584	0,103	0,317	0,015	0,02	0,012	0,352
	min.-maks.	1,22–10,67	0,14–2,93	0,11–1,12	0,01–0,2	0,003–0,85	< 0,02	< 0,02	< 0,03	0,09–0,84
Normatyw higieniczny / Hygiene standard	NDS / MAC	–	5	0,3	0,25	–	0,1	0,05**	0,01**	0,5

Min.-maks. — zakres / range; $\bar{x}$ — średnia arytmetyczna / arithmetic mean; NDS — najwyższe dopuszczalne stężenie w Polsce / MAC — maximum admissible concentration in Poland.

* W przypadku 1 pracownika podano stężenie średnie ważone / Concentration time weighted average for 1 worker.

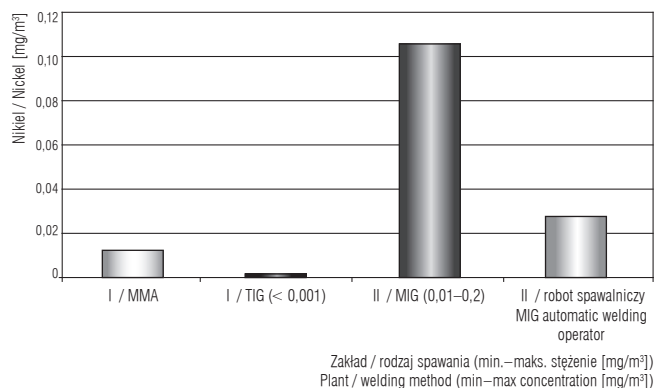
** TLV — wartość normatywną higienicznego ustanowioną przez Amerykańskie Towarzystwo Higienistów Przemysłowych / Threshold limit value according to American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH).



I / MMA — zakład I / metoda spawania MMA / plant I / welding method MMA.
I / TIG — zakład I / metoda spawania TIG / plant I / welding method TIG.
II / MIG — zakład II / metoda spawania MIG / plant II / welding method MIG.
II / robot spawalniczy MIG — zakład II / spawanie robotem MIG / plant II / MIG automatic welding operator.

Ryc. 2. Średnie stężenia dymów na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.

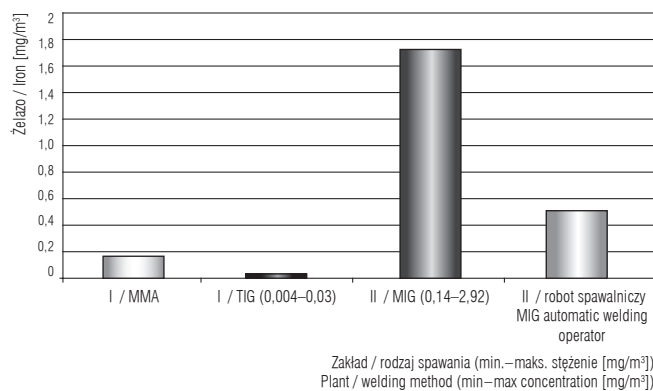
Fig. 2. Mean concentrations of fumes at the workplace of stainless steel welders.



NDS / MAC = 0,25.
Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 5. Średnie stężenia niklu na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.

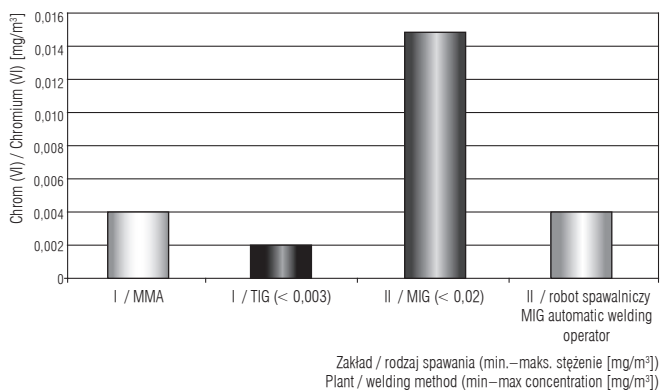
Fig. 5. Mean concentrations of nickel at the workplace of stainless steel welders.



NDS / MAC = 5.
Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 3. Średnie stężenia żelaza na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.

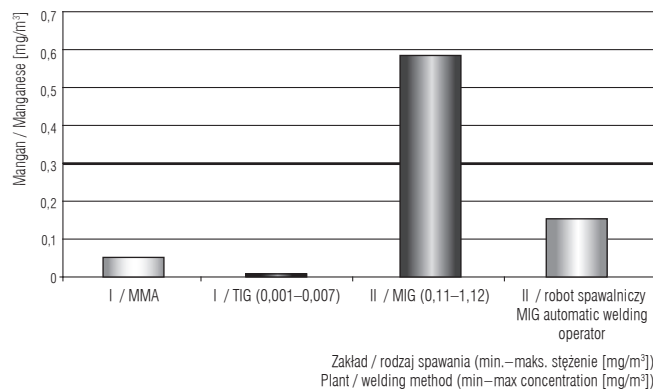
Fig. 3. Mean concentrations of iron at the workplace of stainless steel welders.



NDS / MAC = 0,1.
Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 6. Średnie stężenia chromu (VI) na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.

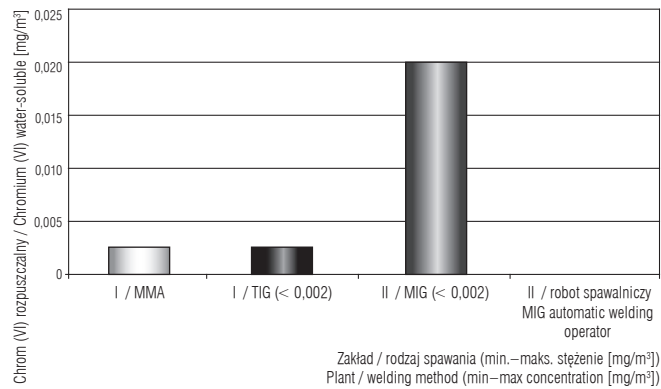
Fig. 6. Mean concentrations of chromium (VI) at the workplace of stainless steel welders.



NDS / MAC = 0,3.
Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 4. Średnie stężenia manganu na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.

Fig. 4. Mean concentrations of manganese at the workplace of stainless steel welders.

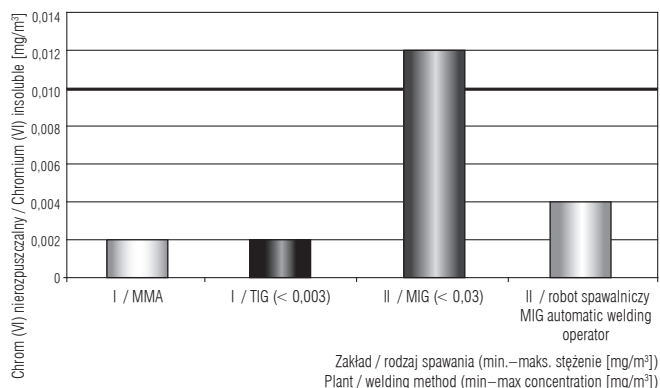


TLV = 0,05.
Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 7. Średnie stężenia chromu (VI) rozpuszczalnego na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.

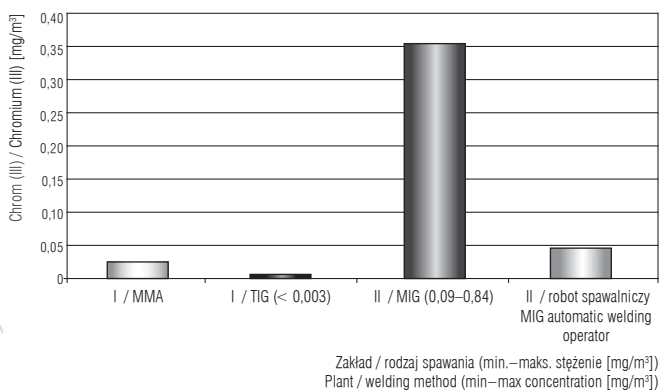
Fig. 7. Mean concentrations of water-soluble chromium (VI) at the workplace of stainless steel welders.





Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 8. Średnie stężenia chromu (VI) nierozpuszczalnego na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.
Fig. 8. Mean concentrations of water-insoluble chromium (VI) at the workplace of stainless steel welders.

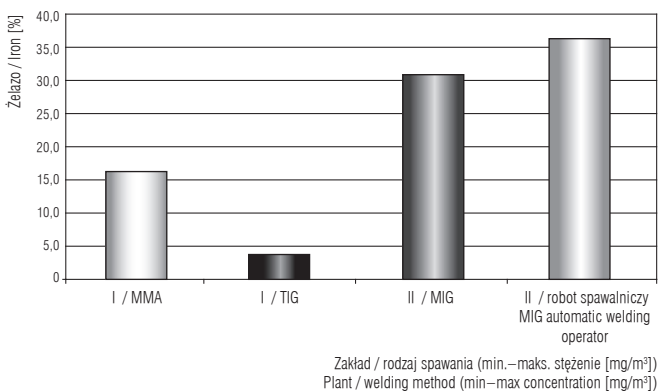


NDS / MAC = 0,5.
Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 9. Średnie stężenia chromu (III) na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.
Fig. 9. Mean concentrations of chromium (III) at the workplace of stainless steel welders.

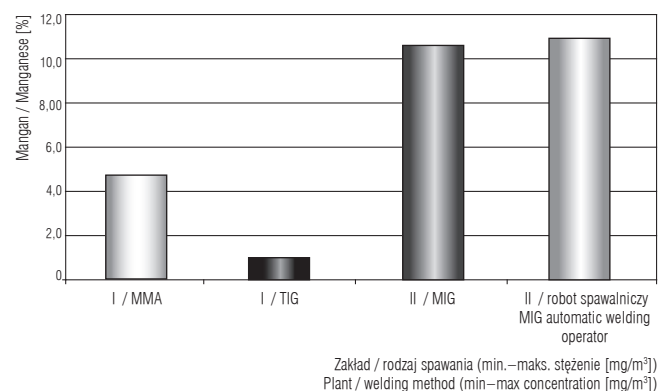
Wśród składników dymów żelazo, mangan, związki chromu (VI) nierozpuszczalne i chrom (III) występowały w wysokich stężeniach, natomiast nikiel i związki chromu (VI) rozpuszczalne występowały w dużo niższych stężeniach. Zawartości procentowe metali w dymach przedstawiono na rycinach 10–16. Średnie zawartości metali w dymach, w zależności od zastosowanej metody spawania mieściły się w następujących zakresach: Fe — 4–35%, Mn — 1–11%, Ni — 0,1–1,8% i Cr całkowity — 0,3–5,6%.

W zakładzie I, gdzie stosowano metodę spawania TIG z użyciem nietopliwej elektrody wolframowej, wyraźnie widać najniższe zawartości procentowe żelaza, manganu, niklu, a nieco wyższe chromu (VI). Najwyższe zawartości procentowe żelaza, manganu i niklu w pyłe odnotowano w zakładzie II, gdzie stosowano metodę spawania GMA (MIG) z użyciem drutu o składzie chemicznym podobnym do składu spawanej stali. Chrom występował tu głównie w postaci chromu nierozpuszczalnego Cr(III) i Cr(VI). Zawartość procentowa chromu rozpuszczalnego w próbkach dymów w zależności od stosowanej metody wynosiła 66,7% (TIG) i 14,5% (MIG).



Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

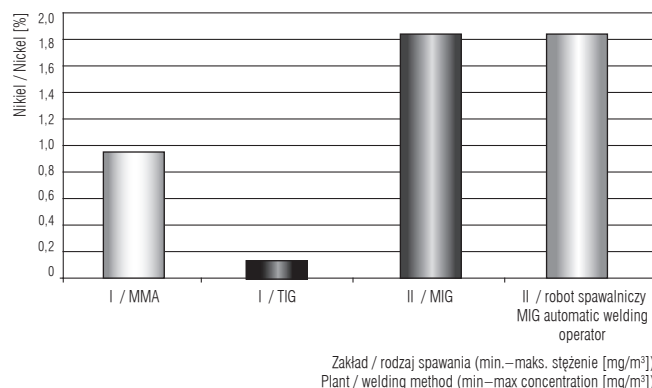
Ryc. 10. Zawartość procentowa żelaza w dymach spawalniczych na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.
Fig. 10. Percent content of iron in welding fumes at the workplace of the stainless steel welders.



Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 11. Zawartość procentowa manganu w dymach spawalniczych na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.
Fig. 11. Percent content of manganese in welding fume at the workplace of stainless steel welders.

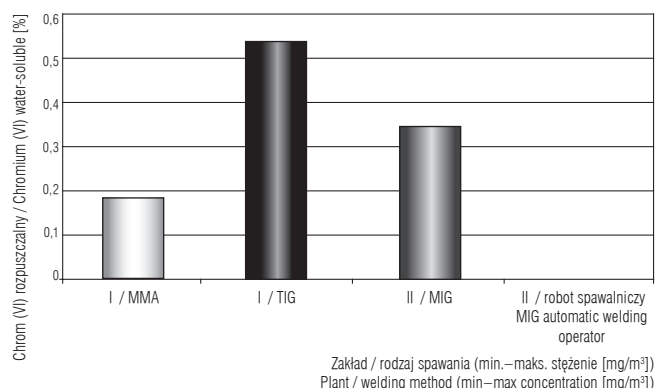




Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 12. Zawartość procentowa niklu w dymach spawalniczych na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.

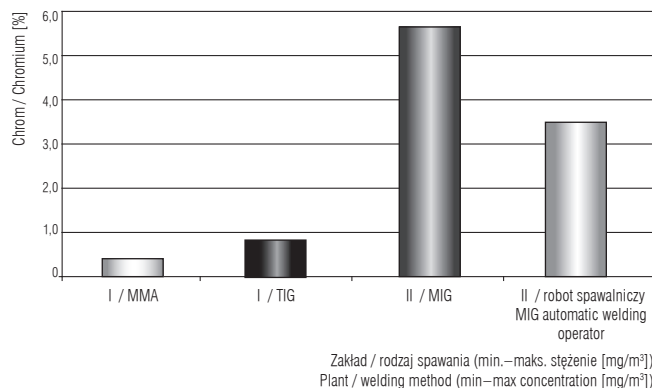
Fig. 12. Percent content of nickel in welding fume at the workplace of stainless steel welders.



Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 15. Zawartość procentowa rozpuszczalnego chromu (VI) w dymach spawalniczych na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.

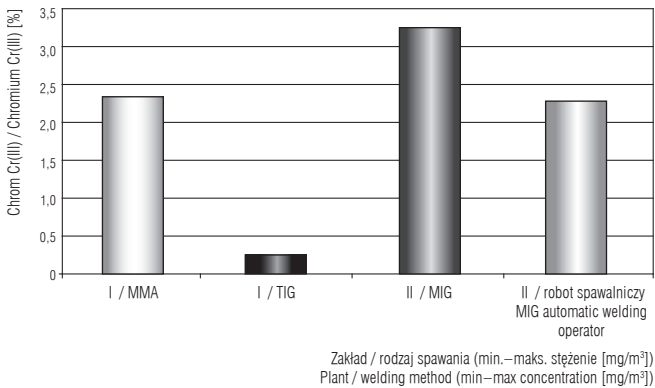
Fig. 15. Percent content of water-soluble chromium (VI) in welding fume at the workplace of stainless steel welders.



Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 13. Zawartość procentowa chromu całkowitego w dymach spawalniczych na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.

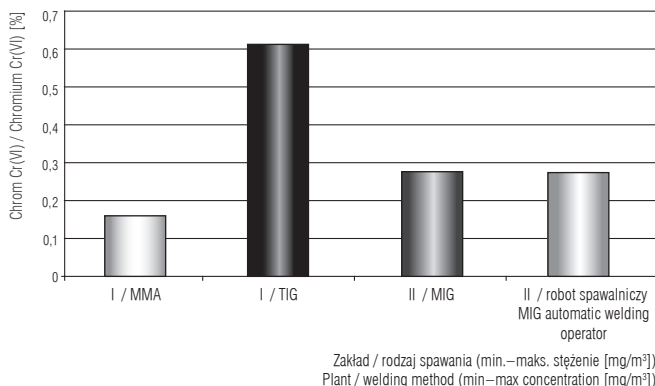
Fig. 13. Percent content of total chromium in welding fume at the workplace of stainless steel welders.



Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 16. Zawartość procentowa chromu (III) w dymach spawalniczych na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.

Fig. 16. Percent content of chromium (III) in welding fume at the workplace of stainless steel welders.



Objaśnienia jak w rycinie 2 / Abbreviations as in Figure 2.

Ryc. 14. Zawartość procentowa chromu (VI) w dymach spawalniczych na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.

Fig. 14. Percent content of chromium (VI) in welding fume at the workplace of stainless steel welders.

Ocena narażenia spawaczy spawających stale chromowo-niklowe

Narażenie pracowników na dym i jego składniki podczas spawania stali chromowo-niklowych przedstawiono na rycinach 2.–9. oraz w tabeli 1. Sześciu z ośmiu spawaczy zatrudnionych w zakładzie II, spawających metodą GMA (MIG), pracowało w warunkach szkodliwych, przekraczających (maks. dwukrotnie) wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia dla manganu 0,3 mg/m³ (ryc. 4) i chromu (VI) nierozpuszczalnego, dla którego wartość normatywu higienicznego zalecanego przez ACGIH wynosi 0,01 mg/m³ (4). W przypadku związków chromu (III) tylko u jednego pracownika (zakład II, metoda GMA (MIG)) odnotowano przekroczenie wartości najwyższego dopuszczalnego stę-



żenia ($0,5 \text{ mg/m}^3$). Stężenia pozostałych oznaczonych składników dymów nie przekraczały wartości NDS na stanowiskach spawania stali chromowo-niklowych.

OMÓWIENIE

Ocena narażenia spawaczy na dymy spawalnicze i ich składniki jest prowadzona od wielu lat. Wynika to z narażenia tej grupy pracowniczej na toksyczne działanie wielu metali będących składnikami dymów i pyłów spawalniczych. Metale te często wykazują właściwości kancerogenne oraz neurotoksyczne (11,12). Dostępne dane literaturowe wskazują na zwiększoną zawartość chromu oraz innych metali emitowanych podczas metody ręcznego spawania elektrodą otuloną (MMA) i spawania drutem w osłonie gazowej (MIG) (11,13,14). Powstające wtedy dymy pochodzą głównie z rozkładu otuliny, rdzenia elektrody lub topiącego się drutu. Wykazano, że narażenie ściśle związane jest z rodzajem spawanego materiału oraz z metodą spawania (13,14). Wyniki badań omówionych w niniejszej pracy potwierdzają dane innych autorów. Stężenia dymów w zakładzie I na stanowiskach spawania metodą TIG mieściły się w zakresie od $0,14$ do $0,6 \text{ mg/m}^3$, podczas gdy w zakładzie II stężenia były wyższe i wahały się od $1,22$ do $10,7 \text{ mg/m}^3$.

Stężenia chromu (VI) nierozpuszczalnego zostały przekroczone na stanowiskach pracy w zakładzie II przy spawaniu metodą MIG. Wartości te odniesiono do normatywów obowiązujących w Stanach Zjednoczonych TLV®-TWA (4), ponieważ obowiązująca w Polsce wartość NDS dotyczy chromu (VI) całkowitego i obecnie wynosi $0,1 \text{ mg/m}^3$. Wartość ta wydaje się zbyt wysoka, szczególnie jeśli weźmie się pod uwagę, że dotyczy ona całkowitej zawartości Cr(VI), bez uwzględniania rozpuszczalności związków chromu (VI). Przeprowadzone badania wykazały, że w środowisku pracy można spodziewać się zarówno obecności chromu (VI) rozpuszczalnego, jak i nierozpuszczalnego (metoda MIG).

W przedstawionym badaniu zastosowano metodę rozdzielania poszczególnych form chemicznych chromu rozpuszczalnego techniką HPLC-ICP-MS. Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) sprzężona z ICP-MS stanowi narzędzie wykorzystywane do oznaczeń śladowych ilości form chemicznych wielu metali, w tym także Cr (III) i Cr (VI) (15). Specjacja chromu (III) i (VI) daje możliwość oceny toksycznego działania poszczególnych jego form chemicznych, co ma szczególne znaczenie w przypadku środowiska

pracy, w którym związki chromu występują na różnym stopniu utlenienia i o różnej rozpuszczalności.

Przeprowadzone badania wykazały przekroczenia wartości NDS dla manganu (metoda MIG), którego działanie toksyczne i neurologiczne jest szeroko znane i opisywane (12,16). Dane literaturowe potwierdzają obecność wysokich stężeń manganu przy zastosowaniu metody spawania MMA oraz MIG (13).

Po raz pierwszy do oceny narażenia spawaczy na podstawie badań monitoringu środowiska do rozdzielu rozpuszczalnych form chromu (III) i chromu (VI) zastosowano technikę HPLC-ICP-MS.

WNIOSKI

Oznaczając stężenia dymu i jego składników (żelaza, manganu, niklu, chromu, w tym Cr(VI) całkowitego i rozpuszczalnego oraz Cr(III) rozpuszczalnego) na stanowiskach spawania, przy użyciu różnych metod spawalniczych, w dwóch zakładach przemysłu metalowego, stwierdzono, że:

- Średnie ważone stężenia dymów i jego składników w strefie oddychania pracowników wynosiły odpowiednio — dym: $0,14$ – $10,7 \text{ mg/m}^3$, żelazo: $0,004$ – $2,9 \text{ mg/m}^3$, mangan: $0,001$ – $1,12 \text{ mg/m}^3$, chrom: $0,002$ – $0,85 \text{ mg/m}^3$ oraz Cr (VI): $0,001$ – $0,02 \text{ mg/m}^3$ (w tym Cr (VI) rozpuszczalny: $0,002$ – $0,02 \text{ mg/m}^3$ oraz Cr (VI) nierozpuszczalny: $0,001$ – $0,01 \text{ mg/m}^3$) i Cr (III): $0,001$ – $0,84 \text{ mg/m}^3$.
- Żelazo, mangan, chrom i nikiel stanowią główne składniki wszystkich badanych dymów.
- Średnie zawartości metali w dymach, w zależności od rodzaju stosowanej metody spawania, mieściły się w następujących zakresach — żelazo: $4,4$ – $35,3\%$, mangan: $1,04$ – $10,8\%$, nikiel: $0,12$ – $1,8\%$, chrom: $0,3$ – $5,6\%$ (w tym zawartość związków rozpuszczalnych: 12 – 67% , w zależności od rodzaju stosowanej metody) oraz Cr (III): $0,2$ – $3,2\%$.
- Ocena narażenia pracowników przeprowadzona na podstawie średnich ważonych stężeń dymów wykazała, że spawacze zatrudnieni przy obróbce stali chromowo-niklowych pracowali w warunkach szkodliwych, przekraczających wartości normatywów higienicznych dla manganu i chromu (VI) nierozpuszczalnego (spawanie metodą MIG, zakład II). Chociaż wartości średniego stężenia chromu (III) nie przekraczały wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń, to w jednym przypadku u pracownika spawającego metodą MIG w zakładzie II odnotowano prawie dwukrotne przekrocze-



nie wartości NDS. Stężenia pozostałych składników dymu nie przekraczały wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń.

- Możliwość występowania wysokich stężeń dymu na stanowiskach pracy i duże zawartości procentowe metali w dymach wskazują na potencjalne zagrożenie dla zdrowia spawaczy pracujących przy obróbce stali chromowo-niklowych, stosujących różne metody spawania, szczególnie spawających drutem litym metodą GMA (MIG).

PIŚMIENNICTWO

1. Matczak W., Gromiec J.P.: Zasady oceny narażenia spawaczy na dymy i gazy. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2003
2. Pilarczyk J.: Poradnik inżyniera. Spawalnictwo. Tom 1. Wydawnictwo WNT, Warszawa 2008
3. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU z 2002 r., nr 217, poz. 1833
4. American Conference of Governmental Industrial Hygienists: ACGIH Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. Proceedings of the American Conference of Governmental Industrial Hygienists; 1 stycznia 2008; ACGIH Cincinnati, Ohio 2008
5. Międzyresortowa Komisja ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy: Wartości dopuszczalne. CIOP, Warszawa 2002
6. Chang Y., Jiang S.: Determination of chromium species in water samples by liquid chromatography — inductively coupled plasma — dynamic reaction cell — mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 2001;16:858–862
7. International Agency of Research of Cancer: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. Vol. 49. Chromium, nickel and welding, IARC, Lyon 1990
8. Sitarek K., Szadkowska-Stańczyk I., Szymczak W.: Związki chromu sześciowartościowego Cr(VI). W: Czerczak S. [red.]. Wytyczne szacowania ryzyka zdrowotnego dla czynników rakotwórczych. Zeszyt 10. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2000, ss. 5–35
9. PN-Z-04008-7:2002. Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek powietrza i interpretacji wyników. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002
10. The National Institute for Occupational Safety and Health: Chromium, hexavalent. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 15 sierpnia 1994, Method 7600, Issue 2 [cytowany 4 września 2011]. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7600.pdf>
11. Meeker J.D., Susi P., Flynn M.R.: Hexavalent chromium exposure and control in welding tasks. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2010;7:607–615
12. Flynn M.R., Susi P.: Neurological risks associated with manganese exposure from welding operations — A literature review. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2009;212: 459–469
13. Schoonover T., Conroy L., Lacey S., Plavka J.: Personal exposure to metal fume, NO₂, and O₃ among production welders and non-welders. *Ind. Health* 2011;49:63–72
14. Edmé J.L., Shirali P., Mereau M., Sobaszek A., Boulenguez C., Diebold F. i wsp.: Assessment of biological chromium among stainless steel and mild steel welders in relation to welding processes. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 1997;70:237–242
15. Wolf R.E., Morrison J.M., Goldhaber M.B.: Simultaneous determination of Cr (III) and Cr (VI) using reversed-phased ion-pairing liquid chromatography with dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2007;22:1051–1060
16. Flynn M.R., Susi P.: Manganese, iron and total particulate exposures to welders. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2009;7(2):115–126

