

ВПЛИВ ДИСПЕРСНОГО ТА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ЗВАРЮВАЛЬНИХ АЕРОЗОЛІВ НА ЇХ ТОКСИЧНІСТЬ

О.Г. Левченко¹, Ю.О. Полукаров¹, О.М. Гончарова², О.М. Безушко², О.С. Ільчук¹

¹НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». 03056, м. Київ, просп. Берестейський, 37.

E-mail: mail@kpi.ua

²ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Метою даного огляду є аналіз літературних даних про вплив дисперсного та хімічного складу зварювальних аерозолів на їх токсичність для подальшого розроблення заходів та засобів захисту органів дихання зварників. Показано, що загальна токсична дія зварювальних аерозолів залежить від їх хімічного складу та розміру частинок аерозолію. Наночастинки зварювальних аерозолів можуть мати зовсім інші фізико-хімічні властивості та біологічну дію в порівнянні з речовинами у звичайному фізико-хімічному стані. Вони відносяться до шкідливих речовин з підвищеним потенційним ризиком для здоров'я людини. Зварювальні аерозолі, потрапляючи в організм зварника, спричиняють токсичну дію, викликаючи різні захворювання органів дихання, нервової та кровоносної систем, онкологічні захворювання. Оскільки повністю видалити зварювальний аерозоль із зони зварювання неможливо, необхідно продовжити дослідження їх хімічного та дисперсного складу, рівнів виділень та способів зниження токсичної дії. У процесі зварювання в аерозолі переходять елементи, що входять до складу зварювальних матеріалів. Тому необхідно провести дослідження факторів, які впливають на збільшення інтенсивності виділень та токсичності зварювальних аерозолів. Бібліогр. 41, табл. 2, рис. 1.

Ключові слова: зварювання, аерозолі, гази, розміри, нанорозмірні частинки, токсичність, рекомендації

Вступ. Створення здорових та безпечних умов праці у зварювальному виробництві є актуальним завданням сьогодення. Одним з методів оздоровлення повітряного середовища є створення фільтровентиляційних агрегатів. Для цього необхідно мати дані хімічного аналізу, концентрації та розмірності частинок зварювального аерозолію (ЗА). Для пояснень процесу його утворення слід розглядати складні хімічні та фізико-хімічні процеси.

У літературі є дані [1] про біологічні дослідження ЗА, проникну здатність частинок різних фракцій у різні ділянки органів дихання, особливості їх поведінки в дихальних шляхах, класифікацію за розміром та місцем локалізації в органах дихання та дію елементів ЗА на організм.

З приводу особливостей впливу ЗА на організм людини, захворювань, які вони спричиняють та їх профілактики, написано чимало праць. Однак і сьогодні ця проблема продовжує залишатись актуальною. Більше того, виявляються нові дані про фізико-хімічні властивості цих аерозолів, механізми їх дії на організм людини та захворювання, які вони викликають.

Метою даного огляду є аналіз літературних даних про вплив дисперсного та хімічного складу ЗА на їх токсичність і обґрунтування необхідності досліджень у цьому напрямі для подальшого розроблення заходів та засобів захисту органів дихання зварників.

Розглядаючи властивості аерозолів, слід брати до уваги, з яких позицій проводиться ця оцінка. Так, з точки зору розробників зварювальних матеріалів, інженерів вентиляційних систем ключовими властивостями частинок аерозолів можуть бути перш за все ті, які визначають особливості їх поведінки у навколишньому середовищі, а з точки зору медиків – ті властивості, які характеризують вплив частинок на стан організму. Зрозуміло, що багато з цих властивостей можуть бути важливими в обох випадках. Тому таке розмежування до певної міри є умовним, але необхідним для кращого розуміння ролі властивостей аерозолів у тих чи інших процесах.

Розміри частинок мають вирішальне значення для їх проникнення в органи дихання та седиментації на окремих ділянках. Тому дослідженню цього параметра частинок медики приділяють особливу увагу.

Залежно від розміру частинки аерозолію можуть осідати в трахеї, бронхах та бронхіолах, а потім видалятися з цих органів за допомогою волосків. Якщо осілий пил погано розчиняється в слизовій оболонці та тканинах органів дихання, то він не викликає такого типового професійного захворювання зварників як пневмоконіоз [2]. Якщо ж осілі частинки пилу розчинні, то їх загальна токсична дія на організм може виявлятися залежно від хімічного та дисперсного складу цього аерозолію [1]. Так, у роботі [3] наглядно порівнюється

Левченко О.Г. – <https://orcid.org/0000-0002-9737-7212>, Полукаров Ю.О. – <https://orcid.org/0000-0002-6261-3991>,

Гончарова О.М. – <https://orcid.org/0000-0002-5213-6300>, Безушко О.М. – <https://orcid.org/0000-0002-6148-1675>

Ільчук О.С. – <https://orcid.org/0000-0001-6352-5320>

© О.Г. Левченко, Ю.О. Полукаров, О.М. Гончарова, О.М. Безушко, О.С. Ільчук, 2024

переріз людської волосини з дисперсністю зварювального аерозолу (рисунок).

Біологічні властивості зварювальних аерозолів. Частинки різного розміру по-різному впливають на організм зварника. Частинки діаметром менше 20 мкм можуть залишатися зваженими в повітрі [4], частинки розміром більше декількох мікрометрів осідають на стінках повітряних шляхів організму та виводяться назовні разом зі слизом. Близько 30 % частинок розміром 0,1...1,0 мкм, а також розміром менше 0,1 мкм (100 нм) осідають в легенях. Майже 100 % частинок діаметром менше 1 мкм проникають в організм дихальними шляхами [5]. Можливе проникнення нанорозмірних частинок через шкіру [6]. Також вони можуть потрапляти в мозок через нюховий нерв [7].

Не існує можливості створити зручну класифікацію, яка б характеризувала всі види аерозолів з урахуванням усіх їх можливих властивостей. Проте існує три групи частинок за розмірами, які мають різну здатність проникати в окремі ділянки органів дихання. Першу групу складають мікрочастинки, які поділяються на такі, що не проникають в органи дихання, і такі, що проникають в органи дихання. Останні, в свою чергу, поділяються за місцем їх локалізації на екстра-торакальні (фракція поглинутих частинок, яким не вдалось проникнути в організм поза гортанню), трахеобронхіальні (які проникають через трахею і бронхи) та альвеолярні (ті, що проникають через альвеоли легень) згідно ДСТУ ISO 7708:2003 [8]. Окрему групу складають частинки розміром 500...1000 нм, які в силу низки причин практично не затримуються в органах дихання. Останню групу складають наночастинки розміром менше 100 нм. За своєю здатністю затримуватись в органах дихання вони розподіляються на три групи: частинки розміром 100...30 нм, які переважно седиментують в альвеолах; частинки розміром 30...5 нм, які здатні осідати практично у всіх ділянках органів дихання; частинки розміром менше 5 нм, що локалізуються переважно екстраторакально.



Крім того, важлива і форма частинок, яка багато в чому визначає їх аеродинамічні особливості, хімічну та біологічну активність, що, в свою чергу, визначає особливість їх дії на органи дихання [9]. Частинки зазубреної колючої форми небезпечніші за сферичні, бо подразнюють шкіру, легеневі тканини та слизові оболонки, даючи змогу просмоктуватися в організм інфекційним мікроорганізмам, що супроводжують пил або знаходяться в повітрі. Це призводить до атрофічних, гіпертрофічних, гнійних, виразкових та інших змін слизових оболонок, бронхів, легень, шкіри, що призводить до катару верхніх дихальних шляхів, виразкового захворювання носової перетинки, бронхіту, пневмонії, кон'юнктивіту, дерматиту та інших захворювань. Вдихання аерозолу, що потрапляє в легені, протягом тривалого часу спричиняє пневмоконіоз [2]. Найбільш небезпечна його форма – силікоз – розвивається при систематичному вдиханні пилу, що містить вільний діоксид кремнію SiO_2 . Металевий та інший пил може призвести до іншої форми пневмоконіозу – сидерозу, а також до хронічного бронхіту. Тому і ця властивість теж є важливим предметом досліджень медичної науки [10].

Величина поглинутої дози (маса пилу, що осідає на окремих ділянках органів дихання з маси пилу, який вдихається) та пилового навантаження (маса пилу, що накопичився в органах дихання протягом стажу роботи) значною мірою залежить від дисперсного складу і вагових концентрацій аерозолу, анатомо-фізіологічних особливостей органів дихання людини, способу дихання (ротом, носом), а також інтенсивності роботи, що виконується [1, 2].

Разом з тим слід також врахувати, що результати експериментальних досліджень на тваринах, у зв'язку з анатомо-фізіологічними відмінностями їх органів дихання від органів дихання людини, також не досить точно відображають процеси проникнення частинок у дихальні шляхи, їх аеродинаміку та відкладення на окремих ділянках. Загалом пилове навантаження у дрібних тварин буде більше ніж у людини, однак й елімінація пилу інтенсивніша [2].

Вплив ЗА на органи дихання унікальний. Немає жодного іншого матеріалу, який за структурою і за складом можна було б порівняти із ЗА. Це відбувається з кількох причин: 1) є багато факторів, які можуть погіршити здоров'я зварника – тепловий вплив, опіки, шум, дим, шкідливі гази і навіть незручна поза, яку доводиться приймати під час роботи; 2) сильна мінливість хімічного складу ЗА, яка залежить від місця роботи, використовуваного способу зварювання і умов праці та ін.; 3) шкідливі речовини можуть потрапляти в тіло різними шляхами [2].

Особливістю токсичної дії наночастинок (НЧ), що утворюються при зварювальних роботах, може бути те, що в повітрі робочої зони одночасно знаходяться НЧ різних хімічних елементів різного розміру. Переважно, до складу ЗА входять аерозолі металів та їх оксидів (заліза, марганцю, хрому, ванадію, вольфраму, алюмінію, титану, цинку, міді, нікелю та ін.), газоподібні фтористі сполуки, оксиди вуглецю, оксиди азоту, озон та ін.

В усьому світі, незважаючи на чисельні дослідження, відсутня однозначна відповідь з приводу небезпеки НЧ, оскільки немає повного розуміння їх фізико-хімічних властивостей, впливу на організм і віддалених наслідків цього впливу. Для абсолютної більшості наноматеріалів не повністю з'ясовані механізми надходження в організмі, біосумісності, біотрансформації, транслокації в органах і тканинах, елімінації з організму та, найголовніше, їх токсичності [11, 12].

НЧ металів, у тому числі й ті, що утворюються в процесі зварювальних робіт, починають інтенсивно реагувати з навколишнім середовищем, що призводить до їх окиснення та агломерації. Завдяки своїм дуже малим розмірам НЧ можуть проникати через біологічні мембрани і потрапляти в клітини, тканини та органи легше, ніж частинки більших розмірів. Найбільш поширеним шляхом потрапляння наноречовин в організм є інгаляційний. У дихальних шляхах перебувають чутливі закінчення нюхового і трійчастого нервів. Нюховий нерв може бути шляхом надходження НЧ до центральної нервової системи людини [13].

Незалежно від шляху надходження в організм, НЧ потрапляють в кровоносну систему і з кров'ю розносяться по всьому організму та можуть накопичуватися в кістковому мозку, центральній і периферичній нервовій системах, органах шлунково-кишкового тракту, легенях, печінці, нирках, лімфатичних вузлах, мати тривалий період напіввиведення. Безпосередній контакт НЧ металів з біологічними мембранами нерідко закінчується захопленням перших всередину клітини за допомогою низки механізмів [14].

Будь-яка хімічна сполука, будучи представленою в нанорозмірі, має велику кількість активних центрів. Такі зв'язки забезпечують високу реакційну здатність НЧ в реакціях з білками та нуклеїновими кислотами [15]. Наявність великої кількості активних центрів властиво майже всім НЧ [16]. Як результат виникає порушення мембранних структур та їх функцій з подальшим збільшенням проникності біомембран для інших токсикантів, розвитком запального процесу [11, 17].

Участь НЧ у процесі утворення кисневих радикалів залежить від поверхневих властивостей НЧ (фотохімічних, електричного поля, щільнос-

ті заряду і електронної провідності). Наслідком збільшення рівня вільних радикалів є руйнування макромолекул (наприклад, фосфоліпідів, нуклеїнових кислот і білків), порушення клітинних процесів (отримання енергії в мітохондріях тощо) [18].

Однією з особливостей НЧ є їх висока питома поверхня, що збільшує адсорбційну ємність. Ця властивість обумовлює здатність НЧ адсорбувати на свою поверхню і полегшувати транспорт всередину клітини різні контамінанти, що різко збільшує токсичність останніх [19].

НЧ притаманні певні електрофізичні властивості, які сприяють зміні структурно-енергетичних станів внутрішньоклітинних рідин за рахунок донорно-акцепторної взаємодії, що збільшує енергоємність міжклітинних і черезмембранних обмінів, з одного боку, і станом кластерів, що утворюються на поверхні НЧ, з іншого.

Вказані вище властивості НЧ до індукції вільних радикалів, пошкодження цитоскелету, високої проникності та можливості розташовуватися в ядрі клітини [20], пошкодження ДНК дозволяють припустити їх генотоксичну дію, яка, за даними досліджень, може обумовлювати більш високий канцерогенний ризик порівняно з ефектом мікрочастинок тих же сполук. НЧ, внаслідок своїх невеликих розмірів, можуть вбудовуватися в мембрани, проникати в клітинні органели, зв'язуватися з білками, нуклеїновими кислотами, і тим самим змінювати функції біоструктур.

Сукупність викладених чинників свідчить про те, що НЧ можуть мати зовсім інші фізико-хімічні властивості та біологічну (в тому числі, токсичну) дію в порівнянні з речовинами у звичайному фізико-хімічному стані, у зв'язку з чим вони відносяться до особливих видів токсичних речовин. Характеристика їх потенційного ризику для здоров'я людини і стану довкілля в усіх випадках є обов'язковою.

З теоретичної точки зору потенційну токсичність НЧ не можна передбачити, виходячи з токсичності об'ємних матеріалів такої ж хімічної природи. Згідно з даними літератури, у НЧ вона практично завжди більша, особливо при довготривалому надходженні в організм. Більшість результатів з оцінки токсичності НЧ отримано при одноразовому чи короткочасному введенні їх лабораторним тваринам. При цьому встановлено, що багато з досліджуваних матеріалів не мали гострої токсичності. Натомість ефекти хронічного впливу НЧ до теперішнього часу вивчені недостатньо, хоча саме вони можуть виявитися більш значущими, особливо для особин з довгим життєвим циклом, в тому числі, й для людини. Зараз майже нічого невідомо про накопичення НЧ в різних органах і тканинах, особливо при хронічному

надходженні в організм. Крім того, не можна виключити можливість трансформації самих НЧ під час їх міграції в організмі.

До основних проблем токсичності НМ відносять наступні. По-перше, токсичність НЧ не може бути похідною токсичності аналогів в макродисперсній фазі або у формі суцільної фази. По-друге, наявні токсикологічні методології засновані на визначенні токсичності речовини відповідно до масової концентрації, не прийнятні для НЧ, для яких лімітуючою може бути величина площі поверхні або число НЧ, але не масова концентрація як така. Крім того, токсикологічні властивості НЧ є результатом не тільки їх хімічного складу, але і різноманітності інших особливостей, таких, як поверхневі характеристики, розмір, форма, склад, хімічна реактивність тощо [20].

Принципова нестаціонарність і негомогенність зв'язку наночастинок з біологічною дією обумовлюється складною формою взаємодії, що постійно змінюється. Ці зміни можуть спричинити модифікацію властивостей поверхні НЧ, що, в свою чергу, потенційно може зменшувати або, навпаки, збільшувати токсичність частинок [21]. В результаті відбувається практично нескінченна кількість різновидів зав'язків між НЧ і біологічними об'єктами.

В цілому, про вплив НЧ на живі організми відомо, що вони завдяки невеликим розмірам і фізико-хімічним властивостям здатні долати тканинні бар'єри, проникати в клітини всіх органів і тканин. У подальшому НЧ можуть надходити в структури клітин, у тому числі в ядро. Проведені дослідження підтверджують залежність між виникненням серйозних захворювань, включаючи ракові, і тривалим впливом НЧ на організм. Швидше за все, немає механізмів активної їх детоксикації. Найбільш небезпечними вважаються НЧ зі складною конфігурацією [19].

Таким чином, токсичні ефекти НЧ, в тому числі ті, що утворюються при зварювальних роботах, залежать від багатьох вихідних станів як самих НЧ (в тому числі від їх розмірів та структурної організації, від фізичної природи) [19, 20], так і особливостей впливу НЧ на організм після проникнення в тканини і кров. Тому вони не є передбачуваними, а механізми розвитку токсичного ефекту – вкрай різноманітними.

Так, дослідження токсичності НЧ оксидів декількох металів [21], які можуть бути в ЗА, на щурах в різних часових умовах показала, що з урахуванням складу зварювальних матеріалів, зварник буде піддаватися одночасно комбінованому впливу декількох різних видів НЧ. Тому автори досліджень [22] дійшли висновків, про те, що крім трьох основних типів комбінованої дії ЗА на організм (адитивність, субадитивність і су-

перадитивність або синергізм), можуть відзначатися складні варіанти їх поєднання в залежності від того, з якого конкретного ефекту впливу вони оцінюються, а також від величини цього ефекту та рівня доз комбінованих факторів.

При характеристиці розвитку інтоксикації з великим числом ефектів може спостерігатися не тільки односпрямована дія, але й явний антагонізм, причому, нерідко одна й та ж пара токсикантів діє при одному співвідношенні доз односпрямовано, а при іншому – в протилежних напрямках. При додаванні третього токсиканта тип бінарної токсичності двох інших компонентів потрійної комбінації може залишитися в принципі таким самим, як і в його відсутності, але може змінитися як у бік підвищення, так і в бік зниження ефекту [21].

Оскільки велика питома поверхня вільних НЧ підсилює їх хімічну реакційну здатність, каталітичні та токсичні властивості багатьох НЧ не розпізнаються захисними системами організму [23–26], не піддаються біотрансформації та не виводяться з організму. Встановлено, що нерозчинні або погано розчинні НЧ при введенні їх лабораторним тваринам здатні викликати запалення легень, фіброз, новоутворення легень, генні мутації; проникати в міжклітинний простір, циркулювати в кровоносному руслі, переміщатися в інші органи [26].

Найбільш токсичними елементами під час зварювальних робіт, при інгаляційному шляху надходження у вигляді аерозолі можуть бути нанодисперсні оксиди марганцю, хрому, нікелю [27–29]. НЧ оксиду марганцю завдяки своїм невеликим розмірам та високій проникаючій здатності можуть викликати порушення різних відділів центральної нервової системи при різних шляхах надходження в організм, навіть в невеликих концентраціях. При інгаляційній дії частинки трьох- і чотирьохвалентного оксиду марганцю, що не перевищували 30 нм, можуть проникати в головний мозок безпосередньо по нюховому нерву. Найбільша кількість частинок при дослідженні фактичних концентрацій через 2 год експозиції відповідала розмірам 20...40 нм, а через 4 год експозиції – 30...50 нм, тобто в ході експерименту змінювався (збільшувався) розмір часток. Клінічна картина гострої інтоксикації характеризувалася подразненням, нейротоксичними ефектами дії, пригніченням дихання, поєднання яких могло спричинити загибель дослідних щурів.

Згідно з даними літератури інші складові ЗА також небезпечні. Так, при інгаляційному надходженні НЧ оксиду заліза розмірами 22 і 280 нм в організм щурів відзначено індукцію активних

форм кисню в клітинах, гіперемію, гіперплазію і фіброз тканини легенів, а також порушення системи згортання крові [27–29]. НЧ оксиду заліза біо-акумулюються в печінці та інших органах [29, 30]. При вдиханні НЧ міді виявлено виражене пошкодження нирок, печінки і селезінки у мишей [30, 31]. НЧ міді розміром 50 нм є генотоксичними та цитотоксичними, а також порушують цілісність клітинних мембран та індують окислювальний стрес [31]. Встановлено також здатність НЧ оксиду цинку викликати пошкодження ДНК.

При проведенні зварювальних робіт в повітря робочої зони виділяється значна кількість металів (Mn, Fe, Cr, Si, Al, Mg, Co, Cu, K, Ni, Li, Na, K, Zn) [32], у тому числі в нанорозмірних величинах [33]. В реальних виробничих умовах наявність у повітрі НЧ, що містять тільки один який-небудь метал, є досить рідкісним винятком, а комбіноване забруднення декількома металами – правилом. Причому, кількісні співвідношення як хімічних елементів, так і величин їх часток в ЗА не мають виражених залежностей від складу зварювального матеріалу, умов зварювання та ін. [34]. Тому результати оцінки біологічної дії ЗА, як і інших комбінацій шкідливих виробничих факторів, потребують розробки оригінальних підходів для прогнозу безпечності та зменшення професійного ризику при їх використанні.

Захворювання, що викликають компоненти зварювальних аерозолів. Найпоширенішими компонентами ЗА, що утворюються при зварюванні низьковуглецевих і низьколегованих сталей, є: оксиди заліза, марганцю і кремнію. У ЗА можуть бути й інші сполуки легуючих елементів, напри-

клад, такі шкідливі речовини, як хром, нікель, мідь, алюміній, вольфрам, ванадій, титан, цинк тощо.

До найбільш шкідливих пилових виділень відносяться (табл. 1.) [35–38]:

– оксиди марганцю викликають захворювання нервової системи, легень, печінки і крові – інтоксикація марганцем;

– сполуки кремнію (у результаті їхнього вдихання – силікоз);

– сполуки хрому – накопичуються в організмі, викликаючи головні болі, захворювання травних органів, недокрів'я, рак;

Шкідливі газоподібні речовини, потрапляючи в організм, викликають іноді важкі ураження всього організму. До найбільш шкідливих газів, що виділяються при зварюванні і різанні, відносяться:

– оксиди азоту (особливо двоокис азоту NO_2), що викликають захворювання легень і органів кровообігу, важке ураження всього організму;

– оксид вуглецю (чадний газ) – безбарвний газ, має кислуватий смак і запах; будучи важчий за повітря в 1,5 рази, накопичується в нижній частині зони дихання; накопичуючись у приміщенні, витісняє кисень і при концентрації понад 1 % призводить до подразнення дихальних шляхів, викликає втрату свідомості, судороги, ураження нервової системи;

– озон утворюється при зварюванні в інертних газах (запах у великих концентраціях нагадує запах хлору), викликає подразнення очей, сухість у роті і болі в грудях;

– фтористий водень – безбарвний газ з різким запахом, діє на дихальні шляхи і навіть у невеликих концентраціях викликає подразнення слизових оболонок органів дихання.

Таблиця 1. Вплив шкідливих речовин на здоров'я зварників

Основні шкідливі речовини	Шкідливість для здоров'я при зварюванні
	Зварювальні аерозолі
Хромати (сполуки шестивалентного хрому)	Рак дихальних шляхів, головні болі, захворювання травних органів, недокрів'я
Оксид нікелю	Рак дихальних шляхів, алергія
Оксид кобальту	Токсичний, викликає рак, запалення слизової оболонки, легеневі захворювання
Сполуки кадмію	Токсичний, викликає рак, захворювання нирок, запалення слизової оболонки, легеневі захворювання
Оксиди заліза	Нетоксичні, але шкідливі для легенів
Оксиди алюмінію	Можливе накопичення в легенях
Оксид титану	Викликає захворювання легень
Сполуки барію	Токсичні, нудота
Свинець	Токсичний, нудота, шлункові, кишкові, нервові та ниркові хвороби
Фториди	Токсичні, запалення слизової оболонки
Оксид марганцю	Токсичний, запалення слизової оболонки, нервові проблеми
Мідь	Металева лихоманка
	Токсичні гази
Діоксид азоту (NO_2)	Токсичний, запалення слизової оболонки, легенева недостатність, важке враження всього організму
Озон	Токсичний, подразнення слизової оболонки дихальних шляхів і очей, сухість у роті, болі в грудях та інше
Чадний газ (CO)	Токсичний, при концентрації більше 1 % призводить до запалення слизової оболонки, отруєння газом, втрату свідомості, судоми, ураження нервової системи

Нормування зварювальних аерозолів. В усіх розвинутих країнах санітарними службами введене нормативи, що визначають гранично допустиму концентрацію (ГДК) шкідливих речовин при зварюванні в повітрі робочої зони виробничих приміщень. Це такі концентрації, що при щоденній роботі не викликають у працюючих профзахворювань. Їхня величина регламентована спеціальними санітарними нормами, де приведені дані про максимальні концентрації шкідливих газів і аерозолів біля робочого місця зварника (у зоні дихання), що нешкідливо для здоров'я при восьмигодинному робочому дні (табл. 2). Значення ГДК для нейтрального пилу, що не має отруйних властивостей, дорівнює 10 мг/м³ [39].

За токсичною дією шкідливі речовини, що утворюються при зварюванні, поділяють на кров'яні отрути, які взаємодіють з гемоглобіном крові і гальмують його здатність до приєднання кисню (оксид вуглецю); нервові отрути, які викликають збудження нервової системи, її виснаження, руйнування нервових тканин (наркотики – ацетилен); подразнюючі отрути – уражають верхні дихальні шляхи і легені (оксиди азоту, озон); печінкові отрути, дія яких супроводжується зміною та запаленням тканин печінки (цинк); алергени, що змінюють реактивну спроможність організму (нікель): канцерогени, що спричиняють утворення злоякісних пухлин (шестивалентний хром) тощо [37, 39, 40].

Якщо в повітрі присутні кілька речовин однонаправленої дії, то вони мають сумарний токсичний ефект і якість повітря має відповідати зазначеним нормативам за умови, що

$$C_1/ГДК_1 + C_2/ГДК_2 + \dots + C_n/ГДК_n \leq 1,$$

де C_1, C_2, C_n – концентрація речовин.

Донедавна ГДК хімічних речовин оцінювали, як максимально разові. Перевищення їх навіть протягом короткого часу заборонялося. Останнім часом для речовин (мідь, свинець, ртуть, фториди та ін.), що мають кумулятивні властивості (здатність накопичуватися в організмі), для гігієнічного контролю введена друга величина – середньозмінна ГДК. Наприклад, для фториду натрію середньозмінна ГДК складає 0,2 мг/м³, що значно нижче, ніж його максимально разова ГДК, яка становить 1 мг/м³.

За останні роки фахівцями ІЕЗ ім. Є.О. Патона виконано роботи по гармонізації міжнародних стандартів ISO 15011. Застосування міжнародних стандартів допускає використання національних нормативних документів при виконанні гігієнічної оцінки зварювальних матеріалів і не обмежує використання для хімічного аналізу проб зварювальних аерозолів різні методики і, навіть ті, що використовуються в Україні. В 2007–2008 рр. міжнародні стандарти було перекладено з англійської мови на українську, здійснено їх технічне редагування та оформлення, а 4 серпня 2008 р. Держспоживстандарт України надав їм чинності (наказ № 265 з 2010-01-01).

Таблиця 2. ГДК типових шкідливих газів і аерозолів, що утворюються при зварюванні, згідно з гігієнічним регламентом [40]

Номер п/п	Назва речовини	Величина ГДК мг/м ³	Агрегатний стан в умовах виробництва	Клас небезпеки	Особливості дії на організм
1	Діоксид азоту	2	п	3	Г
2	Оксид азоту	5	п	3	Г
3	Озон	0,1	п	1	Г
4	Солі фтористоводневої кислоти (по F): фториди Al, Mg, Ca, Cu, Cr, Sr	2,5/0,5	а	3	
5	Оксид хрому в перерахуванні Cr ₂ O ₃ (Cr ³⁺)	1	а	3	А
6	Хромати, біхромати в перерахунку CrO ₃ (Cr ⁶⁺)	0,01	а	1	К, А
7	Марганець в ЗА при його вмісту: а) до 20 % б) від 20 %	0,2 0,1	а а	2 2	
8	Нікель, оксиди нікелю та інші сполуки (по нікелю)	0,05	а	1	К, А
9	Солі фтористоводневої кислоти (по F): фториди Al, Mg, Ca, Cu, Cr, Sr	2,5/0,5	а	3	
10	Фтористий водень (в перерахунку на F)	0,5/0,1	п	1	Г
12	Титан та його діоксид	10	а	4	Ф
13	Залізо	10,0	а	4	
15	Оксид заліза	6,0	а	4	
16	Мідь (по Cu)	1/0,5	а	2	
17	Оксид магнію	4	а	4	

Примітка: *ГДК для загальної маси аерозолію. 1. Якщо в графі «Величина ГДК» наведені дві величини, то це означає, що в чисельнику максимальна, а в знаменнику – середньозмінна ГДК. 2. Умовні позначення: п – пари і/або газу; а – аерозоль. 3. Г – речовини з гостронаправленим механізмом дії, що потребують автомеханічного контролю за їх вмістом в повітрі. А – речовини, здатні викликати алергічні захворювання у виробничих умовах, К – канцерогени, Ф – аерозолі переважно фіброгенної дії.

Згідно цих стандартів для оцінки шкідливого впливу ЗА, зварювальні матеріали класифікують в залежності від рівня виділень і токсичності аерозолів, які утворюються під час зварювання [41].

Існуючі заходи захисту від зварювальних аерозолів. Для зменшення виділень ЗА в повітря робочої зони та для зниження їх шкідливого впливу на організм користуються, переважно, санітарно-технічними та технологічними заходами, а також засобами індивідуального захисту [35].

До санітарно технічних заходів відносяться: організація місцевої та загальнообмінної вентиляції. До цього часу у зварювальному виробництві застосовують, переважно, загальнообмінну вентиляцію, принцип дії якої полягає в розведенні шкідливих виділень до ГДК великим об'ємом чистого припливного повітря, що подається в приміщення. Така система вентиляції, досягаючи середніх нормованих значень по запиленості в цеху, практично не впливає на джерело утворення ЗА: зварник практично залишається в клубах отруйного аерозолю. Найбільш несприятливі умови праці спостерігаються в замкнутому просторі. Причинами недостатньої ефективності застосовуваної вентиляції є те, що не вдається здійснити в повній мірі уловлювання шкідливих виділень безпосередньо в місці їх утворення і вони поширюються по приміщенню, забруднюючи все навколишнє повітря. Загальнообмінна вентиляція не тільки пов'язана з великими витратами, але також не в змозі забезпечити необхідну чистоту повітря безпосередньо на робочих місцях зварників. Тому боротьба зі зварювальними аерозолями і газами має здійснюватись шляхом локалізації шкідливих виділень у місці їх утворення. Там, де є можливість застосувати місцеву вентиляцію без погіршення технологічного процесу, їй повинна віддаватися перевага. Загальнообмінна вентиляція повинна застосовуватися як додаткова або коли застосування місцевих витяжних пристроїв неможливо (зварювання великих виробів в машинобудуванні і суднобудуванні; відсутність фіксованих місць зварювання і т.д.). Необхідно застосування місцевих витяжних пристроїв відповідних конструкцій з розташуванням їх в місцях найбільших концентрацій ЗА [35].

Засоби індивідуального захисту застосовуються лише у випадках, якщо всі зазначені заходи виявилися малоефективними. Застосування засобів індивідуального захисту органів дихання зварників (ЗІЗОД) є однією з найбільш поширених заходів попередження несприятливого впливу на працюючих небезпечних і шкідливих виробничих факторів, забезпечує захист зварників не тільки від ЗА, а й від оптичного випромінювання, теплового навантаження, шуму, іскор, бризок і т.д. При

цьому суттєво змінилися принципи, на підставі яких розробляють ЗІЗОД зварників – вони перетворилися в комплексні, тобто захищають обличчя, очі і систему дихання. З огляду на провідну роль ЗА в розвитку захворювань зварників, необхідно використовувати ЗІЗОД (наголовних щитків і захисних масок) з системою примусової подачі очищеного повітря в зону дихання (наприклад, для зварювання в замкнутих просторах, де неможливе застосування вентиляції). У даний час розроблені нові сорбційно-фільтруючі матеріали для використання в протиаерозольних і протигазових зварювальних респіраторах, які забезпечують надійний захист органів дихання не тільки від ЗА, але й від токсичних газів (фтористого водню, озону тощо).

Технологічні заходи полягають в застосуванні більш досконалих в гігієнічному відношенні зварювальних технологій і матеріалів.

Висновки

На основі аналізу літературних даних щодо захисту зварників від аерозолів і газів, які утворюються при електричному зварюванні різними способами, можна сформулювати такі висновки.

1. Показано, що біологічні властивості зварювальних аерозолів залежать від їх хімічного складу та розміру частинок аерозолю. Вони можуть осідати в трахеї, бронхах і легенях. Загальна токсична дія розчинних частинок аерозолю може виявлятися залежно від їх хімічного та дисперсного складу.

2. Наночастинки зварювальних аерозолів можуть мати зовсім інші фізико-хімічні властивості та біологічну дію в порівнянні з речовинами у звичайному фізико-хімічному стані. Вони відносяться до шкідливих речовин з підвищеним потенційним ризиком для здоров'я людини.

3. Найбільш шкідливими компонентами зварювальних аерозолів є хромати та біхромати натрію і калію, оксиди нікелю, міді та марганцю, які належать до першого, другого та третього класів небезпеки.

4. Зварювальні аерозолі, потрапляючи в організм людини, спричиняють токсичну дію, викликаючи різні захворювання органів дихання, нервової та кровоносної систем, онкологічні захворювання. Оскільки повністю видалити зварювальний аерозоль із зони зварювання неможливо, необхідно продовжити дослідження їх хімічного та дисперсного складу, рівнів виділень та пошук нових методів зниження їх токсичної дії на організм зварників.

5. У процесі зварювання в аерозолі переходять елементи, що входять до складу зварювальних матеріалів. Тому необхідно провести досліджен-

ня залежностей хімічного і дисперсного складу аерозолів від складу зварювальних матеріалів, їх впливу на інтенсивність виділень та токсичність зварювальних аерозолів. Для цього слід створити нову методику визначення впливу нанорозмірних частинок зварювального аерозолу на організм людини.

6. До цього часу зниження шкідливого впливу зварювальних аерозолів на організм здійснюється застосуванням технологічних та санітарно-технічних заходів, а також використанням засобів індивідуального захисту. Найбільш ефективними заходами є застосування місцевої та загальнообмінної вентиляції.

Список літератури/References

1. Кашуба М.О. (2006) Седиментаційна здатність та проникність зварювальних аерозолів в окремі ділянки органів дихання. *Український журнал з проблем медицини праці*, 2, 17-22.
2. Kashuba, M.O. (2006) Sedimentation capacity and penetrability of welding aerosols in separate areas of respiratory systems. *Ukrainskyi Zh. z Problem Medytsyny Pratsi*, 2, 17-22 [in Ukrainian].
3. Кундієв Ю.І., Басанець А.В. (2012) Пневмокозіоз: епідеміологія, рання діагностика, профілактика. *Авіцена*, 191.
4. Kundiev, Yu.I., Basanets, A.V. (2012) Pneumoconiosis: Epidemiology, early diagnostics, preventive measures. *Avitsena*, 191 [in Ukrainian].
5. Tanneberger, J.F.W.G. (2009) Schweißrauch am Arbeitsplatz – Gefahr für die Gesundheit. *Der Praktiker*, 9, 328.
6. Jenkins, N.T., Pierce, W.M.G., Eagar, T.W. (2005) Particle size distribution of gas metal and flux cored arc welding fumes. *Welding J.*, 84(10), 156–163.
7. Berlinger, B., Benker, N., Weinbruch, S. et al (2010) Physicochemical characterization of different welding aerosols. *Anal Bioanal Chemistry*, 10, 1773–1789.
8. Hoet, P.H.M., Brueske-Hohlfeld, I., Salata, O.V. (2004) Nanoparticles – known and unknown health risks. *J. of Nanobiotechnology*.
9. Сердюк А.М., Кундієв Ю.І., Трахтенберг І.М. та ін. (2009) Нанотоксикологія: напрямки досліджень. *Довкілля та здоров'я*, 1 (48), 3–7.
10. Serdyuk, A.M., Kundiev, Yu.I., Trakhtenberg, I.M. et al. (2009) Nanotoxicology: Directions of investigations. *Dovkillya ta Zdoroviya*, 1 (48), 3–7 [in Ukrainian].
11. (2003) ДСТУ ISO 7708:2003. *Якість повітря. Визначення розміру фракцій під час відбирання проб частинок, які впливають на здоров'я людини*. Наказ № 166 від 02.10.2003.
12. (2003) DSTU ISO 7708:2003. *Air quality. Particle size fraction definitions for health-related sampling*. No. 166, 02.10.2003 [in Ukrainian].
13. Лановенко О.Г., Остапівщина О.О. (2013) *Словник – довідник з екології. Навчально-методичний посібник. ПП Вишесирський В.С.*
14. Lanovenko, O.G., Ostapishyna, O.O. (2013) *Dictionary-handbook of ecology. Training-methodological manual. PP Vyshesyrskyy V.S.* [in Ukrainian].
15. Калінчак В.В., Черненко О.С., Контуш С.М. та ін. (2019) *Фізика медичних аерозолів*. Одес. нац. ун-т ім. І.І. Мечникова.
16. Kalinchak, V.V., Chernenko, O.S., Kontush, S.M. et al. (2019) *Physics of medical aerosols*. Odesa Nats. Un-t [in Ukrainian].
17. Леоненко Н.С., Деметська О.В., Леоненко О.В. (2016) Особливості фізико-хімічних властивостей та токсичної дії наноматеріалів – до проблеми оцінки небезпечного впливу їх на живі організми (огляд літератури). Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки. *Український журнал сучасних проблем токсикології*, 1, 64–76.
18. Leonenko, N.S., Demetska, O.V., Leonenko, O.B. (2016) Peculiarities of physicochemical properties and toxic action of nanomaterials – to problem of evaluation of their hazardous effect on living organisms (Literature review). Current problems of toxicology, food and chemical safety. *Ukr. Zh. Suchasnykh Problem Toksykologii*, 1, 64–76 [in Ukrainian].
19. Васьковець Л.А. (2022) Професійні ризики при впливі наночастинок [Електронний ресурс]: *Зб. доп. 14-ї Міжнар. наук.-метод. конф. та 149-ї Міжнар. наук. конф. Європ. Асоц. наук з безпеки (EAS), 1-2 грудня*, 162–165.
20. Vaskovets, L.A. (2022) Professional risks under impact of nanoparticles. In: *Proc. of 14th Int. Sci.-Method. Conf. and 149th Sci. Conf. of Europ. Assoc. Safety (EAS), 1-2 December*, 162–165.
21. Donaldson, K., Stone, V. (2003) Current hypotheses on the mechanisms of toxicity of ultrafine particles. *Annali dell'Istituto superiore di sanita*, 39(3), 405–410.
22. Khanna, P., Ong, C., Bay, B.H., Baeg, G.H. (2015) Nanotoxicity: an interplay of oxidative stress, inflammation and cell death. *Nanomaterials*, 5(3), 1163–1180. <https://doi.org/10.3390/nano5031163>.
23. Knaapen, A.M., Borm, P., Albrecht, C., Schins, R.P. (2004) Inhaled particles and lung cancer. Part A: Mechanisms. *International journal of cancer*, 109(6), 799–809. <https://doi.org/10.1002/ijc.11708>.
24. Risom, L., Møller, P., Loft, S. (2005) Oxidative stress-induced DNA damage by particulate air pollution. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 592(1-2), 119–137. <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2005.06.012>.
25. Jiang, J., Oberdörster, G., Elder, A. et al. (2008) Does nanoparticle activity depend upon size and crystal phase. *Nanotoxicology*, 2(1), 33–42. <https://doi.org/10.1080/17435390701882478>.
26. Lu, N., Zhu, Z., Zhao, X. et al. (2008) Nano titanium dioxide photocatalytic protein tyrosine nitration: a potential hazard of TiO₂ on skin. *Biochemical and biophysical research communications*, 370(4), 675–680. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2008.04.010>.
27. Lewinski, N., Colvin, V., Drezek, R. (2008) Cytotoxicity of nanoparticles. *Small*, 4(1), 26–49. <https://doi.org/10.1002/smll.200700595>.
28. Шаторна В.Ф., Гарець В.І., Крутенко В.В. та ін. (2012) Наноматеріали: Стан сучасних досліджень та використання в біології, медицині та ветеринарії. Огляд літератури. *Вісник проблем біології і медицини*, 3, Т. 2, 29–32.
29. Shatorna, V.F., Garets, V.I., Krutenko, V.V. et al. (2012) Nanomaterials: State-of-the-art of current investigations and application in biology, medicine and veterinary science (Literature review). *Visnyk Problem Biologii i Medycyny*, 3(2), 29–32.
30. Tong, T., Wilke, C.M., Wu, J. et al. (2015) Combined toxicity of nano-ZnO and nano-TiO₂: from single-to multinanomaterial systems. *Environmental science & technology*, 49(13), 8113–8123. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02148>.
31. Minigalieva, I.A., Katsnelson, B.A., Privalova, L.I. et al. (2015) Attenuation of combined nickel (II) oxide and manganese (II, III) oxide nanoparticles' adverse effects with a complex of bioprotectors. *International journal of molecular sciences*, 16(9), 22555–22583. <https://doi.org/10.3390/ijms160922555>.
32. Renwick, L.C., Donaldson, K., Clouter, A. (2001) Impairment of alveolar macrophage phagocytosis by ultrafine particles. *Toxicology and applied pharmacology*, 172(2), 119–127. <https://doi.org/10.1006/taap.2001.9128>.
33. Renwick, L.C., Brown, D., Clouter, A., Donaldson, K. (2004) Increased inflammation and altered macrophage chemotactic responses caused by two ultrafine particle types. *Occupational and Environmental Medicine*, 61(5), 442–447. <http://dx.doi.org/10.1136/oem.2003.008227>.
34. Nemmar, A., Hoet, P.M., Vanquickenborne, B. et al. (2002) Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans. *Circulation*, 105(4), 411–414. <https://doi.org/10.1161/hc0402.104118>.
35. Shvedova, A.A., Kisin, E.R., Mercer, R. et al. (2005) Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to sin-

- gle-walled carbon nanotubes in mice. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 289(5), 698–708. <https://doi.org/10.1152/ajplung.00084.2005>.
27. Bahadar, H., Maqbool, F., Niaz, K., Abdollahi, M. (2016) Toxicity of nanoparticles and an overview of current experimental models. *Iranian biomedical journal*, 20(1), 1. <https://doi.org/10.7508%2Fibj.2016.01.001>
 28. Zhu, M.T., Feng, W.Y., Wang, B. et al. (2008) Comparative study of pulmonary responses to nano-and submicron-sized ferric oxide in rats. *Toxicology*, 247(2-3), 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2008.02.011>.
 29. Naqvi, S., Samim, M., Abdin, M.Z. et al. (2022) Concentration-Dependent Toxicity of Iron Oxide Nanoparticles Mediated by Increased Oxidative Stress [Retraction]. *International Journal of Nanomedicine*, 17, 1459-1460. <https://doi.org/10.2147/IJN.S367448>.
 30. Albukhaty, S., Naderi-Manesh, H., Tiraihi, T. (2013) In vitro labeling of neural stem cells with poly-L-lysine coated super paramagnetic nanoparticles for green fluorescent protein transfection. *Iranian biomedical journal*, 17(2), 71. <https://doi.org/10.6091%2Fibj.1114.2013>.
 31. Chen, Z., Meng, H., Xing, G. et al. (2006) Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo. *Toxicology letters*, 163(2), 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2005.10.003>.
 32. Levchenko, O.G., Lukianenko, A.O., Demetska, O.V., Arlamov, O.Yu. (2018) Influence of Composition of Binder of Electrodes Coating on Cytotoxicity of Welding Aerosols. In *Materials Science Forum*. *Trans Tech Publications*, 927, 86–92. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.927.86>.
 33. Levchenko, O., Demetska, O., Polukarov, Y. et al. (2023) Identifying patterns of aerosols formation during contact butt fusion welding. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(10 (123), 30–38. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.281011>.
 34. Кундієв Ю.І., Корда М.М., Кашуба М.О., Демецька О.В. (2015) *Токсикологія аерозолів: монографія*. ТДМУ «Укрмедкнига».
 - Kundiev, Yu.I., Korda, M.M., Kashuba, M.O., Demetska, O.V. (2015) *Toxicology of aerosols: Monography*. TDMU Ukrmedknyga [in Ukrainian].
 35. Левченко О.Г. (2015) *Сварочные аэрозоли и газы: процессы образования, методы нейтрализации и средства защиты*. Киев, Наукова думка.
 - Levchenko, O.G. (2015) *Welding aerosols and gases: Processes of formation, methods of neutralization and security facilities*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
 36. (2006) Exposition au manganèse: l'IIW se prononce. Actualités profession. Hygiène du travail. *Soudage et techniques connexes*, 11/12, 15.
 37. (2006) Fumees de soudage: valeurs limites, evaluation des risques, mesures de prevention. Etudes et recherche. Hygiène et securite. *Soudage et techniques connexes*, 7/8, 31–33.
 38. Pohlmann, G., Holzinger, K., Spiegel-Ciobanu, V.E. (2012) Vergleichende Untersuchungen zur Charakterisierung ultrafeiner Partikel in Rauchen beim Schweißen und bei verwandten Verfahren-Teil 2: *Ergebnisse und Diskussion*. *Schweißen und Schneiden*, 64(6), 352.
 39. Matusiak, J., Wycislik, J. (2009) Zdrowie i bezpieczeństwo przy produkcji spawalniczej. *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach*, 53(3), 24–35.
 40. (2020) *Гігієнічні регламенти хімічних речовин у повітрі робочої зони*. Наказ МОЗ України № 1596 від 14.07.2020. (2020) *Hygienic regulations of chemical substances in air of working area*. Order of MOH of Ukraine No. 1596, 14.07.2020.
 41. (2008) 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*. Київ, Держспоживстандарт України. Наказ № 490 від 22.12.2008. (2008) DSTU ISO 15011-4:2008. *Health and safety in welding and allied processes. Laboratory method for sampling aerosols and gases. Pt 4: Form for recording data on aerosols*. Kyiv, Derzhspozhyvstandart of Ukraine. Order No. 490, 22.12.2008 [in Ukrainian].

INFLUENCE OF DISPERSED AND CHEMICAL COMPOSITION OF WELDING AEROSOLS ON THEIR TOXICITY

O.G. Levchenko¹, Yu.O. Polukarov¹, O.M. Goncharova², O.M. Bezushko², O.S. Ilchuk¹

¹NTUU «Kyiv Igor Sikorsky Polytechnic Institute». 37 Beresteisky Ave., 03056, Kyiv, Ukraine.

E-mail: mail@kpi.ua

²E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: office@paton.kiev.ua

The aim of this review is to analyze the literature data on the impact of dispersive and chemical composition of welding aerosols on their toxicity for the further development of measures and means of protection of respiratory organs of welders. It is shown that the total toxic effect of welding aerosols depends on their chemical composition and the size of aerosol particles. Nanoparticles of welding aerosols can have completely different physicochemical properties and biological effects compared to substances in the normal physicochemical state. They belong to harmful substances with an increased potential risk to human health. Welding aerosols, getting into the body of the welder, cause toxic effects, resulting in various diseases of respiratory organs, nervous and circulatory systems, cancer diseases. Since it is impossible to completely remove welding aerosol from the welding zone, it is necessary to continue the study of their chemical and dispersed composition, levels of emissions and methods of reducing toxic effects. In the process of welding, the elements contained in welding materials are transferred in aerosol. Therefore, it is necessary to study the factors affecting an increase in the intensity of emissions and toxicity of welding aerosols. 41 Ref., 2 Tabl., 1 Fig.

Keywords: welding, aerosols, gases, sizes, nano-size particles, toxicity, recommendations

Надійшла до редакції 15.11.2023

Отримано у переглянутому вигляді 24.11.2023

Прийнято 11.01.2024

**INTERNATIONAL CONFERENCE
ON WELDING AND RELATED
TECHNOLOGIES**

07-10.10.2024
wrt2024.com.ua
Kyiv, Ukraine