



Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 543(075.8)

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21009

Определение содержания неионогенных поверхностно-активных веществ в воздушной среде методами спектрофотометрии и газожидкостной хроматографии

Л. Г. Бондарева[✉], О. Е. Егорченкова, Н. Е. Федорова

Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, Мытищи, Московская область, Россия, e-mail: bondarevalg@fferisman.ru, lydiabondareva@gmail.com

Поступила в редакцию: 25.03.2022 г.; после доработки: 05.05.2022 г.; принята к публикации: 11.05.2022 г.

Аннотация – Разработаны методики определения содержания неионогенных поверхностно-активных веществ (нПАВ) в воздушной среде с детектированием спектрофотометрическим методом и методом газожидкостной хроматографии. Для отбора воздушной среды используются поглотители Рихтера, заполненными смесью этанол:вода. После отбора нПАВ концентрируются упариванием на роторном испарителе с последующей пробоподготовкой к анализу. Апробация разработанных методик проведена для воздушной среды в трех природно-климатических зонах Европейской части России, вблизи населенных пунктов не имеющих какого-либо промышленного производства. Суммарное содержание нПАВ, за весь период наблюдения, варьировалось в интервале (для средних величин) $1,8 \pm 0,1$ – $4,3 \pm 0,3$ мг/м³. Выявлено, что содержание нПАВ зависит от условий окружающей среды, в частности от температуры воздуха и имеет преимущественно природное происхождение.

Ключевые слова: неионогенные поверхностно-активные вещества, воздушная среда, спектрофотометрия, газо-жидкостная хроматография

Indication and identification of hazardous substances

UDC 543(075.8)

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21009

Determination of the content of nonionic surfactants in the air by spectrophotometry and gas-liquid chromatography

Lidiya G. Bondareva[✉], Olga E. Egorchenkova, and Natalia E. Fedorova

Federal Scientific Center for Hygiene. F.F. Erisman Rospotrebnadzor, Mytishchi, Moscow region, Russia, e-mail: bondarevalg@fferisman.ru, lydiabondareva@gmail.com

Received: March 25, 2022; Revised: May 5, 2022; Accepted: May 11, 2022

Abstract – Techniques have been developed for determining the content of nonionic surfactants in the air with detection by the spectrophotometric method and by gas-liquid chromatography. Richter absorbers filled with ethanol:water mixture are used for air sampling. After selection, nonionic surfactants are concentrated by evaporation on a rotary evaporator, followed by sample preparation for analysis. Aprrobation of the developed technic was carried out for the air environment in three

natural and climatic zones of the European part of Russia, near settlements that do not have any industrial productions. The total content of nonionic surfactants, for the entire period of observation, varied in the range (for average values) $1.8 \pm 0.1 - 4.3 \pm 0.3$ mg/m³. It was found that the content of nonionic surfactants depends on environmental conditions, in particular on-air temperature, and is predominantly of natural origin.

Key words: nonionic surfactants, air, spectrophotometry, gas-liquid chromatography

ВВЕДЕНИЕ

Мировое потребление поверхностно-активных веществ постоянно растет. Наибольшим стимулом для производства ПАВ является их высокая эффективность применения во всех отраслях промышленности, сельского хозяйства и в быту [1–3]. В сельском хозяйстве поверхностно-активные вещества используются в качестве добавок в первую очередь в пестицидах (гербицидах, инсектицидах, фунгицидах) и в меньшей степени в удобрениях, кормах для животных и при обработке почвы. По оценкам, использование поверхностно-активных веществ в качестве адъюванта пестицидов составляет 60% для использования в гербицидах и 40% для использования в инсектицидах и фунгицидах [4].

Присутствие нПАВ в воздушной среде способствует возникновению аллергического контактного дерматита и других нежелательных для здоровья человека эффектов, которые являются следствием воздействия нПАВ на иммунную систему [5–8]. Стойкие летучие неионогенные поверхностно-активные вещества быстро переносятся воздушными потоками и могут быть обнаружены за многие тысячи километров от их первоначального источника поступления [9]. Таким образом, все это свидетельствует об актуальности аналитического контроля при оценке концентраций нПАВ в объектах окружающей среды и, особенно, в воздухе.

Для определения нПАВ имеются методики, основанные на: определении свободных полиэтиденгликолей и активного вещества в нПАВ [10], в пересчете на оксиэтиленовые группы [11], измерении нПАВ в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с фосфорновольфрамовой кислотой [12], измерении ПАВ в пробах природных и сточных вод нефелометрическим методом [13], определение концентрации неионогенных ПАВ с использованием тиационата кобальта колориметрическим методом [14, 15], косвенном определении нПАВ по иону висмута (III) с последующим детектированием методом атомной абсорбции или колориметрией в ультрафиолетовой области [16] и т.д.

Для определения нПАВ существуют и хроматографические методы. Это:

- 1) с использованием тонкослойной хроматографии, например, для измерения концентраций этоксилата изодецилового спирта [17];
- 2) метод газовой хроматографии с масс-селективным детектором [18, 19], где применяются несколько подходов:
 - а) без дериватизации, но с концентрированием вещества на сорбционном картридже, заполненного С-18;

- b) с дериватизацией;
- c) метод жидкостной хроматографии (нормально-фазовой ионно-обменной хроматографии) с ультрафиолетовым детектором, для которого нПАВ предварительно концентрируют из проб воды с использованием твердофазной экстракции [20–22] и др.

Таким образом, аналитический контроль концентраций нПАВ может быть разделен на неспецифические и специфические методы. Недостатком вышеупомянутых методов является то, что они не рассматривают определение нПАВ в воздушной среде, либо не имеют достаточной чувствительности для достижения нормированных [23] величин либо технически несовершенен [17].

Цель работы – разработка методик определения нПАВ в воздушной среде с детектированием методами спектрофотометрии и газожидкостной хроматографии и их адаптация на реальных пробах воздушной среды трех климатических зон Европейской части Российской Федерации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Методы. Методики определения

Исходные растворы нПАВ готовили растворением навески 0,1 г в мерной колбе на 100 мл. Концентрация всех исходных растворов нПАВ – 1 мг/мл. Характеристики изучаемых действующих веществ – неионогенных поверхностно-активных веществ, а также установленные, согласно СанПиН [23], значения ОБУВ (ориентировочно безопасные уровни воздействия) представлены в табл. 1.

Раствор ацетата калия готовили растворением $8,33 \pm 0,01$ г в колбе объемом 250 мл. Раствор тетрафенилпорфиринтетрасульфоновой кислоты (ТФПТС), $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, готовили растворением органического реагента 0,024 г (98,0%, $C_{44}H_{30}N_4O_{12}S_4 \cdot xH_2O$; Tokyo Chemical Industry Co. Ltd.) в колбе на 500 мл.

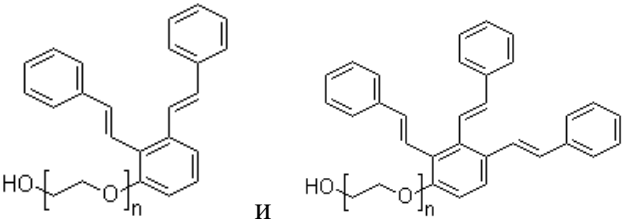
Для определения концентрации нПАВ (кроме метилового эфира рапсового масла) использован спектрофотометр УФ-1100 со спектральным диапазоном от 200 до 1050 нм, с диапазоном показаний оптической плотности от $-0,3$ до $3,0$, с пределом допускаемой абсолютной погрешности спектрофотометра при измерении коэффициентов направленного пропускания в спектральном диапазоне от 400 до 800 нм: $\pm 0,5\%$, и при пределе допускаемой абсолютной погрешности установки длин волн: ± 1 нм. Толщина поглощающего слоя – 10 мм.

Для определения метилового эфира рапсового масла (технический продукт Agniq ME 18 RD-F), использован газовый хроматограф «Кристалл 2000.М», снабженный пламенно-ионизационным детектором и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой. Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, содержащая сорбент 5%-фенил 95%-диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,5 мкм). Температура детектора: 220°C. Температура испарителя: 180°C.

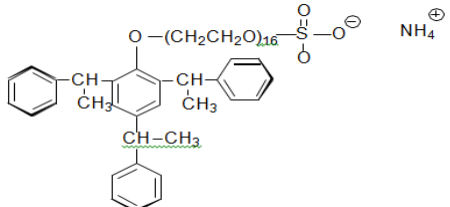
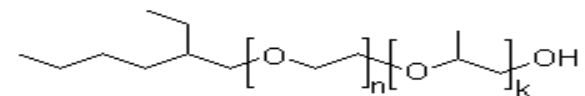
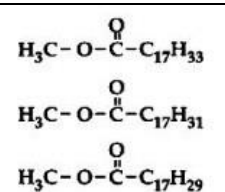
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Таблица 1. Характеристика исследуемых неионогенных поверхностно-активных веществ

Table 1. Characterization of the investigated non-ionic surfactants

Структурная формула	CAS	Свойства	Рекомендованные ОБУВ*, атмосферный воздух, мг/м ³
1	2	3	4
Алкиламины (C13-C15) этоксилированные			
 $C_{(13-15)}H_{33}NO$	70955-14-5	Светло-коричневая вязкая жидкость. Температура плавления – 9 °С. Температура вспышки 177 °С. Относительная плотность 1,03. Вязкость, динамическая 150-250 мПа/с. Растворимы в воде и в большом перечне органических растворителей.	0,02
Тристирилфенолы этоксилированные			
 $C_{30}H_{24}O \cdot (C_2H_4O)_n$	104376-75-2; 70559-25-0	Светло-желтая вязкая жидкость (при t°С ~ 20 °С), с ароматным запахом. Температура плавления ~ 0-15 °С. Температура вспышки > 100 °С. Плотность (20 °С) 1,08 г/мл. Растворимы в воде и большом количестве полярных и ароматических органических растворителей. Давление пара < 0,13 гПа (25°С).	0,07

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4
Аммонийная соль тристирилсульфата этоксилированного			
 $C_{62}H_{104}O_{20}NS$	119432-41-6; 99734-09-5	Светло-коричневая вязкая паста (при 20 °С). Температура плавления: 30 °С, температура кипения > 100 °С. Плотность: 1,140 г/мл. Давление паров: $9,12 \cdot 10^{-11}$ кПа (25 °С). Высокая растворимость в воде и других органических растворителях. Гидролитически стабилен при pH 5-9.	0,04
2-этилгексанол этоксилированного пропоксилированного			
 $C_8H_{18}O(C_3H_6O)_x(C_2H_4O)_y$	64366-70-7	Вязкая жидкость. Температура замерзания - 1 °С. Стабильный при комнатной температуре. Обладает превосходным смачиванием, слабым запахом. Быстрое растворение в воде – 100 %. Плотность – 1-1,04 г/мл.	0,02
Метилловый эфир рапсового масла (технический продукт Agnique ME 18 RD-F)			
 $C_{57}H_{93}O_6$	73891-99-3	Прозрачная жидкость с легким желтоватым оттенком с характерным запахом. Массовая доля летучих веществ - 0,04 %. Цветность 15 ед. Плотность 0,87 г/мл. Температура кипения 300 °С. Температура замерзания -10 °С. Водородный показатель (pH) водной вытяжки 6,0-8,5.	2,5

*ОБУВ (ориентировочно безопасные уровни воздействия) — гигиенический норматив, устанавливающий единые значения гигиенических нормативов загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест [23]

Температура термостата колонки программируемая. Начальная температура 180°C, выдержка 8 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 220°C. Газ 1 (азот): поток в колонке 3,4 мл/мин. Давление 15 кПа. Скорость газа-носителя (азот): 32 см/с. Поток водорода: 20 мл/мин. Поток воздуха: 200 мл/мин. Деление потока 1:3. Хроматографируемый объем: 1 мкл.

Особое внимание уделялось качеству используемой химической посуды. в связи с тем, что любое моющее средство содержит в своем составе ПАВ в том числе и ~10 % нПАВ, использование любого моющего средства недопустимо. Поэтому, посуду промывали раствором азотной кислоты (1:5), затем большим количеством проточной воды и после не менее трех раз дистиллированной водой. Либо же использовали новые полипропиленовые колбы, пробирки и пр.

Приготовление рабочих, градуировочных и контрольных растворов

Для определения спектрофотометрическим методом - рабочие растворы нПАВ для градуировки и внесения с концентрацией 10 мкг/мл, готовили разбавлением исходного раствора нПАВ (1мг/мл). Градуировочные растворы изучаемых нПАВ концентрацией 1 – 10 мкг/мл, готовили следующим образом. В 6 полипропиленовых пробирок с винтовыми крышками, вместимостью 15 мл помещали 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 мл раствора с концентрацией 10 мкг/мл, добавляли при необходимости до 2,5 мл дистиллированной водой. Затем добавляли 5,0 мл раствора уксуснокислого калия. После чего добавляли 0,5 мл раствора ТФПТС. Смесь перемешивали в течение 15 минут.

В качестве контрольного раствора использовали раствор, приготовленный аналогично растворам для градуировки, в который вместо растворов нПАВ вносили 2,5 мл дистиллированной воды. Затем добавляли 5 мл раствора уксуснокислого калия. После чего добавляли 0,5 мл раствора ТФПТС. Смесь перемешивали в течение 15 минут.

Для определения методом газожидкостной хроматографии - в мерную колбу вместимостью 100 мл помещали 10 мл исходного градуировочного раствора метилового эфира рапсового масла с концентрацией 1000 мкг/мл, доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор с концентрацией 100 мкг/мл. Градуировочные растворы с концентрация 1,0 – 10,0 мкг/мл, готовили разбавлением аликвот рабочего раствора (1,0; 2,0; 5,0, 7,0 и 10,0 мл) в мерных колбах вместимостью 100 мл и доводили до метки гексаном, тщательно перемешивали, получали рабочие растворы с концентрациями 1,0; 2,0, 5,0, 7,0 и 10,0 мкг/мл.

Методики определения

Отбор проб воздуха проводили, согласно [24], с использованием автоматического пробоотборника воздуха (ОП-442 ТЦ). Для концентрирования нПАВ использовали сосуды Рихтера (1, 2 или 3 при необходимости), через которые аспирировали воздух с объемным расходом 1 – 2 л/мин. При использовании двух или трех сосудов их устанавливают параллельно. В зависимости от поставленных задач сосуды Рихтера заполняли или этанолом –

по 10 мл (для метиловых эфиров высших жирных кислот C16 – C18 и C18), или смесью этанол:вода (6:4) – по 5 мл (для других исследуемых нПАВ).

Для определения концентрации алкиламинов (C13 – C15) этоксилированных и 2-этилгексанола этоксилированного пропоксилированного на уровне нижнего предела обнаружения - 0,016 мг/м³ отбирали 156 л воздуха, аспирировали по 52 л атмосферного воздуха через три параллельно установленных сосуда Рихтера, пропуская по 52 л воздуха через каждый сосуд, со скоростью 2 л/мин в течение 26 минут.

Для определения концентрации тристирилфенолов этоксилированных на уровне нижнего предела обнаружения – 0,032 мг/м³ отбирали 78 л воздуха, аспирировали воздух через три параллельно установленных поглотительных сосуда Рихтера, пропуская по 26 л через каждый сосуд, со скоростью 2 л/мин в течение 13 минут.

Для определения тристирилсульфата этоксилированного, аммонийной соли на уровне нижнего предела обнаружения - 0,056 мг/м³ отбирали 45 л воздуха используя один поглотительный сосуд Рихтера, содержащий 5 мл смеси растворителей, с аспирацией воздуха со скоростью 1,5 л/мин в течение 30 минут.

Для определения метилового эфира рапсового масла на уровне предела обнаружения - 0,05 мг/м³ отбирали 20 л атмосферного воздуха, аспирируя воздух через один сосуд Рихтера с скоростью 1,0 л/мин, в течение 20 минут.

Содержимое поглотительных сосудов переносили в круглодонную колбу. Ополаскивали поглотительный сосуд 5 мл этилового спирта, который также сливали в круглодонную колбу. Упаривали на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°C почти до сухого остатка. Остаток растворяли в дистиллированной воде (2,5 мл) и количественно переносили в полипропиленовую пробирку с крышкой, добавляли 5 мл раствора калия уксуснокислого, 0,5 мл раствора ТФПТС, перемешивали в течение 15 минут на шейкере и анализировали спектрофотометрическим методом. При анализе проб воздуха на содержание метилового эфира рапсового масла остаток в колбе после упаривания на ротационном вакуумном испарителе растворяли в 1 мл гексана. Тщательно перемешивали вводили в испаритель хроматографа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены спектры поглощения нПАВ: относительно воды, в качестве раствора контроля и относительно холостого раствора, не содержащего исследуемые вещества, а также холостого раствора, относительно воды.

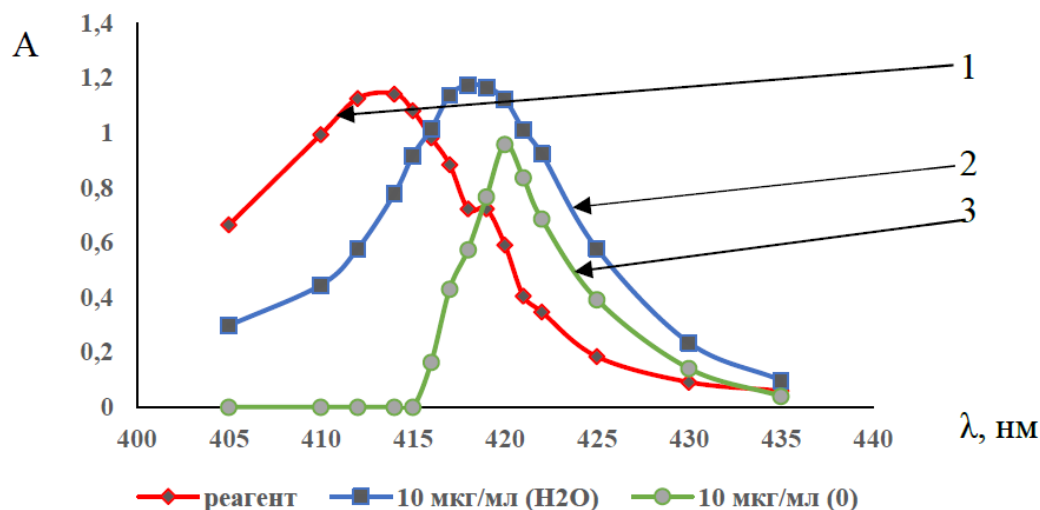


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 – тетрафенилпорфиринтетрасульфоновой кислоты, 2 – комплекса нПАВ с индикатором, с водой в качестве раствора сравнения (H_2O), 3 – комплекса нПАВ с индикатором, с контрольным раствором в качестве раствора сравнения (0).

Fig. 1. Absorption spectra: 1 – tetraphenylporphyrinetrasulfonic acid, 2 – complexes of nsurfactant with indicator, with water as reference solution (H_2O), 3 – complex of nsurfactant with indicator, with control solution as reference solution (0).

На рис. 2 приведена хроматограмма метилового эфира рапсового масла (технический продукт Agnique ME 18 RD-F).

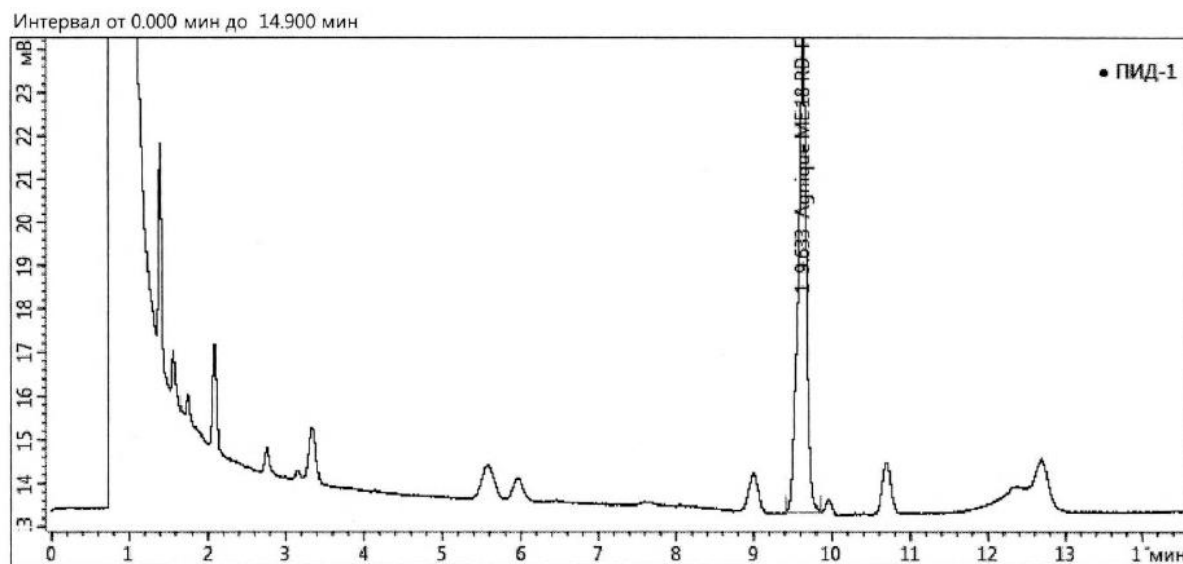


Рис. 2. Хроматограмма градуировочного раствора метилового эфира рапсового масла (технический продукт Agnique ME 18 RD-F) с концентрацией 10,0 мкг/мл. Газовый хроматограф «Кристалл 2000 М», снабженный пламенно-ионизационным детектором и автоматическим пробоотборником, колонка капиллярная VF-5MS, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм; объем вводимой пробы 1 мкл.

Fig. 2. Chromatogram of the calibration solution of the methyl ester of rapeseed oil (technical product Agnique ME 18 RD-F) 10.0 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$. Gas chromatograph "Crystal 2000 M", equipped with a flame ionization detector and automatic sampler, capillary column VF-5MS, 15 m long, 0.53 mm inner diameter, sorbent film thickness 0.5 μm ; injected sample volume 1 μl .

Применение того, или иного метода оправдано условиями, необходимой точностью результатов определения, имеющейся в распоряжении аппаратуры и реактивов, а также временем, отводимым на проведение одного измерения.

Разработанные методики были апробированы на реальных образцах атмосферного воздуха, отобранных в трех климатических зонах Европейской части Российской Федерации. Были выбраны небольшие поселки, для минимизации техногенного вклада городов:

- арктическая зона Северо-Западной части России (пос. Косково, Архангельской области. Краткая характеристика района (по данным Росгидромета): средняя годовая температура воздуха отрицательная $-0,4 \dots -1,2$ °С, продолжительность холодного (средняя температура воздуха ниже 0 °С)/теплого (средняя температура воздуха выше 0 °С) периодов - 165/200 дней, теплый период наступает в конце апреля-начале мая, осенью переход средней суточной температуры воздуха через 0 °С к отрицательной происходит во второй-третьей декадах октября);

- лесная зона Центральной России (пос. Антропово, Костромской области. Краткая характеристика района: по данным Росгидромета, формирование климата идет под влиянием преимущественно влажных атлантических воздушных масс, что определяет относительно большое количество осадков, умеренно холодную зиму и нежаркое лето, то есть умеренно континентальный климат с четким делением года на сезоны, среднегодовая многолетняя температура воздуха меняется от $1,5$ °С в северных до $2,9$ °С в южных районах области, среднемесячная температура самого холодного месяца года (января) – $12-14$ °С, а самого теплого (июля) $+17-18$ °С);

- степная зона Юга России (пос. Калинино, Воронежской области. Краткая характеристика района (по данным Росгидромета): климат области умеренно-континентальный, лето относительно жаркое, зима умеренно-холодная, территория области почти круглый год находится под господством умеренной воздушной массы и западного переноса. Климат формируется под влиянием умеренных, тропических и арктических воздушных масс, максимум солнечного сияния попадает на июнь-июль и составляет от 270–280 ч на северо-западе, до 420 ч на юго-востоке. Минимум приходится на декабрь, средне-июльская температура – около $20,5$ °С, средне-январская температура – около $-9,4$ °С).

Пробы отбирались в период июнь-ноябрь 2020 г., максимальный отобранный объем воздуха каждой пробы составлял 156 л. Количество проб для каждого отбора – 5. Всего количество отборов для каждой зоны составляло 14.

Суммарное содержание нПАВ, за весь период наблюдения, варьировалось в интервале (для средних величин) $1,8 \pm 0,1 - 4,3 \pm 0,3$ мг/м³ (табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения содержания нПАВ в исследуемых образцах воздуха
Table 2. Results of determining the content of surfactants in the studied air samples

№	Исследуемый регион	Среднее/диапазон мг/м ³	Количество отборов
I	Арктическая зона Северо-Западной части России	$4,3 \pm 0,3$ (2,1-7,3)	14
II	Лесная зона Центральной части России	$3,1 \pm 0,2$ (1,9 – 4,9)	14
III	Степная зона Юга России	$1,8 \pm 0,1$ (1,0 – 2,7)	14

Это связано, прежде всего, с температурным режимом в регионах. Степная зона Юга России характеризуется преимущественно жарким и сухим климатом, следствием которого воздушные массы активно нагреваются и устремляются в верхние слои атмосферы. Тем самым при отборе проб воздуха, согласно [24], на расстоянии 1 – 1,5 метров от поверхности земли определили содержание нПАВ в несколько раз меньше, чем в арктической зоне, где слои воздуха перемешиваются в меньшей интенсивности и скорость восходящего потока воздушных масс ниже, чем при более высокой температуре окружающей среды. Что, в общем-то, и подтверждается данными, представленными на рис. 3, где содержание ПАВ в летний период ниже во всех исследуемых климатических зонах, по сравнению с более холодным периодом (октябрь–ноябрь). При этом содержание метиловых эфира рапсового масла во всех исследуемых пробах воздуха было ниже предела обнаружения, т.е. менее 0,05 мг/м³.

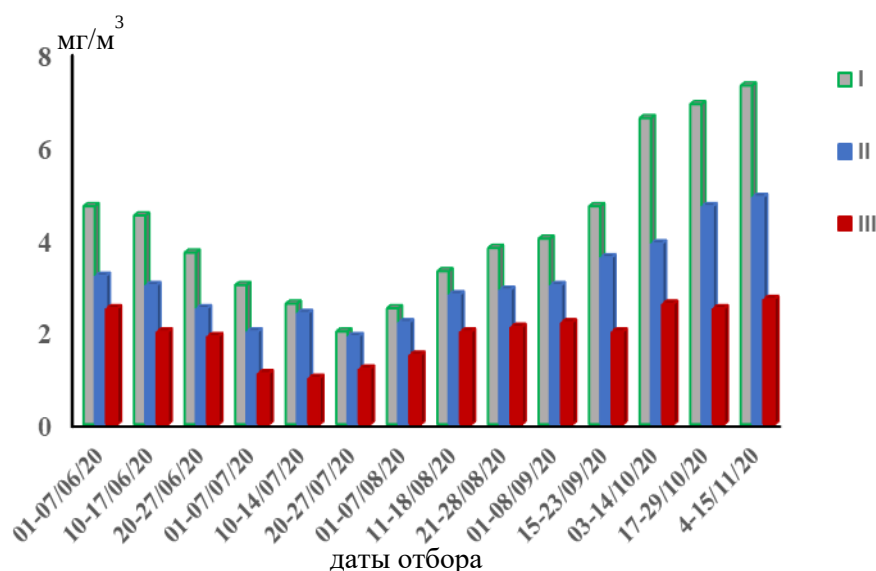


Рис. 3. Содержание нПАВ в воздушной среде в зависимости от периода и природно-климатической зоны отбора: I – Арктическая зона, II – лесная зона Центральной части России, III – степная зона Юга России.

Fig. 3. The content of non-surfactants in the air depending on the period and natural-climatic zone of sampling: I – Arctic zone, II – forest zone of the Central part of Russia, III – steppe zone of the South of Russia.

Как видно из представленных результатов, температурный режим в каждой зоне может влиять на уровень содержания поверхностно-активных веществ. Вероятными источниками нПАВ на исследуемых территориях являются преимущественно природные, так как в населенных пунктах нет промышленных предприятий. Однако и не исключен вклад техногенных источников, но он незначителен.

Аналогичные зависимости получены в ряде работ [26-32], в которых исследуются зависимости содержания нПАВ от климатической зоны района исследования. Так в работе [26] установлено, что содержание нПАВ в пробах атмосферного воздуха, отобранных на северном побережье Балтийского моря, находится в интервале 5,0-8,9 мг/м³ и распределяется между аэрозольными и взвешенными частицами воздуха в соотношении 70:30 %. Тогда как в Малайзии, южное побережье, содержание ПАВ в пробах воздуха находилось в интервале 1,8-3,4 мг/м³ [32]. В Российской Федерации результаты подобных исследований не опубликованы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны методики определение нПАВ в воздушной среде: алкиламинов (С13 – С15) этоксилированных и 2-этилгексанола этоксилированного пропоксилированного, тристирилфенолов этоксилированных и тристирилсульфата этоксилированного, аммонийной соли спектрофотометрическим методом с тетрафенилпорфиринтетрасульфоновой кислотой (ТФПТС), в качестве индикатора и метилового эфира рапсового масла - методом газожидкостной хроматографии. Разработанные методики полностью удовлетворяют потребностям надзорных служб и пределы обнаружения соответствуют установленным нормативам. Апробация методик проводилась на реальных образцах воздушной среды, отобранных в регионах, относящихся к различным климатическим зонам. Полученные результаты находятся в зависимости от погодных условий (в соответствии с многолетними данными Росгидромета). Так, для более холодных районов (Арктической зоны Северо-Запада РФ) определено содержание нПАВ в интервале 2,1 – 7,3 мг/м³ (среднее значение 4,3 мг/м³), а для района с более теплым климатом (Воронежская область) – 1,0-2,7 мг/м³ (среднее значение 1,8, мг/м³).

Работа выполнена при финансовой поддержке отраслевой программы Роспотребнадзора 2021-2025 г (фундаментальные исследования) и Государственной программы «Обеспечение химической и биологической безопасности Российской Федерации»

ACKNOWLEDGEMENT

The work was financially supported by the industry program of Rosпотребнадзор 2021-2025 (basic research) and the State program "Ensuring chemical and biological safety of the Russian Federation"

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Абрамзон, А.А. (1979). *Поверхностно-активные вещества*. Л.: Химия.
2. Aitken J. (1980). On Dust, Fogs, and Clouds. *Nature*, 23, 195–197.
3. Adamson A. W, Gast A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed., Wiley-Interscience; New York.
4. <https://www.eridon.ua/ru/adyuvanty-prilipateli-skleivateli-smachivateli-kondicionery-vody-oraganosilikony-surfaktanty-i-pav-v-selskom-hozyajstve> (дата обращения 17.02.2022)
5. Jahan K., Balzer S., Mosto P. (2008). Toxicity of nonionic surfactants. *Environmental Toxicology*, 110, 281–290.
6. Ernst R., Arditti J. (1980). Biological effects of surfactants: Effects of nonionics and amphoteric on HeLa cells. *Toxicology*, 15(3), 233–242.
7. Suaibu O. Badmus, Hussein K. Amusa, Tajudeen A. Oyehan, Tawfik A Saleh (2021). Environmental risks and toxicity of surfactants: overview of analysis, assessment, and remediation techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 62085–62104.
8. Prats D., Ruiz F., Vazquez B., Zarzo D., Berna J.L., Moreno A. (1993). LAS homolog distribution shift during wastewater treatment and compositing: ecological implications. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 1599–1608.
9. Olkowska E., Polkowska Z, Namiesnik J. (2011). Analytics of surfactants in the environment: problems and challenges. *Chemical reviews*, 111(9), 5667–5700.
10. ГОСТ 25163-82 (СТ СЭВ 2342-80). Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Метод определения свободных полиэтиленгликолей и активного вещества в неионогенных ПАВ.
11. ГОСТ 32466-2013. Товары бытовой химии. Метод определения неионогенного поверхностно-активного вещества
12. ПНД Ф 14.1:2.115-97. «Методика выполнения измерений массовой концентрации неионогенных ПАВ в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с фосфорновольфрамовой кислотой»
13. ПНД Ф 14.1:2.247-07. «Методика измерений массовых концентраций неионогенных синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) в пробах природных и сточных вод нефелометрическим методом».
14. Crabb N.T. and Persinger H.E. (1964) the determination of polyoxyethylene nonionic surfactants in water at the parts per million level. *J. American oil chemists' society*, 41, 752–761.
15. Olkowska E., Polkowska Z, Namiesnik J. (2012). Analytical procedures for the determination of surfactants in environmental samples. *Talanta*, 88, 1–13.
16. Wickbold R. (1972) Zur Bestimmung nichtionischer Tenside in Flu[3-und Abwasser. *Tenside Surfactants Detergents*, 9, 173–180.
17. МУК 4.1.2386-08 Измерение концентраций этоксилата изодецилового спирта в атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом тонкослойной хроматографии.
18. Steven P Pyl, Carl M Schietekat, Kevin M Van Geem et al. (2011). Rapeseed oil methyl ester pyrolysis: on-line product analysis using comprehensive two-dimensional gas chromatography Affiliations expand. *J. Chromatogr. A*, 1218(21), p. 3217–23.

19. Hummel, D. O. (2000). *Handbook of Surfactant Analysis: Chemical, Physico-chemical and Physical Methods*. Wiley.
20. Fabricio Motteran, Paulo C.F. Lima Gomes, Edson L. Silva, Maria Bernadete A. Varesche (2017). Simultaneous determination of anionic and nonionic surfactants in commercial laundry wastewater and anaerobic fluidized bed reactor effluent by online column-switching liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, 580, 1120–1128.
21. Dubey, S.T., Kravetz, L., Salanitro, J.P. (1995). Analysis of nonionic surfactants in bench-scale biotreater samples. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, 23–30.
22. Jingke Zhu (2004). Liquid chromatography-mass spectrometry of nonionic surfactants using electrospray ionization. *Journal of surfactants and detergents*, 7, 421–423.
23. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».
24. ГОСТ 17.2.3.01-86 Охрана природы (ССОП). Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов / ГОСТ от 10 ноября 1986 г. № 17.2.3.01-86.
25. *Surfactant Science and Technology*, Third Edition by Drew Myers (2006). John Wiley & Sons, Inc.
26. Gérard, V. et al. (2016). Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants in Atmospheric Aerosols from the Baltic Coast at Askö, Sweden: Implications for Cloud Droplet Activation. *Environ. Sci. Technol.* 50, 2974–2982.
27. Baduel, C., Nozière, B., & Jaffrezo, J.-L. (2012). Summer/winter variability of the surfactants in aerosols from Grenoble, France. *Atmos. Environ.* 47, 413–420
28. Nozière, B., Baduel, C., & Jaffrezo, J.-L. (2014). The dynamic surface tension of atmospheric aerosol surfactants reveals new aspects of cloud activation. *Nature Comms.* 5, 4335.
29. Ruehl, C. R., Davies, J. F., & Wilson, K. R. (2016). An interfacial mechanism for cloud droplet formation on organic aerosols. *Science*. 351, 1447–1450.
30. Jimenez, J. L. et al. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*. 326, 1525–1529 (2009).
31. Latif M. T., Brimblecombe P. (2004). Surfactants in Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6501–6506.
32. Roslan, R. N. et al. (2014). Surfactants in the sea-surface microlayer and atmospheric aerosol around the southern region of Peninsular Malaysia. *Mar. Pollut. Bull.* 84, 35–43.

References:

1. Abramzon, A.A. (1979). Surfactants. L.: Chemistry.
2. Aitken J. (1980). On Dust, Fogs, and Clouds. *Nature*, 23, 195–197.
3. Adamson A. W, Gast A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed., Wiley-Interscience; New York.
4. <https://www.eridon.ua/ru/adyuvanty-prilipateli-skleivateli-smachivateli-kondicionery-vody-oraganosilikony-surfaktanty-i-pav-v-selskom-hozyajstve> (accessed 17.02.2022). (in Russ.).
5. Jahan K., Balzer S., Mosto P. (2008). Toxicity of nonionic surfactants. *Environmental Toxicology*, 110, 281–290.
6. Ernst R., Arditti J. (1980). Biological effects of surfactants: Effects of nonionics and amphoteric on HeLa cells. *Toxicology*, 15(3), 233–242.
7. Suaibu O. Badmus, Hussein K. Amusa, Tajudeen A. Oyehan, Tawfik A Saleh (2021). Environmental risks and toxicity of surfactants: overview of analysis, assessment, and remediation techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 62085–62104.
8. Prats D., Ruiz F., Vazquez B., Zarzo D., Berna J.L., Moreno A. (1993). LAS homolog distribution shift during wastewater treatment and compositing: ecological implications. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 1599–1608.

9. Olkowska E., Polkowska Z, Namiesnik J. (2011). Analytics of surfactants in the environment: problems and challenges. *Chemical reviews*, 111(9), 5667–5700.
10. GOST 25163-82 (ST SEV 2342-80). “SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES (SAS). Method for the determination of free polyethylene glycols and active substance in nonionic surfactants”.
11. GOST 32466-2013. “Goods of household chemistry. Method for determination of non-ionic surface-active agent”. (in Russ.).
12. PND F 14.1:2.115-97. “Methodology for measuring the mass concentration of nonionic surfactants in samples of natural and treated wastewater by the photometric method with phosphotungstic acid”. (in Russ.).
13. PND F 14.1:2.247-07. “Method of measuring mass concentrations of non-ionic synthetic surfactants (surfactants) in samples of natural and waste water using the nephelometric method”. (in Russ.).
14. Crabb N.T. and Persinger H.E. (1964) the determination of polyoxyethylene nonionic surfactants in water at the parts per million level. *J. American oil chemists' society*, 41, 752–761.
15. Olkowska E., Polkowska Z, Namiesnik J. (2012). Analytical procedures for the determination of surfactants in environmental samples. *Talanta*, 88, 1–13.
16. Wickbold R. (1972) Zur Bestimmung nichtionischer Tenside in Flu[3-und Abwasser. *Tenside Surfactants Detergents*, 9, 173–180.
17. Technique recommendation 4.1.2386-08. “Measurement of isodecyl alcohol ethoxylate concentrations in the atmospheric air of populated areas and washings from the skin of operators by thin layer chromatography”. (in Russ.).
18. Steven P Pyl, Carl M Schietekat, Kevin M Van Geem et al. (2011). Rapeseed oil methyl ester pyrolysis: on-line product analysis using comprehensive two-dimensional gas chromatography Affiliations expand. *J. Chromatogr. A*, 1218(21), p. 3217–23.
19. Hummel, D. O. (2000). *Handbook of Surfactant Analysis: Chemical, Physico-chemical and Physical Methods*. Wiley.
20. Fabrício Motteran, Paulo C.F. Lima Gomes, Edson L. Silva, Maria Bernadete A. Varesche (2017). Simultaneous determination of anionic and nonionic surfactants in commercial laundry wastewater and anaerobic fluidized bed reactor effluent by online column-switching liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, 580, 1120–1128.
21. Dubey, S.T., Kravetz, L., Salanitro, J.P. (1995). Analysis of nonionic surfactants in bench-scale biotreater samples. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, 23–30.
22. Jingke Zhu (2004). Liquid chromatography-mass spectrometry of nonionic surfactants using electrospray ionization. *Journal of surfactants and detergents*, 7, 421–423.
23. SanPiN 1.2.3685-21. “Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans”. (in Russ.).
24. GOST 17.2.3.01-86. “Nature Protection (SSOP). Atmosphere. Rules for air quality control in settlements” / GOST dated November 10, 1986 No. 17.2.3.01-86. (in Russ.).
25. *Surfactant Science and Technology*, Third Edition by Drew Myers (2006). John Wiley & Sons, Inc.
26. Gérard, V. et al. (2016). Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants in Atmospheric Aerosols from the Baltic Coast at Askö, Sweden: Implications for Cloud Droplet Activation. *Environ. Sci. Technol.* 50, 2974–2982.
27. Baduel, C., Nozière, B., & Jaffrezo, J.-L. (2012). Summer/winter variability of the surfactants in aerosols from Grenoble, France. *Atmos. Environ.* 47, 413–420
28. Nozière, B., Baduel, C., & Jaffrezo, J.-L. (2014). The dynamic surface tension of atmospheric aerosol surfactants reveals new aspects of cloud activation. *Nature Comms.* 5, 4335.
29. Ruehl, C. R., Davies, J. F., & Wilson, K. R. (2016). An interfacial mechanism for cloud droplet formation on organic aerosols. *Science*. 351, 1447–1450.

30. Jimenez, J. L. et al. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*. 326, 1525-1529 (2009).
31. Latif M. T., Brimblecombe P. (2004). Surfactants in Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6501–6506.
32. Roslan, R. N. et al. (2014). Surfactants in the sea-surface microlayer and atmospheric aerosol around the southern region of Peninsular Malaysia. *Mar. Pollut. Bull.* 84, 35–43.