Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний

Выпуск 2
Часть 4
МУК 4.1.1225—1228—03

Издание официальное

Москва • 2006

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний

Выпуск 2
Часть 4
МУК 4.1.1225—4.1.1228—03

ББК 51.23+51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006.—44 с.—Вып. 2.—Ч. 4.

ISBN 5—7508—0602—2

1. Сборник подготовлен: Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (проф. Т. В. Юдина); Московской сельскохозяйственной академией им. К. А. Тимирязева (проф. В. А. Калинин) при участии Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России (А. П. Веселов). Разработчики методик контроля указаны в конце каждой из них.

2. Методические указания рекомендованы к утверждению Комиссией по госсанэпиднормированию при Минздраве России.

3. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко 16 марта 2003 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

Редакторы Л. С. Кучурова, Е. И. Максакова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 10.03.06

Формат 60x88/16 Печ. л. 2,75

Тираж 500 экз. Заказ 13
(1-й завод 1—200 экз.)

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел. 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2006
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006

Содержание

Измерение концентраций метсульфурон-метила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1225—03 4

Определение остаточных количеств никосульфурона в воде, почве, зерне и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1226—03 15

Измерение концентраций никосульфурона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1227—03 24

Определение остаточных количеств спироксамина в воде, почве, зерне, зеленой массе и соломе злаковых культур, винограде методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1228—03 30

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения: 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций метсульфурон-метила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1225—03

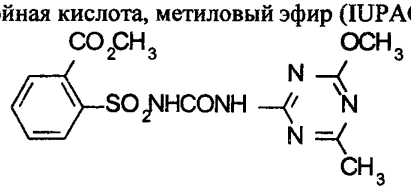
1. Вводная часть

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе массовой концентрации метсульфурон-метила в диапазонах 0,05—0,5 мг/м^3 (воздух рабочей зоны); 0,004—0,04 мг/м^3 (атмосферный воздух).

Метсульфурон-метил – действующее вещество препаратов:

ЛАРЕН СП (600 г/кг), фирма-производитель Дюпон де Немур Интернэшнл С.А., Швейцария; ГРЕНЧ 60 СП (600 г/кг), фирма-производитель Агротрейд ТОО, Болгария; РОМЕТСОЛЬ, СП (600 г/л), РАДЖМЕТСОЛ, СП (200 г/кг), фирма-производитель Лазорик Агро, Россия; Ротам Групп, Индия; МАГНУМ, ВДГ (600 г/кг), фирма-производитель Август, Россия; АЛМАЗИС, ВДГ (600 г/кг), фирма-производитель Алсико-Агропром, Россия.

2-[(6-метил-4-метокси-1,3,5-триазин-2-илкарбамоил) сульфамоил]-бензойная кислота, метиловый эфир (IUPAC).



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{15}N_5O_6S$.

Молекулярная масса: 381,4.

Белое кристаллическое вещество со слабым запахом эфира. Температура плавления 158 °С. Давление паров при 25 °С: $3,3 \times 10^{-7}$ мПа. Растворимость в органических растворителях при 20 °С (г/л): дихлорметан – 121; ацетон – 36; метанол – 7,3; этанол – 2,3; гексан – 0,79; ксилол – 0,58. Растворимость в воде при 25 °С (г/л): 0,55 (pH 5); 2,79 (pH 7); 213 (pH 9).

Константа диссоциации pKa 3,3.

Метсульфурон-метил стабилен на воздухе при температуре до 140 °С, а также в нейтральных и щелочных водных растворах при 25 °С, гидролизуется в кислых растворах.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

Область применения препарата. Метсульфурон-метил – гербицид системного действия, проникающий через корни и листья растений и ингибирующий биосинтез изолейцина и валина. Рекомендуется для применения против однолетних двудольных сорняков на посевах зерновых колосовых культур (пшеница яровая и озимая, ячмень, овес).

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м^3, в атмосферном воздухе – 0,005 мг/м^3.

Погрешность измерений. Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения

Измерения концентраций метсульфурон-метила выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование метсульфурон-метила из воздуха осуществляют на бумажные фильтры «синяя лента», экстракцию с фильтра проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1—4 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы, а также пестициды, применяемые при выращивании зерновых колосовых культур.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф Perkin-Elmer Номер Госреестра 15945—97 (США) с ультрафиолетовым детектором	
Жидкостный хроматограф Waters (США) с ультрафиолетовым детектором	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург) или аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414—78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 215—73Е
Мерные колбы, вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Метсульфурон-метил с содержанием действующего вещества 97,6 % (Дюпон, США)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6—09—4326—76
Вода бидистиллированная или деионизированная	
Кислота ортофосфорная, ч, 85 %	ГОСТ 6652—80
Этиловый спирт	ГОСТ 5964—67

3.3. Вспомогательные устройства

Воронки химические конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336
Воронка Бюхнера, диаметром 20 мм	ГОСТ 9147—80Е
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 10394—72
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336—82Е
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М	ТУ 25—11—917—76

или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Холодильник водяной, обратный	ГОСТ 9737—70
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм (фирма DUPONT)	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Hypersil ODS, зернением 5 мкм (фирма SHANDON)	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Lichrosorb RP-18, зернением 5 мкм	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 20 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Simmetry Shield C-8, зернением 5 мкм (фирма WATERS)	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 2,1 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм (фирма HICHROM)	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 мм^3	
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Груша резиновая	
Стеклянные палочки	

Допускается применение другого оборудования и хроматографических колонок с аналогичными техническими характеристиками, обеспечивающими аналогичное разделение.

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1005—88.

4.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %.

• выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят очистку ацетонитрила, подготовку подвижных фаз для ВЭЖХ, приготовление растворов, кондиционирование хроматографических колонок, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Подготовка подвижных фаз для ВЭЖХ

7.2.1. Подвижная фаза № 1

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 580 $см^3$ дистиллированной воды, 1 $см^3$ ортофосфорной кислоты, добавляют 420 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.2.2. Подвижная фаза № 2

7.2.2.1. *Приготовление 0,2 %-ного раствора ортофосфорной кислоты.* В мерную колбу объемом 1 000 $см^3$ помещают 500 $см^3$ дистиллированной воды, 2 $см^3$ ортофосфорной кислоты, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и еще раз тщательно перемешивают.

7.2.2.2. *Приготовление подвижной фазы № 2.* В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 400 $см^3$ ацетонитрила и 600 $см^3$

0,2 %-ного раствора ортофосфорной кислоты. Смесь тщательно перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.2.3. Подвижная фаза № 3

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 550 $см^3$ дистиллированной воды, 1 $см^3$ ортофосфорной кислоты, добавляют 50 $см^3$ метилового спирта и 400 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Исходный раствор метсульфурон-метила для градуировки (концентрация 1 мг/$см^3$)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1 г метсульфурон-метила, растворяют в 50—70 $см^3$ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

Растворы №№ 1—8 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

7.3.2. Раствор № 1 метсульфурон-метила для градуировки (концентрация 10 мкг/$см^3$)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ исходного стандартного раствора метсульфурон-метила с концентрацией 1 мг/$см^3$ (п. 7.3.1), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.3.3. Рабочие растворы № 2—8 метсульфурон-метила для градуировки (концентрация 0,05—2,0 мкг/$см^3$)

В 6 мерных колб вместимостью 100 $см^3$ помещают по 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 5,0 и 10 $см^3$ стандартного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/$см^3$ (п. 7.3.2), доводят до метки подвижной фазой (п. 7.2), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—7 с концентрацией метсульфурон-метила 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 и 1,0 мкг/$см^3$, соответственно. Раствор № 8 с концентрацией 2,0 мкг/$см^3$ готовят аналогично, используя мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и 10 $см^3$ раствора № 1.

Растворы хранятся в холодильнике не более 3 дней.

7.4. Отбор проб

7.4.1. Воздух рабочей зоны

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». В течение 15 мин последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух аспирируют в течение 5 мин с объемным расходом 1—5 $дм^3$/мин через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации метсульфурон-метила на уровне 0,5 ОБУВ воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 0,75—3 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при 4 °С – 7 дней.

7.4.2. Атмосферный воздух

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест». Воздух со скоростью 5 $дм^3$/мин аспирируют через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации метсульфурон-метила на уровне 0,8 ОБУВ атмосферного воздуха необходимо отобрать 23—100 $дм^3$ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при 4 °С – 7 дней.

7.5. Кондиционирование хроматографических колонок

Промывают колонку подвижной фазой (п. 7.2) в течение 30 мин при скорости подачи растворителя 1 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации метсульфурон-метила в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки №№ 2—6, №№ 3—7 или №№ 4—8.

При проведении измерений с детектированием при длине волны 230 нм используют растворы для градуировки № № 2—6 (условия хроматографирования по п. 7.6.1.1.3), №№ 3—7 (по п.п. 7.6.1.1.1, 7.6.1.1.2, 7.6.1.2), при длине волны 254 нм – растворы №№ 3—7 (условия хроматографирования по п. 7.6.1.1.3), № № 4—8 (по п.п. 7.6.1.1.1, 7.6.1.1.2).

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.1. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

7.6.1. Условия хроматографирования

7.6.1.1. Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Perkin-Elmer (США)

7.6.1.1.1. Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза № 1: ацетонитрил–вода–ортофосфорная кислота (42 : 58 : 0,1, по объему)

Скорость потока элюента: 1 см^3/мин

Рабочая длина волны: 230 (или 254) нм

Чувствительность: 0,01 ед. абсорбции на шкалу (длина волны 230 нм)
0,005 ед. абсорбции на шкалу (длина волны 254 нм)

Объем вводимой пробы: 20 мм^3

Время выхода метсульфурон-метила: 5,8—6,0 мин

Линейный диапазон детектирования:
2—20 нг (при длине волны 230 нм)
4—40 нг (при длине волны 254 нм)

7.6.1.1.2. Альтернативная неподвижная фаза

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Hypersil ODS, зернением 5 мкм.

Условия хроматографирования по п. 7.6.1.1.1.

Время выхода метсульфурон-метила 6,7—6,9 мин.

7.6.1.1.3. Альтернативная неподвижная фаза

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 2,1 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм.

Подвижная фаза № 3: ацетонитрил–метанол–вода–орто-фосфорная кислота (40 : 5 : 50 : 0,1, по объему)

Скорость потока элюента: 0,4 см^3/мин

Чувствительность: 0,02 ед. абсорбции на шкалу (длина волны 230 нм)
0,01 ед. абсорбции на шкалу (длина волны 254 нм)

Остальные условия хроматографирования те же, что в п. 7.6.1.1.1.

Время выхода метсульфурон-метила 5,1—5,3 мин.

Линейный диапазон детектирования:
1—10 нг (при длине волны 230 нм)
2—20 нг (при длине волны 254 нм)

7.6.1.2. Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Waters (США)

7.6.1.2.1. Колонка стальная длиной 20 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Lichrosorb RP-18, зернением 5 мкм

Температура колонки: 25 °С

Подвижная фаза № 2: ацетонитрил–0,2 %-ная ортофосфорная кислота (40 : 60, по объему)

Скорость потока элюента: 1 $см^3$/мин

Рабочая длина волны: 230 нм.

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Время выхода метсульфурон-метила: 7,0—7,5 мин

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг

Образцы, дающие пики, большие чем рабочий градуировочный раствор с максимальной для используемых условий хроматографирования концентрацией, разбавляют соответствующей подвижной фазой.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 1—2 стандартных растворов различной концентрации. Если получаемые результаты отличаются более чем на 5 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

8. Выполнение измерений

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, заливают 10 $см^3$ этилового спирта, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этилового спирта объемом 10 $см^3$.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 5 $см^3$ (воздух рабочей зоны) или 2 $см^3$ (атмосферный воздух) подвижной фазы (п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Измеряют площадь пика.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы – экстракта неэкспонированного фильтра.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию метсульфурон-метила в пробе воздуха рабочей зоны (атмосферного воздуха), X, мг/м^3, при использовании градуировочного графика рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot \frac{W}{V_{20(0)}}, \text{ где}$$

C – концентрация метсульфурон-метила в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

$V_{20(0)}$ – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного к стандартным (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С) или нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), дм^3.

$V_{20} = 0{,}386 \cdot P \cdot u\,t / (273 + T)$, $V_0 = 0{,}357 \cdot P \cdot u\,t / (273 + T)$, где

T – температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), °С;

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.;

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин;

t – длительность отбора пробы, мин.

Примечание. Идентификация и расчет концентрации метсульфурон-метила в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютеров, подключенных к хроматографу.

10. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\overline{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d): $|X_1 - X_2| \le d$.

$$d = d_{отн.} \cdot \overline{X} / 100, \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

d – норматив оперативного контроля сходимости, мг/м^3;

$d_{отн.}$ – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10 %).

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении норматива d выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, %, $P = 0{,}95$ или

$\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3, $P = 0{,}95$, где

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100}, \text{ мг/м}^3$$

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с рекомендациями МИ 2335—95. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

12. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волкова В. Н. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).

Калинин В. А., Довгилевич А. В., Калинина Т. С., Довгилевич Е. В., Устименко Н. В. (Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева, кафедра химических средств защиты растений, Минсельхоза России).

gost.e-ecolog.ru