Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

**Сборник методических указаний
МУК 4.1.1437—4.1.1448—03, МУК 4.1.1453—4.1.1460—03,
МУК 4.1.1467—03**

Выпуск 4

Издание официальное

Москва • 2007

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1437—4.1.1448—03, МУК 4.1.1453—4.1.1460—03,
МУК 4.1.1467—03

Выпуск 4

ББК 51.21
О 37

О 37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний. Вып. 4—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007.—254 с.

Настоящий сборник содержит копии оригиналов методических указаний по определению остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды.

1. Сборник подготовлен: Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В.Н. Ракитский, проф. Т.В. Юдина); Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К.А. Тимирязева (проф. В.А. Калинин, к.х.н. А.В. Довгилевич); при участии Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (А.П.Веселов). Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Методические указания рекомендовваны к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, академиком РАМН Г.Г. Онищенко 24 июня 2003 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ.л.16,0

Тираж 150 экз.

Тиражировано отделом информационно-издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора

© Роспотребнадзор, 2007
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007

Содержание

Определение остаточных количеств тритосульфурона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зерне и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1437—03 4

Определение остаточных количеств трифлуралина в зеленой массе и зерне зерновых культур, в семенах и масле подсолнечника, сои и рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1438—03 20

Определение остаточных количеств фенпироксимата и его метаболитов в воде, почве, винограде и яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1439—03 30

Измерение концентрации фенпироксимата в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1440—03 43

Измерение концентраций флуметсулама и флорасулама в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1441—03 50

Определение остаточных количеств флуметсулама и флорасулама в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1442—03 59

Определение остаточных количеств флуазифоп-П-бутил по флуазифоп-П в воде, зеленой массе растений, клубнях картофеля, зерне гороха, семенах и масле сои, подсолнечника, рапса, льна методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1443—03 77

Определение остаточных количеств флутриафола в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых колосовых культур, ботве и корнеплодах сахарной свеклы, винограде и яблоках методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1444—03 99

Определение остаточных количеств хлороталонила в зерне и соломе зерновых колосовых культур, винограде, яблоках, хлороталонила и его метаболита – SDS 3701 (R 182281) методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1445—03 113

Определение остаточных количеств эсфенвалерата в воде водоемов, почве, яблоках, клубнях картофеля, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1446—03 128

Измерение концентраций карбосульфана в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1447—03 139

Определение остаточных количеств диниконазола в семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1448—03 146

Измерение концентраций дикамбы в воздухе рабочей зоны газожидкостной и тонкослойной хроматографией: МУК 4.1.1453—03 153

Определению остаточных количеств имазамокса в воде, почве, зерне и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1454—03 164

Определение остаточных количеств клефоксидима в воде, почве, зерне и соломе риса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1455—03 176

Определение остаточных количеств кломазона в воде, почве, зерне, соломе риса, семенах и масле сои хроматографическими методами: МУК 4.1.1456—03 187

Определение остаточных количеств крезоксим-метила в воде, почве, яблоках и его метаболита крезоксима в воде и почве газохроматографическим методом: МУК 4.1.1457—03 203

Определение остаточных количеств метазахлора в семенах и масле горчицы и рапса газохроматографическим методом: МУК 4.1.1458—03 215

Определение остатков пирипроксифена в воде, почве и яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1459—03 223

Определение остаточных количеств тепралоксидима в воде, почве, сахарной свекле и сое методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1460—03 233

Определение остаточных количеств бромуконазола в воде, почве, зерне и зеленой массе зерновых колосовых культур, ягодах черной смородины и винограда методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1467—03 245

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации
Первый заместитель Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г.Г. Онищенко

24 июня 2003 г.

МУК 4.1.1459-03

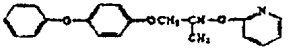
Дата введения с момента утверждения.
30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТКОВ ПИРИПРОКСИФЕНА В ВОДЕ, ПОЧВЕ И ЯБЛОКАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Вводная часть

Фирма-производитель препарата - Сумитомо (Япония)
Торговое наименование препарата - Адмирал 10 % к.э.
Название действующего вещества по номенклатуре ИСО - Пирипроксифен
Название действующего вещества по номенклатуре ИЮПАК - 4-феноксифенил(RS)-2-(2-пиридилокси)пропиловый эфир
Структурная формула:



Эмпирическая формула - C20H19N03
Молекулярная масса - 321,37
Внешний вид, запах - порошок белого цвета без запаха
Давление паров - < 1,33 * 10'5 Па при 23°С
Растворимость - в воде - 0,367 мг/дм3 при 25°С в органических растворителях - данные отсутствуют
Коэффициент распределения н-октанол-вода log K0/B= 5,37 при 25°С
Температура плавления - 48 - 50 °С
Стабильность в водных растворах: при pH 4, 7, 9 период полураспада более 367 дней при 20°С
Токсикологическая характеристика действующего вещества:
а) острая пероральная токсичность
LD50 для крыс обоих полов - > 5000 мг/кг
б) острая кожная токсичность
LD50 для крыс обоих полов - > 2000 мг/кг
в) острая ингаляционная токсичность
LC50 Для крыс обоих полов- > 1300 мг/м3 при экспозиции 4 часа
г) клинические проявления острой интоксикации
При скармливании крысам наблюдались снижение спонтанной активности, понос и недержание мочи
д) раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки Объект - кролик, отрицательного действия не обнаружено

Область применения - инсектицид контактного и кишечного действия из группы аналогов ювенильного гормона, подавляющий эмбриогенез и метаморфоз насекомых. Активно подавляет развитие мух, жуков, комаров и других насекомых. Гигиенические нормативы в России не установлены. Препарат на основе пирипроксифена под торговым названием Адмирал 10 % к.э. проходит регистрационные испытания в яблоневых садах в качестве инсектицида для борьбы с комплексом вредителей при норме расхода 500 г/га и однократной обработке.

2. Методика определения пирипроксифена в воде, почве и яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на высокоэффективной жидкостной хроматографии пирипроксифена с детектором по поглощению в ультрафиолетовом свете после экстракции его из исследуемой пробы ацетонитрилом и очистки экстракта путем перераспределения в несмешивающихся жидкостях и колоночной хроматографии на флоризиле.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Таблица 1

Метрологические характеристики метода

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг(л)	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал, ± % (p=0,95, n=18)
Вода	0,008	0,008-0,06	98	1,8	0,7
Почва	0,04	0,04 - 0,30	93	3,6	1,5
Яблоки	0,04	0,04 - 0,30	91	4,3	1,8

Таблица 2

Полнота определения пирипроксифена в воде, почве и яблоках

Внесено пирипроксифена, мг/кг	Среднее значение определения, % от внесенного	Стандартное отклонение, %	Относительное стандартное отклонение, %	Доверительный интервал, ± % (p=0,95, n=6)
		В О Д А		
0,008	98	2,0	2,0	1,6
0,024	98	1,6	1,6	1,3
0,040	99	1,8	1,8	1,4
		П О Ч В А		
0,04	92	3,8	3,0	3,0
0,12	94	3,2	3,4	2,5
0,20	94	3,7	3,9	2,9
		Я Б Л О К И		
0,04	88	4,8	5,5	3,8
0,12	94	3,9	4,1	3,1
0,20	90	4,1	4,6	3,2

2.2. Реактивы, материалы, приборы и оборудование

2.2.1. Реактивы и материалы

Пирипроксифен, содержание основного вещества не менее 99 %
Ацетонитрил по ТУ 6-09-3534, х.ч.
Гексан по ТУ 6-09-3375, ч.
Изооктан эталонный по ГОСТ 12433
Спирт изопропиловый (2-пропанол) по ТУ 6-09-402, ч.д.а.
Этилацетат по ГОСТ 22300, ч.д.а.
Хлороформ технический по ГОСТ 20015
Калия гидроокись по ГОСТ 24363, ч.д.а.
Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, ч.д.а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709
Флоризил зернением 60 - 100 меш (Мерк, Германия)
Фильтры бумажные обеззоленные (синяя лента) по ГОСТ 12026
Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556

2.2.2. Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф жидкостный в составе: детектора по поглощению в ультрафиолетовом свете Carlo Erba SP 87, позволяющий проводить измерения при длине волны 270 нм и чувствительности 0,08 ед. оптической плотности на шкалу, с проточной кюветой объемом не более 10 мкл; насоса Beckman 110 A с верхним пределом давления не менее 200 бар; инжектора с объемом петли 20 мкл; колонки длиной 250 мм внутренним диаметром 4,6 мм, заполненной сорбентом IB-S11 NH_2 зернением 5 мкм; системы обработки данных Perkin-Elmer Sigma 10 или другой жидкостный хроматограф аналогичной конструкции с аналогичными характеристиками

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания до 20 г не ниже 2-го класса точности

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания до 500 г 4-го класса точности

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М по ТУ 25-11-917 или аналогичный

Гомогенизатор высокоскоростной, объем стакана не мене 200 мл

Аппарат для встряхивания по ТУ 64-1-1081 или аналогичный

Баня ультразвуковая

Колба мерная вместимостью 100 мл по ГОСТ 1770 исполнения 2

Цилиндры по ГОСТ 1770 вместимостью 500 и 100 мл

Пипетки по ГОСТ 29227 типа 3 исполнения 1 1-го класса точности вместимостью 1, 2 и 10 мл

Микрошприц вместимостью 25 мкл

Колба плоскодонная по ГОСТ 25336 вместимостью 200 мл

Колба грушевидная по ГОСТ 25336 с взаимозаменяемым конусом 14/23 вместимостью 100 мл

Колба остродонная по ГОСТ 25336 с взаимозаменяемым конусом 14/23 вместимостью 25 мл

Воронка делительная по ГОСТ 25336 вместимостью 500 мл

Воронка лабораторная по ГОСТ 25336 типа В

Воронка Бюхнера по ГОСТ 9147

Колонка хроматографическая стеклянная длиной 10 см внутренним диаметром 7 мм

Насос водоструйный по ГОСТ 25336

2.3. Отбор проб

Отбор проб должен проводиться в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утв. зам. Главного государственного санитарного врача СССР 21.08.79 N 2051-79. Отобранную пробу при невозможности проведения анализа в течение 5 часов с момента отбора следует хранить в замороженном состоянии при температуре не выше -18 °С.

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Подготовка растворителей

Все растворители используют свежеперегнанными. Гексан перед перегонкой встряхивают в делительной воронке с раствором гидроокиси калия концентрацией 100 г/л в течение 2 мин при соотношении объемов гексановой и водной фаз 20:1, после разделения слоев раствор щелочи отбрасывают, гексан промывают водой до нейтральной реакции и обезвоживают безводным сульфатом натрия. Гексан, насыщенный ацетонитрилом (используется только на стадии экстракции !), готовят встряхиванием в делительной воронке гексана с ацетонитрилом в соотношении 20:1, после разделения фаз нижний ацетонитрильный слой отбрасывают. Ацетонитрил, хранившийся более года, перед перегонкой кипятят с пятиокисью фосфора в колбе с обратным холодильником. Перегонку растворителей проводят строго отбирая фракцию, соответствующую по температуре кипения основному веществу.

2.4.2. Приготовление стандартных растворов пирипроксифена

Основной раствор пирипроксифена готовят, количественно перенося 10 мг пирипроксифена в мерную колбу вместимостью 100 мл. В колбу вносят 20 мл гексана, содержимое колбы перемешивают до полного растворе-

ния кристаллов пирипроксифена. Объем в колбе доводят до метки гексаном, после чего содержимое колбы тщательно перемешивают. Получают раствор пирипроксифена массовой концентрацией 100 мкг/мл.

Рабочие растворы пирипроксифена готовят, перенося в мерные колбы вместимостью 100 мл 3,0, 2,0, 1,6, 1,2, 0,80 и 0,40 мл основного раствора. Объемы в колбах доводят до метки смесью изооктан-этилацетат-изопропанол (94,9:5:0,1 по объему), содержимое колб тщательно перемешивают. Получают рабочие растворы массовыми концентрациями соответственно 3, 2, 1,6, 1,2, 0,8 и 0,4 мкг/мл.

Стандартные растворы пирипроксифена хранят в холодильнике. Срок годности стандартных растворов - 3 мес.

2.4.3. Подготовка колонки для очистки экстракта

Колонка для очистки экстракта готовится непосредственно в процессе испытания. На дно колонки помещают ватный тампон, на который насыпают слой сернокислого натрия толщиной 5 мм и суспензию флоризила (насыпной объем - 4 мл) в 20 мл смеси гексан-хлороформ (7:3). Не позволяя просохнуть верхней кромке слоя флоризила, на него насыпают слой сернокислого натрия толщиной 10 мм. Через колонку последовательно пропускают 30 мл смеси гексан-хлороформ (7:3) и 20 мл смеси гексан-хлороформ (8:2). В момент достижения растворителем верхней кромки слоя сернокислого натрия колонка готова к внесению экстракта.

2.4.4. Проверка хроматографического поведения пирипроксифена на колонке для очистки экстракта

Хроматографическое поведение пирипроксифена проверяют каждый раз при использовании новой партии флоризила. Для этого в подготовленную по п. 2.4.3 колонку вносят 2 мл раствора пирипроксифена в смеси гексан-хлороформ (8:2) массовой концентрацией 20 мкг/мл. Раствору дают впитаться в фильтрующий слой, после чего через колонку пропускают 40 мл смеси гексан-хлороформ (8:2) со скоростью не более 5 мл/мин, элюат отбрасывают. Через колонку пропускают 80 мл смеси гексан-хлороформ (7:3), отбирая фракции элюата объемом по 10 мл. Каждую отобранную фракцию упаривают на ротационном испарителе досуха, остаток в отгонной колбе перерастворяют в 2 мл смеси изооктан-этилацетат-изопропанол (94,9:5:0,1 по объему) и исследуют на жидкостном хроматографе по

п. 2.5.3. При обнаружении пирипроксифена в последних двух фракциях элюата в методику очистки экстракта по п.2.5.2 вносят соответствующие коррективы.

2.4.5. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В цилиндр вместимостью 500 мл вносят 25 мл этилацетата и 0,5 мл изопропанола. Объем в цилиндре доводят до 500 мл изооктаном. Содержимое цилиндра переносят в колбу с притертой пробкой и хранят в той же колбе. Вместо изооктана допускается использовать гексан. Срок годности подвижной фазы на основе изооктана - 5 дней, на основе гексана - 3 дня.

2.4.6. Подготовка хроматографа

На хроматограф устанавливают требуемую колонку и кондиционируют ее подвижной фазой при скорости потока 0,5 мл/мин в течение 30 мин. На детекторе устанавливают длину волны 270 нм и чувствительность 0,08 ед. оптической плотности на шкалу. Чувствительность регистрирующего устройства устанавливают на уровне 10 мВ, скорость подачи ленты самописца - 4 мм/мин.

2.4.7. Построение градуировочного графика

В инжектор хроматографа вводят по 20 мкл каждого рабочего раствора пирипроксифена и регистрируют время удерживания и высоту пика пирипроксифена. Время удерживания пирипроксифена может находиться в интервале 13,1-13,9 мин в зависимости от точности воспроизведения состава подвижной фазы и температуры воздуха в лабораторном помещении. Градуировочный график строят на миллиметровой бумаге, откладывая по оси абсцисс количество введенного пирипроксифена в нг (определяется как произведение концентрации рабочего раствора в нг/мкл на объем введенного раствора в мкл) и по оси ординат соответствующую высоту пика пирипроксифена.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция

Пробу **воды** объемом 100 мл переносят в делительную воронку и экстрагируют пирипроксифен гексаном двумя порциями по 15 мл при встряхивании в течение 1 мин. Объединенный экстракт обезвоживают в плоскодонной колбе добавлением 10 г безводного сульфата натрия и упаривают на ротационном испарителе до объема около 1 мл, остаток растворителя удаляют в токе азота. Сухой остаток перерастворяют в 2,0 мл смеси изооктан-этилацетат-изопропанол (94,9:5:0,1 по объему) и используют для хроматографического анализа.

Навеску гомогенизированной пробы **яблок** или **почвы** массой 20 г помещают в плоскодонную колбу, куда вносят 50 мл ацетонитрила. Содержимое колбы встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 20 мин, после чего фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр под вакуумом. Фильтр с осадком переносят в коническую колбу, куда добавляют 50 мл ацетонитрила. Содержимое колбы встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 10 мин или выдерживают на ультразвуковой бане в течение 3 - 4 мин, после чего фильтруют аналогичным образом. Объединенный фильтрат переносят в делительную воронку, куда вносят 200 мл воды и 50 мл гексана, насыщенного ацетонитрилом. Содержимое воронки интенсивно встряхивают в течение 1 мин, после разделения фаз отбирают верхний гексановый слой. Экстракцию гексаном повторяют, используя свежую порцию объемом 50 мл. Объединенный экстракт обезвоживают в плоскодонной колбе добавлением 10 г безводного сульфата натрия и упаривают на ротационном испарителе до объема около 1 мл, остаток растворителя удаляют в токе азота. Сухой остаток в отгонной колбе перерастворяют в 3 мл смеси гексан-хлороформ (8:2) и используют для колоночной очистки.

2.5.2. Очистка экстракта

В подготовленную по п. 2.4.3 колонку вносят экстракт. Экстракту дают впитаться в фильтрующий слой, после чего через колонку пропускают 40 мл смеси гексан-хлороформ (8:2) со скоростью не более 5 мл/мин, элюат отбрасывают. В колонку вносят 60 мл смеси гексан-хлороформ (7:3). После прекращения выхода элюата из колонки его упаривают на ротационном испарителе в остродонной колбе до объема около 1 мл, остаток

растворителя удаляют в токе азота. Сухой остаток в отгонной колбе перерастворяют в 2,0 мл смеси изооктан-этилацетат-изопропанол (94,9:5:0,1 по объему) и используют для хроматографического анализа.

2.5.3. Хроматографический анализ

Условия хроматографирования:

Колонка длиной 250 мм внутренним диаметром 4,6 мм, заполненной сорбентом IB-Sil NH_2 зернением 5 мкм

Подвижная фаза - изооктан-этилацетат-изопропанол (94,9:5:0,1) по объему)

Скорость потока - 0,5 мл/мин

Детектор - спектрофотометрический, длина волны - 270 нм, чувствительность - 0,08 ед. оптической плотности на шкалу

Чувствительность самописца - 10 мВ

Скорость протяжки ленты самописца - 4 мм/мин

Время удерживания пирипроксифена - 13,1-13,9 мин

Линейный диапазон детектирования пирипроксифена - 8 - 60 нг.

В инжектор хроматографа вводят 20 мкл очищенного и сконцентрированного экстракта. При обнаружении на хроматограмме пика с временем удерживания, соответствующим времени удерживания пика пирипроксифена в рабочем растворе, определяют его высоту и по градуировочному графику находят соответствующую ей массу пирипроксифена. Если высота пика пирипроксифена превышает верхнее значение градуировочного графика, экстракт разбавляют той же смесью растворителей, отмечают новое значение объема экстракта и проводят его повторный хроматографический анализ.

2.5.4. Обработка результатов

Содержание пирипроксифена в пробе (X), мг/кг(л), рассчитывают по формуле

$$X = \frac{m\ V}{v\ M},$$

где m - масса пирипроксифена во введенном объеме экстракта, найденная по градуировочному графику, нг;

V - объем, до которого сконцентрирован экстракт перед хроматографическим анализом, мл;

v - объем экстракта, введенный в инжектор, мкл;

M - масса навески (объем пробы), г (л).

3. Требования безопасности

При анализе необходимо соблюдать правила безопасности, рекомендуемые для работы с органическими растворителями и соответствующими "Правилам устройства, техники безопасности, производственной санитарии противоэпидемиологического режима и личной гигиены при работе в лечебных и санитарно-эпидемиологических учреждениях системы МЗ СССР" N 2455-81 от 20.10.81.

4. Разработчики

Цимбалаев С.Р., Есютина Г.С. (Всероссийский научно-исследовательский институт консервной и овощесушильной промышленности (ВНИИКОП), 142700, г. Видное Московской обл., ул. Школьная, 78)

gost.e-ecolog.ru