«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главный Государственный санитарный врач РФ

Г.Г. Онищенко

«19» октября 2005 г.

МУК 4.1.2021-05

Дата введения: с момента утверждения

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ХИЗАЛОФОП-П-ЭТИЛА И ПРОПАКВИЗАФОПА В СЕМЕНАХ И МАСЛЕ РАПСА И ПРОПАКВИЗАФОПА В КОЧАНАХ КАПУСТЫ ПО ОСНОВНОМУ МЕТАБОЛИТУ ХИЗАЛОФОП-П КИСЛОТЕ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Вводная часть.

1.1. Краткая характеристика препаратов.

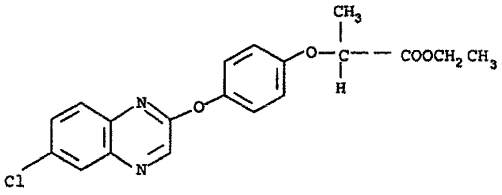
1.1.1. Краткая характеристика препаратов Леопард, КЭ.

Фирма-производитель: "Аган Кемикал Мэньюфекчерэз Лимитед Лтд.".

Действующее вещество (д.в.): хизалофоп-П-этил.

Название д.в. по номенклатуре ИЮПАК: (R)-2-[4-[(6-хлорхиноксалин-2-илокси)-феноксиl пропионовой кислоты этиловый эфир.

Структурная формула д.в.:



126

gost.e-ecolog.ru

Эмпирическая формула д.в.: $C_{19}H_{17}ClN_2O_4$.

Молекулярная масса д.в.: 372,8.

Химически чистое вещество: светло-коричневые кристаллы.

Температура плавления д.в.: 76-77^{0}C.

Давление пара д.в. при 20^{0}C: 0,011 мПа.

Растворимость д.в. (г/л) при 20^{0}C: в воде - 0,0004, в гексане – 5,0 , этаноле – 22, ксилоле – 360, ацетоне – 650.

Стабильность д.в.: устойчив к действию света, разлагается до хизалофоп-П кислоты под действием разбавленных кислот и щелочей.

Острая пероральная токсичность препаратов (LD_{50}) для крыс – 1180-1210 мг/кг, для мышей – 1750-1800 мг/кг. Не оказывает раздражающего действия на кожу.

Гигиенические нормативы: МДУ для рапса в России не установлен.

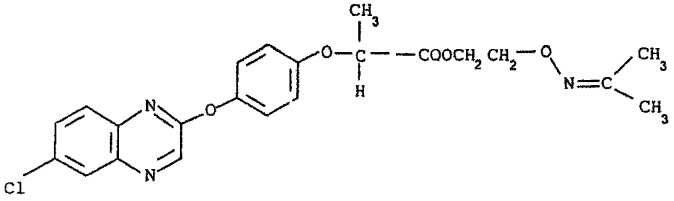
1.1.2. Краткая характеристика препарата Шогун, КЭ.

Фирма производитель: "Аган Кемикал Мэньюфекчерэз Лимитед Лтд.".

Действующее вещество (д.в.): пропаквизафоп.

Название д.в. по номенклатуре ИЮПАК: (R)-2-[4-[(6-хлорхиноксалин-2-илокси)-фенокси] пропионовой кислоты 2-изопропилиденаминооксиэтиловый эфир.

Структурная формула д.в.:



Эмпирическая формула д.в.: $C_{22}H_{22}ClN_3O_5$.

Молекулярная масса д.в.: 443,9.

Химически чистое вещество: кристаллическое вещество без запаха.

Температура плавления д.в.: 62-64,5^{0}C.

Давление пара д.в. при 20^{0}C: $1{,}3\cdot10^{-9}$ Па.

Растворимость д.в. (г/л) при 25^{0}C: в воде - 0,0019, в ацетоне, ацетонитриле и толуоле >250, в хлороформе и метаноле >100.

Стабильность д.в.: разлагается до хизалофоп-П кислоты под действием разбавленных кислот и щелочей.

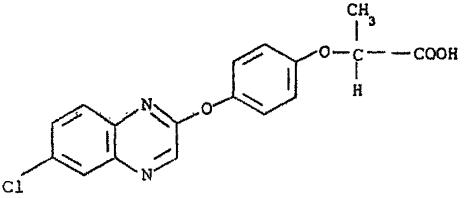
Острая пероральная токсичность препарата (LD_{50}) для крыс > 5000 мг/кг. Не оказывает раздражающего действия на кожу, умеренно раздражает глаза кроликов.

Гигиенические нормативы: МДУ для капусты, семян и масла рапса не установлены.

1.1.3. Краткая характеристика хизалофоп-П кислоты.

Название по номенклатуре ИЮПАК: (R)-2-[4-[(6-хлорхиноксалин-2-илокси)феноксиj пропионовая кислота.

Структурная формула:



Эмпирическая формула д.в.: $C_{17}H_{13}ClN_2O_4$.

Молекулярная масса д.в.: 344,8.

2. Метод определения хизалофоп-П-этила и пропаквизафопа в семенах и масле рапса и пропаквизафопа в кочанах капусты по основному метаболиту хизалофоп-П кислоте с применением капиллярной газожидкостной хроматографии.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на количественном определении хизалофоп-П кислоты, основного метаболита хизалофоп-П-этила и пропаквизафопа, и включает извлечение остаточных количеств хизалофоп-П кислоты из анализируемого объекта органическими растворителями, очистку экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и метилирование хизалофоп-П кислоты диазометаном. Количественное определение проводят методом внешнего стандарта с применением капиллярной газожидкостной хроматографии и использованием термоионного детектора (ТИД).

2.1.2. Избирательность метода.

Метод специфичен в присутствии других применяемых в сельском хозяйстве пестицидов. Способы очистки экстрактов, а также применение селективного детектора и ка-

пиллярной колонки позволяет устранять влияние коэкстрактивных веществ на результаты анализа.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода.

Диапазоны измеряемых концентраций, пределы обнаружения и другие метрологические параметры метода представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Метрологические параметры метода.

Метрологические параметры	Анализируемые объекты:		
	Кочаны капусты	Семена рапса	Масло рапса
Предел обнаружения, мг/кг	0,01	0,01	0,025
Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	0,01-0,08	0,01-0,08	0,025-0,2
Среднее значение определения, %	82,1	79,0	81,1
Стандартное отклонение, %	4,9	5,5	6,5
Относительное стандартное отклонение, %	2,6	3,1	3,4

Таблица 2.

Полнота определения хизалофоп-П кислоты в модельных пробах (n=6).

Анализируемые объекты	Внесено, мг/кг	Извлечено, %	Доверительный интервал среднего результата, %
Кочаны капусты	0,01	78,3	± 5,7
	0,02	80,1	± 5,1
	0,04	83,6	± 4,8
	0,08	86,4	± 4,3
Семена рапса	0,01	70,5	± 6,5
	0,02	76,1	± 5,8
	0,04	81,8	± 5,1
	0,08	87,5	± 4,7

Масло рапса	0,025	76,7	± 7,3
	0,05	79,3	± 6,8
	0,1	82,6	± 6,1
	0,2	85,8	± 5,7

2.2. Реактивы, растворы, материалы.

Аналитический стандарт хизалофоп-П кислоты.

Азот газообразный высокой чистоты, ТУ 301-07-25-89.

Ацетон, осч, ТУ 2633-004-11291058-94.

Ацетонитрил для хроматографии, хч, ТУ 6-09-4326-76.

Вата медицинская, ТУ 9393-001-00302238-97.

Вода дистиллированная и перегнанная над $KMnO_4$ и щелочью.

н-Гексан, хч, ТУ 6-09-3375-78.

Дихлорметан, хч, ТУ 6-09-2662-77.

Изооктан эталонный, ГОСТ 12433-83.

Калия гидроокись, чда, ГОСТ 24363-80.

Натрий сернокислый б/в (сульфат), чда, ГОСТ 4166-76.

Натрий хлористый, чда, ГОСТ 4233-77.

N-Нитрозометилмочевина, хч, ТУ 6-09-11-1643-82.

Серная кислота, осч, ГОСТ 14262-78.

Спирт этиловый ректификат (этанол), ГОСТ 17299-78.

Фильтры бумажные, красная лента, ТУ 2642-001-42624157-98.

Фильтры бумажные, белая лента, ТУ 2642-001-42624157-98.

Фильтры бумажные, синяя лента, ТУ 2642-001-42624157-98.

Эфир этиловый (серный), ОСТ 84-2006-88.

2.3. Приборы, аппаратура, посуда.

Хроматограф газовый с ТИД.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая длиной 15 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой SE-52, толщина слоя - 0,45 мкм.

Аппарат для встряхивания, ТУ 64-1-1081-73 или аналогичный.

Весы аналитические типа ВЛА-200, ГОСТ 34104-80.

Весы лабораторные типа ВЛКТ-500, ГОСТ 24104-80.

Воронки делительные емкостью 250 и 500 мл, ГОСТ 25336-82.

Воронки химические конусные, ГОСТ 25336-82.

Индикаторная бумага универсальная, ТУ 6-09-1181-76.

Колбы-концентраторы емкостью 100 и 250 мл, ГОСТ 25336-82.

Колбы плоскодонные емкостью 100 и 300 мл, ГОСТ 25336-82.

Колбы мерные со шлифом емкостью 25, 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Колпачки алюминиевые для герметизации флаконов, ГОСТ Р.51314-99.

Мельница электрическая лабораторная, ТУ 46-22-236-79 или аналогичная.

Микрошприц МШ-10, ТУ 2-833-106.

Насос водоструйный, ГОСТ 10696-75.

Ротационный вакуумный испаритель типа ИР-1 или аналогичный.

Пипетки мерные емкостью 1, 2, 5 и 10 мл, ГОСТ 20292-74.

Приспособление для обжима колпачков на флаконах, ТУ 42-2-2442-73.

Пробирки мерные со шлифом емкостью 5,0 мл, ГОСТ 1770-74.

Стаканы химические на 100, 200 и 500 мл, ГОСТ 25336-82.

Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении.

Установка для упаривания растворителей в токе азота.

Установка ультразвуковая "Серьга" УЗМ002 или аналогичная.

Флаконы стеклянные (типа пенициллиновых) емкостью 5,0 мл, ТУ 64-2-10-87.

Электроплитка, ГОСТ 14919-83.

2.4. Подготовка к определению.

2.4.1. Подготовка и очистка растворителей.

Перед началом работы рекомендуется проверить чистоту применяемых органических растворителей. Для этого 100 мл растворителя упаривают в ротационном вакуумном испарителе при температуре +40^{0}С до объема 1,0 мл и хроматографируют. При обнаружении мешающих определению примесей очистку растворителей производят в соответствии с общепринятыми методиками.

2.4.2. Приготовление стандартных растворов.

Основной раствор хизалофоп-П кислоты с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением в смеси ацетон : этанол (80:20) 0,01 г аналитического стандарта в мерной колбе емкостью 100 мл. Раствор хранят в холодильнике при температуре +4-6^{0}С не более трех месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 4,0 , 2,0 , 1,0 и 0,5 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора хизалофоп-П кислоты соответствующим последовательным разбавлением ацетоном.

Для приготовления калибровочных растворов в мерные пробирки со шлифом емкостью 5,0 мл вносят по 1,0 мл рабочих растворов хизалофоп-П кислоты с концентрациями 0,5 , 1,0 , 2,0 и 4,0 мкг/мл. Растворители в пробирках упаривают в токе азота досуха и проводят метилирование хизалофоп-П кислоты.

В пробирки добавляют по 2,0 мл свежеприготовленного эфирного раствора диазометана (п.2.4.4.), закрывают притертыми пробками и ставят на 12-14 часов (на ночь) в холодильник с температурой +4-6^{0}С. После этого этиловый эфир в пробирках упаривают досуха в токе азота при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в 1,0 мл изооктана и хроматографируют по п.2.6.3.

2.4.3. Построение калибровочного графика.

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 2 мкл приготовленных по п.2.4.2. растворов, содержащих хизалофоп-П кислоту (в виде хизалофоп-П-метила) в концентрациях 0,5, 1,0, 2,0 и 4,0 мкг/мл. Осуществляют не менее трех параллельных измерений и находят среднее значение высоты (площади) хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты (площади) хроматографического пика в мм (мм^2) от концентрации хизалофоп-П кислоты в рабочем растворе в мкг/мл.

2.4.4. Приготовление эфирного раствора диазометана (из расчета метилирования хизалофоп-П кислоты в экстрактах 2-х проб).

N-Нитрозометилмочевину массой 0,5 г помещают во флакон емкостью 2,0-3,0 мл и герметизируют резиновой пробкой и колпачком с помощью приспособления для обжима колпачков на флаконах. Этиловый эфир объемом 4,0 мл вносят в другой флакон емкостью 5,0 мл, герметизируют резиновой пробкой и колпачком и охлаждают в морозильной камере холодильника в течение 30 минут.

После этого флаконы через предварительно проколотые пробки соединяют гибкой тефлоновой трубкой (внутр.диам. ~ 1,5-2,0 мм), одним концом погружая ее в этиловый эфир на всю глубину (флакон с охлажденным этиловым эфиром обязательно должен еще иметь свободный выход в атмосферу). Во флакон с нитрозометилмочевиной, используя шприц с тонкой иглой и прокалывая пробку, добавляют по каплям по стенке 50% водный раствор гидроокиси калия (~ 0,3 мл) до прекращения реакции. Этиловый эфир при насыщении диазометаном окрашивается в ярко желтый цвет.

Внимание ! Приготовление эфирного раствора диазометана и процедуру метилирования необходимо обязательно проводить в работающем вытяжном шкафу.

2.5. Отбор и хранение проб.

Отбор проб рапса для анализа проводят в соответствии с ГОСТ 10852-86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», отбор проб капусты проводят в соответствии с ГОСТ 1724-85 «Капуста белокочанная свежая. Заготовка и поставка» или ГОСТ 7967-87 «Капуста краснокочанная свежая. Заготовка и поставка».

Для длительного хранения аналитические пробы кочанов капусты помещают в морозильную камеру с температурой -18^0С и хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре.

Пробы семян рапса просушивают до стандартной влажности и хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре. Перед анализом пробы семян рапса рассыпают на бумаге или кальке и пинцетом удаляют включения. Семена измельчают на лабораторной мельнице и после перемешивания измельченной массы отбирают усредненную аналитическую пробу.

Пробы масла рапса хранят при +4-6^{0}С в закрытой стеклянной таре.

2.6. Проведение определения.

2.6.1. Кочаны капусты и семена рапса.

2.6.1.1. Экстрагирование и очистка экстракта.

Аналитическую пробу массой 25,0±0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 300 мл и добавляют к пробе кочанов капусты 150 мл смеси ацетон : этанол (80:20), а к пробе семян рапса 150 мл смеси ацетон : этанол : бидистилированная вода (70:20:10). Содержимое колбы слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане в течение 10 минут. После этого экстракт фильтруют через бумажный фильтр белая лента в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Содержимое колбы с пробой промывают 50 мл ацетона, который также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в колбу с аналитической пробой кочанов капусты вносят 150 мл смеси ацетон : этанол (80:20), а к пробе семян рапса добавляют 150 мл смеси ацетон : этанол : бидистилированная вода (70:20:10). Содержимое колбы встряхивают в течение 60 минут. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр белая лента в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Содержимое колбы с пробой промывают 50 мл ацетона, который также фильтруют в колбу-концентратор.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители до объема 10-20 мл при температуре +40^{0}С. В колбу-концентратор добавляют 200 мл бидистиллированной воды, 5,0 мл 10% водного раствора гидроокиси калия, перемешивают встряхиванием и помещают в холо-

дильник с температурой +4-6^{0}С на 2 часа. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр красная лента в делительную воронку емкостью 500 мл. К содержимому воронки добавляют 10 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, 75 мл дихлорметана и воронку встряхивают в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Эту процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 мл дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, приливают 75 мл н-гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний водный слой собирают в химический стакан емкостью 300 мл, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 75 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20) и встряхивают в течение 2-х минут. После полного разделения слоев нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр синяя лента со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0-1,5 см) в колбу-концентратор емкостью 150 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители до объема 3-5 мл при температуре +40^{0}С. Остаток экстракта количественно переносят из колбы-концентратора в мерную пробирку со шлифом емкостью 5,0 мл и упаривают растворители досуха в токе азота при температуре +50^{0}С.

2.6.1.2. Метилирование.

После охлаждения до комнатной температуры в пробирку с сухим остатком добавляют 2,0 мл свежеприготовленного эфирного раствора диазометана (по п.2.4.4.). Пробирку закрывают притертой пробкой и ставят на 12-14 часов (на ночь) в холодильник с температурой +4-6^{0}С. После этого этиловый эфир в пробирке упаривают досуха в токе азота при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл изооктана и проводят количественное определение хизалофоп-П кислоты по п.2.6.3.

2.6.2. Масло рапса.

2.6.2.1. Экстрагирование и очистка экстракта.

Аналитическую пробу масла массой 10,0±0,1 г растворяют в 50 мл гексана (насыщенного ацетонитрилом) в плоскодонной колбе емкостью 100 мл и после этого гексано-

вый раствор масла переносят в делительную воронку емкостью 250 мл. Колбу промывают 50 мл ацетонитрила (насыщенного гексаном) и также переносят его в воронку. Содержимое воронки встряхивают в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний ацетонитрильный слой сливают в колбу-концентратор емкостью 250 мл. В делительную воронку добавляют еще 50 мл ацетонитрила (насыщенного гексаном). Содержимое воронки встряхивают в течение 2-х минут, отстаивают и нижний ацетонитрильный слой объединяют в колбе-концентраторе с предыдущим. Верхний гексановый слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным ацетонитрильным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель до объема 10-20 мл при температуре +50^{0}С. В колбу-концентратор добавляют 200 мл дистиллированной воды, 5,0 мл 10% водного раствора гидроокиси калия, раствор перемешивают встряхиванием и выдерживают 2 часа в холодильнике с температурой +4-6^{0}С. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр белая лента в делительную воронку емкостью 500 мл. К содержимому воронки добавляют 10 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, 75 мл дихлорметана и воронку встряхивают в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Эту процедуру очистки экстракта повторяют два раза с использованием каждый раз по 50 мл дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, приливают 75 мл н-гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний водный слой собирают в химический стакан емкостью 300 мл, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 75 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20) и встряхивают в течение 2-х минут. После полного разделения слоев нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр синяя лента со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0-1,5 см) в колбу-концентратор емкостью 150 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители до объема 3-5 мл при температуре +40^{0}С. Остаток экстракта количественно переносят из колбы-концентратора в мерную

пробирку со шлифом емкостью 5,0 мл и упаривают растворители досуха в токе азота при температуре +50^{0}С.

2.6.2.2. Метилирование.

После охлаждения до комнатной температуры в пробирку с сухим остатком добавляют 2,0 мл свежеприготовленного эфирного раствора диазометана (по п.2.4.4.). Пробирку закрывают притертой пробкой и ставят на 12-14 часов (на ночь) в холодильник с температурой +4-6^{0}С. После этого этиловый эфир в пробирке упаривают досуха в токе азота при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл изооктана и проводят количественное определение хизалофоп-П кислоты по п.2.6.3.

2.6.3. Условия хроматографирования.

Газовый хроматограф с ТИД.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая длиной 15 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой SE -52, толщина слоя - 0,45 мкм.

Температура колонки: программирование от 180^{0}С (1 мин) до 280^{0}С (15 мин) со скоростью 10^{0}С/мин. Температура испарителя: 250^{0}С. Температура детектора: 290^{0}С.

Расход газов: газа-носителя (гелий марки "А") - 2,5 см^3/мин, водорода и воздуха к ТИД - 30 и 250 см^3/мин соответственно, дополнительного газа (гелий марки "А") к ТИД - 30 см^3/мин. Объем вводимой пробы: 2 мкл.

Время удерживания хизалофоп-П кислоты (в виде производного): 13,7±0,1мин.

Предел детектирования: 0,25 нг.

Линейный диапазон детектирования: 0,5-4,0 нг.

2.6.4. Обработка результатов анализа.

Содержание хизалофоп-П кислоты рассчитывают методом внешнего стандарта по формуле:

$$X = \frac{H \times A \times V}{H_{ст} \times m}$$, где:

X – содержание хизалофоп-П кислоты в пробе, мг/кг;

H – высота (площадь) пика анализируемого вещества, мм (мм^2),

$H_{ст}$ – высота (площадь) пика стандартного вещества, мм (мм^2),

A – концентрация стандартного рабочего раствора хизалофоп-П кислоты, мкг/мл,

V – количество экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл,

m – масса (г) аналитической пробы.

Пересчет на содержание хизалофоп-П-этила (X_1) проводят по формуле: $X_1 = 1{,}08 \cdot X$

Пересчет на содержание пропаквизафопа (X_2) проводят по формуле: $X_2 = 1{,}28 \cdot X$

3. Требования техники безопасности.

При работе с реактивами соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1005-88).
При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

4. Контроль погрешности измерений.

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости результатов измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1-6. 2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений".

5. Разработчики.

П.А.Тарарин, Т.А. Маханькова, Л.В. Григорьева, Е.И.Кожемякова (ВНИИ защиты растений, Санкт-Петербург).

gost.e-ecolog.ru