Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний
МУК 4.1.646–4.1.660–96

Издание официальное

Минздрав России
Москва 1997

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний
МУК 4.1.646—4.1.660—96

ББК 51.21я8
М54

М54 **Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения: Сборник методических указаний.–М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997.—112 с.**

ISBN 5—7508—0080—6

1. Подготовлены творческим коллективом специалистов в составе: Малышева А. Г. (руководитель), Зиновьева Н. П., Суворова Ю. Б., Растянников Е. Г., Топорова И. Н., Евстигнеева М. А., при участии Кучеренко А. И. (Госкомсанэпиднадзор России).

2. Утверждены и введены в действие Первым заместителем Председателя Госкомсанэпиднадзора России – заместителем Главного государственного санитарного врача Российской Федерации С. В. Семеновым 31 октября 1996 года.

3. Введены впервые.

ББК 51.21я8

Редакторы Максакова Е. И., Карнаухова А. А.
Технический редактор Ломанова Е. В.

Подписано в печать 12.05.97.

Формат 60x88/16 Печ. л. 7,0

Тираж 5000 экз. Заказ 6712

ЛР № 020877 от 20.05.94 г.
Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати
Информационно-издательским центром Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11. Отдел реализации, тел. 198-61-01

Отпечатано с готового оригинал-макета в филиале Государственного ордена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Московского предприятия "Первая Образцовая типография" Комитета Российской Федерации по печати.
113114, Москва, Шлюзовая наб., 10

© Информационно-издательский центр Минздрава России

Содержание

Область применения ... 4
Методические указания по газохроматографическому определению галогенсодержащих веществ в воде: МУК 4.1.646—96 ... 6
Методические указания по газохроматографическому определению фенола в воде: МУК 4.1.647—96 ... 13
Методические указания по газохроматографическому определению анилина и о-толуидина в воде: МУК 4.1.648—96 ... 22
Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в воде: МУК 4.1.649—96 ... 29
Методические указания по газохроматографическому определению ацетона, метанола, бензола, толуола, этилбензола, пентана, о-, м-, п-ксилола, гексана, октана и декана в воде: МУК 4.1.650—96 ... 39
Методические указания по газохроматографическому определению толуола в воде: МУК 4.1.651—96 ... 47
Методические указания по газохроматографическому определению этилбензола в воде: МУК 4.1.652—96 ... 53
Методические указания по реакционно-хроматографическому определению формальдегида в воде: МУК 4.1.653—96 ... 59
Методические указания по газохроматографическому определению бутаналя, бутанола, изобутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола в воде: МУК 4.1.654—96 ... 66
Методические указания по газохроматографическому определению диметилового эфира в воде: МУК 4.1.655—96 ... 75
Методические указания по газохроматографическому определению метилакрилата и метилметакрилата в воде: МУК 4.1.656—96 ... 81
Методические указания по газохроматографическому определению бутилакрилата и бутилметакрилата в воде: МУК 4.1.657—96 ... 89
Методические указания по газохроматографическому определению акрилонитрила в воде: МУК 4.1.658—96 ... 97
Методические указания по газохроматографическому определению динила в воде: МУК 4.1.659—96 ... 103
Методические указания по газохроматографическому определению дивинилбензола в воде: МУК 4.1.660—96 ... 108

УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель Председателя
Госкомсанэпиднадзора России
заместитель Главного государственного
санитарного врача Российской Федерации
С.В.Семенов
31 октября 1996 г.
МУК 4.1.646—4.1.660—96
Дата введения – с момента утверждения

Область применения

Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде предназначены для использования органами государсвенного санитарно-эпидемиологического надзора при осуществлении государственного контроля за соблюдением требований к качеству воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения, водохозяйственными организациями, производственными лабораториями предприятий, контролирующими состояние водных объектов, а также научно-исседовательскими институтами, работающими в области гигиены водных объектов.

Включенные в сборник методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТа 8.010—90 "Методики выполнения измереий", ГОСТа 17.0.0.02—79 "Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения". В сборнике приведены методики по измерению концентраций 40 химических веществ.

Методики выполнены с использованием современных физико-химичесих методов исследования газовой хроматографии с различного вида детектированием, метрологически аттестованы и дают возможность контолировать содержание химических веществ на уровне и меньше их предельно допустимых концентраций в воде, установленных в СанПиН 2.1.4.559—96 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества", а для веществ не включенных в перечень нового документа – в действующих "Санитарных правилах и нормах охраны поверхностых вод от загрязнения".

Методические указания одобрены и приняты на совместном заседании группы Главного эксперта Комиссии по санитарно-гигиеническому нормированию "Лабораторно-инструментальное дело и метрологическое обеспечение" Госкомсанэпиднадзора России и бюро секции по физико-хиическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии "Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды".

УТВЕРЖДЕНО
Первым заместителем Председателя
Госкомсанэпиднадзора России –
заместителем Главного государственного
санитарного врача Российской Федерации
31 октября 1996 г.
МУК 4.1.649—96
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в воде

Настоящие методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения для определения в ней содержания летучих органических соединений в диапазоне концентраций 0,001— 0,2 мг/дм^3.

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы представлены в табл. 1.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

Измерение концентраций летучих органических соединений основано на извлечении их из воды газовой экстракцией, концентрации на твердом полимерном адсорбенте, последующей термической десорбции, криогенном фокусировании в капилляре, газохроматографическом разделении на стек-

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

лянной капиллярной колонке и идентификации по масс-спектрам.

Нижний предел измерения ароматических углеводородов в объеме пробы 0,05 мкг; галогенсодержащих соединений 0,07 мкг; четыреххлористого углерода 0,1 мкг; кислородосодержащих соединений 0,1 мкг.

Определению не мешают присутствие диоксида углерода, этанола, пентана, гексана, 2-и 3-метилоктанов, нонана.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

3.1. Средства измерений

Хромато-масс-спектрометр с магнитным или квадрупольным масс-анализатором Компьютерная система, обеспечивающая сбор и хранение всех масс-спектров в процессе проведения хромато-масс-спектрометрического анализа	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Микрошприц МШ—10М	ГОСТ 8043—75
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770—74Е, 20292—80, 25336—82
Ротаметр	
Секундомер СДС пр.1—2—000	ГОСТ 5072—79
Шприц стеклянный вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ

3.2. Вспомогательные устройства

Гайки накидные с прокладками из витона (диаметр отверстия 6,3 мм)

Колонка стеклянная капиллярная хроматографическая длиной 50 м, внутренним диаметром 0,36 мм, покрытая неподвижной фазой SE-30 с толщиной пленки 0,25 мкм

Капилляр стеклянный U-образный
длиной 140 мм и диаметром 0,7 мм
Капилляр стеклянный толстостенный
длиной 200 мм, наружным диаметром
6,3 мм и внутренним диаметром 0,5 мм
Прибор стеклянный с пористой
пластинкой для газовой экстракции
длиной 550 мм и диаметром 20 мм
Сосуд Дьюара стеклянный высотой
80 мм и внутренним диаметром 25 мм
Трубки сорбционные из молибденового
стекла длиной 200 мм и диаметром 5 и 6 мм
Эксикатор
Электропечь трубчатая длиной
160 мм и диаметром 13 мм

3.3 Материалы

Азот жидкий
Гелий газообразный марки А в баллоне ТУ 51—940—80
Заглушки из фторопласта для
сорбционных трубок
Мешочки для активированного
угля марлевые
Стекловата силанизированная

3.4. Реактивы

Активированный уголь любой марки
Ацетон, ч. д. а. ГОСТ 2768—84
Бензол, х. ч. ГОСТ 5955—75
Дихлорметан, х. ч. ТУ 6—09—2662—77
1,2-дихлорэтан, х. ч. ТУ 6—09—2901—78
1,2-дихлорэтилен, х. ч. ТУ 6—09—2667—78
Вода артезианская (дополнительно
очищенная кипячением)
м,п-Ксилолы, х. ч. ТУ 6—09—4556—77
о-Ксилол, х. ч. ТУ 6—09—9156—76
Силикагель КСК, крупнозернистый
Стирол, х. ч. ТУ 6—09—3999—78

Таблица 1

Физико-химические свойства и гигиенические нормативы соединений

Наименование вещества	Формула	Молек. масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см^3	Растворимость, г/л		
					вода	этанол	эфир
Ацетон	C_3H_6O	58,08	56,2	0,791	~	~	~
Бензол	C_6H_6	78,0	80,0	0,879	0,82	~	~
Толуол	C_7H_8	92,0	110,0	0,867	0,57	~	~
Этилбензол	C_8H_{10}	106,1	136,2	0,867	0,14	~	~
м-, п-Ксилолы	C_8H_{10}	106,1	138,3	0,861	н. р	л. р	л. р
о-Ксилол	C_8H_{10}	106,1	144,4	0,880	н. р	л. р	л. р
Стирол	C_8H_8	104,15	145,2	0,906	т. р	~	~
Дихлорметан	CH_2Cl_2	84,93	40,1	1,336	20,2	~	~
1,2-Дихлорэтилен	$C_2H_2Cl_2$	96,94	60,8	1,291	н. р	~	~
1,2Дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	98,95	83,7	1,258	9,2	р	~
Хлороформ	$CHCl_3$	119,37	61,27	1,498	10,0	~	~
Углерод четырех-хлористый	CCl_4	153,81	76,8	1,632	0,8	~	~
Бромдихлорметан	$CHBr_2Cl_2$	163,83				~	~
Дибромхлорметан	$CHBr_2Cl$	208,28				~	~
Трихлорэтилен	C_2HCl_3	131,38	88—90	1,440	1,0	~	~
Тетрахлорэтилен	C_2Cl_4	165,82	возг.	2,983	н. р	т. р	т. р
Бромоформ	$CHBr_3$	252,75	150,5	2,891	3,19	~	~

Продолжение таблицы 1

ПДК мг/л	Класс опасности	Масс-спектры							
2,2	4	43 100	58 33	42 7	27 6	39 4	29 4	26 4	44 4
0,01	2	78 100	52 19	51 18	77 15	50 15	39 13	79 7	76 6
0,5	3	91 100	92 75	39 15	65 12	63 8	51 8	90 6	93 5
0,01	3	91 100	106 33	51 11	92 8	77 8	65 8	39 8	78 7
0,05	3	91 100	106 63	105 28	77 14	51 14	39 14	92 8	27 8
0,05	3	91 100	106 63	105 28	77 14	51 14	39 14	92 8	27 8
0,1	3	104 100	103 40	78 30	51 26	77 18	105 9	52 9	50 8
7,5	4	49 100	84 58	86 37	51 30	47 17	35 12	48 9	88 6
0,03	4	61 100	96 62	98 40	96 36	63 32	60 27	25 17	35 12
0,03	3	62 100	27 93	49 37	64 32	26 32	63 19	51 12	61 12
0,2	4	83 100	85 64	47 31	35 15	87 10	49 10	37 5	118 2
0,002	2	117 100	119 97	121 31	47 29	82 24	35 24	84 16	
0,06		83 100	85 66	129 17	47 16	127 13	87 11	48 11	79 7
0,1		129 100	127 78	131 25	208 14	210 10	48 3	47 9	91 8
0.07	3	95 100	130 90	132 85	60 65	97 64	35 40	134 27	47 26
0,04	3	166 100	164 79	129 69	131 66	168 48	47 42	94 40	35 35
0,1	3	173 100	171 52	175 50	91 17	93 16	81 13	79 11	92 10

Тенакс GC, зернением 0,2 — 0,25 мм фирмы "Alltech Associates", США	
Толуол, х. ч.	ГОСТ 5789—78
Углерод четыреххлористый, х. ч.	ГОСТ 20228—74
Хлороформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, бромоформ – реагенты для хроматографии фирмы "Alltech Assotiates" (США)	
Этанол для хроматографии	ТУ 6—09—1710—77
Этилбензол, х. ч.	ГОСТ 9385—77

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1.005—88.

4.2. При выполнении измерений с использованием хромато-масс-спектрометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на хромато-масс-спектрометре.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТу 15150—69 при температуре воздуха (20 ± 10) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

6.2. Выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление сорбционных трубок, приготовление растворов, подготовка

хроматографической системы, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление сорбционных трубок

Сорбционную трубку заполняют полимерным сорбентом тенакс, закрывают концы тампонами из стекловаты, помещают в нагретую до 300 °С трубчатую электропечь и выдерживают в токе гелия при скорости 15 $см^3$/мин в течение 24 часов. По окончании кондиционирования трубки с заглушенными концами помещают для хранения в промытый и тщательно просушенный эксикатор, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля КСК, а по бокам расположены марлевые мешочки с активированным углем.

7.2. Приготовление растворов

Исходный раствор ацетона в воде (с = 1 мг/$см^3$). 50 мг ацетона вносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения – 1 месяц при 4 °С.

Рабочий раствор ацетона в воде (с = 4 мг/$дм^3$). 1 $см^3$ исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения – 1 месяц при 4 °С.

Исходный раствор бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п-ксилолов и стирола (с = 1 мг/$см^3$). 50 мг каждого из ароматических соединений вносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят этиловым спиртом до метки и перемешивают. Срок хранения – 1 месяц при 4 °С.

Рабочий раствор бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п-ксилолов и стирола (с = 4 мг/$дм^3$). 1 $см^3$ исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения – 1 месяц при 4 °С.

Исходный раствор галогенсодержащих веществ (с = 1 мг/$см^3$). 50 мг каждого из соединений вносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят этиловым спиртом до метки и перемешивают. Срок хранения – 1 месяц при + 4 °С.

Рабочий раствор галогенсодержащих веществ (с = 4 мг/$дм^3$). 1 $см^3$ исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения – 1 месяц при 4 °С.

7.3. Подготовка хроматографической системы

На крышке термостата газового хроматографа устанавливают штатив с вертикально закрепленной на нем трубчатой электропечью, внутри которой

помещают толстостенный стеклянный капилляр, к которому подводят газноситель гелий. Выход капилляра с помощью накидных гаек с прокладками из витона соединяют с U-образным стеклянным капилляром, который, в свою очередь, подсоединяют непосредственно к стеклянной капиллярной хроматографической колонке. После того, как газовая линия хроматографической системы проверена на отсутствие утечек гелия, закрывают дверцу термостата хроматографа и проводят кондиционирование хроматографической колонки в токе гелия, поднимая температуру термостата со скоростью 6 °С/мин до 250 °С. Колонку выдерживают при этой температуре в течение суток. После охлаждения термостата хроматографа до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к молекулярному сепаратору масс-спектрометра и записывают нулевую линию. При отсутствии заметных флуктуаций система готова к работе.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах летучих органических соединений в воде. Она выражает зависимость площади пика (безразмерные компьютерные единицы) от концентраций (мг/дм^3) каждого соединения и строится по 4-м сериям градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 в соответствии с табл. 2 помещают исходные растворы каждого из соединений, доводят артезианской водой до метки и перемешивают.

Таблица 2

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций летучих органических веществ

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем рабочего р-ра (с = 4 мг/дм^3), см^3	0,25	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20	50
Концентрация вещества, мкг/дм^3	1,0	2,0	4,0	8,0	20	40	80	200

Учитывая нелинейность детектора полного ионного потока в диапазоне концентраций 0,001—0,2 мг/дм^3, градуировочный график разбивают на 2 поддиапазона: а) 0,001—0,02 мг/дм^3 и б) 0,02 — 0,2 мг/дм^3.

При построении градуировочного графика (а) в стеклянный прибор с пористой пластинкой с помощью стеклянного шприца вносят 100 см^3 градуировочного раствора, подсоединяют к выходному патрубку прибора сорбционную трубку с тенаксом, к выходному газ-носитель гелий и

при температуре 20 °С в течение 10 минут проводят газовую экстракцию, пропуская гелий со скоростью 200 $см^3$/мин. При построении градуировочного графика (б) газовую экстракцию проводят из объема 20 $см^3$.

Градуировку детектора полного ионного тока хромато-масс-спектрометра проводят при следующих условиях:

Температура хроматографической колонки в течение 5 минут комнатная, а затем программируемая до 240 °С со скоростью 6 °С/миин

Температура термодесорбции	280—300 °С
Расход газа-носителя	1,6 $см^3$/мин
Шкала усилителя детектора полного ионного тока	2 В
Ионизирующее напряжение в момент записи хроматограммы	20 эВ
Ионизирующее напряжение в момент записи масс-спектра	70 эВ
Ток эмиссии	50 мкА
Ускоряющее напряжение	3500 В
Температура ионного источника	270 °С
Температура сепаратора	200 °С
Диапазон сканируемых масс	25—236 а. е. м. (ат. ед. массы)
Скорость сканирования магнитного поля магнита	250 масс/сек

Находящийся внутри термостата и соединенный с хроматографической колонкой U-образный стеклянный капилляр погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом. Затем, ослабив обжимные гайки, из холодной электропечи извлекают постоянно находящийся в ней толстостенный стеклянный капилляр и вместо него в направлении, обратном движению газа при ведении газовой экстракции, герметично закрепляют сорбционную трубку. В пространство между наружной стенкой сорбционной трубки и внутренней стенкой электропечи помещают термопару от испарителя хроматографа для контроля за температурой термодесорбции. Через 2—3 минуты после вытеснения воздуха из сорбционной трубки включают электропечь, которая постепенно (за 8—10 мин) нагревается от комнатной температуры до 300 °С. Эту температуру выдерживают еще 1—2 минуты, после чего нагрев отключают. В течение этого времени газ-носитель полностью освобождает трубку от сконцентрированного в ней вещества и переносит его в U-образный охлажденный капилляр. По завершении термодесорбции и криогенного фокусирования жидкий азот убирают и U-образный капилляр на 15 секунд погружают в стакан-

чик с налитой в него кипящей водой, в результате чего вещества переносятся в капиллярную хроматографическую колонку. После появления на хроматограмме всех хроматографических пиков нагрев термостата хроматографа отключают, охлаждают хроматографическую колонку до комнатной температуры и извлекают охлажденную сорбционную трубку из электропечи, вставляя вместо нее толстостенный стеклянный капилляр.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков соединений и по средним результатам из 4-х серий строят градуировочную характеристику для каждого из компонентов. Градуировку проверяют 1 раз в полгода, либо сразу после юстировки или ремонта хромато-масс-спектрометра.

7.5. Отбор проб

Пробы воды объемом 150—180 $см^3$ отбирают согласно ГОСТу 4979—49, 2874—87—4, 17.1.5.04—81 в тщательно промытые и просушенные стеклянные емкости темного стекла с навинчивающимися пробками, не оставляя воздушного пространства под пробкой. Отобранные пробы воды хранят при + 4 °С, срок хранения – 5 дней.

8. Выполнение измерений

Стеклянные емкости с отобранными пробами воды извлекают из холодильника и выдерживают 2–3 часа при комнатной температуре. Затем с ними проводят все операции, описанные в п.7.4. Одновременно с нагреванием стеклянного U-образного капилляра и переносом компонентов пробы в хроматографическую колонку включают компьютерную программу автоматического сканирования магнитного поля масс-спектра и сбора масс-спектрометрической информации. По окончании хроматографического анализа из массива масс-спектров формируют хроматограмму полного ионного тока, по которой проводят идентификацию обнаруженных соединений. Идентификация состоит в сравнении записанных масс-спектров со стандартными (см. табл. 1).

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию каждого идентифицированного вещества ($мг/дм^3$) определяют по его градуировочной характеристике после компьютерного интегрирования хроматограммы полного ионного тока.

Методические указания разработаны А. Г. Малышевой и Е. Г. Рас-
НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им.А. Н. Сысина РАМН, г. Москва).

gost.e-ecolog.ru