Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2062—4.1.2074—06

Издание официальное

Москва, 2009

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О37

О37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 147с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60х88/16 Печ. л. 9,25

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Методические указания по определению остаточных количеств пиридабена в воде, почве и яблоках методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2062-06.....4
2. Методические указания по определению остаточных количеств триасульфурона в зерне хлебных злаков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2063-06.....15
3. Методические указания по определению остаточных количеств хизалофоп-п-этила в зерне гороха, семенах и масле подсолнечника по основному метаболиту хизалофоп-п кислоте методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2064-06.....22
4. Методические указания по определению остаточных количеств Калиевой соли сульфометурон-метила по сульфометурон-метилу в воде и почве методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2065-06.....33
5. Методические указания по определению остаточных количеств тебуконазола в семенах, масле и зеленой массе рапса методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2067-06.....45
6. Методические указания по определению остаточных количеств клетодима и его основных метаболитов клетодим сульфона и клетодим сульфоксида в масле сои методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2066-06.....52
7. Методические указания по определению остаточных количеств Пендиметалина в зерне зерновых колосовых культур, риса, кукурузы, растительных маслах, зеленой массе кукурузы, рисовой соломке методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2068-06.....63
8. Методические указания по определению остаточных количеств дитианона в винограде, виноградном соке, персиках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2069-06.....77
9. Методические указания по определению остаточных количеств Диквата в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2070-06.....88
10. Методические указания по определению остаточных количеств Трифорина в яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2071-06.....99
11. Методические указания по определению остаточных количеств бифентрина в воде, огурцах, томатах и бифентрина и малатиона в зерне пшеницы и риса методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2072-06.....109
12. Методические указания по измерению концентраций дикамбы в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2073-06...125
13. Методические указания по измерению концентраций Бромадиолона в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2074-06.....136

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав потребителей и
благополучия человека,
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации
Г.Г. Онищенко
МУК 4.1.2069-06
«5» мая 2006 г.

Дата введения: с июля 2006 г.

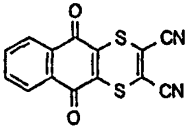
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по определению остаточных количеств дитианона в винограде, виноградном соке, персиках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в ягодах винограда, виноградном соке, персиках массовой концентрации дитианона в диапазоне 0,02 – 0,2 мг/кг.

Дитианон - действующее вещество препарата ДЕЛАН, СК (750 г/л), фирма производитель БАСФ, Германия.

5,10-дигидро-5,10-диоксонафто[2,3-*b*]-1,4-дитиин-2,3-дикарбонитрил (IUPAC)



$C_{14}H_4N_2O_2S_2$

Мол. масса 296,3

Твердое вещество темно-коричневого цвета без запаха. Температура плавления 225^{0}С. Давление паров при 25^{0}С: $2{,}7\times10^{-6}$ мПа. Плотность 1576 кг/м^3. Растворимость в органических растворителях при 20^{0}С (г/дм^3): хлороформ – 12, бензол – 8, ацетон – 10; слабо растворим в метаноле и дихлорметане. Растворимость в воде при 20^{0}С - 0,14 мг/дм^3. Разрушается в щелочной среде, концентрированных кислотах и при продолжительном нагревании; DT_{50} – 12,2 часа (pH 7, 25^{0}С). Быстро разрушается в воде с большим содержанием органических веществ. Период полураспада в воде — приблизительно 1 день.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 678 мг/кг, для мышей – 511 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - 2000 мг/кг, для мышей 3200 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – более 2086 мг/м^3. Препарат раздражает кожу, особенно слизистые оболочки глаз.

Область применения препарата

Делан - фунгицид широкого спектра действия из класса хинонов, применяется на фруктовых, цитрусовых культурах, винограде, хмеле, кофе, пшенице и декоративных растениях в период после цветения.

МДУ в персиках, рекомендуемый ВМДУ в винограде - не допускается.

1. Метрологические характеристики метода

Метрологические характеристики метода представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 24				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, %
Виноград (ягоды)	0,02	0,02 – 0,2	78,70	2,16	±2,5
Виноградный сок	0,02	0,02 – 0,2	86,75	3,53	±4,1
Персики	0,02	0,02 – 0,2	80,73	2,35	±2,7

Таблица 2

Полнота извлечения дитианона из проб винограда, виноградного сока, персиков (6 повторностей для каждой концентрации)

Среда	Внесено дитианона мг/кг	Обнаружено дитианона мг/кг (дм^3)	Полнота извлечения, %
1	2	3	4
Виноград (ягоды)	0,02	0,015616 ± 0,000784	78,08
	0,04	0,031586 ± 0,001013	78,96
	0,1	0,079071 ± 0,002702	79,07
	0,2	0,157054 ± 0,006983	78,53

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Виноградный сок	0,02	0,017009 ± 0,001173	85,04
	0,04	0,034413 ± 0,003989	86,03
	0,1	0,085961 ± 0,008039	85,96
	0,2	0,179102 ± 0,019614	89,55
Персики	0,02	0,016254 ± 0,001400	81,27
	0,04	0,032274 ± 0,002033	80,68
	0,1	0,080450 ± 0,006977	80,45
	0,2	0,161075 ± 0,012963	80,54

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором после экстракции из анализируемой пробы растительного материала ацетонитрилом в кислой среде, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях определения метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в технологии выращивания винограда и персиков.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Perkin-Elmer, США)	Номер Госреестра 15945-97
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности +/- 0,038 г	ГОСТ 7328
Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 см^3	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 50, 100, 250, 500 и 1000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Дитианон с содержанием действующего вещества 98,0% (фирмы «БАСФ»)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326-76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	
Кислота хлороводородная (соляная), хч	ГОСТ 6552
Кислота уксусная, ледяная, хч	ГОСТ 61
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166
Силикагель 60 (0,2–0,5 мм) для колоночной хроматографии (фирмы Мерк)	
Хлороформ	Фармакопея СС

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Бумажные фильтры "красная лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147
Воронки делительные вместимостью 500 и 1000 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Гомогенизатор	ГОСТ 15906
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 56145
Колбы плоскодонные вместимостью 200 – 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Колонка стеклянная, внутренним диаметром 15 мм, высотой	

25 см	
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917-74
Стаканы химические, вместимостью 100 и 400 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 23932
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Кромасил 100 С18, зернением 8 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 – 100 $мм^3$	

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостной хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

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

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$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

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, раствора внесения, элюента для колоночной хроматографии, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с силикагелем для очистки экстрактов, проверка хроматографического поведения вещества на колонке с силикагелем.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

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

7.1.2. Очистка хлороформа и дихлорметана

Хлороформ (дихлорметан) промывают последовательно 5%-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.2. Приготовление элюента для колоночной хроматографии

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 500 - 600 см^3 хлороформа, вносят 1 см^3 ледяной уксусной кислоты, доводят до метки хлороформом, тщательно перемешивают.

7.3. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 640 см^3 ацетонитрила, 2 см^3 уксусной кислоты, добавляют 360 см^3 бидистиллированной воды, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.4. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой для ВЭЖХ (приготовленной по п. 7.3) при скорости подачи растворителя 1 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.5. Приготовление градуировочных растворов

7.5.1. Исходный раствор дитианона для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г дитианона, растворяют в 50-70 см^3 ацетонитрила, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Градуировочные растворы № 2-5 дитианона готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.5.2. Раствор № 1 дитианона для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.5.1.), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике не более 5-ти дней.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения дитианона из исследуемых образцов.

7.5.3. Рабочие растворы №№ 2-5 дитианона для градуировки (концентрация 0.1 - 1.0 мкг/см^3).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1.0, 2.0, 5.0 и 10.0 см^3 раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.5.2.), доводят до метки подвижной

фазой, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией дитианона 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 3-х дней.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации дитианона в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2 – 5.

В инжектор хроматографа вводят 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

7.7. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстрактов

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 15 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 10 г силикагеля в 20 см^3 хлороформа. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента. Колонку промывают 50 см^3 элюента для колоночной хроматографии (приготовленного по п. 7.2) со скоростью 1-2 капли в сек. Колонка готова к работе.

7.8. Проверка хроматографического поведения дитианона на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1 см^3 градуировочного раствора № 5 с концентрацией дитианона 1 мкг/см^3. Упаривают растворитель досуха, остаток растворяют в 2 см^3 элюента для колоночной хроматографии (приготовленного по п. 7.2.) и вносят в подготовленную колонку.

Промывают колонку 150 см^3 элюента (приготовленного по п. 7.2) со скоростью 1-2 капли в сек. Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюат, упаривают (предварительно внеся в каждую колбу для упаривания 0,1 см^3 уксусной кислоты), остатки растворяют в 1 см^3 подвижной фазы для ВЭЖХ и анализируют содержание дитианона по п. 9.4.

Фракции, содержащие дитианон, объединяют вместе в колбе для упаривания (содержащей 0,1 см^3 уксусной кислоты), упаривают досуха, остаток растворяют в 1 см^3 подвижной фазы для ВЭЖХ (приготовленной по п. 7.3 и вновь анализируют содержание дитианона по п. 9.4.

Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюента.

ПРИМЕЧАНИЕ: Проверку хроматографического поведения дитианона следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

8. Отбор проб

Отбор проб осуществляется по требованиям ГОСТ на соответствующий вид продукции: виноград – ГОСТ 25896-83 «Виноград свежий столовый. Технические условия; ГОСТ 28472-90 «Виноград ручной уборки для консервирования. Технические условия»; виноградный сок – ГОСТ 26313-84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб»; персики – ГОСТ 21833-76 «Персики свежие. Технические условия».

Отобранные пробы ягод винограда, виноградного сока, персиков замораживают и хранят при температуре -18^0С.

Перед анализом образцы персиков и ягод винограда измельчают для приготовления усредненной пробы.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

Аналитический образец измельченных ягод винограда, персиков, виноградного сока массой 20 г помещают в химический стакан вместимостью 400 см^3, вносят 40 см^3 ацетонитрила и 20 см^3 соляной кислоты, гомогенизируют в течение 1-й минуты. Смесь охлаждают до 4-6^{0}С, помещая в холодильную камеру на 30-40 мин, затем фильтруют с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, на воронке Бюхнера через двойной слой бумажного фильтра. Остаток ягод винограда на фильтре возвращают в стакан для экстракции, вносят 30 см^3 ацетонитрила, вновь гомогенизируют 1 мин и фильтруют на воронке Бюхнера. После фильтрования виноградного сока фильтр с осадком промывают 20 см^3 охлажденного (6-8^{0}С) ацетонитрила.

Объединенные экстракт и промывку переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3 и очищают перераспределением в системе несмешивающихся растворителей по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К экстракту, полученному по п. 9.1, помещенному в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 150 см^3 дихлорметана, интенсивно встряхивают в

течение 5-ти мин. После полного разделения фаз нижний органический слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$.

Операцию экстракции водной фазы повторяют, используя 30 $см^3$ хлористого метилена и встряхивая 3 мин. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха при температуре не выше 40°С и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Остаток, полученный по п. 9.2, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 5-ти $см^3$ смеси хлороформ-уксусная кислота в соотношении 999:1, по объему (элюент для колоночной хроматографии, приготовленный по п. 7.2) и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.7. Колбу обмывают трижды этой же смесью порциями по 3 $см^3$, которые также наносят на колонку. Промывают колонку 130 $см^3$ элюента со скоростью 1-2 капли в сек., первые 30 $см^3$ элюата отбрасывают, остальные 100 $см^3$ собирают в круглодонную колбу, содержащую 0,1 $см^3$ уксусной кислоты. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 40°С, остаток в колбе растворяют в 4-х $см^3$ подвижной фазы и анализируют содержание дитианона по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Кромасил 100 С 18, зернением 8 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил-вода-уксусная кислота (640:360:2, по объему)

Скорость потока элюента: 1,0 $см^3$/мин

Рабочая длина волны: 254 нм

Чувствительность: 0,02 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода дитианона: 7,6-7,9 мин.

Линейный диапазон детектирования 2 – 20 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор дитианона с концентрацией 1 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ (подготовленной по п. 7.3.).

10. Обработка результатов анализа

Содержание дитианона рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{C * V}{G}$$

где: X - содержание дитианона в пробе, мг/кг;

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

G - масса анализируемого образца, г .

11. Контроль погрешности измерений

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

12. Разработчики

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н., Ларькина М.В., Рогачева С.К. (ФГУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора») »); Иванов Г.Е. (Роспотребнадзор).

gost.e-ecolog.ru