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

« 5 » мая 2006г.
МУК 4.1.2062-06
Дата введения: с 1 июня 2006.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПИРИДАБЕНА В ВОДЕ, ПОЧВЕ И ЯБЛОКАХ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в воде, почве и яблоках Пиридабена.

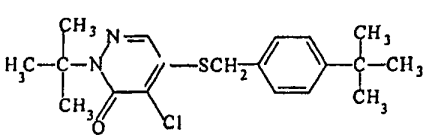
Фирма производитель: Ниссан Кемикал Индастрис Лмд. (Япония).

Торговое название: Санмайт.

Название действующего вещества по ИСО: Пиридабен.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2-*трет*-бутил-5-(4-*трет*-бутилбензилтио)-4-хлорпиридазин-3(2*H*)-он.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{19}H_{25}ClN_2OS$.

Молекулярная масса: 364,9.

Химически чистое соединение представляет собой белое, кристаллическое вещество.

Давление насыщенного пара 0,25 мПа при 20°С.

Температура плавления; 111-112°С.

Коэффициент перераспределения октанол/вода: K_{ow} logP = 6,37.

Растворимость: в воде - 0,012 мг/дм^3; в ацетоне - 460, этаноле - 57, бензоле- 110, ксилоле - 390, циклогексане - 320 г/дм^3.

Пиридабен – гидролитически стойкое вещество с сохранностью в водной среде при комнатной температуре и pH 5,0; 7,0; 9,0 - 30 дней. Разрушается под действием УФ-облучения. Период полураспада в почве 21 день, в воде 10 дней.

Краткая токсикологическая характеристика: Пиридабен относится к умеренно опасным веществам по пероральной ($ЛД_{50}$ крысы – 820-1350 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ кролики – 2000 мг/кг) и опасным по ингаляционной токсичности ($ЛД_{50}$ крысы -620 мг/м^3). Побочные отрицательные эффекты не обнаружены.

В России установлены следующие гигиенические нормативы

ДСД для человека – 0,008 мг/кг/сут.

ПДК в воде водоема – 0,1 мг/дм^3

ОДК в почве – 0,3 мг/кг

МДУ (мг/кг) в яблоках – 0,2 мг/кг

Область применения препарата.

Пиридабен – инсектицид и акарицид контактного действия из группы пиридазинонов с длительным защитным эффектом. Эффективно подавляет развитие клещей, тлей, белокрылок и цикадок. Проходит перерегистрацию в России и странах СНГ под торговым названием Санмайт (20% с.п.) для применения в яблоневых садах против клещей с нормой расхода препарата от 0,5 до 0,9 кг/га и сроком ожидания 30 дней до уборки(1 обработка за сезон).

1. МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА.

Вода.

Предел обнаружения: 0,01 мг/дм^3

Диапазон определяемых концентраций: 0,01- 0,50 мг/дм^3

Среднее значение извлечения: 92,2 %

Стандартное отклонение: 3,32 %

Доверительный интервал среднего результата: $\pm$ 6,95 %

Почва.

Предел обнаружения: 0,05 мг/кг

Диапазон определяемых концентраций: 0,05- 0,50 мг/кг

Среднее значение извлечения: 82,2 %

Стандартное отклонение: 1,97 %

Доверительный интервал среднего результата: ± 2,0 %

Яблоки.

Предел обнаружения: 0,05 мг/кг

Диапазон определяемых концентраций: 0,05- 0,50 мг/кг

Среднее значение извлечения: 82,5 %

Стандартное отклонение: 1,95 %

Доверительный интервал среднего результата: ± 2,0 %

Таблица

Полнота извлечения Пиридабена
из почвы и яблок.
(6 повторностей для каждой концентрации, P = 0,95)

Анализируемый объект	Добавлено мг/кг	Обнаружено мг/кг	Доверительный интервал, ±	полнота определения, %
почва	0,05	0,042	0,004	84,4
	0,10	0,084	0,003	83,9
	0,25	0,197	0,012	78,9
	0,50	0,41	0,01	82,0
яблоки	0,05	0,041	0,003	81,6
	0,10	0,082	0,006	81,8
	0,25	0,208	0,013	83,3
	0,50	0,42	0,02	87,1

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ.

Метод основан на определении Пиридабена методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора постоянной скорости рекомбинации ионов после его экстракции из объектов анализа органическим растворителем и очистки экстракта путем перераспределения между двумя несмешивающимися растворителями.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен и может применяться для определения остатков Пиридабена в воде, почве и яблоках в присутствии других пестицидов.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ.

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов ^{63}Ni "Цвет-560" с пределом детектирования по Линдану не выше $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3 или другой аналогичного типа.

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 24104-2001

Весы лабораторные технические ВЛТК-500 ГОСТ 7328;

Колбы мерные вместимостью 10, 50 и 100 см^3, ГОСТ 1770-74;

Микрошприц вместимостью 10 мм^3, Гамильтон;

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3, ГОСТ 20292-74.

Цилиндры мерные на 50 и 100 см^3, ГОСТ 1770-74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Пиридабен, аналитический стандарт, 98 %, фирма Ниссан Кемекал Индастрис Лмд.

Ацетон, о.с.ч., ТУ 6-09-3513-86.

Ацетонитрил, ТУ 6-09-3534-87.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72,

Газ-носитель - азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78.

Калия иодид, х.ч., ГОСТ 4232-74.

Калий марганцовокислый, х.ч., ГОСТ 20490-75.

Кислота уксусная, ледяная, х.ч., ГОСТ 18270-72.

Кислота хлороводородная (соляная), х.ч., ГОСТ 3118-77.

Натрий сернокислый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76.

Натрий хлористый, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Натрия гидроксид, хч, ГОСТ 11078-78,

Неподвижные фазы для ГЖХ:

SE-30, 5% на Хроматоне N-AW (0,16-0,20 мм)

OV-17, 5 % на Хроматоне-супер(0,16-0,20 мм).

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб АВУ-1, ТУ 64-1-1081-73;

Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат.№3120-0250, NALGENE.

Воронки химические для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75;

Баня водяная, ТУ 46-22-603-75.

Бумага универсальная, индикаторная, ТУ 6-09-1181-71.

Вата стеклянная для хроматографии,

Воронки делительные на 250 и 500 $см^3$, ГОСТ 10054-75.

Воронки для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Испаритель ротационный, вакуумный, ИР-1М, ТУ 25-11-917-74.

Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 $см^3$, КПШ-100, КПШ-250, ГОСТ 10394-72.

Колонки газохроматографические, стеклянные дл. 1 и 2 м, диаметр 3 - 4 мм.

Колонки хроматографические, стеклянные, дл. 250 мм, диаметр 15 мм.

Концентраторы грушевидные (конические) НШ29 КГУ-100-14/19, ТС, ГОСТ 10394-72.

Насос водоструйный, ГОСТ 10696-75.

Стаканы химические, стеклянные на 100 $см^3$, ГОСТ 6236-72.

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 газовый 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 газовом 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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил очищают путем перегонки.

7.1.2. Очистка гексана

Гексан встряхивают с концентрированной серной кислотой, промывают бледно-розовым раствором перманганата калия до тех пор, пока раствор не перестанет обесцвечиваться, затем промывают водой, сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют (А.Гордон, Р.Форд Спутник химика, Москва, 1976 г., с.441).

7.2. Подготовка и кондиционирование колонок.

Готовую насадку OV-17, 5% на Хроматоне-супер (0,16-0,20 мм) или SE-30, 5% на Хроматоне N-AW-DMCS (0,25-0,32 мм) или (0,16-0,20 мм) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом в соответствии с правилами. Колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 280° С 8-10 часов.

7.3 Приготовление рабочих растворов.

7.3.1. Приготовление 1 М раствора гидроокиси натрия

20 г гидроксида натрия переносят в мерную колбу на 500 $см^3$, добавляют 200-300 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и доводят водой объем в колбе до метки.

7.4. Приготовление стандартных растворов.

Взвешивают 50 мг Пиридабена в мерной колбе на 50 $см^3$, растворяют навеску в н-гексане и доводят объем до метки гексаном (стандартный раствор № 1, концентрация 1 $мг/см^3$).

Стандартный раствор № 1 можно хранить в холодильнике в течение 3 месяцев.

Методом последовательного разбавления из раствора № 1 готовят стандартные растворы Пиридабена в н-гексане с концентрацией 0,05; 0,1; 0,25, 0,5, 1,0 $мкг/см^3$ для построения калибровочного графика и количественной оценки проб, которые могут храниться в холодильнике не более 1 месяца.

7.5. Установление градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Пиридабена в растворе ($мкг/см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,05; 0,1; 0,25, 0,5, 1,0 $мкг/см^3$.

Для построения калибровочного графика в испаритель хроматографа вводят по 5 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

Измеряют высоту пиков, рассчитывают среднее значение высоты пика для каждой концентрации и строят график зависимости высоты пика от концентрации Пиридабена ($мкг/см^3$).

8. ОТБОР ПРОБ И ХРАНЕНИЕ.

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051-79 от 21.08.79 г.

ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб».

Пробы почвы и яблок хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0-4 ^{0}С в течение суток. Для длительного хранения пробы почвы и яблок замораживают и хранятся в морозильной камере при температуре -18^{0}С. Пробы воды хранят в холодильнике в стеклянной таре при температуре 0-4 ^{0}С в течение не более 10 суток.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЙ.

9.1.1. Вода.

100 см^3 анализируемой воды (pH воды доводят до 7,0 щелочью) помещают в делительную воронку объемом 250 см^3 и экстрагируют гексаном дважды по 30 см^3, встряхивая воронку в течение 5 мин каждый раз. Для лучшего расслаивания водной фазы и растворителя в воронку пипеткой вносят 1 см 3 96 %-ного этилового спирта. Экстракты объединяют, пропускают через слой безводного сульфата натрия и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 45^0 С досуха.

Сухой остаток растворяют в 5 см^3 н-гексана. В хроматограф вводят аликвотную часть раствора (5 мм^3).

9.1.2. Почва.

Навеску сухой почвы в количестве 10 г, помещают в коническую колбу, добавляют 10 см^3 дистиллированной воды и производят экстракцию пестицида дважды 30 см^3 ацетона в течение 30 мин. каждый раз на аппарате для встряхивания. Экстракты объединяют, центрифугируют и фильтруют через фильтр (красная лента). Объединенный экстракт упаривают до водного остатка при температуре 30 ^{0}С.

Водный остаток переносят в делительную воронку, концентратор последовательно ополаскивают 5 см^3 ацетона и 100 см^3 воды и помещают в ту же делительную воронку. Пестицид экстрагируют гексаном по 20 см^3 три раза. Объединенный экстракт пропускают через безводный сульфат натрия и выпаривают при температуре не выше 45^0 С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 н-гексане. В хроматограф вводят 5 мм^3.

9.1.3. Яблоки.

10 г измельченных яблок помещают в коническую колбу, добавляют 30 см^3 ацетонитрила и встряхивают в течение 30 мин. Экстракцию повторяют еще дважды, в тех же условиях. Экстракт объединяют в делительной воронке, фильтруя через бумажный фильтр "красная

лента". Затем добавляют в воронку 50 $см^3$ дистиллированной воды и 5 г хлорида натрия. Встряхивают в течение 3 мин, после разделения нижний водный слой отбрасывают. Ацетонитрил собирают в концентратор, пропуская через безводный сульфат натрия и упаривают при температуре не выше 45^0 С.

Концентратор последовательно ополаскивают 5 $см^3$ ацетонитрила и 100 $см^3$ воды, которые объединяют в делительной воронке. Экстрагируют Пиридабен гексаном порциями по 20 $см^3$, три раза. Гексановый экстракт объединяют в концентраторе, пропуская через безводный сернокислый натрий. Выпаривают гексановый экстракт при температуре не выше 45^0 С досуха. Сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ н-гексане. В хроматограф вводят 5 $мм^3$.

9.2. Условия хроматографирования.

Хроматограф "Цвет-560" с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов с пределом детектирования по Линдану не выше $4 \cdot 10^{-14}$ г/$см^3$.

Носитель Хроматон-супер, размер частиц 0,16 - 0,20 мм, неподвижная фаза 5% OV-17.

Колонка стеклянная, спиральная, длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм.

Температура: термостата колонки – 260°С

термостата детектора – 340°С

термостата испарителя – 300°С

Скорость газа-носителя - азота (через колонку) – 40 $см^3$/мин

Объем, вводимый в испаритель – 5 $мм^3$

Линейность детектирования – 0,5-5,0 нг

Время удерживания – 3 мин. 40 сек.

Рабочая шкала электрометра - 32×10^{10}А

Скорость движения ленты самописца - 5 мм/мин.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю высоту пика.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией Пиридабена 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют.

Количественное определение Пиридабена проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов Пиридабена с концентрацией 0,05 - 1,0 мкг/$см^3$.

Альтернативная фаза:

Носитель Хроматон-N-AW, размер частиц 0,16 - 0,20 мм, неподвижная фаза 5% SE-30. Колонка стеклянная, спиральная, длина 1 м, внутренний диаметр 3,5 мм.

Температура: термостата колонки – 220°С

термостата детектора – 260°С

термостата испарителя – 240°С

Скорость газа-носителя - азота (через колонку) – 60 $см^3$/мин

Объем, вводимый в испаритель – 5 $мм^3$

Время удерживания – 5 мин.

Скорость движения ленты самописца - 240 мм/час.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.

Содержание Пиридабена в пробах воды, почвы и яблоках рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V}{H_0 \cdot m \cdot 100} \cdot P$$

X - содержание Пиридабена в пробе, мг/кг;

H_1 - высота пика образца, мм;

H_0 - высота пика стандарта, мм;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/$см^3$;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования ($см^3$);

m - масса или объем анализируемого образца, г или $см^3$.

P - содержание Пиридабена в аналитическом стандарте, %.

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.

Калинин В.А., профессор, канд. с-х. наук., Довгилевич Е.В., ст.н.сотр., канд. биол.наук, Калинина Т.С., ст.н. сотр., канд. с-х. наук, Довгилевич А.В., ст.н.сотр., канд.хим.наук, Устименко Н.В., ст.н.сотр., канд. биол. наук.

Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А. Тимирязева. Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (095) 976-37-68, факс: (095) 976- 43-26.

gost.e-ecolog.ru