Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств химических веществ в объектах окружающей среды, атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и сельскохозяйственной продукции

Сборник методических указаний МУК 4.1.1960, 4.1.1961, 4.1.1963—4.1.1980—05

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств химических веществ в объектах окружающей среды, атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и сельскохозяйственной продукции: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007.—196 с.

1. Разработаны Московской сельскохозяйственной академией им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Токсикология пестицидов и агрохимикатов» (Калинин В. А., Калинина Т. С., Рыбакова О. И., Калинин А. В.).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно – гигиеническому нормированию Минздрава России (протокол № 1 от 31 марта 2005 г.).

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 21 апреля 2005 г.

4. Введены в действие с 1 июля 2005 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

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

Содержание

Измерение концентраций Пропетамфоса методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1960—05 5
Определение остаточных количеств дифеноконазола в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1961—05 11
Определение остаточных количеств лямбда-Цигалотрина в корнеплодах моркови и луке-репке методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1963—05 20
Определение остаточных количеств 3-гидроксикарбофурана (основного метаболита карбофурана) в корнеплодах и зелёной массе сахарной свёклы, в семенах и масле рапса (горчицы) методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1964—05 29
Определение остаточных количеств флутриафола в плодах яблони, ягодах и соке винограда методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1965—05 39
Определение остаточных количеств протиоконазола по его основному метаболиту протиоконазол-дестио в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1966—05 47
Определение остаточных количеств крезоксим-метила в огурцах, томатах, ягодах и соке винограда методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1967—05 57
Определение остаточных количеств имазетапира в воде, почве, семенах и масле сои методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1968—05 67
Определение остаточных количеств ацетохлора в ботве, корнеплодах сахарной свеклы и корнеплодах моркови методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1969—05 77
Определение остаточных количеств фипронила и его метаболитов (МВ 46513, МВ 45950, МВ 46136) в зеленой массе пастбищных трав методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1970—05 84
Определение остаточных количеств хлорпрофама в картофельных чипсах методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1971—05 93
Определение остаточных количеств метрибузина в воде, почве, томатах и картофеле методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1972—05 103
Определение остаточных количеств эпоксиконазола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1973—05 113
Определение остаточных количеств пираклостробина в зерне, соломе, зеленой массе и зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1974—05 122

Определение остаточных количеств метсульфурон-метила в семенах, масле и соломке льна методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1975—05 135
Определение остаточных количеств клопиралида в семенах, масле и соломке льна, в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1976—05 146
Определение остаточных количеств имидаклоприда в яблоках, капусте, ботве и корнеплодах свеклы, семенах кукурузы, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1977—05 158
Определение остаточных количеств глифосата в зерне и масле сои, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1978—05 169
Измерение концентраций протиоконазола в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1979—05 181
Определение остаточных количеств протиоконазола и его основного метаболита протиоконазола-дестио в воде, протиоконазола и протиоконазола-дестио по метаболиту протиоконазолу-дестио в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1980—05 190

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
21 апреля 2005 г.
Дата введения: 1 июля 2005 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств протиоконазола по его основному метаболиту протиоконазол-дестио в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии

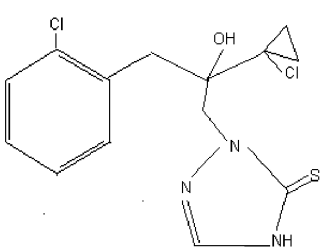
Методические указания
МУК 4.1.1966—05

1. Вводная часть

Действующее вещество: протиоконазол (JAU 6476)

2-[(2RS)-2-(1-хлорциклопропил)-3-(2-хлорфенил)-2-оксипропил]-2H-1,2,4- триазол-3(4H)-тион (ИЮПАК)

2-[2-(1-хлорциклопропил)-3-(2-хлорфенил)-2-оксипропил]-1,2-дигидро-3H-1,2,4- триазол-3-тион (С.А.).



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{15}Cl_2N_3OS$.

Молекулярная масса: 344,3.

Бесцветное или светло-бежевое твердое вещество без запаха.

Температура плавления: 139,1—144,5 °С.

Давление паров при 20 °С: $<<4 \times 10^{-7}$ Па.

Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = 4,16 (pH 4), 3,82 (pH 7) и 2,0 (pH 9).

Растворимость (г/л) при 20 °С: ацетон – более 250, этилацетат – более 250, дихлорметан – 88, ацетонитрил – 69; растворимость в воде – 0,005 (pH 4), 0,3 (pH 8) и 2,0 (pH 9).

Вещество стабильно при хранении на воздухе, а также в кислой (DT_{50}=120 дней) и щелочной (DT_{50}= >1 года) средах.

В присутствии света в водных фотолитических условиях протиоконазол достаточно быстро деградирует с периодом полураспада 47,7 часа.

Краткая токсикологическая характеристика

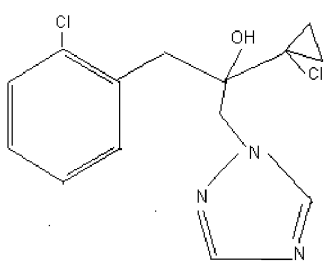
Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 6 200 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 4 990 мг/м^3 воздуха.

Протиоконазол не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз, не обладает эмбриотоксическим или тератогенным действием. LC_{50} для рыб – 1,83 мг/л (96 ч).

Фунгицид нетоксичен для птиц, пчел, дождевых червей, дафний и почвенных микроорганизмов.

Основной метаболит протиоконазола: протиоконазол-дестио (SXX 0665).

α – (1-хлорциклопропил)- α – (2-хлорфенил)метил-1H-1,2,4-триазол-1-этанол (C.A.).



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{15}CI_2N_3O$.

Молекулярная масса: 312,2.

Бесцветный порошок без запаха.

Температура плавления: 108,5 °С.

Давление паров при 20 °С: 2,7 x 10^{-7} Па.

Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = 3,04.

Растворимость (г/л) при 20 °С: гексан – 3, толуол – 84, ацетон – 100, ацетонитрил – 43, дихлорметан – более 200, вода – 0,051.

Метаболит стабилен в кислой и щелочной средах (DT_{50} = >500).

Другие физико-химические и токсикологические характеристики протиоконазол-дестио отсутствуют.

Гигиенические нормативы для протиоконазола и протиоконазол-дестио в России не установлены.

Область применения препарата

Протиоконазол – фунгицид системного действия из группы ингибиторов синтеза эргостерина. Вещество обладает защитным, искореняющим и лечебным действием. При обработке вегетирующих растений оно эффективно подавляет развитие возбудителей ржавчины, мучнистой росы, септориоза, фузариоза колоса, ломкости стеблей и пятнистостей листьев на посевах ячменя, пшеницы и других культур, а при протравливании семян защищает последние от заражения твердой и пыльной головней и фузариозной корневой гнилью.

Протиоконазол весьма лабильное вещество и при поступлении в растение очень быстро метаболизируется до более устойчивого соединения – протиоконазол-дестио (α-(1-хлорциклопропил)-α-(2-хлорфенил) метил-1Н-1,2,4-1-этанол) /SXX 0665/. В связи с этим разработан метод, позволяющий осуществлять контроль за содержанием остаточных количеств протиоконазола в зерне и соломе зерновых колосовых культур по протиоконазол-дестио.

2. Методика определения остаточных количеств протиоконазола по его основному метаболиту протиоконазол-дестио в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на газохроматографическом определении протиоконазол-дестио (SXX 0665) с ЭЗД на неподвижной фазе OV-17 после экстракции его из растительного материала водным ацетоном, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, а также на колонке с оксидом алюминия и концентрирующем патроне Диапак-диол.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в интенсивной технологии выращивания зерновых колосовых культур.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Таблица

Метрологические параметры метода

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20					
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S, %	относительное отклонение, DS, %	доверительный интервал среднего, %
Зерно	0,02	0,02-0,2	88,6	5,3	2,4	±4,9
Солома	0,1	0,1-1,0	83,6	3,6	1,6	±3,4

2.2. Реактивы, растворы, материалы

Протиоконазол-дестио с содержанием д.в. 98,5 % (Байер, Германия)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Вода бидистиллированная	ГОСТ 7602—72
Гексан, ч	ТУ 6-09-3375—78
Дихлорметан	ГОСТ 12794—80
Калия перманганат	ГОСТ 20490—75
Кальция хлорид, хч	ГОСТ 4161—77
Калий углекислый, хч	ГОСТ 4221—76
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Натрия гидроксид, хч	ГОСТ 4328—77
Натрий двууглекислый	ГОСТ 83—79
Натрия сульфат безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Этилацетат	ГОСТ 22300—76
Элюент № 1 для колоночной хроматографии: смесь гексан-этилацетат (85 : 15, по объему)	
Элюент № 2 для колоночной хроматографии: смесь гексан-этилацетат (70 : 30, по объему)	

Элюент № 1 для Диапак-диола: смесь гексан-дихлорметан (1 : 1, по объему)	
Алюминия оксид 90 (0,063—0,2 мм), нейтральный для адсорбционной хроматографии (Мерк, Германия) I степени активности по Брокману	
Концентрирующий патрон Диапак-диол (ЗАО БиоХимМак СТ, Москва, Ленинские горы, МГУ)	
Азот газообразный, осч	ГОСТ 0203—74
Стекловата	
Фильтры бумажные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М» с ЭЗД с пределом детектирования по линдану не выше $3{,}18 \times 10^{-14}$ г/с или аналогичный	
Колонка хроматографическая, набивная, стеклянная, 1 000 х 3 мм, неподвижная фаза – 3 % OV-17 на Хромосорбе W/HP (0,12—0,15 мм)	
Микрошприц емкостью 10 мкл МШ-10Ф	ТУ 64-1-2850
Аппарат для встряхивания АВУ	ТУ 64-1-1081—83
Весы аналитические типа ВЛР-200	ГОСТ 19401—74
Водоструйный насос	ГОСТ 10696—75
Колонка для адсорбционной хроматографии	
Мельница электрическая, лабораторная или аналогичная	ТУ 46-22-236—79
Ротационный испаритель, тип ИР-1М	ТУ 25-11-917—76
Баня ультразвуковая, модель D 50 Branson Instr.Co, США	
Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147—73
Воронки делительные, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82
Воронки для фильтрования стеклянные	ГОСТ 8613—75
Колба Бунзена	ГОСТ 5614—75
Колбы круглодонные на шлифе, вместимостью 100, 250 мл	ГОСТ 9737—70
Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 250 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы мерные, вместимостью 25, 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74
Колбы грушевидные, вместимостью 50 и 100 мл	ГОСТ 25336—82
Пипетки мерные вместимостью 1, 2 ,5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74Е

Пробирки градуированные с притертыми пробками, вместимостью 5 мл — ГОСТ 10515—75
Цилиндры мерные, вместимостью 25, 50 и 100 мл — ГОСТ 1770—74

2.4 Отбор проб

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

Отобранные пробы зерна и соломы досушивают до стандартной влажности и хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре при комнатной температуре или в холодной комнате при температуре 4 °С. Перед анализом зерно и солому размалывают на лабораторной мельнице.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Гексан и хлористый метилен встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем растворители последовательно промывают водой, 2 %-ным раствором гидроксида натрия и снова водой, после чего сушат над гидроксидом натрия и перегоняют.

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 л ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

Этилацетат промывают равным объемом 5 %-го раствора двууглекислого натрия, сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

Оксид алюминия III степени активности по Брокману получают добавлением 4,6 % воды к навеске оксида алюминия фирмы Мерк (Германия) I степени активности.

2.5.2. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (3 % OV-17 на Хромосорбе W/HP) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250 °С в течение 8—10 ч.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор протиоконазол-дестио с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,0102 г вещества, содержащего 98,5 % д.в., в этилацетате в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранят в холодильнике при температуре –12 °С не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора метаболита соответствующим последовательным разведением этилацетатом.

При изучении полноты открывания протиоконазол-дестио в модельных матрицах используются ацетоновые растворы вещества.

2.5.4. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 2 мкл рабочего стандартного раствора протиоконазол-дестио с концентрацией 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 мкг/мл. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений и находят среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости площади хроматографического пика в мВ*с от концентрации протиоконазол-дестио в растворе в мкг/мл.

2.5.5. Подготовка колонки с оксидом алюминия и концентрирующего патрона Диапак-диол для очистки экстракта

В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 0,8 см вставляют тампон из стекловаты, закрывают кран и вносят суспензию 5 г оксида алюминия III степени активности по Брокману в 20 мл смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему). Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку промывают 15 мл смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

Концентрирующий патрон Диапак-диол промывают сначала с помощью медицинского шприца 10 мл смеси дихлорметан-ацетон (1 : 1, по объему), а затем 8 мл смеси гексан-дихлорметан (7 : 3, по объему) со скоростью 5 мл/мин.

2.5.6. Проверка хроматографического поведения протиоконазол-дестио на колонке с оксидом алюминия

В круглодонную колбу емкостью 10 мл отбирают 0,1 мл стандартного раствора протиоконазол-дестио с концентрацией 10 мкг/мл. Отду-

вают растворитель потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 3 мл смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему) и наносят на подготовленную хроматографическую колонку (п. 2.5.5). Промывают колонку 30 мл элюента № 1 (смесь гексан-этилацетат, 85 : 15) и затем 30 мл элюента № 2 (смесь гексан-этилацетат, 70 : 30) со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 5 мл каждая, упаривают досуха, остаток растворяют в 2 мл этилацетата и анализируют на содержание протиоконазол-дестио по п. 2.7.

Фракции, содержащие протиоконазол-дестио, объединяют, упаривают досуха, остаток растворяют в 5 мл этилацетата и вновь анализируют по п. 2.7. Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюента.

Примечание: Профиль вымывания протиоконазол-дестио может меняться при использовании новых партий сорбента и растворителей.

2.6. Описание определения

2.6.1. Экстракция протиоконазол-дестио

К навеске размолотого зерна (20 г) или соломы (5 г) добавляют 100 мл 70 %-го водного ацетона и суспензию перемешивают в течение 1 часа на аппарате для встряхивания. Суспензию фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу емкостью 250 мл. Осадок на фильтре промывают 50 мл 70 %-ного водного ацетона. Из объединенного экстракта отбирают аликвоту раствора (соответственно около 35 и 25 мл), эквивалентную 5 г зерна или 1 г соломы. Дальнейшую очистку проводят по пп. 2.6.2, 2.6.3 и 2.6.4.

2.6.2. Очистка экстракта

Отобранные аликвоты растительного экстракта (из п. 2.6.1) упаривают до водной фазы (объем около 5 мл) на роторном испарителе при температуре 40 °С. Водный остаток переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, приливают 20 мл бидистиллированной воды, 30 мл дихлорметана и смесь встряхивают в течение 1 минуты. После разделения слоев собирают органическую фракцию, а водную фазу обрабатывают дихлорметаном еще два раза (30 + 20 мл). Объединенный дихлорметановый экстракт пропускают через слой безводного сульфата натрия и упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30 °С.

2.6.3. Очистка на колонке с оксидом алюминия

К остатку в колбе, полученному при упаривании очищенных по п. 2.6.2 экстрактов растительного материала, приливают 3 мл смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему) и помещают в ультразвуковую баню на 3 минуты. Раствор переносят в подготовленную хроматографическую колонку (п. 2.5.5). Промывают колонку 25 мл смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему), которые отбрасывают. Протиоконазол-дестио элюируют 25 мл смеси гексан-этилацетат (70 : 30, по объему) в грушевидную колбу емкостью 100 мл. Раствор упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 40 °С. Сухой остаток экстракта зерна растворяют в 2 мл этилацетата и анализируют по п. 2.7. Экстракт соломы подвергают дополнительной очистке на концентрирующем патроне Диапак-диол.

2.6.4 Очистка на концентрирующем патроне Диапак-диол

Сухой остаток экстракта соломы из п. 2.6.3 переносят двумя 1-мл порциями смеси гексан-дихлорметан (7: 3, по объему) в подготовленный концентрирующий патрон Диапак-диол (п. 2.5.5). Патрон промывают 5 мл смеси гексан-дихлорметан (1 : 1, по объему) со скоростью 5 мл/мин, которые отбрасывают. Протиоконазол-дестио элюируют 12 мл дихлорметана. Элюат упаривают досуха в грушевидной колбе емкостью 50 мл на роторном испарителе при температуре 30 °С. Для удаления следовых количеств дихлорметана в колбу приливают 5 мл гексана и упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30 °С. Сухой остаток растворяют в 2 мл этилацетата и анализируют по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Кристалл 2000 М» с электронозахватным детектором (Ni^{63}) с пределом детектирования по линдану не выше $3{,}18 \times 10^{-14}$ г/с.

Колонка хроматографическая, стеклянная, 1 000 х 3 мм, неподвижная фаза – 3% OV-17 на Хромосорбе W/HP (0,12—0,15 мм).

Температура детектора– 320 °С, испарителя – 270 °С, термостата колонки – 230 °С

Скорость потока газа-носителя (азот) – 30 мл/мин; поддув – 25 мл/мин.

Объем вводимой пробы – 2 мкл.

Время удерживания протиоконазол-дестио – 2 мин 28 с.

Линейный диапазон детектирования: 0,1 – 1 нг.

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

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,5 мкг/мл, разбавляют этилацетатом.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание протиоконазол-дестио рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V}{H_0 \cdot m}, \text{ где}$$

X – содержание протиоконазол-дестио в пробе, мг/кг;

H_1 – площадь пика образца, мВ · с;

H_0 – площадь пика стандарта, мВ · с;

А – концентрация стандартного раствора протиоконазол-дестио, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m – масса анализируемой части образца, г (для зерна – 5 г, для соломы – 1 г).

При установлении уровня протиоконазола полученное значение содержания протиоконазола-дестио (X) умножают на 1,1.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами.

4. 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».

Разработчики: Дубовая Л. В., Макеев А. М.

ВНИИ фитопатологии, 143050 Московская обл., п/о Большие Вяземы, тел. 592-92-20.

gost.e-ecolog.ru