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 метрибузина в воде, почве, томатах и картофеле методом газожидкостной хроматографии

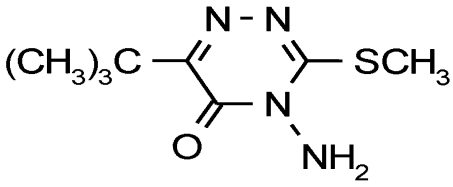
Методические указания
МУК 4.1.1972—05

1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Действующее вещество: метрибузин.

4-амино-6-*трет*-бутил-4,5-дигидро-3-метилтио-1,2,4-триазин-5-он (ИЮПАК).

4-амино-6- (1,1-диметилэтил)-3-(метилтио)-1,2,4-триазин-5(4Н)- он (С.А.)



Эмпирическая формула: $C_8H_{14}N_4OS$.
Молекулярная масса: 214,3.
Белое кристаллическое вещество со слабым характерным запахом
Температура плавления: 126,2 °С.

Давление паров при 20 °С: 0,058 мПа.

Растворимость (г/л) при 20 °С: вода – 1,05, гексан – 1,0, толуол – 87, этанол – 190, дихлорметан – 340, метанол – 450, ацетон – 820, этилацетат – более 600.

Стабильность к гидролизу при 20 °С: устойчив в присутствии слабых кислот и щелочей.

В присутствии света в водных фотолитических условиях метрибузин быстро деградирует с периодом полураспада менее 24 ч.

В биологически активных почвах в аэробных условиях быстро разрушается, главным образом за счет деятельности микроорганизмов.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 2 000 мг/кг, для мышей – 700 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 20 000 мг/кг. Метрибузин не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз кролика.

Нетоксичен для пчел, дождевых червей, полезных насекомых и птиц.

Гигиенические нормативы: ПДК в почве – 0,2 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,1 мг/дм^3, в воде рыбохозяйственных водоемов присутствие гербицида не допускается; МДУ в томатах и картофеле – 0,25 мг/кг.

Область применения препарата

Системный гербицид избирательного действия из класса триазинонов. Эффективен против однолетних двудольных и злаковых сорных растений в посевах сои, томатов, люцерны, кукурузы, зерновых злаков и посадках картофеля.

2. Методика определения остаточных количеств метрибузина в воде, почве, томатах и картофеле методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на газохроматографическом определении метрибузина на неподвижной фазе OV-17 с использованием термоионного детектора (ТИД) после экстракции его из воды дихлорметаном, из почвы и растительного материала водным ацетоном, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых при возделывании картофеля и томатов.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Таблица

Метрологические параметры метода

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20					
	предел обнаружения мг/дм^3, мг/кг	диапазон определяемых концентраций мг/дм^3, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S, %	относительное отклонение, DS %	доверительный интервал среднего %
Вода	0,001	0,001—0,01	92,1	2,6	1,2	± 2,2
Почва	0,1	0,1—1,0	88,1	5,2	2,3	± 4,8
Томаты	0,1	0,1—1,0	89,5	4,5	2,0	± 4,2
Картофель	0,1	0,1—1,0	90,1	4,2	1,9	± 3,9

2.2 Реактивы, растворы и материалы

Метрибузин, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,7 % (Байер, Германия)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
Гексан, ч	ТУ 6-09-3375—78
Дихлорметан	ГОСТ 19433—88
Калий углекислый, хч	ГОСТ 4221—76
Калия перманганат, хч	ГОСТ 20490—75
Кальция хлорид, хч	ГОСТ 4161—77
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Натрия гидроксид, хч	ГОСТ 4328—77
Натрия сульфат безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий двууглекислый , хч	ГОСТ 83—79
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77

Этилацетат	ГОСТ 22300—76
Элюент № 1 для колоночной хроматографии: смесь гексан – этилацетат (7 : 3, по объему)	
Азот газообразный, осч	ГОСТ 0203—74
Водород, получаемый из генератора водорода	ГОСТ 3023—80
Воздух из баллона	ГОСТ 9-010—80
Силикагель (0,063—0,2 мм) для адсорбционной хроматографии (Мерк, Германия) I степени активности	
Стекловата	
Целит 535 (2—15 мкм) /Серва, Германия/ или аналогичный	
Фильтры бумажные, «синяя лента»	ТУ 6-09-1678

2.3 Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф газовый «Кристалл 2000 М» с ТИД на азотсодержащие вещества с пределом детектирования не выше $2{,}82 \cdot 10^{-14}$ г/с или аналогичный	
Колонка хроматографическая, набивная, стеклянная, 1 000 · 3 мм, неподвижная фаза –3 % OV-17 на Хромосорбе W/HP (0,12—0,15 мм)	
Колонка капиллярная для ГЖХ HP-5, длина 12,5 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм, неподвижная фаза SE-52, фирма Hewlett Packard, США или аналогичная	
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
Гомогенизатор или аналогичный	МРТУ 42-1505—63
Прибор для перегонки при атмосферном давлении	
Ротационный испаритель тип ИР-1М	ТУ 25-11-917—76
Сито с отверстиями диаметром 1 мм	
Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147—73
Воронки делительные, вместимостью 100 и 250 мл	ГОСТ 25336—82

Воронки для фильтрования, стеклянные	ГОСТ 8613—75
Колба Бунзена	ГОСТ 5614—75
Колбы конические с притертыми пробками, вместимостью 250 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе, вместимостью 10 и 100 мл	ГОСТ 9737—70
Колбы мерные, вместимостью 25, 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74
Пипетки мерные, вместимостью 1,2,5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74Е
Пробирки градуированные с притертыми пробками вместимостью 5 и 10 мл	ГОСТ 10515—75
Стаканы стеклянные емкостью 400 мл	ГОСТ 6236—72
Цилиндры мерные, вместимостью 50, 100 и 250 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» (№ 2051—79 от 21.08.79). Отобранные пробы почвы, картофеля и томатов хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более двух дней. Для длительного хранения пробы почвы доводят до воздушно-сухого состояния и хранят в холодильнике; пробы клубней и плодов замораживают и хранят в морозильной камере при температуре –18 °С. Пробы воды хранят при температуре не выше 4 °С в течение 3 дней, при температуре –18 °С в течение месяца. Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм, а клубни и плоды измельчают.

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, 2,5 %-м 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.

Силикагель I степени активности встряхивают с двойным объемом очищенного ацетона и затем фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Силикагель на фильтре промывают 1,5 объемом ацетона и затем высушивают при температуре 130 °С в течение 3 ч.

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 270 °С в течение 8—10 ч.

Капиллярную колонку с фазой HP-5 устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 280 °С в течение 8—10 ч.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор метрибузина с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г препарата, содержащего 99,7 % д.в., в этилацетате в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранят в холодильнике не более месяца.

Рабочие растворы с концентрациями 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора метрибузина соответствующим последовательным разбавлением этилацетатом. Рабочие растворы хранят в холодильнике не более недели.

При изучении полноты открывания метрибузина 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 метрибузина с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 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 крезоксим-метила в растворе в мкг/мл.

2.5.5. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта

В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 1,2 см вставляют тампон из стекловаты, закрывают кран и вносят суспензию 2 г силикагеля в 10 мл гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку последовательно промывают 20 мл смеси гексан-этилацетат (7 : 3, по объему) и 10 мл гексана со скоростью 1—2 капли в с, после чего она готова к работе.

2.5.6. Проверка хроматографического поведения метрибузина на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу емкостью 10 мл отбирают 1 мл стандартного раствора метрибузина с концентрацией 1 мкг/мл. Отдувают растворитель током теплого воздуха, остаток растворяют в 3 мл смеси гексан-этилацетат (7 : 3, по объему) и наносят на колонку. Промывают колонку 40 мл смеси гексан-этилацетат (7 : 3, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 10 мл каждая, упаривают досуха, остаток растворяют в 2 мл этилацетата и анализируют на содержание метрибузина по п. 2.7.1.

Фракции, содержащие метрибузин, объединяют, упаривают досуха, остаток растворяют в 4 мл этилацетата и вновь анализируют по п. 2.7.1. Рассчитывают содержание метрибузина в элюате, определяют полноту вымывания вещества из колонки и необходимый для очистки экстракта объем элюента.

Примечание. Профиль вымывания метрибузина может меняться при использовании новой партии сорбента и растворителей.

2.6. Описание определения

2.6.1. Экстракция метрибузина

2.6.1.1. Вода. 100 мл предварительно отфильтрованной воды помещают в делительную воронку емкостью 250 мл. Добавляют 30 мл дихлорметана и встряхивают 1 мин. Нижний органический слой отделяют, собирая в коническую колбу емкостью 100 мл. Водный слой экстрагируют дихлорметаном еще дважды порциями по 30 мл. Объединенную органическую фазу пропускают через слой безводного сульфата натрия и упаривают на роторном вакуумном испарителе досуха при температуре 30 °С. Остаток растворяют в 1 мл этилацетата и анализируют на содержание метрибузина по п. 2.7.1.

2.6.1.2. Почва. Навеску (20 г) воздушно-сухой почвы помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 100 мл смеси ацетон-вода (2:1, по объему) и суспензию перемешивают в течение 1 часа на аппарате для встряхивания. Добавляют 2 г целита и фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывают 50 мл смеси ацетон-вода (2 : 1). Из объединенного экстракта отбирают аликвоту раствора (около 35 мл), эквивалентную 5 г почвы. Дальнейшую очистку экстракта проводят по пп. 2.6.2 и 2.6.3.

2.6.1.3 Томаты, картофель. К навеске (25 г) измельченного материала добавляют 100 мл смеси ацетон-вода (2 : 1, по объему) и гомогенизируют 3 минуты при 10 000 об/мин. К суспензии добавляют 2 г целита и содержимое фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу емкостью 250 мл. Осадок на фильтре промывают 50 мл смеси ацетон-вода (2 : 1, по объему). Из объединенного экстракта отбирают аликвоту раствора (около 30 мл), эквивалентную 5 г растительного материала. Дальнейшую очистку экстракта проводят по пп. 2.6.2 и 2.6.3.

2.6.2. Очистка экстрактов

Аликвоты почвенного (из п. 2.6.1.2) и растительного (из п. 2.6.1.3) экстрактов упаривают до водной фазы на роторном испарителе при температуре 40 °С. Водный остаток переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, приливают 15 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 20 мл дихлорметана. Смесь встряхивают в течение 1 минуты и после разделения слоев отделяют органическую фазу, пропуская ее через слой безводного сульфата натрия в грушевидную колбу емкостью 100 мл. Экстракцию водной фазы дихлорметаном повторяют еще два раза (по 20 мл).

Объединенный дихлорметановый экстракт, содержащий метрибузин, выпаривают на роторном испарителе досуха при температуре 30 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 2.6.3.

2.6.3. Очистка на колонке с силикагелем

Остаток в колбе, полученный при упаривании очищенных по п. 2.6.2 экстрактов растительного материала и почвы, количественно переносят тремя 1-мл порциями смеси гексан-этилацетат (7 : 3, по объему) в подготовленную хроматографическую колонку (п. 2.5.5). Метрибузин элюируют 20 мл смеси гексан-этилацетат (7 : 3, по объему), собирая элюат в грушевидную колбу емкостью 100 мл. Раствор упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30 °С. Сухие остатки

экстрактов почвы и растительного материала растворяют в 5 мл этилацетата и анализируют на содержание метрибузина по п. 2.7.1.

2.7. Условия хроматографирования

2.7.1. Метод ГЖХ с насадочными колонками

Хроматограф газовый «Кристалл 2000 М» с ТИД на азотсодержащие вещества с пределом детектирования не выше 2,82 х 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).

Температура детектора 320 °С, инжектора 230 °С, термостата колонки 215 °С.

Скорость потока газа-носителя (азота) – 35 мл/мин.

Расход водорода – 11,5 мл/мин.

Расход воздуха – 200 мл/мин.

Объем вводимой пробы – 2 мкл.

Время удерживания метрибузина – 2 мин.20 с.

Предел детектирования – 0,2 нг.

Линейный диапазон детектирования – 0,2—2,0 нг.

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

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл, разбавляют этилацетатом.

2.7.2. Метод ГЖХ с капиллярными колонками

Хроматограф газовый «Кристалл 2000 М» с ТИД на азотсодержащие вещества с пределом детектирования не выше 2,82 х 10^{-14} г/с или аналогичный.

Колонка капиллярная кварцевая HP-5, 12,5 м х 0,32 мм х 0,25 мкм (SE-52).

Температура термостата испарителя – 280 °С, детектора – 320 °С, термостата колонки по следующей программе: 100 °С – 1 мин.; 25°/мин до 200 °С; 5°/мин до 230 °С; 30°/мин до 275 °С; выдержка – 3 мин.

Газовый режим: газ-носитель – азот, общий расход – 22 мл/мин.

Деление потока: 1 : 1.

Абсолютное время удерживания метрибузина: 5 мин 15 с.

Объем вводимой пробы – 1 мкл.

Линейный диапазон детектирования: 0,02—0,5 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят 3 раза и вычисляют среднюю площадь хроматографического пика метрибузина.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,2 мкг/мл, разбавляют этилацетатом.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание метрибузина рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

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

X – содержание метрибузина в пробе, мг/кг или мг/дм^3;

H_1 – площадь пика образца, мВ · с;

H_o – площадь пика стандарта, мВ · с;

A – концентрация стандартного раствора метрибузина, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m – объем (мл) или масса (г) анализируемой части образца (для воды – 100 мл; для почвы и растительного материала – 5 г).

3. Требования техники безопасности

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

4. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с рекомендациями МИ 2335—95. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

5. Разработчики

Талалакина Т. Н., Дубовая Л. В., Макеев А. М.,

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

gost.e-ecolog.ru