Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1205—4.1.1212—03

Выпуск 3

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2004

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1205—4.1.1212—03

Выпуск 3

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения: Сборник методических указаний. Вып. 3.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—72 с.

ISBN 5—7508—0468—2

1. Подготовлены НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН под руководством д. б. н. А. Г. Малышевой авторским коллективом специалистов в составе: к. б. н. Н. П. Зиновьева, к. х. н. Е. Е. Сотников, А. В. Зорина, Т. И. Голова.

2. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 16 марта *2003* г.

4. Введены впервые с 1 июля 2003 г.

ББК 51.21

Редакторы Акопова Н. Е., Кучурова Л. С.
Технические редакторы Ломанова Е. В.

Подписано в печать 26.03.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,5

Тираж 1000 экз. Заказ 32

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11
Отделение реализации, тел. 198-61-01

© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004

Содержание

Предисловие 4
Область применения 6
Газохроматографическое определение бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-ксилолов, о-ксилола, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола и нафталина в воде: МУК 4.1.1205—03 8
Газохроматографическое определение акрилонитрила, ацетонитрила, диметилформамида, диэтиламина и триэтиламина в воде: МУК 4.1.1206—03 19
Газохроматографическое определение анилина, нитробензола, м-нитрохлорбензола и м-толуидина в воде: МУК 4.1.1207—03 27
Хроматографическое определение 1,2,3-бензотриазола в воде: МУК 4.1.1208—03 35
Газохроматографическое определение Е-капролактама в воде: МУК 4.1.1209—03 44
Газохроматографическое определение метилизобутилкарбинола в воде: МУК 4.1.1210—03 51
Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина в воде: МУК 4.1.1211—03 58
Газохроматографическое определение хлорпикрина в воде: МУК 4.1.1212—03 66

Предисловие

В настоящее время токсичные и опасные химические вещества распространены повсюду в окружающей среде. Так, высокое содержание медленно разлагающихся потенциально опасных органических веществ в водах продолжает возрастать, выбросы и стоки вредных химических веществ приобрели большие масштабы, и их регламентирование становится важнейшей задачей. Всего несколько лет назад гигиеническая опасность большей части из примерно миллиона загрязняющих веществ не была известна. К счастью, в настоящее время почти все промышленно развитые страны приняли и постоянно ужесточают законодательство, направленное на улучшение контроля качества водных объектов. Для обнаружения и мониторинга соединений привлекается аналитическая химия. Перед ней ставится задача разработки все более совершенных методов, регламентирующих анализ и требующих определения все большего числа веществ и продуктов их трансформации со все более низкими пределами обнаружения.

Актуальность разработки и внедрения эффективных аттестованных методов контроля качества воды обусловлена многими факторами. Главные из них: непрерывное расширение перечня нормированных показателей, ужесточение требований к чувствительности существующих методов вследствие изменения гигиенических нормативов в сторону их снижения, идентификация ранее неизвестных соединений в результате более широкого к настоящему времени применения методов обзорного анализа, принадлежность к группам высокотоксичных веществ, частота обнаружения ненормированных соединений.

Уже более 40 лет газовая хроматография остается одним из основных методов определения веществ в окружающей среде и, в частности, в водных объектах. Использование капиллярной газовой хроматографии и различных высокочувствительных детектирующих устройств позволили существенно улучшить селективность, снизить пределы обнаружения, повысить надежность идентификации компонентов сложных смесей загрязняющих веществ и продуктов их трансформации различной природы и токсичности. В то же время из всех используемых способов детектирования только масс-спектрометрический обладает наибольшим потенциалом в отношении идентификации компонентов и анализа проб неизвестного состава. Поэтому именно хромато-масс-спектрометрический метод к настоящему времени стал практически основным в многокомпонентном анализе.

В настоящем сборнике приведен широкий спектр газохроматографических методов контроля 26 органических соединений – представителей различных классов химических веществ: ароматических углеводородов, галоген-, азот-, кислородсодержащих соединений и др. Методы контроля представлены двумя основными видами анализа: целевым определением конкретных веществ и одновременным многокомпонентным определением до десяти и более веществ. Среди методов контроля на основе целевого анализа можно выделить эффективное высокочувствительное определение высокотоксичного несимметричного диметилгидразина ниже уровня гигиенического норматива. Представляет также интерес определение токсичного хлорпикрина – вещества ненормированного, но по результатам обзорных анализов нередко обнаруживаемого в водных объектах. Метод контроля 1,2,3-бензотриазола представлен двумя альтернативными хроматографическими определениями с использованием разных видов детектирования: пламенно-ионизационного и масс-спектрометрического. Методы контроля, помещенные в настоящем сборнике, иллюстрируют многообразие и эффективность современных и доступных к настоящему времени способов и приемов газовой хроматографии: капиллярную газовую хроматографию и различные виды детектирования, начиная от пламенно-ионизационного и до масс-селективного.

д. б. н. А. Г. Малышева

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения: 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний МУК 4.1.1205—4.1.1212—03

Область применения

Сборник методических указаний по определению концентраций химических веществ в воде предназначен для использования органами государственного 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-исследовательскими институтами, работающими в области гигиены водных объектов.

Включенные в сборник методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 «Методики выполнения измерений», ГОСТ 17.0.02—79 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения».

Методики выполнены с использованием современных физико-химических методов исследования, метрологически аттестованы и дают возможность контролировать содержание химических веществ меньше уровней их предельно допустимых концентраций (0,5 ПДК) в воде, установленных в СанПиН 2.1.4.559—96 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества», а для веществ, не включенных в перечень этого документа, – в СанПиН 4630—88 «Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения».

Методические указания одобрены и приняты на бюро секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды» и бюро Комиссии по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Министерства здравоохранения Российской Федерации.

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения: 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хроматографическое определение 1,2,3-бензотриазола в воде

Методические указания МУК 4.1.1208—03

Настоящие методические указания устанавливают количественный хроматографический анализ воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания 1,2,3-бензотриазола в диапазоне концентраций 0,05—15,0 мг/дм^3.

Методические указания могут быть использованы для анализа воды с более высоким содержанием 1,2,3-бензотриазола (до 20 %) после ее соответствующего разбавления.

$C_6H_5N_3$ Мол. масса 119,13

1,2,3-Бензотриазол (азиминобензол) – бесцветные кристаллы, температура плавления 98,5 °С, температура кипения 201—204 °С (при 15 мм рт. ст), трудно растворим в холодной воде, легко растворим в этаноле и диэтиловом эфире, растворим в бензоле и горячей воде, высаливается из воды хлористым натрием и серно-кислым натрием.

ПДК в воде централизованных систем питьевого водоснабжения – 0,1 мг/дм^3. Относится к 3 классу опасности.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 24,0 %, ($\delta_{отн.}$), при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентраций 1,2,3-бензотриазола основано на извлечении его из воды высаливанием при pH 7,5—8,0 с последующей экстракцией диэтиловым эфиром, упаривании растворителя, реэкстракции этанолом, хроматографическом разделении на капиллярной колонке, идентификации по удерживаемому объему или масс-спектрометрической идентификации и количественному определению.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме экстракта 0,25 мкг.

Определению не мешают алкиламины, ацетилбензотриазол и фенилбензотриазол.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором или с масс-селективным детектором с программным обеспечением HPG 1034 с MS Chem Station (серия DOS)	
Микрошприц, вместимостью 10 мм^3, МШ-10 М	ГОСТ 8043—75
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Цилиндр мерный на 500 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Мерные колбы, вместимостью 100 см^3, 250 см^3 и 1 000 см^3	ГОСТ 29169—91
Пипетки, емкостью 0,1 см^3 и 0,2 см^3	ГОСТ 29169—91

3.2. Вспомогательные устройства

Колонка кварцевая капиллярная хроматографическая длиной 30 м внутренним диаметром 0,25 мм, покрытая неподвижной фазой SPB-1 (диметилполисилоксан) с толщиной пленки 1,0 мкм	
Воронка делительная, емкостью 500 см^3	ГОСТ 9613—75
Прибор для концентрирования эфирных экстрактов (рис. 1)	
Баня водяная	ТУ 61-1-423—72

Шкаф сушильный электрический 2В-151	
Редуктор водородный	ТУ-26-05-463—76
Редуктор кислородный	ТУ-26-05-235—70

3.3. Материалы и реактивы

Эфир серный для наркоза, стабилизированный, Госфармакопея	
Натрий гидроксид, х. ч.	ГОСТ 4328—77
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Этанол, х. ч.	ТУ 6-09-1710—77
Натрий хлористый, х. ч.	ГОСТ 4233—77
Гелий газообразный марки А	ТУ 51-940—80
Азот сжатый, ос. ч.	ГОСТ 9293—74
Водород сжатый	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый	ГОСТ 1188—73
1,2,3-Бензотриазол, ч.	ТУ 6-09-1291—75

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88 и 12.1.007—76.

4.2. При выполнении измерений концентраций 1,2,3-бензотриазола с использованием газовых хроматографов с пламенно-ионизационным детектором или масс-селективным детектором соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений на газовых хроматографах допускают специалистов, имеющих квалификационную группу по работе на установках с высоким напряжением не ниже четвертой, прошедших соответствующий курс обучения и знающих устройство и правила эксплуатации приборов.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

6.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 % при температуре 25 °С.

6.2. Выполнение измерений на газовых хроматографах проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к приборам и настоящими методическими указаниями.

7. Подготовка к выполнению измерений и проведение измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовку хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление растворов

Рабочий раствор № 1 1,2,3-бензотриазола для градуировки (с = 1 мг/см^3). Навеску 1,2,3-бензотриазола в количестве 100 мг вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения рабочего раствора № 1 – 1 месяц в холодильнике.

Рабочий раствор № 2 1,2,3-бензотриазола для градуировки (с = 10 мг/см^3). Навеску 1,2,3-бензотриазола в количестве 1,0 г вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения рабочего раствора № 2 – 1 месяц в холодильнике.

1 н раствор гидроксида натрия. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 40 г гидроксида натрия, доливают дистиллированную воду до метки и перемешивают.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, нагревая в термостате ступенчато с 70 до 220 °С, и выдерживают при этой температуре в течение 4 ч. По охлаждении термостата до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к пламенно-ионизационному детектору или к устройству сопряжения с масс-селективным детектором и создают в нем разряжение, затем записывают нулевую линию при параметрах проведения хроматографического анализа. При отсутствии заметных флуктуаций приступают к работе.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах 1,2,3-бензотриазола в воде. Она выражает зависимость площади пика 1,2,3-бензотриазола от его концентрации в мг/дм^3 и строится по 5 сериям растворов для градуировки. Для этого в мерную колбу вместимостью 250 см^3 в соответствии с табл. 1 и 2 помещают рабочий раствор 1,2,3-бензотриазола, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Таблица 1

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций 1,2,3-бензотриазола в воде

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора № 1 (c = 1 мг/см^3), мм^3	0	12,5	25,0	62,5	125,0	187,5	250,0
Концентрация 1,2,3-бензотриазола в воде, мг/дм^3	0	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0

Таблица 2

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций 1,2,3-бензотриазола в воде

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора № 2 (c = 10 мг/см^3), мм^3	0	37,5	75,0	125,0	187,5	250,0	375,0
Концентрация 1,2,3-бензотриазола в воде, мг/дм^3	0	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0	15,0

При построении градуировочной характеристики 250 см^3 градуировочного раствора помещают в делительную воронку вместимостью 500 см^3, приливают раствор 1 н гидроксида натрия до pH 7,5—8, вносят 1 г хлористого натрия, приливают 35 см^3 диэтилового эфира и периодически встряхивают, сбрасывая избыточное давление. После расслоения эфирный слой сливают в колбу с оттянутым дном. Водный слой еще дважды экстрагируют 15 см^3 диэтилового эфира. Объединенный эфирный экстракт концентрируют на установке, изображенной на рис. 1. К полученному концентрату добавляют этанол до объема 0,1 см^3.

Анализируют 2 мм^3 экстракта на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором или на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

Условия проведения газохроматографического анализа с пламенно-ионизационным детектором:

задержка деления потока газа-носителя при вводе пробы — 0,5 мин;

температура испарителя — 220 °С;

температура детектора — 250 °С;

температура колонки 150 °С в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 5 °С/мин до температуры 220 °С, после чего изотермически при 220 °С в течение 10 мин;

расход газа-носителя (азота)	0,44 $см^3$/мин;
поддув газа-носителя (азота)	35 $см^3$/мин;
расход водорода	35 $см^3$/мин;
расход воздуха	350 $см^3$/мин;
чувствительность шкалы электрометра	2—200 × 10^{-10}А;
время удерживания 1,2,3-бензотриазола	12,1 мин;
общее время анализа	26 мин.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков 1,2,3-бензотриазола и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пиков ($мм^2$) от концентраци (мг/$дм^3$) 1,2,3-бензотриазола.

Условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа:

задержка деления потока газа-носителя (гелия)	
при вводе пробы	0,5 мин;
температура испарителя	220 °С;
температура интерфейса	280 °С;

температура колонки 150 °С в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 5 °С/мин до температуры 220 °С, после чего изотермически при 220 °С в течение 10 мин;

время удерживания 1,2,3-бензотриазола	12,1 мин;
общее время анализа	26 мин.

Масс-спектры электронного удара органических соединений получают при следующих параметрах:

энергия ионизирующих электронов	70 эВ;
температура масс-селективного детектора	172 °С;
диапазон сканирования масс	45—550 m z;
число сканирований в секунду	1, 2;
число выборок	2;
напряжение на электронном умножителе	1635 в;
ток эмиссии	50 мкА

Идентификацию 1,2,3-бензотриазола осуществляют с помощью библиотечного поиска в библиотеке NBS компьютера и по времени удерживания. Интегрируют площадь пика 1,2,3-бензотриазола и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику для 1,2,3-бензотриазола. Градуировку проверяют 1 раз в 6 месяцев.

7.4. Отбор проб

Основные требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592—00 и ГОСТ Р 51593—00. Объем отобранной пробы воды должен быть не менее 500 $см^3$. Пробы отбирают в емкости, изготовленные из полимерного

материала или темного стекла. Пробы следует хранить не более 6 ч при температуре не более 25 °С. Хранение проб более 6 ч проводят по ГОСТ Р 51592—00.

8. Выполнение измерений

Анализируют 250 $см^3$ образца, как описано в п. 7.3. Идентификацию 1,2,3-бензотриазола осуществляют по времени удерживания или с помощью библиотечного поиска.

Для получения результатов измерения концентрации 1,2,3-бензотриазола проводят анализ 2 параллельных проб воды. Перед обработкой любых результатов измерений необходимо проанализировать «холостую пробу» дистиллированной воды по п. 7.3, чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

9. Обработка (вычисление) результатов измерений

Концентрацию 1,2,3-бензотриазола (мг/$дм^3$) в воде определяют по градуировочной характеристике после вычисления площади пика или компьютерного интегрирования хроматограммы.

Вычисляют среднее значение концентрации 1,2,3-бензотриазола в воде:

$$\overline{C} = 0{,}5 \sum_{i=1}^{2} C_i$$

Рассчитывают относительную разницу результатов 2 параллельных измерений одной пробы:

$$|C_1 - C_2| \le 0{,}01 \cdot d \cdot \overline{C}\text{, где}$$

d – **норматив оперативного контроля сходимости, равный 33,8 %.**

10. Оформление результатов измерения

Средние значения результатов измерения концентрации 1,2,3-бензотриазола в воде оформляют протоколом по форме:

Протокол №

количественного химического анализа

1. Дата проведения анализа _____
2. Место отбора пробы _____
3. Название лаборатории _____
4. Юридический адрес лаборатории _____

Результаты химического анализа

Шифр или № пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мг/дм^3	Погрешность измерения, %

Исполнитель:

Руководитель лаборатории:

11. Контроль погрешности измерений

11.1. *Контроль сходимости.* Выполняют по п. 9. При превышении норматива оперативного контроля сходимости эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

11.2. *Оперативный контроль погрешности.* Проводится при смене реактивов, после ремонта прибора. Образцами для контроля являются реальные пробы воды, к которым делаются добавки измеряемых веществ в виде растворов. Отбирают 2 пробы воды и к 1 из них делают добавку таким образом, чтобы содержание определяемого вещества увеличилось по сравнению с исходным на 50—150 % и концентрация в пробе не выходила за верхний диапазон. Каждую пробу анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – $C_{исх.}$ и рабочей пробы с добавкой C^1. Результаты анализа исходной рабочей пробы $C_{исх.}$ и с добавкой – C^1 получают по возможности в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием 1 набора мерной посуды, 1 партии реактивов и т. д.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$/C^1 - C_{исх.} - C/ < Kg, \text{ где}$$

C – добавка вещества, мг/дм^3;

Kg – норматив оперативного контроля погрешности, мг/дм^3.

При внешнем контроле ($P = 0{,}95$) принимают:

$$Kg = \sqrt{(\Delta C^1)^2 + (\Delta C_{исх.})^2}\ , \text{ где}$$

ΔC^1 и $\Delta C_{исх.}$ – характеристика погрешности для исходной пробы и пробы с добавкой, мг/дм^3:

$$\Delta C_{исх.} = 0{,}01 \cdot \delta_{отн.} \cdot C_{исх.} \text{ и}$$

$$\Delta C^1 = 0{,}01 \cdot \delta_{отн.} \cdot C^1$$

При внутрилабораторном контроле ($P = 0{,}90$) принимают:

$$K'g = 0{,}84 \cdot Kg$$

При превышении оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Методические указания разработаны А. Г. Малышевой, А. А. Беззубовым (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва), Н. Б. Гавриловым, В. А. Савельевой (АКВАХИМ).

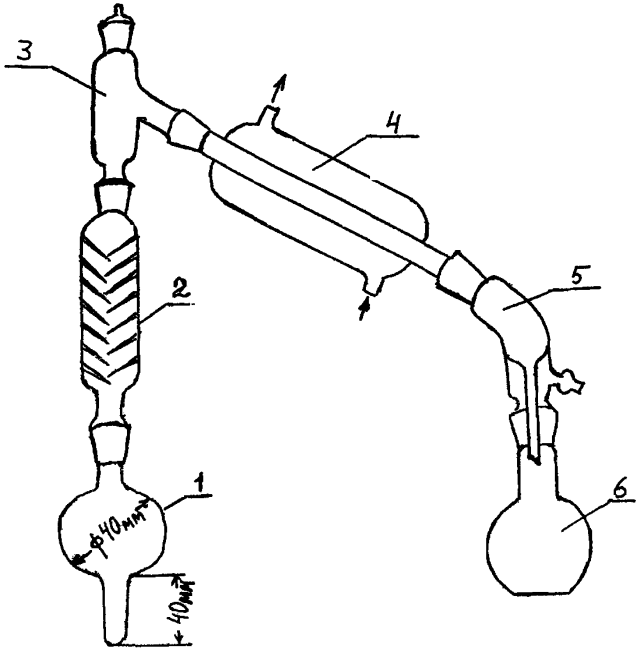

Рис. 1. Устройство для концентрирования 1,2,3-бензотриазола в эфирном экстракте:

1 – колба с оттянутым дном, нш 14/23;
2 – дефлегматор, нш 14/23;
3 – насадка Вюрца, нш 14/23;
4 – холодильник прямой, нш 14/23;
5 – аллонж, нш 14/23;
6 – колба плоскодонная, емкостью 100 см^3.

gost.e-ecolog.ru