

**Таблиця 3**  
Вплив дози яблучного пастеризованого соку на фізико-хімічні властивості та дегустаційну оцінку безалкогольного напою "Бриз"

Концентрація пастеризованого яблучного соку, %	Масова частка сухих речовин, %	Кислотність, моль/дм <sup>3</sup>	Органолептичні показники			Оцінка напою, бал
			зовнішній вигляд, бал	смак і аромат, бал	Насиченість СО <sub>2</sub> , бал	
3	7,3	2,2	6,1	8,4	5,3	19,8
5	7,3	2,2	6,4	10,4	5,5	22,3
7	7,3	2,2	6,4	10,0	5,5	21,9

**Таблиця 4**  
Підбір дози екстракту білого чаю для безалкогольного напою "Літній чай"

Інгредієнти для безалкогольного напою	Доза внесена у напій, г/дм <sup>3</sup>	Масова частка сухих речовин, %	Кислотність, моль/дм <sup>3</sup>	Органолептичні показники			Оцінка напою, бал
				Зовнішній вигляд, бал	Смак і аромат, бал	Насиченість СО <sub>2</sub> , бал	
Екстракт "Білий чай" і ароматизатор літній чай	0,50	7,28	2,27	6,6	10,2	5,1	21,9 (доданий екстракт не відчувається)
	0,70	7,30	2,30	6,7	11,0	5,4	23,1 (відчувається приємний смак екстракту)
	1,00	7,35	2,35	6,5	10,4	5,2	22,1 (гіркуватий присмак)

через оригінальний смак, але також виняткові елементи, які мають позитивний вплив на здоров'я. Антиоксиданти білого чаю допомагають у нейтралізації

наслідків дії вільних радикалів, підвищують витривалість організму, він також сприяє зниженню рівню холестерину, стимулює циркуляцію крові і уповільнює процеси старіння шкіри.

Для виправдання назви безалкогольного напою було цікаво використати і екстракт "Білого чаю", а також підібрати для нього дозу. За основу брали рецептуру на основі 5 % пастеризованого яблучного соку та ароматизатора айва + лічі. Дані наведені в табл. 4.

Із табл. 4 видно незначний вплив дози екстракту на масову частку сухих речовин в напої "Літній чай": із зміною дози екстракту "Білий чай" кислотність збільшується в межах 0,03-0,05 %, що майже не виходить за межі і відповідає стандарту.

По результатам дегустації найкращим виявився безалкогольний напій із внесенням 0,7 г/дм<sup>3</sup> екстракту "Білий чай" з відчутним приємним присмаком.

**Висновки.** Оптимальною дозою ароматизатора айва + лічі для напою "Літній чай" є 0,6 г/дм<sup>3</sup>, а для напою "Бриз" є доза 0,3 г/дм<sup>3</sup>. Доза пастеризованого яблучного соку для цих напоїв оптимальна 5 %. Для напою "Літній чай" оптимальною дозою екстракту білого чаю є 0,7 г/дм<sup>3</sup>. Напої "Літній чай" і "Бриз"

рекомендовані для впровадження на МПП ВФ "Панда".

Поступила 09.2011

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Домарецький, В.А. Технологія екстрактів, концентратів і напоїв із рослинної сировини [Текст] / В.А. Домарецький, В.Л. Прибильський, М.Г. Михайлов. – В.: Нова книга, 2005. – 408 с.
2. ДСТУ 4069:2002 «Напої безалкогольні» [Текст]. Загальні технічні умови».
3. Шуманн, Г. Безалкогольные напитки [Текст] / Пер. с нем. под ред. А.В. Орещенко и Л.Н. Беневоленской – СПб: Профессия, 2004. – 278 с.

УДК 663:001.895

**НАГУРНА Н.А., канд. техн. наук, доцент, ГОЛОВЧЕНКО В.М., канд. техн. наук, доцент**

Черкаський державний технологічний університет

**БУРЯКОВ В.Г., головний інженер-програміст**

Інститут кібернетики імені В.М. Глушкова НАН України

## ПРИРОДА ДОМІШОК ЕТИЛОВОГО СПИРТУ ТА ЗАСОБИ РЕГУЛЮВАННЯ ХІМІЧНИХ І СЕНСОРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПИРТУ

Розглянуто склад домішок етилового спирту, виробленого з сировини різного походження, їх вплив на показники спирту. Описано механізми утворення домішок на різних стадіях технологічного процесу та засоби регулювання хімічних і сенсорних характеристик спирту.

**Ключові слова:** етиловий спирт, домішки, бродіння, теплова обробка, метаболічний та технологічний способи, ректифікація.

Composition of the impurities of ethanol produced from different raw materials, their impact on indicators of the alcohol are considered. The mechanisms of impurities formation on the different stages of technological process and means of adjusting chemical and sensory characteristics of the alcohol are describes.

**Keywords:** ethyl alcohol, impurities, fermentation, thermal treatment, metabolic and technological methods rectification.

Етиловий спирт є важливим продуктом, який використовують як основну або допоміжну сировину в багатьох галузях народного господарства, в тому

числі харчовій, хімічній, парфумерній, фармацевтичній, целюлозно-паперовій, текстильній, оборонній та металургійній. В багатьох країнах етанол використовують в якості добавки до бензину з метою підвищення октанового числа і зниження токсичних викидів в атмосферу [1].

Харчовий етиловий спирт застосовують для виробництва лікєро-горілчанних та інших алкогольних напоїв, для кріплення вин, а також для виробництва ліків, харчового оцту тощо. Цей спирт виробляють із харчової сировини (зерна, м'яси, картоплі, буряка, винограду та інших продуктів). Етиловий спирт, вироблений із крохмалевмісної та цукровмісної сировини повинен відповідати вимогам ДСТУ 4221:2003;

4181:2003 [1].

Етиловий спирт, який застосовують в технічних цілях, – це, головним чином, синтетичний спирт, а також гідролізний і сульфідний спирти. В багатьох країнах технічний спирт виробляють із крохмале- та цукровмісної сировини. В Україні спирт етиловий технічний повинен відповідати вимогам ТУУ 18.510-99 [2].

Гідролізний спирт виробляють із деревини, в основному з відходів лісопилних та деревообробних підприємств. Головна складова цієї сировини – полісахариди, які в результаті гідролізу розбавленою сірчаною кислотою розщеплюються до моносахаридів (переважно до глюкози), переходять в гідролізат і зброджуються дріжджами до етилового спирту. Етиловий спирт, що міститься в бражці, очищують і зміцнюють на ректифікаційній установці. Гідролізний спирт повинен відповідати вимогам ГОСТ 18300-87 "Спирт етиловий ректифікований". Сульфідний спирт виробляють із сульфідних лугів, відходів целюлозно-паперового виробництва; за своїм складом він близький до гідролізного спирту, але, на відміну від останнього, має більш високий вміст альдегідів, естерів, метанолу, а також містить сірчаний ангідрид і сірководень. Останнім часом виробництво цих спиртів скорочується через їх неконкурентноспроможність на ринку спиртів [3].

Синтетичний спирт одержують прямою гідратацією етилену при нагріванні в присутності каталізатору. Етилен одержують піролізом супутніх нафтових газів (етан, пропан, бутан), а також деяких фракцій нафти. В результаті гідратації утворюється етиловий спирт, який у вигляді розбавленого водного розчину поступає на концентрування, яке здійснюється у випарній і ректифікаційній колонах. За своїми показниками синтетичний спирт повинен відповідати ГОСТ Р 52574-2006 [3].

**Склад домішок етилового спирту дуже різноманітний і складний. Згідно з дослідженнями, в спиртах етилових, отриманих із різної сировини, знайдено більше 400-600 домішок, із них, поєднуючи методи газової хроматографії, ІК-спектроскопії з Фур'є-перетворенням та мас-спектроскопії, ідентифіковано лише біля 10 % сполучень [4].**

Природа домішок різноманітна. Домішки етилового спирту утворюються під час бродіння, в процесі хімічних перетворень при тепловій обробці сировини (метанол, фурфурол) або при перегонці, ректифікації і зберіганні (ацеталі, кротоновий альдегід, деякі естери). Більша частина домішок утворюється під час бродіння, що пов'язано із життєдіяльністю дріжджів і мікроорганізмів-контаніантів. Це, перш за все, вищі насичені спирти: пропіловий, ізобутиловий, ізоаміловий та інші, а також кислоти, ефіри, альдегіди, діацетил, ацетон. Причиною утворення деяких домішок, таких як ізопропіловий спирт, кротоновий альдегід і етилбутират, є інфікованість сировини маслянокислими бактеріями [5,6].

В 70-ті роки 20-го сторіччя Nikanen і Suomalainen вперше якісно і кількісно розшифрували склад летких домішок зрілої бражки із м'яси [6]. Було ідентифіковано 25 домішок у таких концентраціях, в мг/дм<sup>3</sup>: оцтовий альдегід – 28,0, пропанол – 914,0, ізобутанол – 932,2, бутанол – сліди, активний амілол –

874,2, ізоамілол – 2363,7, гексанол – 1,4, октанол – сліди, β-фенілетанол – 1,84, етилацетат – 351,0, пропілацетат – сліди, ізобутилацетат – 19,0, амілацетат – 138,0, феніл-етилацетат – сліди, ізобутилкаприлат – 1,06, ізобутилкапронат – 3,72, амілкапронат – 6,93, амілкаприлат – сліди, етилбутират – 3,93, етилкапронат – 1,86, етилкаприлат – 9,63. В бражці також виявлено гліцерин, оцтову та інші органічні кислоти, амінокислоти, азотовмісні та сірковмісні сполуки [6].

Дослідження, які проводились у наукових центрах різних країн, дозволили уточнити природу багатьох домішок спирту. Родопуло, Ріберо-Гайон, Suomalainen та інші вчені приходять до висновку, що якісний склад спиртових дистилатів, незалежно від виду харчової сировини, близький за складом домішок [6,7,8,9].

Гідролізний спирт за фізико-хімічними показниками подібний до спирту, виробленого із зерна або м'яси. Цей спирт характеризується підвищеною кислотністю, високою концентрацією метанолу, альдегідів, естерів, причому метилацетату міститься більше, ніж етилацетату. На відміну від харчового у гідролізованому спирті-сирці виявлено такі домішки, як циклопентанон, циклопентанол, циклогексанол, фурфуролетилловий естер, етилфуроат, борнеол [3,9,10].

Супутніми і характерними домішками синтетичного етилового спирту є ацетон, метилетилкетон, діетилловий естер, кротоновий альдегід, метанол, 2-пропанол, 2-бутанол, 3-бутанол. В деяких зразках синтетичного спирту виявлено широкий набір діалкілкетонів з парним числом атомів вуглецю [3,10].

Речовини, що складають основну масу домішок етилового спирту та продуктів ректифікації, за хімічними властивостями можуть бути віднесені до таких класів органічних сполук: одноатомні насичені спирти, аліфатичні альдегіди і кетони, ацеталі, карбонові кислоти, етери, насичені альдегіди і кетони, азотовмісні та сірковмісні сполуки.

Утворення одноатомних насичених спиртів, які прийнято називати «вищими», зв'язано з ростом дріжджів, накопиченням їх біомаси. Згідно з новими дослідженнями, одноатомні насичені спирти є своєрідними "маркерами", які дають можливість визначити природу походження етилового спирту – біохімічну або синтетичну [3,5,8]. Характерною ознакою спирту-сирцю, який отримано біохімічним способом із сільськогосподарської сировини, є наявність в ньому ізобутанолу в кількості більш 100 мг/дм<sup>3</sup> і ізоамілолу 200 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрація пропанолу зазвичай складає менше 100 мг/дм<sup>3</sup>. Але при зброджуванні дефектної сировини та порушенні процесу бродіння співвідношення вищих спиртів змінюється в бік збільшення пропілового спирту і зменшення ізоамілового [4,6].

Основною ідентифікаційною ознакою синтетичного спирту є наявність в ньому домішок вторинного бутанолу при відсутності вищих спиртів C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>. Своєрідним маркером синтетичного етилового спирту є також ізопропанол, концентрація його в етиловому спирті-ректифікаті із зерна як мінімум у 5-10 разів менша, ніж у синтетичному [10].

Метилловий спирт є характерною домішкою етилового спирту, виробленого із рослинної сировини.

Він утворюється під час теплової обробки сировини в результаті термічного та біохімічного розщеплення пектинових речовин. Беручи до уваги шкідливий вплив метанолу на живий організм, в усіх країнах розроблені норми, які суворо регламентують його вміст. У ДСТУ 4221:2003 в спирті ректифікованому кондиції "Пшенична сльоза" об'ємна частка метанолу складає 0,005 %. В ряді країн вимоги до спирту вищої очистки за пробою на метанол дуже жорсткі. Так, наприклад, в Чехії, Словаччині, Фінляндії, Німеччині і Франції виробляють спирт, який зовсім не містить метанолу або його концентрація складає 5,0-50,0 мг/дм<sup>3</sup> [4,6].

Серед альдегідів оцтовий альдегід складає близько 90 % та більше від їх загальної кількості. Оцтовий альдегід – продукт окисно-відновлювальної стадії бродіння, яка передують утворенню етилового спирту. Під час бродіння утворюється до 12-ти альдегідів, які містять від 2-х до 12-ти атомів вуглецю. В продуктах бродіння (сусло, бражка) відмічено порівняно великі концентрації діацетилю та ацетону. Діацетил є характерною домішкою спирту з м'яси. Його присутність пояснюють неприємний запах і смак спирту [5,6].

Ацеталі було ідентифіковано вперше в спирті ректифікованому із м'яси низької якості. Кількісний та якісний склад ацеталей в продуктах ректифікації спирту з головної фракції були вивчені під час налагодження цієї технології [6].

Карбонові кислоти утворюються в аеробних умовах бродіння із пірроиноградної кислоти. Всі карбонові кислоти є хвостовими домішками і в кількості 89-92 % виводяться із брагоректифікаційної установки з бардою і лютером, 1 % – з головною фракцією і 0,1-0,3 % – з ректифікованим спиртом [6].

Естери, як спирти і кислоти, є переважно продуктами ферментативних процесів при збродженні. Група естерів є найбільшою і належить до ароматичних речовин напоїв, формує їх смак і запах. В зразках епюрату було ідентифіковано естери масляної та валеріанової кислот; в ректифікованому спирті виявлено естери оцтової, пропіонової, масляної, валеріанової, капронової, енантової та каприлової кислот. Але кількісні дані вперше були одержані тільки для естерів оцтової та масляної кислот, які не найкращим чином впливають на дегустаційну оцінку етилового спирту. Такий спектр естерів знаходять тільки в спиртах-сирцях із зерна і м'яси. На хроматографах сучасних у різних зразках ректифікованого спирту кондиції "Люкс" та "Пшенична сльоза" виявляють слідові кількості етилацетату, етилпропанату, а також діетилового етеру. Для спиртів з незадовільною органолептичною оцінкою характерна так домішка, як етилбутират [4,5,6].

Леткі азотовмісні речовини (ЛАР) спирту представлені в основному аліфатичними амінами і аміаком. У ректифікованому спирті та продуктах ректифікації, одержаних із крохмалевмісної сировини, ідентифіковані аміламін, етиламін,

метиламін, пропіламін, бутиламін, диетиламін, диметиламін, дипропіламін, триметиламін, триетиламін [6,7,9].

Загальний вміст ЛАР у спирті-сирці з крохмалевмісної сировини складає 0,5-3,0 мг/дм<sup>3</sup> в перерахунку на аміак, а в ректифікованому спирті їх міститься значно менше: 0,01-0,3 мг/дм<sup>3</sup>. Спирт-сирець із м'яси містить ЛАР до 12 мг/дм<sup>3</sup>, в ректифікованому м'ясному спирті їх міститься не вище 0,5-0,8 мг/дм<sup>3</sup> [6,7].

Аміни негативно впливають на сенсорні показники спирту. Стандартні методи аналізу, прийняті в Україні, не передбачають контролю вмісту азотовмісних речовин у спирті, хоча в країнах ЄС їх вміст суворо регламентований і підлягає контролю [6].

До специфічних домішок спирту, виробленого із м'яси, належать сірковмісні сполуки. Більша частина цих сполук виводиться із брагоректифікаційної установки з лютером та сивушним маслом. В ректифікованому спирті міститься дуже невелика кількість – 0,002-0,008 мг/дм<sup>3</sup> сірковмісних сполук. Проте вони значно знижують загальну органолептичну оцінку спирту. Сірковмісні сполуки по можливості необхідно видаляти із сировини (м'яси) та бражки в процесі браго ректифікації [1,6].

Отже, більшість наукових досліджень, які були проведені, виявили два основних способи утворення домішок в спирті: метаболічний і технологічний. Перший спосіб залежить від виду використаних дріжджів, біохімічного складу суслу та умов їх культивування, а також рівня інфікованості збродженних середовищ, родового та видового походження мікрофлори, основних та допоміжних видів сировини. Другий спосіб залежить від ботанічного складу, біохімічної дефектності сировини, теплових режимів розварювання, а також технології виділення домішок в процесі ректифікації спирту [6]. Проте за умов реалізації технології "м'якого" розварювання сировини, коли процеси високотемпературної деструкції речовин зерна відсутні, співвідношення вкладів цих способів в процесі ініціації синтезу домішок змінюється переважно за першим метаболічним способом утворення домішок. На якісний і кількісний склад мікродомішок метаболічної природи впливає доброякісність зароджуваного субстрату, який, як відомо, залежить від результативності стадії гідродинамічної та ферментативної обробки крохмалевмісної сировини [9]. Підтвердженням цього є утворення ізопропанолу в різних концентраціях за умов низького рівня глюкози в середовищі або утруднення її транспортування в дріжджову клітину. Аби усунути цей недолік, науковці пропонують підкислення замісів ортофосфорною кислотою, яка проковує кислотний гідроліз крохмалю та декстринів і в результаті збільшують концентрацію зароджуванних вуглеводів в суслі, а ортофосфат-іони підвищують транспорт живильних речовин до дріжджової клітини. Таким чином вирішується питання підвищення якості, тому що ізопропанол, якщо потрапляє в спирт, додає до його смаку гіркоти, чим значно знижує його дегустаційну оцінку [6,10].

Застосуванням "м'якого" режиму розварювання за умов 70-75 °С сумарну кількість домішок знижують на 30 %. Змінюється метаболізм ряду супутніх

спиртам домішок, продукція домішок дріжджовою клітиною знижується, і в зрілій бражці відсутні етилацетат і бутанол, а вміст ізопропанолу знижується в 5 разів. Дегустаційний аналіз продукції показав, що спирти, вироблені із сировини бездефектне жито, за умов низькотемпературного розварювання мають високі органолептичні показники. Кожний із спиртів мав м'який смак і запах, а також був відсутній гіркий присмак, який останнім часом є характерною вадою навіть таких спиртів як "Люкс" і "Пшенична сльоза" [4,10].

Реалізуючи технологію "м'якого" розварювання сировини, схему термоферментативної обробки сировини, яка передбачає заміну солоду високоактивними ферментативними препаратами третього покоління типу Viscoferm, можна збільшити продуктивність, гнучкість у виборі сировини, зниження витрат на воду і електроенергію, експлуатаційні витрати та підвищити ефективність виробництва. А головне, застосування таких препаратів дозволяє підвищити якість зрілої бражки за рахунок зниження вмісту домішок, зокрема вищих спиртів, це значно поліпшує якість спирту [4].

**Таким чином, впливаючи на процеси утворення домішок в спирті як в метаболічний, так і в технологічний спосіб, можна до певної міри управляти хімічними та сенсорними характеристиками спирту.**

Заключною стадією виробництва етилового спирту є ректифікація, від якої головним чином залежить якість спирту. Для отримання спирту високої якості ректифікаційні установки оснащують додатковими колонами. Застосування різних технологічних прийомів брагоректифікації можливо отримати спирт етиловий ректифікований кондиції "Люкс" або "Пшенична сльоза" зокрема таких як:

- декарбонізація бражки з метою видалення летких домішок, в тому числі сірко- та азотовмісних сполук, діоксину вуглецю;
- диференційний відбір бражного дистилляту з подачею його на різні тарілки епюраційної колони;
- епюрація з гідроселекцією після попереднього укріплення бражного дистилляту;
- видалення головних та сивушних фракцій і

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Маринченко, В.О. Технологія спирту: підручник для студентів вищих навчальних закладів [Текст] / В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л. Шиян та ін.; під ред. В.О. Маринченка. - Вінниця: Поділля. - 2000, 2003. - 496 с.
2. Типовий технологічний регламент виробництва етанолу-сирцю [Текст]. ТР 30219014.008 - 2005. - К., 2005. - 54 с.
3. Кухаренко, А.А. Безотходная биотехнология этилового спирта [Текст] / А.А. Кухаренко, А.Ю. Винаров. - М.: Энергоатомиздат, 2001. - 272 с.
4. Шиян, П.Л. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика: монографія [Текст] / П.Л.Шиян, В.В.Сосніцький, С.Т.Олійнічук. - К.: Асканія, 2009. - 424 с.
5. Кнорре, Д.Г. Биологическая химия [Текст] / Д.Г. Кнорре, С.Д. Мызина. - М.: ФГУП. Издательство "Высшая школа", 2002 - 468 с.
6. Артюхов, В.Г. Влияние летучих примесей на качество пищевого спирта [Текст] / В.Г. Артюхов, Н.А. Нагурная. - М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1983. - Вып. 7. - 28 с.
7. Головченко, В.Н. Усовершенствование процессов многокомпонентной ректификации на основе методов математического моделирования [Текст]: дис. канд.техн.наук: 05.18.12 "Процессы и аппараты пищевых производств" / В.Н.Головченко; Киевский ордена Трудового Красного знамени технологический институт пищевой промышленности. - К., 1986. - 293 с.
8. Моисеенко, В.С. Образование высших спиртов в ходе метаболизма дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* [Текст] / В.С. Моисеенко, А.Б. Дячина, О.В. Грачева // Производство спирта и ликероводочных изделий. - 2004.- № 1 - с.11-13.
9. Цед, Е.А. Исследование биохимических особенностей получения и сбраживания спиртового суслу с использованием ферментных препаратов [Текст] / Е.А.Цед, С.В.Волкова, Л.М.Королева // Производство спирта и ликероводочных изделий. - 2007. - №4 - с.27-29.
10. Буряков, В. Математична модель процесу ректифікації багатоконпонентних сумішей [Текст] / В. Буряков, І. Сергієнко, О. Ходзінський // Харчова і переробна промисловість - 2008.- № 2 - с.16-17.
11. Буряков, В. Математичні моделі ректифікації [Текст] / В. Буряков // Харчова і переробна промисловість. - 2008.- № 12 - с.5-6.

концентрування їх в колоні концентрування домішок або в розгінних колонах [10,11].

Експлуатація таких колон, як епюраційна та ректифікаційна під зниженим тиском дає змогу не тільки вирішити енергетичні проблеми, а й одержувати спирт ректифікований етиловий високої якості кондиції "Пшенична сльоза" [1,4].

Встановлення додаткових тарілок в колонах дозволяє покращити очищення спирту та зменшити витрати технологічної пари і води, але збільшує капітальні витрати. Для підвищення якості спирту збільшують відбір фракцій з домішками, але це призводить до зниження виходу спирту.

**В Інституті кібернетики імені В.М. Глушкова НАН України розроблено та запатентовано спосіб для виробництва ректифікованого етилового спирту, що дає змогу виробляти спирт високої якості при мінімальних витратах спирту з побічними продуктами, та установку для його здійснення.**

**Спосіб дозволяє практично повністю видалити всі домішки, а метанол – до бажаної концентрації.**

Особливість розробленої технології полягає у тому, що епюрацію здійснюють при інтенсивній гідроселекції (цей процес ми назвали екстрактивною епюрацією), головні та проміжні домішки виводяться одним потоком у вигляді сивушно-естероальдегідного концентрату (або іншими словами, концентрату головних та проміжних домішок), метанольна фракція виводиться окремо з метанольної колони. Спосіб дозволяє значно підвищити органолептичні властивості спирту. При цьому витрати спирту з побічними фракціями складають 0,5 % і менше від безводного спирту [10,11].

**Спосіб та установка дозволяють здійснити глибоке та цілеспрямоване очищення спирту від головних, проміжних, кінцевих домішок, у тому числі верхніх проміжних домішок, які важко видаляються і негативно впливають на фізико-хімічні та органолептичні показники спирту, а також дають змогу виробляти спирт високої якості навіть з дефектної сировини.** Поступила 09.2011