

УДК 543.613.3

Аспирант А.А. Калиниченко¹, профессор Т.А. Кучменко²,
профессор Л.Ю. Арсеньева¹, профессор С.В. Иванов¹

¹(Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина) кафедра
экспертизы пищевых продуктов, тел. (044) 287-90-24

²(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии,
тел. (473) 255-07-62

E-mail: asya.kalini4enko@gmail.com

Graduate A.A. Kalinichenko¹, Professor T.A. Kuchmenko²,
Professor L.U. Arsenieva¹, Professor S.V. Ivanov¹

¹(National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine), department of foodstuff
expertise, phone (044) 287-90-24

²(Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia), department of
physical and analytical chemistry, phone (473) 255-07-62 E-mail:

asya.kalini4enko@gmail.com

Способ экспрессного определения отдельных показателей качества масла грецкого ореха по сигналам анализатора «электронный нос»

Express method for determination of selected quality indexes of walnut oil using analyzer signals «Electronic nose»

Реферат. В статье рассматривается процесс автоокисления масел, полученных способом холодного прессования. Установлено, что масло грецкого ореха быстро окисляется из-за преобладания в составе ненасыщенных жирных кислот (90,4%). Теоретически обосновано, что деструкция триглицеридов с накоплением одорирующих продуктов окисления свидетельствует о ходе достаточно глубоких окислительных процессов, которые не всегда сопровождаются изменениями органолептических показателей, не уловимы биологическими сенсорными системами. В работе показана возможность применения анализатора газов «МАГ-8» с методологией «электронный нос» для оценки степени окислительного прогоркания масла грецкого ореха по составу равновесной газовой фазы. Проанализированы изменения количественного и качественного состава летучих веществ над маслом грецкого ореха в процессе хранения. Разработан экспресс-способ определения перекисного числа по сигналам сенсора с покрытием полиэтиленгликоль себацинат, который наиболее селективно детектирует спирты, соединения с перекисными и гидроперекисными группами. Сигналы сенсора с покрытием дихлорогексан-18-краун-6, селективного к летучим кислотам, кетонам, эфирам, коррелируют с кислотным числом. Авторами предложен интегральный показатель степени окисления масла – площадь «визуального отпечатка», отражающего содержание перекисей, кислот, спиртов, кетонов, эфиров и продуктов их полимеризации.

Summary. This paper presents the autooxidation process of extra virgin oils. It was established that walnut oil rapidly oxidized due to the prevalence composed of unsaturated fatty acids (90,4%). Theoretically substantiated that the destruction of triglycerides with the accumulation of odorizing substances, oxidation products. This indicates that goes deep oxidation process, which is not accompanied by changes in the organoleptic characteristics. It is not perceptible by biological sensory systems. The paper deals the possibility of using gas analyzer «MAG-8» with methodology «electronic nose» to assess the oxidation rate of walnut oil in terms of composition and content the equilibrium gas phase. Changes in the quantitative and qualitative composition of volatile substances above oil during storage have been analysed. Express method for determination of peroxide value and acid value using signals of sensors coated with polyethyleneglycol sebacate and dicyclohexano-18-crown-6 has been developed. The authors offer the integral index of oil oxidation level – the area of «visual fingerprint» that be indicative for content of peroxides, acids, alcohols, ketones, esters, and their polymerization products.

Ключевые слова: анализ, качество, масло грецкого ореха, окисление, летучие вещества, сорбция, пьезосенсоры, «электронный нос».

Keywords: analysis, quality, walnut oil, oxidation, volatile compounds, sorption, piezosensors, «electronic nose».

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий интерес потребителя к продуктам с высокой биологической ценностью способствует расширению ассортимента растительных масел, для производства которых все чаще используют нетрадиционные сырьё, такое как плодовые и виноградные косточки, семена тыквы, томатов, зародыши пшеницы, рисовые отруби, ядра орехов, в том числе грецких.

Вследствие особенностей химического состава такие масла легко подвергаются окислению. Окисление жиров атмосферным воздухом (автоокисление) приводит к значительному ухудшению их потребительских свойств. Жиры, в которых начались окислительные процессы, имеют пониженную стойкость при дальнейшем хранении.

Высококачественные растительные масла не должны содержать ни первичных, ни вторичных продуктов окисления, или содержать их в малых количествах.

Окисление растительных масел в процессе производства не укладывается в рамки обычной общепринятой схемы окислительных процессов, предусматривающей постепенное разрушение ингибиторов в течение индукционного периода, сопровождаемое ростом перекисного числа.

Процесс окисления жирных кислот в зависимости от их строения и условий окисления протекает неодинаково. Окисление насыщенных жирных кислот и их эфиров сопровождается деструкцией углеродной цепи. В результате образуются низкомолекулярные кислоты: муравьиная, уксусная, масляная, капроновая, энантовая – и другие карбонилсодержащее соединения. Образовавшиеся альдегиды, кетоны и кислоты склонны к дальнейшему окислению и полимеризации.

Скорость окисления жиров определяется строением радикалов жирных кислот, входящих в состав триглицеридов, температурными условиями, присутствием в жирах катализаторов и ингибиторов окисления, действием света и радиации.

При автоокислении в пищевых жирах в зависимости от образовавшихся специфических продуктов окисления триглицеридов появляются разнообразные нежелательные при-

вкусы и запахи: олеистый, салостый, окисленный, металлический, рыбный, прогорклый.

Проблема установления корреляции между органолептическими свойствами жиров и химическими показателями является, как известно, весьма сложной, несмотря на распространение новых приборов для интегральной быстрой оценки состояния образца. Не прекращаются попытки найти универсальную химическую характеристику, на основании которой можно было бы объективно судить об органолептической порче жиров, масел и различных маслосодержащих продуктов.

Одни группы авторов предлагают в качестве универсальной характеристики перекисное число, другие – анизидиновое, третьи определяют присутствие кетонов, содержание эпокисей и т. п. [1].

Опыты показывают [2], что в одних случаях обнаруживается корреляция между изменениями органолептических свойств жиров и некоторыми химическими показателями (содержанием перекисей или эпокисей, альдегидов и кетонов). Сами по себе перекиси и эпокиси не имеют резко выраженного запаха и вкуса, не уловимы биологическими сенсорными системами. Однако их рост свидетельствует о ходе достаточно глубоких окислительных процессов, идущих с накоплением одорирующих продуктов окисления. Природа таких одорирующих веществ неодинакова для различных видов масел, технологии производства и условий хранения. В одних случаях это могут быть некоторые альдегиды, в других – кетоны, или низкомолекулярные свободные жирные кислоты, или свободные ненасыщенные жирные кислоты и т. п.

В настоящее время общепризнано, что ответственными за развитие нежелательных привкусов и запахов являются, в первую очередь, карбонильные соединения [3].

Информацию о качественном и количественном составе летучих веществ растительных масел получают с применением хроматографических, спектральных методов анализа, а также метода ВЭЖХ-масс-спектрологии [4]. С развитием современных методов удалось идентифицировать несколько десятков летучих веществ растительных масел [5].

Перспективной является разработка альтернативных методов, способов, имеющих единый методологический подход и не требующих сложного аппаратного оформления и многостадийной подготовки пробы.

Решение задачи возможно с применением интеллектуальных систем: «электронный нос», «электронный язык». «Электронные носы» широко применяются в анализе сырья и пищевых продуктов, ориентированы на установление идентичности и различий в составе легколетучих фракций образцов [6]. Особое место среди таких систем занимают анализаторы на основе модифицированных пьезокварцевых резонаторов (пьезосенсоры).

Управление чувствительностью и селективностью в таких системах возможно путем направленного подбора модификаторов электродов резонаторов. Результатами многочисленных системно проведенных исследований установлено [6], что наибольший объем аналитической информации по сигналам массива сенсоров может быть получен при комбинации в массиве сенсоров с универсальными, селективными и специфическими покрытиями. Такой набор сенсоров реализован в многоканальном анализаторе газов «МАГ-8» (производитель – ООО «Сенсорные технологии», РФ) на массиве сенсоров «Food-nanoC», который позволяет фиксировать изменения в составе сложных смесей различных соединений.

Цель исследования: оценить возможность применения анализатора газов «МАГ-8» на основе восьми разнохарактерных пьезосенсоров для изучения состояния масла грецкого ореха при хранении и возможности оценки по составу равновесной газовой фазы показателей качества, отражающих процессы окисления масла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного объекта исследований выбран образец масла грецкого ореха, полученный способом холодного прессования без добавления антиоксидантов.

В стеклянные пробоотборники помещали по 30 г масла ($n=12$), герметично закрывали. Основным фактором, катализирующим процесс окисления, выбран ультрафиолетовый свет. Пробы хранили на рассеянном свете при температуре 19 ± 2 °С. Общее время воздействия на пробы составило 8 суток, с шагом измерения 48 часов (4 контрольные точки).

В каждой контрольной точке отбирали 5 г средней пробы масла, помещали в стеклян-

ный бюкс с полиуретановой мембраной, выдерживали в течение 20 мин до насыщения равновесной газовой фазы (РГФ) легколетучими компонентами пробы. Индивидуальным шприцем отбирали 3 см^3 РГФ и вводили в ячейку детектирования многоканального анализатора газов «МАГ-8» с повторностью $n=3$.

Продолжительность измерения реакции сенсоров на смеси легколетучих соединений в РГФ над маслами составляла 1 мин с дискретностью 1 с.

В массиве сенсоров «Food-nanoC» в качестве модификаторов пьезокварцевых резонаторов (ПКР) применяли стандартные неподвижные хроматографические фазы различной полярности и специфические сорбенты, а именно: динонилфталат (ДНФ), полиэтиленгликоль себацинат (ПЭГ себацинат), полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГ адипинат), дициклогексан-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6), тритон X-100 (ТХ-100), полиэтиленгликоль 2000 (ПЭГ-2000), полидиэтиленгликоль сукцинат (ПДЭГ сукцинат), поливинилпирролидон (ПВП). Сорбенты характеризуются перекрестной чувствительностью к веществам различных классов органических легколетучих соединений, являющихся продуктами окислительной деструкции жиров (пероксиды, кетоны, спирты, кислоты, эфиры).

В программном обеспечении «MAGSoft» фиксировали частоты колебаний сенсоров (F_i , Гц), относительные их изменения (ΔF_i , Гц) во времени с шагом 1 с в виде хроночастотграмм, а также аналитические сигналы ($\Delta F_{\max}$, Гц), проводили статистическую обработку результатов измерений.

Аналитические сигналы пьезосенсоров – максимальные изменения частот колебания кварцевых пластин в результате сорбции компонентов РГФ над исследуемым объектом на тонких пленках сорбентов ($\Delta F_{\max}$, Гц), представленные в виде «визуального отпечатка» (ВО) максимумов, кинетические «визуальные отпечатки» и их площади ($S_{\text{ВО}}$, Гц·с).

В качестве основных показателей качества, характеризующих степень окисленности растительного масла, определяли по стандартным методикам перекисное [8] и кислотное число [9] для количественного определения перекисных и гидроперекисных групп, а также свободных жирных кислот и других титруемых щелочью веществ масла.

Жирнокислотный состав масла грецкого ореха определяли согласно ДСТУ ISO 5509-2002 «Жиры и масла животные и раститель-

ные. Приготовление метиловых эфиров жирных кислот (ISO 5509:2000, IDT)». Пробоподготовку осуществляли методом переэтерификации. Хроматографическое исследование пробы проводили согласно ДСТУ ISO 5508-2001 «Масла и жиры животные и растительные. Анализ методом газовой хроматографии метиловых эфиров жирных кислот (ISO 5508:1990, IDT)». Анализ состава жирных кислот проводили на капиллярном газовом хроматографе «Кристаллюкс – 4000М» с пламенно-ионизационным детектором на колонке SP-2560: длиной 100 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной покрытия 0,2 мкм. Условия хроматографирования: температура детектора – 250 °С, температура инжектора – 230 °С, давление на колонке – 0,8 атм., температурный градиент термостата колонок от 50 до 220 °С, (скорость 4 град./мин.), газ-носитель – азот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования особенностей протекания окислительного прогоркания масла грецкого ореха был изучен жирнокислотный состав масла (табл. 1.)

Т а б л и ц а 1

Содержание жирных кислот в масле грецкого ореха

Жирная кислота	Массовая доля в масле, %
Насыщенные жирные кислоты: 8,4%	
C _{11:0} ундециловая кислота	–
C _{14:0} миристиновая кислота	–
C _{16:0} пальмитиновая кислота	7,5
C _{18:0} стеариновая кислота	0,68
C _{20:0} арахидовая кислота	–
C _{22:0} бегеновая кислота	0,057
C _{24:0} лигноцериновая (тетракозановая) кислота	0,0075
Ненасыщенные жирные кислоты: 90,4%, в т. ч.:	
Мононенасыщенные жирные кислоты: 17,3%	
C _{16:1} пальмитолеиновая кислота	0,13
C _{17:1} гептадеценивая кислота	–
C _{18:1} п9с олеиновая кислота	17,0
C _{20:1} п9 гадолеиновая кислота	0,13
Полиненасыщенные жирные кислоты: 73,2%	
C _{18:2} п6с цис-линолевая кислота	60,2
C _{18:3} п3 альфа-линоленовая кислота	12,2
C _{18:3} п6 линоленовая кислота	–
C _{20:3} п6 цис-8, 11, 14-эйкозатриеновая кислота	0,5

Масло грецкого ореха по жирнокислотному составу относится к группе масел с

наибольшей массовой долей линолевой кислоты, таких как кукурузное, подсолнечное, виноградное, сафоновое, арбузное, томатное, тыквенное, кедровое масла [7].

В составе масла грецкого ореха преобладают ненасыщенные жирные кислоты – наиболее лабильные в отношении автоокисления компоненты жиров.

Для оценки изменений состояния пробы в каждой контрольной точке определяли перекисное (ПЧ) и кислотное число (КЧ) (рис.1), детектировали состав РГФ над пробой.

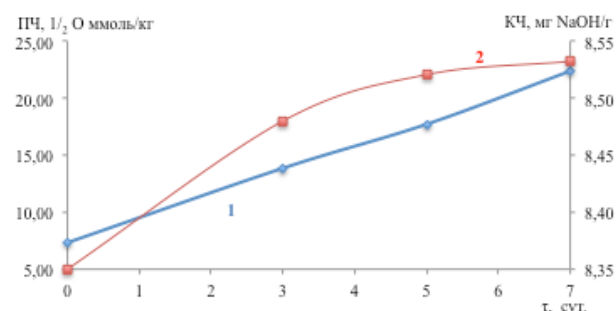


Рисунок 1. Изменение перекисного (1) и кислотного (2) чисел масла грецкого ореха в процессе хранения

Установлено, что проба в начальной точке эксперимента не соответствует нормативным показателям, значение кислотного числа выходит за границы верхней нормы 4 мг NaOH/г, что связано с производством масла из сырья, которое хранилось 11 месяцев после сбора урожая.

По хроночастотограммам определили наиболее информативные сенсоры в массиве, сигналы не информативных сенсоров из итоговой матрицы исключили. В идентичных условиях получены аналитические сигналы «электронного носа» в парах масла. Показатель стабильности – сдвиг частоты колебаний в течении 1 мин, не превышающий 2 Гц.

Для поиска количественного критерия оценки накопления легколетучих веществ как продуктов окисления триглицеридов рассматривали S_i под хроночастотограммами для единичных сенсоров, где i – модификатор сенсоров, а также суммарную площадь «визуального отпечатка», построенного по сигналам информативных сенсоров (ΣS).

Сводная информация представлена в табл. 2.

Аналитические сигналы информативных сенсоров итоговой матрицы многоканального анализатора газов «МАГ-8»

Модификатор пьезокварцевого резонатора	Аналитический сигнал	Контрольная точка			
		1	2	3	4
ПЭГ себацинат	$S_{\text{ПЭГсеб}}, \text{Гц}\cdot\text{с}$	105	114	136	150
	$\Delta F_{\text{max}}, \text{Гц}$	3	4	4	4
ПЭГ адипинат	$S_{\text{ПЭГад}}, \text{Гц}\cdot\text{с}$	136	160	153	153
	$\Delta F_{\text{max}}, \text{Гц}$	4	4	4	4
ДЦГ-18-К-6	$S_{\text{ДЦГ}}, \text{Гц}\cdot\text{с}$	72	110	115	144
	$\Delta F_{\text{max}}, \text{Гц}$	2	3	3	4
ТХ-100	$S_{\text{ТХ100}}, \text{Гц}\cdot\text{с}$	195	230	205	210
	$\Delta F_{\text{max}}, \text{Гц}$	5	5	5	5
ПЭГ-2000	$S_{\text{ПЭГ2000}}, \text{Гц}\cdot\text{с}$	230	204	220	220
	$\Delta F_{\text{max}}, \text{Гц}$	6	5	5	5
ПДЭГ сукцинат	$S_{\text{ПДЭГсукц}}, \text{Гц}\cdot\text{с}$	280	303	290	297
	$\Delta F_{\text{max}}, \text{Гц}$	6	7	7	7
ΣS		1616	1848	1890	1925

Наиболее заметно изменяется масса сорбата, а значит и концентрация легколетучих соединений в РГФ для сенсоров с покрытиями ПЭГ себацинат и ДЦГ-18-К-6, проявляющие сродство к кислотам, кетонам, спиртам и эфирам.

Несмотря на перекрестную чувствительность покрытий ПКР к веществам различных классов, ПЭГ себацинат наиболее селективно детектирует спирты, соединения с перекисными и гидроперекисными группами, а ДЦГ-18-К-6 – летучие кислоты, кетоны, эфиры в РГФ. Это подтверждается высокой достовер-

ностью результатов аппроксимации ($R^2=0,94$) площади под хроночастотограммой сенсора с покрытием ПЭГ себацинат с перекисным числом (рис. 2, а), достаточно высокой корреляцией ($R^2=0,87$) $S_{\text{ДЦГ}}$ с кислотным числом (рис. 2, б).

Показатели сенсора с покрытием ПЭГ себацинат коррелируют с перекисным числом, что позволит заменить длительный и дорогостоящий (реактивы) титриметрический метод точным, простым и экспрессным методом пьезокварцевого микровзвешивания.

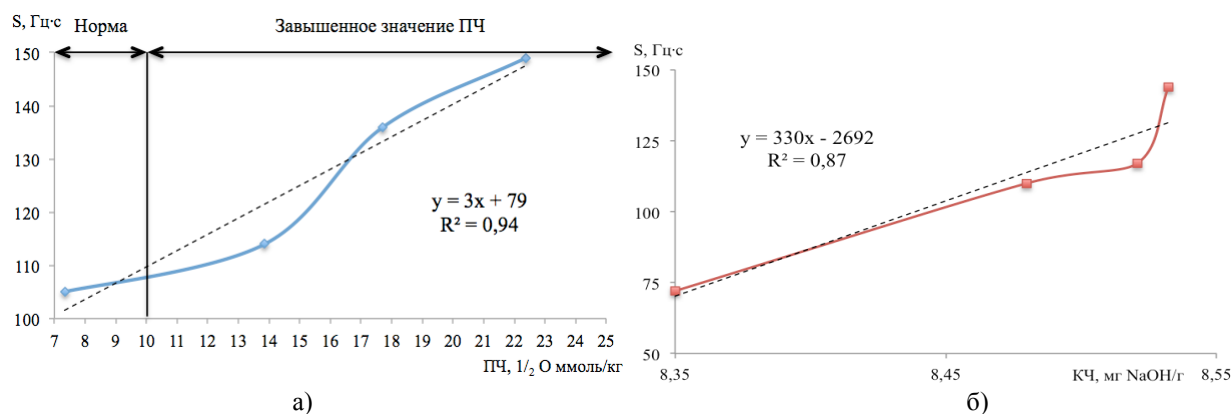


Рисунок 2. Корреляция площадей под хроночастотограммой сенсоров с покрытиями ПЭГ себ. (а) и ДЦГ-18-К-6 (б) с перекисным (а) и кислотным (б) числами

Однако в составе РГФ содержатся не только перекиси, кислоты, спирты, кетоны, эфиры, а и другие органические соединения, продукты их полимеризации, то корректнее для оценки степени окислительного прогоркания предложить интегральный показатель – суммарную площадь «визуального отпечатка».

По значению площади «визуального отпечатка» можно судить об общем содержании органических легколетучих соединений, являющихся продуктами окислительной деструкции жиров.

По результатам исследований получили статистически надежные «визуальные отпе-

чатки» максимальных сигналов пьезосенсоров для 1 и 4 контрольных точек проб масла грецкого ореха, качественный и количественный состав РГФ различен (рис. 3).

Установлено, что в процессе окисления изменяется геометрия «визуального отпечатка», возрастает площадь фигуры. Относительная разность площадей для 1 и 4 контрольных точек проб масла составляет $152 \pm 1\%$, абсолютная разность площадей – $12 \pm 0,5\%$, что

говорит о изменении состава РГФ над пробой масла в процессе окисления, образовании и накоплении пероксидов, низших жирных кислот, альдегидов, кетонов и продуктов их полимеризации.

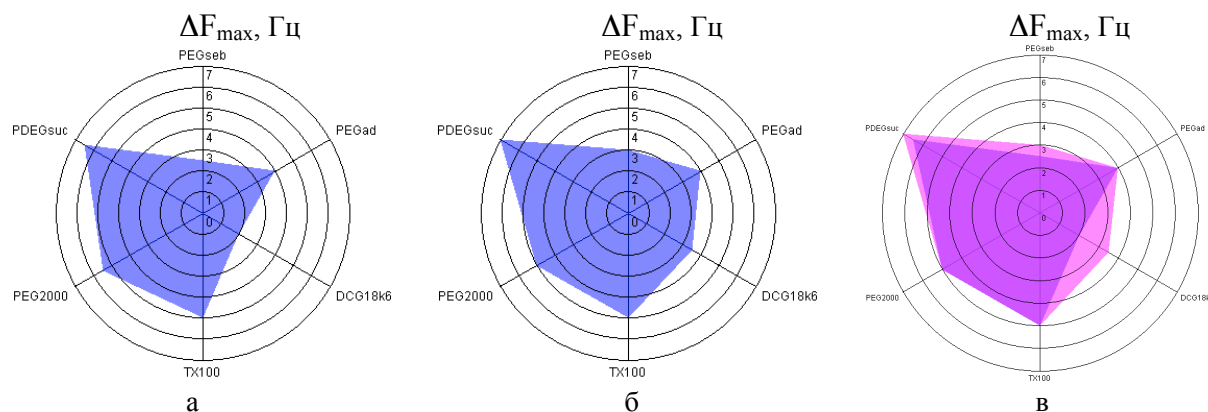


Рисунок 3. «Визуальные отпечатки» максимальных откликов пьезосенсоров газоанализатора «МАГ-8» над пробами масла грецкого ореха в 1 (а) и 4 (б) контрольных точках и их сравнения (в)

Динамика изменения S_{BO} в процессе окисления пробы носит полиномиальный характер (рис. 4, а). О том, что площадь «визуального отпечатка» отражает степень окисленности масла свидетельствует высокая досто-

верность результатов аппроксимации ($R^2=0,99$) S_{BO} с перекисным числом (рис. 4, б), по которому судят о степени окисленности масел [1, 2, 3, 4], и аналогичный характер изменения.

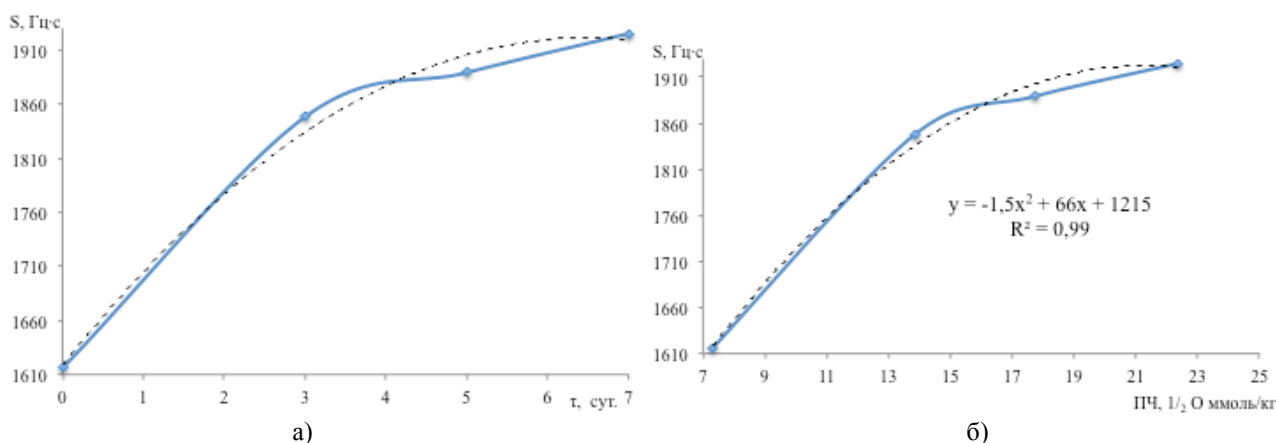


Рисунок 4. Динамика изменения площади ВО в процессе хранения пробы (а) и ее корреляция с перекисным числом (б)

Таким образом, за одно измерение по площади «визуального отпечатка» можно оценить степень окисленности растительного масла, на основании динамики изменения S_{BO} прогнозировать динамику изменения качества пробы. А по значениям площадей под хроночастотограммами сенсоров с покрытиями ПЭГ себацат и ДЦГ-18-К-6 судить о значе-

ниях перекисного и кислотного числа соответственно.

Разработанный способ интегральной оценки степени окисленности масла и отдельных показателей качества масла грецкого ореха осуществляется без сложной и многостадийной пробоподготовки, не требует высокой квалификации обслуживающего персонала.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Руководство по методам исследования, техникохимическому контролю и учёту производства в масложировой промышленности / под ред. В. П. Ржехина, А. Г. Сергеева. Л., 1967. Т. 1. Кн. 2. С. 967–985.
- 2 Срок годности пищевых продуктов. Расчет и испытания / Под ред. Р. Стеле; пер. с англ. В. Широкова под общ. ред. Ю. Г. Базарновой. Спб.: Профессия. 2006. 480 с.
- 3 Хомутов Б. И., Ловачев Л. Н. Хранения пищевых жиров. М.: «Экономика», 1972. 160 с
- 4 Химия жиров / Тютюнников Б. Н., Бухштаб З. И., Гладкий Ф. Ф. и др.; под ред. Ф. Ф. Гладкого. Харьков : НТУ «ХПИ», 2002. С. 389–400.
- 5 Эндогенный биофенол, жирные кислоты и летучие профили выбранных масел / З. Хайянь, Д. Бедгуд, А. Бишоп и др. // Пищевая химия. 2006. С. 1–8.
- 6 Кучменко Т. А. Инновационные решения в аналитическом контроле: уч. пособие. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2009. 252 с.
- 7 Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации: ГОСТ 30623-98. Введен 01. 01. 2000. М.: СТАНДАРТИНФОРМ, 2008. 20 с.
- 8 Растительные жиры и масла. Метод определения перекисного числа: ДСТУ 4570:2006. Введен 01. 01. 2008. Киев: Госпотребстандарт Украины, 2007. 8 с.
- 9 Масла растительные. Методы определения кислотного числа (ISO 660:1996, NEQ): ДСТУ 4350:2004. Введен 28. 11. 2004. Киев: Госпотребстандарт Украины, 2005. 8 с.
- 10 Масло грецкого ореха. Технические условия: ДСТУ 6047:2008. Введен 01. 01. 2009. Киев: Госпотребстандарт Украины, 2008. 18 с.

REFERENCES

- 1 Guidance on methods of research, technical and chemical control and production records in the oils and fats production industry / under the editorship of V. P. Rzhihin, A. G. Sergeev. L., 1967. Vol. 1. B. 2. P. 967–985. (In Russ.).
- 2 Understanding and measuring the shelf-life of food / Edited by R. Steele. Woodhead Publishing Ltd. 2004. 480 p. (In Russ.).
- 3 Chomutov B. I., Lovachev L. N. Storage of food fats. M.: «Economy», 1972. 160 p. (In Russ.).
- 4 Chemistry of fats / Tyutyunnykov B. N., Buchstab Z. I., Gladkyy F. F. and others; under the editorship F. F. Gladkyy. Kharkov: NTU «KPI», 2002. P. 389–400. (In Ukrainian)
- 5 Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils / Z. Haiyan, D. Bedgood, A. Bishop and other // Food chemistry. 2006. P. 1–8. (In English)
- 6 Kuchmenko T. A. Innovative solutions in the analytical control / T. A. Kuchenko. Voronezh: Voronezh. Reg. tehnol. Acad., LLC «SenTeh», 2009. 252 p. (In Russ.).
- 7 Oils and margarin products. Adulteration detection method: GOST 30623-98. Effective as of 01. 01. 2000. M.: STANDARTINFORM, 2008. 20 p. (In Russ.).
- 8 Vegetable fats and oils. Method for measurement of peroxide value: ISO 4570:2006. Effective as of 01. 01. 2008. Kyiv: Hospotrebandart of Ukraine, 2007. 8 p. (In Ukrainian)
- 9 Oils. Methods for determination of acid value (ISO 660:1996, NEQ): ISO 4350:2004. Effective as of 28. 11. 2004. Kiev: Hospotrebandart of Ukraine, 2005. 8 p. (In Ukrainian)
- 10 Walnut oil. Specifications: ISO 6047:2008. Effective as of 01. 01. 2009. Kyiv : Hospotrebandart of Ukraine, 2008. 18 p. (In Ukrainian)

