

П.А. Лисин, О.Н. Мусина, И.В. Кистер

## СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКАЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БИОЙОГУРТА

Проведен анализ реологических и термодинамических характеристик био йогурта с фруктово-ягодными компонентами. Изучена эффективная динамическая вязкость, напряжение сдвига, энергия активации. Установлено, что изменение динамической вязкости био йогурта при увеличении и уменьшении скорости сдвига образует кривую гистерезиса. Площадь, занимаемая кривой гистерезиса, характеризует, по мнению авторов, степень устойчивости структуры био йогурта к механическому воздействию, оказываемому на продукт. Для количественной оценки степени устойчивости рассчитана площадь, образуемая такой кривой гистерезиса. Оценка энергетического состояния био йогурта осуществлена путем определения энергии активации исследуемого продукта. Значение энергии активации может использоваться как сравнительная характеристика хранимоспособности молочных продуктов: чем больше данный показатель, тем выше при прочих равных условиях хранимоспособность продукта. Получены математические модели энергии активации вязкого течения молока и молочных продуктов.

Реологические характеристики, термодинамические характеристики, йогурт, динамическая вязкость, напряжение сдвига, энергия активации, модель.

### Введение

В дисперсных системах (по классификации академика П.А. Ребиндера) различают *коагуляционные* и *конденсационные структуры*, характеризующиеся различной природой связей и контактов частиц. В структурах *коагуляционного* типа частицы связаны межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса–Лондона, между ними возникают коагуляционные и точечные контакты. Между частицами имеются тонкие прослойки дисперсионной среды. Структура обладает небольшой прочностью, пластичными, эластичными и тиксотропными свойствами. *Тиксотропные* структуры после их механического разрушения способны восстанавливаться во времени [1]. В *конденсационных структурах* дисперсные частицы соединены фазовыми контактами, основанными на химических связях. Они обладают повышенной прочностью, упруго хрупкими свойствами, после механического разрушения не восстанавливаются.

Кисломолочные сгустки обладают одновременно необратимо разрушающимися и тиксотропными связями и имеют структуру смешанного типа – *коагуляционно-конденсационные* [1,2]. Кисломолочные продукты различаются по характеру сгустков. Так, сгустки йогурта, простокваши, кефира должны быть плотными, эластичными, с ровными краями на изломе, с отделением зеленоватой сыворотки при производстве кефира. Сгустки для творога должны обладать выраженными синергетическими свойствами, легко отдавать сыворотку при термомеханическом воздействии. То есть для творога в сгустке должна преобладать *конденсационная структура*, легко отделяющая сыворотку, с незначительным количеством коагуляционно-тиксотропных связей.

На структуру и свойства образующихся сгустков влияют химический состав молока, состав заквасок, режимы пастеризации и гомогенизации и некоторые другие технологические факторы. Увеличение в молоке массовой доли сухих веществ, особенно

белков, использование в заквасках энергичных кислотообразователей способствует образованию плотных прочных молочных сгустков с выраженными синергетическими свойствами. Повышение температуры пастеризации молока до 93–95 °С, обуславливающее денатурацию сывороточных белков, а также увеличение размера мицелл казеина при низких температурах хранения молока позволяет получить более прочные сгустки, но при этом снижается их синергетическая способность.

Структурно-механические свойства сгустков зависят от температуры сквашивания, кислотности сгустка, режимов охлаждения и созревания, от доз внесения хлористого кальция и сычужного фермента. Агрегация казеиновых частиц не наблюдается до достижения кислотности, соответствующей средней части логарифмической фазы развития молочнокислых стрептококков закваски. Как известно, за *лаг-фазой* наступает логарифмическая фаза максимальной скорости размножения бактерий, когда число клеток увеличивается в геометрической прогрессии. А затем наступает фаза зрелости или старения, во время которой бактериальные клетки начинают гибнуть. До середины *логарифмической фазы* развития молочнокислой микрофлоры наблюдается увеличение дисперсности казеиновых частиц, а со второй половины этой фазы начинаются агрегация казеиновых мицелл и уменьшение их дисперсности.

Кисломолочные напитки (йогурты, кефир, простокваша и др.) относятся к аномально вязким (псевдопластичным) жидкостям. До скорости сдвига  $300 \text{ с}^{-1}$  они имеют выраженную аномалию вязкости, а при более высоких скоростях сдвига ведут себя как ньютоновские жидкости. Наибольшее воздействие на консистенцию кисломолочных напитков оказывают насосы, охладители, расфасовочные машины. В отличие от вязкости молока и сливок, вязкость кисломолочных напитков зависит не только от напряжения, но и от скорости сдвига. Вязкость зави-

сит также от температуры, содержания жира и кислотности продуктов. На реологические свойства кисломолочных напитков в значительной мере влияют режимы тепловой обработки и вид заквасочной культуры. При низкой температуре пастеризации сгусток слабый, с повышением температуры и увеличением выдержки нагревания сгусток становится плотнее и прочнее. Это объясняется повышением степени гидратации и дезагрегации мицелл казеина, а также увеличением содержания денатурированных сывороточных белков.

Структура и консистенция кисломолочных продуктов зависят от гомогенизации молока (рекомендуемые режимы: давление 12,5–17,5 МПа при 55–65 °С). При повышении дисперсности жировых шариков получается продукт с гомогенной консистенцией и стабильной структурой.

Среди большого количества структурно-механических характеристик, описывающих состояние кисломолочных продуктов, важное место отводится *напряжению сдвига и эффективной динамической вязкости*. Для биоогурта важным фактором является как консистенция, так и её устойчивость в процессе хранения. Консистенция биоогурта характеризуется реологическими показателями коагулированного белка.

**Цель** данной работы – изучение и анализ характеристик биоогуртов с фруктово-ягодными композициями, в частности – эффективной динамической вязкости и напряжения сдвига и энергии активации, а также получение математических моделей энергии активации вязкого течения молока и молочных продуктов.

#### Материалы и методы

Объект исследования – биоогурты с фруктово-ягодными композициями [3]. Определяли структурно-механические характеристики биоогуртов с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2» (рис. 1). Рабочий узел ротационного вискозиметра «Реотест-2» представляет собой измерительное устройство типа «цилиндр–цилиндр». В данном цилиндрическом измерительном устройстве исследуемый материал помещается в кольцевой зазор, образующийся между двумя коаксиальными цилиндрами (рис. 1). Наружный неподвижный цилиндр радиусом  $R$  выполнен в виде измерительной емкости. В нее помещается измеряемый материал, а сам цилиндр может быть помещен с целью измерения при определенной постоянной температуре в термостатирующую баню, подключаемую к жидкостному циркуляционному термостату. Внутренний цилиндр радиусом  $r$  и длиной  $L$  вращается с постоянной скоростью вращения. Он соединен через измерительный вал с цилиндрической винтовой пружиной, отклонение которой является мерой для вращающего момента  $M$ , действующего на внутренний цилиндр. Отклонение пружинного элемента воспроизводится потенциометром, включенным в мостовую схему: причем изменение тока, протекаемого по диагонали мостовой схемы, является пропорциональным вращающему моменту  $M$  пружины. Ротационный вискозиметр «Реотест-2» пригоден как для определения

динамической вязкости ньютоновской жидкости, так и для проведения реологических исследований неньютоновских жидкостей. При помощи «Реотеста» измеряют структурную вязкость, дилатансию, пластичность и тиксотропию.

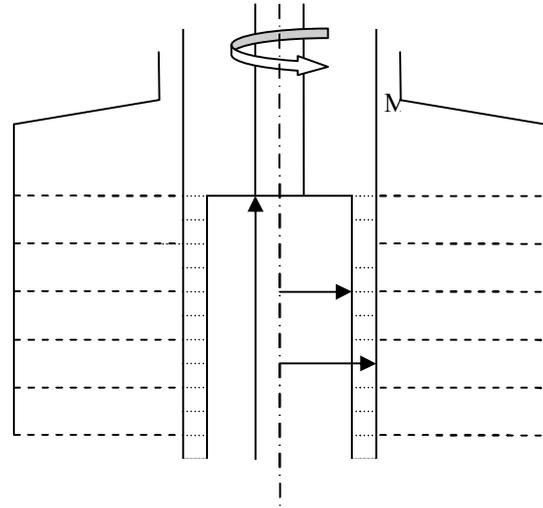


Рис. 1. Принципиальная схема ротационного вискозиметра «Реотест-2»

Обработка результатов измерений проводилась стандартными методами математической статистики с использованием пакета программ MS Excel и MathCAD Pro.

Течение обычных жидкостей при ламинарном режиме подчиняется уравнению Ньютона:

$$\tau = \frac{F}{S} = \eta \cdot \frac{dU}{dx}, \quad (1)$$

где  $\tau$  – тангенциальное напряжение сдвига, действующее между двумя слоями;  $F$  – сила, вызывающая течение жидкости (по абсолютной величине равна силе внутреннего трения);  $S$  – площадь, к которой приложена сила;  $dU$  – изменение скоростей между двумя слоями жидкости, находящимися на расстоянии  $dx$  и движущимися с разными скоростями;  $dU/dx$  – градиент скорости сдвига или скорость сдвига (обозначается  $D$ );  $\eta$  – коэффициент пропорциональности.

При  $dU/dx = 1$ ,  $\tau = \eta$ , тогда принимает физический смысл напряжения сдвига при градиенте скорости, равном единице, и носит названия коэффициента внутреннего трения, или коэффициента вязкости.

Системы, вязкость которых зависит от напряжения сдвига, называются неньютоновскими жидкостями. Для них характерна нелинейная зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига. Снижение вязкости с ростом напряжения сдвига называют аномалией вязкости, или структурной вязкостью. Название термина вполне оправдано, так как природа явления связана именно с изменением внутренней структуры жидкости при течении. При этом

происходит изменение ориентации макромолекул в потоке, изменение формы макромолекул и их деформация, а также частичный или полный распад ассоциатов макромолекул, т.е. изменение среднестатистического объема равновесных лабильных структур, возникающих и распадающихся в концентрированных растворах полимеров вследствие межмолекулярного взаимодействия. Деформация и ориентация макромолекул в продукте тем больше, чем выше градиент скорости движения жидкости.

Напряжение сдвига  $\tau$ , развиваемое в исследуемом продукте, рассчитывают по формуле

$$\tau = z \cdot \alpha, \quad (2)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига ( $10^{-1}$ Па);  $Z$  – постоянная цилиндра Реотеста ( $10^{-1}$ Па);  $\alpha$  – показания индикаторного прибора.

Константа цилиндра  $z$  зависит от геометрических размеров цилиндрической системы и от постоянной упругости пружины динамометра. Значения  $z$  для различных измерительных систем приведены в паспортных таблицах прибора.

Скорость сдвига  $D$  ( $c^{-1}$ ), называемая часто скоростью деформации, определяет перепад (градиент) скоростей движения элементарных слоев жидкости в кольцевом зазоре. Скорость сдвига зависит от геометрических размеров цилиндрической системы и пропорциональна скорости вращения цилиндра. Скорость сдвига указана для всех ступеней вращения и типов измерительных цилиндрических систем.

По рассчитанному напряжению сдвига  $\tau$  и скорости сдвига  $D$  вычисляют динамическую вязкость продукта  $\eta$  (мПа·с) [1, 4]

$$\eta = \frac{\tau}{D} \cdot 100, \quad (3)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость, мПа·с;  $\tau$  – напряжение сдвига,  $10^{-1}$ Па;  $D$  – скорость сдвига,  $c^{-1}$ .

### Результаты и их обсуждение

Нами проведены эксперименты по изучению структурно-механических характеристик биоюгурта с фруктово-ягодными наполнителями. Графическая иллюстрация динамики изменения напряжения сдвига и эффективной динамической вязкости приведена на рис. 2 и 3.

Коэффициенты детерминации (прогнозирования) для представленных линейных математических моделей  $R^2$  близки по величине к единице, следовательно, можно констатировать о высоком уровне адекватности полученных математических моделей. Скорость изменения напряжения сдвига биоюгурта как при увеличении, так и при уменьшении скорости сдвига есть величина постоянная и составляет при увеличении  $0,2844$  Па/ $c^{-1}$ , а при уменьшении –  $0,2578$  Па/ $c^{-1}$ . Учитывая погрешность измерения напряжения сдвига, скорость изменения данного показателя для биоюгурта в исследуемом интервале равна  $0,27$  Па/ $c^{-1}$ .

Изменение динамической вязкости достаточно хорошо описывается степенной зависимостью, коэффициент детерминации равен при увеличении скорости сдвига  $0,9997$ , при уменьшении –  $0,9714$  (рис. 3).

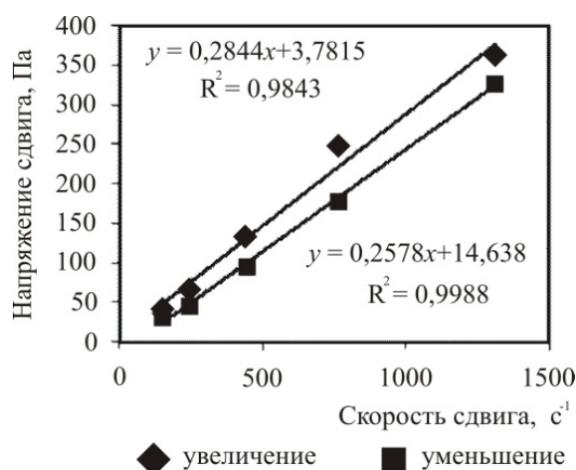


Рис. 2. Динамика изменения напряжения сдвига биоюгурта при увеличении и уменьшении скорости сдвига

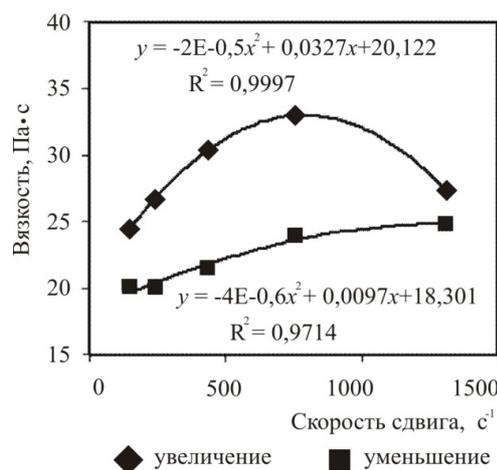


Рис. 3. Динамика изменения эффективной динамической вязкости биоюгурта при увеличении и уменьшении скорости сдвига

Изменение динамической вязкости биоюгурта при увеличении и уменьшении скорости сдвига образует кривую гистерезиса (рис. 3). Площадь, занимаемая кривой гистерезиса, характеризует, по нашему мнению, степень устойчивости структуры биоюгурта к механическому воздействию, оказываемому на продукт. Чем меньше данная площадь, тем слабее силы взаимодействия между молекулами продукта (время релаксации – время восстановления начальных значений показателей, характеризующих структуру, минимальны), и наоборот.

Для количественной оценки степени устойчивости необходимо определить площадь, образуемую кривой (петлей) гистерезиса. Расчет площади произведен с помощью программы MathCAD Pro как определенный интеграл разности двух функций (рис. 3) исходя из следующих соображений:

увеличение скорости сдвига:  $Y_1 = -2 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 0,0327 \cdot x + 20,122$ ;

уменьшение скорости сдвига:  $Y_2 = -4 \cdot 10^{-6} \cdot x^2 + 0,0097 \cdot x + 18,301$ ;

$$S = \int_{x_1}^{x_2} (Y_1 - Y_2) dx = 5663,03,$$

где  $S$  – площадь, образованная кривой (петлей) гистерезиса;  $Y_1$  – уравнение изменения вязкости при увеличении скорости сдвига;  $Y_2$  – уравнение изменения вязкости при уменьшении скорости сдвига;  $x$  – скорость сдвига,  $c^{-1}$ .

Пределы интегрирования  $x_1 = 145 c^{-1}$ ,  $x_2 = 1312 c^{-1}$ .

Оценка энергетического состояния биоогурта осуществлена путем определения энергии активации исследуемого продукта. Как известно, для того чтобы молекула жидкости «перескочила» из одного положения равновесия в другое, должны нарушиться связи с окружающими ее молекулами и образоваться связи с новыми соседями. Для разрыва межмолекулярных связей требуется энергия активации  $E_a$  – термодинамического параметра. Такой переход молекулы из одного положения равновесия в другое является переходом через потенциальный барьер высотой  $E_a$ .

Энергия активации является тем показателем, которая характеризует **меру структурированности** исследуемого биообъекта. Значение энергии активации может использоваться как сравнительная характеристика хранимостпособности пищевых продуктов. Чем больше данный показатель, тем хранимостспособность продукта выше (при прочих равных условиях).

Энергия активации вязкости течения определена с использованием уравнения Френкеля-Эйринга по формуле

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (4)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость продукта, Па·с;  $A$  – постоянная, имеющая размерность вязкости, Па·с;  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $R=8,32$  Дж/(моль·К);  $T$  – термодинамическая температура, К.

Прологарифмируем уравнение (4)

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (5)$$

Введем следующие обозначения:  $y = \ln \eta$ ;  $a = -\ln A$ ;  $b = E_a/R$ ;  $x = 1/T$ .

С учетом этих обозначений получаем линеаризованное уравнение регрессии  $y=a+bx$ . Вычислив коэффициенты  $a$  и  $b$ , можно рассчитать предэкспоненциальный множитель  $A$  и энергию активации  $E_a$ .

В работе была предпринята попытка определить вид функциональной кривой изменения вязкости продукта от температуры путем их спрямления.

Данная задача была осуществлена путем выбора полулогарифмической шкалы, что показано на рис. 4. Если для рассматриваемой реакции применимо уравнение Аррениуса, то  $\ln(\eta)$  должен линейно зависеть от  $1/T$ . Поэтому если отложить найденные значения в координатах  $\ln(\eta)=f(1/T)$  (эти координаты называют *аррениусовскими*), то все точки должны уложиться на одной прямой. По наклону этой прямой определяется энергия активации процесса.

Энергия активации вязкого течения связана с разрывом вторичных связей и временных узлов флуктуационной сетки, поэтому прямолинейный вид зависимости  $\ln \eta$  от  $1/T$  свидетельствует об образовании связей одного вида. Величина энергии активации указывает на образование структуры в системе за счет водородных связей. Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что характер кривых всех исследуемых продуктов одинаков.

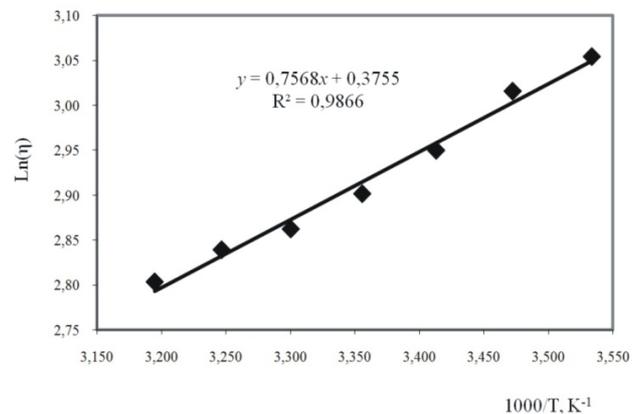


Рис. 4. Линеаризация экспериментальных данных динамической вязкости биоогурта в аррениусовских координатах

Линейный характер зависимостей, полученных нами в экспериментах,  $\ln(\eta)$  от  $1/T$  свидетельствует о корректности данного приближения и позволяет определить значения энергии активации вязкого течения.

На основании математической обработки экспериментальных зависимостей  $\ln(\eta)$  от  $1/T$  определены энергии активации вязкого течения (значения коэффициента вязкости для всех молочных продуктов соответствовали скорости сдвига  $81 c^{-1}$ ).

В табл. 1 приведен алгоритм (последовательность) расчета значения энергии активации и предэкспонентного показателя.

В табл. 2 сведены расчетные величины энергии активации вязкого течения молока и молочных продуктов, а также приведены значения предэкспоненциальных множителей, ошибки прогнозирования. Адекватность математических моделей оценивалась коэффициентом детерминации ( $R^2$ ).

Полученные модели энергии активации вязкого течения молока и молочных продуктов могут использоваться как сравнительная характеристика их хранимостспособности: чем больше данный показатель, тем хранимостспособность продукта выше (при прочих равных условиях).

Таблица 1

Изменение эффективной динамической вязкости биоогурта в зависимости от температуры (скорость сдвига равна  $145 \text{ с}^{-1}$ )

$^{\circ}\text{C}$	T, K	$1000/T, \text{ K}^{-1}$	$\eta_s, \text{ Па}\cdot\text{с}$	$\ln(\eta)$	$R, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	$\eta_p, \text{ Па}\cdot\text{с}$	$(\eta_s - \eta_p)/\eta_s$
10	283	3,534	21,2	3,054	8,314	21,2	0,0014
20	293	3,413	19,1	2,950	8,314	19,3	0,0117
25	298	3,356	18,2	2,901	8,314	18,5	0,0167
30	303	3,300	17,5	2,862	8,314	17,7	0,0140
35	308	3,247	17,1	2,839	8,314	17,0	0,0035
40	313	3,195	16,5	2,803	8,314	16,4	0,0070
Энергия активации, кДж/моль =						6,292	
предэкспоненциальный множитель						1,456	
Ошибка прогноза, %							0,91

Таблица 2

Энергия активации течения  
молока и молочных продуктов

Продукт (интервал температур)	Энергия активации, кДж/моль	$A, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	Ошибка прогноза, %	Коэффициент детерминации
Сливки Ж = 80 % (40...80 $^{\circ}\text{C}$ ) [5, 6]	32,50	0,62	6,68	0,987
Сливки Ж = 70 % (40...80 $^{\circ}\text{C}$ ) [5, 6]	30,62	0,13	6,21	0,973
Сливки Ж = 60 % (40...80 $^{\circ}\text{C}$ ) [5, 6]	18,29	0,38	4,40	0,970
Сливки Ж = 50 % (40...80 $^{\circ}\text{C}$ ) [5, 6]	12,80	0,83	0,64	0,999
Сливки Ж = 40 % (40...80 $^{\circ}\text{C}$ ) [5, 6]	10,13	0,91	0,58	0,998
Восстановленное молоко, Ж = 2,5 % (5...50 $^{\circ}\text{C}$ ) [5]	20,57	0,44	2,79	0,990
Пастеризованное молоко Ж=3,2 % (5...80 $^{\circ}\text{C}$ ) [4]	18,37	0,96	5,27	0,990
Вода (0...100 $^{\circ}\text{C}$ )	15,45	1,81	3,50	0,990
Биоогурт Ж=1,5 % (10...40 $^{\circ}\text{C}$ )	6,29	1,45	0,91	0,987

### Выводы

Проведен анализ реологических и термодинамических характеристик биоогурта с фруктово-ягодными компонентами. Изучена эффективная динамическая вязкость, напряжение сдвига, энергия активации. Скорость изменения напряжения сдвига биоогурта как при увеличении, так и при уменьшении скорости сдвига есть величина постоянная. Изменение динамической вязкости биоогурта описывается степенной зависимостью. Установлено, что изменение динамической вязкости биоогурта при увеличении и уменьшении скорости сдвига образует кривую гистерезиса. Площадь, занимаемая кривой гистерезиса, характеризует, по нашему мнению, степень устойчивости структуры биоогурта к механическому воздействию, оказываемому на продукт. Чем меньше данная площадь, тем слабее силы

взаимодействия между молекулами продукта, и наоборот. Для количественной оценки степени устойчивости рассчитана площадь, образуемая такой кривой гистерезиса. Оценка энергетического состояния биоогурта осуществлена путем определения энергии активации исследуемого продукта. Значение энергии активации может использоваться как сравнительная характеристика хранимоспособности молочных продуктов: чем больше данный показатель, тем выше при прочих равных условиях хранимоспособность продукта. Определен вид функциональной кривой изменения вязкости продукта от температуры путем их спрямления. По наклону полученной прямой и определяется энергия активации процесса. В результате получены математические модели энергии активации вязкого течения молока и молочных продуктов.

### Список литературы

1. Косой, В.Д. Контроль качества молочных продуктов методами физико-химической механики / В.Д. Косой, М.Ю. Меркулов, С.Б. Юдина. – СПб.: ГИОРД, 2005. – 208 с.
2. Косой, В.Д. Реология молочных продуктов: теория, научные исследования, справочный материал: лабораторный практикум / В.Д. Косой, Н.И. Дунченко, М.Ю. Меркулов. – М.: ДеЛи принт, 2010. – 826 с.
3. Мусина, О.Н. Современное состояние биотехнологии комбинированных молочных продуктов (обзор). 2. Тенденции совершенствования основных видов комбинированных молочных продуктов / О.Н. Мусина // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2008. – № 4. – С. 62–65.
4. Горбатов, А.В. Реология мясных и молочных продуктов / А.В. Горбатов. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 383 с.

5. Осинцев, А.М. Теоретическое и экспериментальное исследование процессов, лежащих в основе свертывания молока: монография / А.М. Осинцев. – Кемерово, 2003. – 120 с.

6. Осинцев, А.М. Развитие фундаментального подхода к технологии молочных продуктов: монография / А.М. Осинцев. – Кемерово, 2004. – 138 с.

ФГБОУ ВПО «Омский государственный аграрный университет им. П.А. Столыпина»,  
644008, Россия, г. Омск, Институтская площадь, 2,  
Тел. (3812) 24-39-76,  
e-mail: adm@omgau.ru

ГНУ «Сибирский научно-исследовательский институт сыроделия Россельхозакадемии»,  
656016, Россия, г. Барнаул, ул. Советской Армии, 66.  
Тел. (3852) 56-46-12,  
e-mail: sibniis.altai@mail.ru

SAMMURY

**P.A. Lisin, O.N. Musina, I.V. Kister**

## **STRUCTURAL-MECHANICAL AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF BIO-YOGURT**

---

The analysis of rheological and thermodynamic characteristics of bio-yogurt with fruit and vegetable components are given. Efficient dynamic viscosity, shear stress and activation energy are studied. It is established that the change of dynamic viscosity of bio-yogurt forms the hysteresis curve when the increase and the decrease of the shear rate take place. According to the authors, the area occupied by the hysteresis curve characterizes the degree of the bio-yogurt structure stability to the mechanical impact. The area formed by the hysteresis curve has been calculated for a quantitative assessment of the stability degree. Evaluation of the bio-yogurt energy state is carried out by means of the product activation energy determination. The value of the activation energy can be used as a relative characteristic of dairy products keeping ability: the higher the value, the higher the keeping ability. Mathematical models of activation energy of viscous flow of milk and dairy products are created.

Rheological and thermodynamic characteristics, yogurt, dynamic viscosity, shear stress, activation energy, model.

---

Omsk state agrarian University by P.A. Stolypin,  
644008, Russia, Omsk, Institutskaya square, 2.  
Phone (3812) 24-39-76,  
e-mail: adm@omgau.ru

Siberian research Institute for cheese-making  
Russian Academy of agricultural Sciences,  
656016, Russia, Barnaul, Sovetskaya Army, 66.  
Phone: (3852) 56-46-12,  
e-mail: sibniis.altai@mail.ru

*Дата поступления: 24.12.2013*

