

УДК 582.475.4; 661.12:001.891

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ  
ЭФИРНОГО МАСЛА СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ, ПОЛУЧЕННОГО  
РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ****COMPARATIVE ANALYSIS OF PHYSICAL AND CHEMICAL INDEXES  
OF ESSENTIAL OIL OF THE PINE ORDINARY, RECEIVED BY  
DIFFERENT METHODS**

©Солдатова С. Ю.

канд. техн. наук

*Московский государственный университет пищевых производств  
г. Москва, Россия, sibiria4ka-65@mail.ru*

©Soldatova S.

*PhD, Moscow State University of food productions  
Moscow, Russia, sibiria4ka-65@mail.ru*

©Дубровин Г. А.

*Московский государственный университет пищевых производств  
г. Москва, Россия, darm\_sel@mail.ru*

©Dubrovin G.

*Moscow State University of food productions  
Moscow, Russia, darm\_sel@mail.ru*

©Смирнов Д. А.

*Московский государственный университет пищевых производств  
г. Москва, Россия*

©Smirnov D.

*Moscow State University of food productions  
Moscow, Russia*

*Аннотация.* Исследованы физико–химические показатели образцов эфирных масел сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), полученных перегонкой с водяным паром и экстракцией летучими растворителями. Выявлено, что качественные показатели экстракционных образцов значительно отличаются от соответствующих показателей эфирного масла, полученного перегонкой.

*Abstract.* Physical and chemical indexes of exemplars of essential oils of a pine ordinary are investigated (*Pinus sylvestris* L.), received by wet distillation and extraction by volatile solvents. It is revealed that quality indicators of extraction exemplars considerably differ from the corresponding indexes of the essential oil received by distillation.

*Ключевые слова:* кислотное число, эфирное число, число омыления, эфирное масло, абсолютное масло, сосна обыкновенная, перегонка, экстракция.

*Keywords:* acid number, esterification number, saponification ratio, essential oil, absolute oil, pine ordinary, distillation, extraction.

*Введение*

Эфирные масла являются основным сырьем для производства парфюмерно–косметических изделий и пищевых эссенций, применяются в фармацевтической промышленности, в медицине. Реже используются для ароматизации пищевых продуктов, напитков, изделий бытовой химии и гигиены, как растворители.

Применение эфирных масел в медицине не ограничивается только ароматерапией, их используют и как лекарственные средства, поскольку эфирные масла обладают широчайшим спектром биологической активности. Хорошо изучены антимикробные, противовоспалительные, регенерирующие, седативные свойства эфирных масел [1, 2, 3].

Объектом данного исследования стало эфирное масло сосны обыкновенной, типичной представительницы хвойных деревьев в наших лесах. Сосновое масло является совокупностью эфирных масел, извлекаемых из разных частей растения: хвои, молодых побегов, шишек и древесной фракции лапника [4, 5].

Интерес именно к этому виду сырья объясняется уникальностью получаемого эфирного масла и универсальностью его применения. Эфирные масла хвойных обладают особенно мощным антисептическим действием и в значительной степени обуславливают фитонцидные свойства этих растений, что, безусловно, важно для медицины и фармакологии [4, 6].

Характерный приятный расслабляющий запах хвои — также результат присутствия специфических эфирных масел. Известно, что подавляющее большинство людей воспринимают хвойный аромат очень позитивно, поэтому он широко используется в ароматерапии, в парфюмерных композициях, в отдушках [7, 8].

Использование сосны в качестве эфирномасличного сырья оправдано и с практической точки зрения. Россия является страной с преобладанием хвойных лесов в центральном и восточном регионах. Технология лесозаготовительной промышленности не предполагает использования при лесозаготовке лапника хвойных деревьев. Лапник, чаще всего, попросту сжигается на месте. Комплексная переработка ценного растительного сырья дает возможность получить дорогостоящий продукт высокого качества из фактически бросового материала.

Переработка эфирномасличного сырья осуществляется физико–химическими и механическими методами. К первым относятся перегонка эфирных масел с водяным паром, экстракция летучими и нелетучими растворителями, сорбция различными сорбентами. Механические методы — это прессование и соскабливание. Выбор метода переработки зависит от свойств сырья и получаемого масла, типа эфирномасличных вместилищ, характера связи эфирного масла с сырьем [9].

Для переработки травянистого сырья, к которому можно отнести молодые побеги и хвою сосны, чаще всего используют метод экстракции летучими растворителями и метод перегонки с водяным паром [1, 2].

Метод экстракции основан на различной растворимости компонентов эфирных масел в специально подобранных растворителях. В качестве летучих растворителей используют неполярные или слабополярные органические соединения, такие как гексан, хлороформ, петролейный эфир, этиловый спирт. При этом экстрагируемые вещества переходят в растворитель, отгоняя который из образовавшегося раствора (мисцеллы) получают экстракт–конкрет. Помимо собственно эфирного масла конкреты содержат жиры, смолы и воски, которые придают продукту своеобразный полный гармоничный запах, отличающийся от запаха чистого эфирного масла, вследствие чего широко используются в парфюмерной промышленности [10].

Конечным продуктом процесса экстракции является абсолю (абсолютное эфирное масло). Для его получения экстракт–конкрет растворяют в этиловом спирте, затем охлаждают. Эфирное масло растворяется в спирте, а находящиеся в конкрете воски кристаллизуются и выпадают в осадок. После фильтрации, при которой происходит разделение восков и спиртовой мисцеллы, этиловый спирт отгоняется, и на выходе остается чистое эфирное масло–абсолю [10].

Метод перегонки с водяным паром основан на летучести эфирных масел с парами воды. Перегонку ведут при температуре около 100 °С. При нагревании эфирномасличного сырья компоненты эфирных масел переходят в паровую фазу и в смеси с парами воды

направляются на конденсацию, а затем на отделение воды. По окончании процесса получают чистое эфирное масло, которое особенно ценится в медицине [10, 11].

*Цель и задачи исследования.* Целью нашей работы было сравнение физико–химических характеристик образцов эфирных масел сосны обыкновенной, полученных перегонкой с водяным паром и экстракцией летучими растворителями. Для этого требовалось решить следующие задачи:

- получить эфирное масло методом перегонки;
- получить эфирное масло абсолю методом экстракции сырья летучими растворителями: гексаном, петролейным эфиром, хлороформом, а также системой этих растворителей (1:1:1);
- определить качественные (физико–химические) показатели эфирного масла в каждом случае;
- сравнить качественные характеристики полученных образцов эфирных масел

#### *Материалы и методы исследования*

*Подготовка сырья.* В качестве эфирномасличного сырья использовался лапник сосны обыкновенной, собранный в апреле в Подмосковье. Сырье подсушивалось в тени при температуре 25 °С до удаления посторонней влаги. Для сокращения потерь эфирного масла сырье измельчалось непосредственно перед началом процесса перегонки либо экстракции.

*Получение эфирного масла перегонкой с водяным паром.* Извлечение эфирного масла вели, пропуская водяной пар над нагретым сырьем. Смесь паров эфирного масла и воды, проходя через каплеуловитель, попадает в холодильник, где конденсируется и стекает в делительную воронку для отстаивания и разделения. Эфирное масло, находящееся в дистилляте во взвешенном состоянии, отделяют гравитационным методом. Для более полной декантации, смеси дают отстояться не менее часа. За это время большая часть взвешенных частиц масла всплывает на поверхность, после чего эфирное масло легко отделяется от когобационных вод.

*Получение абсолютного эфирного масла экстракцией летучими растворителями.* Эфирное масло получали непрерывной экстракцией на аппарате Сокслета. Использовались растворители гексан–н, петролейный эфир 40/70, хлороформ, а также система этих трех растворителей (1:1:1). Для получения конкрета отгоняли растворитель, после чего в конкрет добавляли 96% этиловый спирт, смесь фильтровали, из полученной спиртовой мисцеллы отгоняли спирт и получали абсолютное масло.

*Определение плотности и показателя преломления эфирного масла.* Согласно ГОСТ 14618.10.

*Определение угла вращения плоскости поляризации света.* Согласно ГОСТ ISO 592.

*Определение растворимости в водно–спиртовых смесях.* В соответствии с ГОСТ 14618.11.

*Определение кислотного числа.* Согласно ГОСТ 30143.

*Определение эфирного числа и числа омыления.* По ГОСТ 30144.

#### *Результаты и обсуждение*

Методом перегонки с водяным паром были получены образцы эфирного масла из двух фракций сырья сосны обыкновенной: хвойной (эф. м. №1) и древесной фракции соснового лапника (эф. м. №2).

Методом экстракции растворителями были получены образцы абсолютного эфирного масла: растворитель — гексан–н (абсолю №1), растворитель — петролейный эфир 40/70 (абсолю №2), растворитель — хлороформ (абсолю №3), система растворителей гексан–петролейный эфир–хлороформ 1:1:1 (абсолю №4).

Полученные эфирные масла сосны имеют свойственные данному продукту органолептические характеристики. Масло древесной фракции обладает наиболее приятным запахом по сравнению с другими образцами. Запах масла, полученного из хвойной фракции

сырья, включает в себя травянистые нотки, необычные для данного продукта. Эфирное масло абсолю при нормальных условиях вязкое, имеет более темный цвет, более полный характерный аромат.

Для проверки подлинности полученных масел были определены физические характеристики масел: плотность, показатель преломления, угол вращения плоскости поляризации, растворимость в водно-спиртовых смесях. Для сравнения использовались коммерческие образцы эфирного масла сосны производства ООО Аспера и ООО Эльфарма.

Плотность эфирных масел зависит от сроков сбора сырья, способа его получения, длительности и условий хранения. Пониженная плотность эфирного масла говорит о несвоевременности сбора эфирномасличного сырья и ненасыщенности его кислородными соединениями. Высокое значение указывает на осмоление масла. Результаты определения плотности эфирных масел представлены в Таблице 1.

Таблица 1.

ПЛОТНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПРИ 25 °С

| <i>Эфирное масло</i> | <i>Плотность, г/см<sup>3</sup></i> |
|----------------------|------------------------------------|
| Эф. м. №1            | 0,868                              |
| Эф. м. №2            | 0,881                              |
| Абсолю №1            | 0,910                              |
| Абсолю №2            | 0,907                              |
| Абсолю №3            | 0,904                              |
| Абсолю №4            | 0,903                              |
| Аспера               | 0,847                              |
| Эльфарма             | 0,865                              |

Как видим, значения плотности близки между собой. Согласно стандарту, принятому в РФ, плотность эфирного масла сосны обыкновенной должна составлять 0,868–0,903 г/см<sup>3</sup>, а по нормативам Американской ассоциации эфирных масел (ЕОА) — от 0,857 до 0,885 г/см<sup>3</sup> [7].

Эфирные масла, полученные в ходе работы, соответствуют стандартам РФ и ЕОА. Из-за низкой плотности, коммерческие масла не соответствуют Российскому стандарту, а нормативам ЕОА соответствует только масло фирмы Эльфарма. Отмечено также, что абсолютное масло имеет большую плотность, чем эфирное масло, полученное перегонкой.

Качество и подлинность эфирных масел характеризует показатель преломления. Поскольку при нормальных условиях абсолю представляет собой насыщенную цветом вязкую субстанцию, для определения его характеристик используются 10% спиртовые растворы. Спиртовые растворы абсолю обладают гораздо больше цветностью и мутностью, чем эфирное масло, полученное методом перегонки с водяным паром. Поэтому показатели преломления и угла вращения плоскости поляризации были определены не для всех образцов (Таблица 2).

Таблица 2.

ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПРИ 25 °С

| <i>Эфирное масло</i> | <i>Показатель преломления</i> |
|----------------------|-------------------------------|
| Эф. м. №1            | 1,4840                        |
| Эф. м. №2            | 1,4765                        |
| Аспера               | 1,4680                        |
| Эльфарма             | 1,4675                        |

Согласно стандарту, принятому в РФ, показатель преломления эфирного масла сосны обыкновенной, должен находится в пределах 1,458–1,485. Значения показателей

преломления исследуемых образцов близки по значениям. Эфирные масла, полученные в ходе работы, отвечают требованиям стандарта РФ.

Угол вращения плоскости поляризации света является еще одним важным показателем подлинности. Поскольку эфирные масла являются смесью оптически активных веществ, то определяемая константа зависит от его состава. Результаты определения приведены в Таблице 3.

Таблица 3.

УГОЛ ВРАЩЕНИЯ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПРИ 25 С °

| <i>Эфирное масло</i> | <i>Угол вращения, град.</i> |
|----------------------|-----------------------------|
| Эф. м. №1            | 14,90                       |
| Эф. м. №2            | 15,10                       |
| Абсолю №1            | 16,00                       |
| Абсолю №2            | 16,00                       |
| Аспера               | 14,80                       |
| Эльфарма             | 16,95                       |

Углы вращения плоскости поляризации исследованных эфирных масел также близки по значению.

Еще одним показателем подлинности эфирного масла является его растворимость в водно–спиртовых смесях. Данные приведены в Таблице 4.

Таблица 4.

РАСТВОРИМОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ В ВОДНО–СПИРТОВЫХ СМЕСЯХ ПРИ 25 С °

| <i>Эфирное масло</i> | <i>Растворимость 1 мл эфирного масла в 10 мл раствора этилового спирта, с объемной долей спирта</i> |     |     |     |     |     |     |
|----------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                      | 96%   | 95% | 90% | 85% | 80% | 75% | 70% |
| Эф. м. №1            | +   | +   | +   | +   | +   | +   | –   |
| Эф. м. №2            | +   | +   | +   | +   | +   | –   | –   |
| Абсолю №1            | +   | +   | +   | +   | –   | –   | –   |
| Абсолю №2            | +   | +   | +   | +   | –   | –   | –   |
| Абсолю №3            | +   | +   | +   | +   | –   | –   | –   |
| Абсолю №4            | +   | +   | +   | +   | –   | –   | –   |
| Аспера               | +   | +   | +   | +   | +   | –   | –   |
| Эльфарма             | +   | +   | +   | +   | +   | +   | –   |

(“+” растворимо, “–” нерастворимо»).

Проанализированные эфирные масла имеют практически одинаковую растворимость в водно–спиртовых растворах, за исключением абсолю, в состав которого входит не только эфирное масло, но и другие спирторастворимые сопутствующие компоненты сырья.

Таким образом, сравнивая показатели качества и подлинности разных образцов эфирных масел, мы можем сделать вывод о совпадении или близких значениях большинства характеристик. Следовательно, в ходе эксперимента мы получили образцы эфирного масла сосны обыкновенной надлежащего качества и степени очистки.

Далее были определены химические характеристики эфирных масел, значения которых в значительной степени зависят от способа получения эфирного масла и условий его хранения.

Это, в первую очередь, кислотное число, по величине которого мы можем судить о количестве свободных жирных кислот в исследуемом образце и о качестве масла в целом. В результате разложения сложных эфиров содержание свободных жирных кислот в эфирных маслах увеличивается при тепловом воздействии, при длительном процессе извлечения масла, а также при хранении [9].

Эфирное число — количество (мг) КОН, необходимое для омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г эфирного масла. По этому показателю мы можем судить о содержании сложных эфиров в масле. Эфирное число, как и кислотное, колеблется в определенных границах, зависящих от компонентного состава эфирного масла. Результаты представлены в Таблице 5 и на гистограммах (Рисунок 1).

Таблица 5.

КИСЛОТНЫЕ И ЭФИРНЫЕ ЧИСЛА ОБРАЗЦОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

| Образец   | Кислотное число, мг КОН/г | Эфирное число, мг КОН/г |
|-----------|---------------------------|-------------------------|
| Эф. м. №1 | 0,4277                    | 22,44                   |
| Эф. м. №2 | 0,7094                    | 33,94                   |
| Абсолю №1 | 57,4                      | 392,8                   |
| Абсолю №2 | 60,8                      | 407,4                   |
| Абсолю №3 | 64,8                      | 426,4                   |
| Абсолю №4 | 61,3                      | 409,6                   |
| Аспера    | 0,5379                    | 39,27                   |
| Эльфарма  | 0,6059                    | 109,39                  |

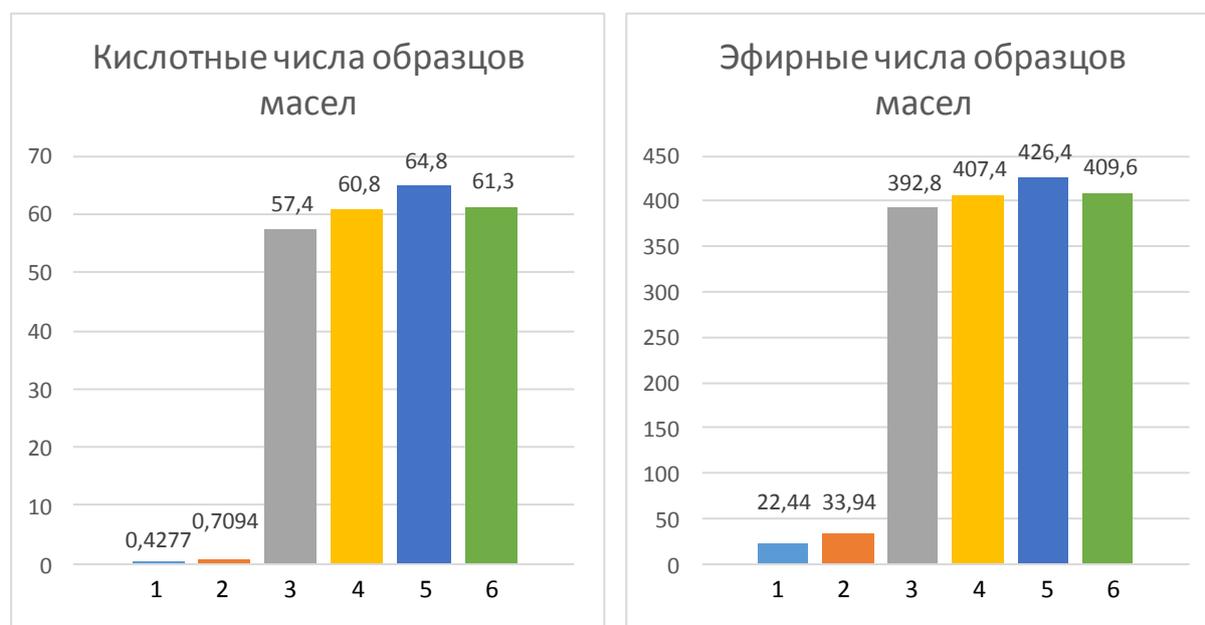


Рисунок 1. Кислотные и эфирные числа исследованных образцов  
 1 — эф. м. №1; 2 — эф. м. №2; 3 — абсолю №1; 4 — абсолю №2;  
 5 — абсолю №3; 6 — абсолю №4.

Кислотное и эфирное число образцов абсолю в среднем в 4 раза выше, чем у масла, полученного перегонкой с водяным паром.

Поскольку число омыления представляет собой суммарное значение кислотного и эфирного чисел, оно позволяет сравнить образцы с учетом общей способности к омылению содержащихся в них свободных жирных кислот и сложных эфиров (Таблица 6).

Как видно из Таблицы 6, числа омыления образцов абсолютных масел в среднем в 16 раз превышают числа омыления эфирных масел, полученных перегонкой. Данное соотношение наиболее точно показывает разницу в способности образцов эфирных масел к омылению. На Рисунке 2 изображены диаграммы, представляющие соотношения кислотного и эфирного чисел у разных образцов эфирных масел.

Таблица 6.

ПОКАЗАТЕЛИ ЧИСЛА ОМЫЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

| Эфирное масло | Число омыления, мг KOH/г |
|---------------|--------------------------|
| Эф. м. №1     | 22,86                    |
| Эф. м. №2     | 34,65                    |
| Абсолю №1     | 450,2                    |
| Абсолю №2     | 468,2                    |
| Абсолю №3     | 491,2                    |
| Абсолю №4     | 470,9                    |

Как видно из диаграмм, абсолю характеризуется большим процентным содержанием свободных жирных кислот по сравнению с эфирным маслом, полученным методом перегонки. Соответственно, в составе последнего большую долю от общего количества омыляемых веществ занимают сложные эфиры.



Рисунок 2. Соотношение значений кислотных и эфирных чисел образцов. (красный — эфирное число; синий — кислотное число).

Исходя из результатов проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Эфирные масла, извлекаемые из хвои и древесной части лапника сосны обыкновенной различаются по составу, органолептическим и физико-химическим характеристикам. Эфирное масло хвои обладает выраженным травянистым запахом, запаху масла древесной фракции более присущи характерные хвойные смолистые ноты.
2. Выбор растворителя для экстракции эфирных масел сосны существенно влияет как на выход масла, так и на его качественные характеристики.
3. Эфирные масла, полученные перегонкой с водяным паром, по качественным характеристикам и составу значительно отличаются от экстракционных масел. Первые практически не содержат смол, проявляют легкотекучие свойства. Эфирное мало абсолю, полученное методом экстракции летучими растворителями, густое и слаботекучее.
4. Экстракционные эфирные масла характеризуются большим содержанием свободных жирных кислот и относительно меньшим содержанием сложных эфиров.
5. Выбор способа извлечения эфирного масла сосны обыкновенной зависит от назначения готового продукта. Для парфюмерно-косметической промышленности рекомендуется использовать экстракционные масла, которые представляют собой многокомпонентные системы. Для медицинских целей рекомендованы масла, полученные перегонкой, как более чистые в химическом отношении субстанции.

*Список литературы:*

1. Коренская И. М., Ивановская Н. П. Лекарственные растения и лекарственное растительное сырье, содержащие эфирные масла и горечи. Ч. 1. Воронеж: Издательско-полиграфический центр ВГУ, 2006. 63 с.
2. Коренская И. М., Ивановская Н. П. Лекарственные растения и лекарственное растительное сырье, содержащие эфирные масла и горечи. Ч. 2. Воронеж: Издательско-полиграфический центр ВГУ, 2006. 83 с.
3. Стикс В., Вайгеншторфер У. В царстве запахов. Эфирные масла и их применение. М.: Навеус, 2005. 144 с.
4. Горячкина Е. Г., Минович В. М. Лекарственные растения различных семейств и сырье, содержащие эфирные масла: методическое пособие. Иркутск: ИГМУ, 2014. 46 с.
5. Чекушкина Н. В., Невзорова Т. В., Ефремов А. А., Фракционный состав эфирного масла сосны обыкновенной // Химия растительного сырья. 2008. №2. С. 87–90.
6. Монографии ВОЗ о лекарственных растениях, широко используемых в Новых независимых государствах. (ННГ): Всемирная организация здравоохранения, 2010. 455 с.
7. Лоулес Д. Энциклопедия ароматических масел. М.: КРОН-ПРЕСС, 2000. 288 с.
8. Хейфиц Л. А., Дашунин В. М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. Справ. изд. М.: Химия, 1994. 256 с.
9. Гуринович Л., Пучкова Т. Эфирные масла. Химия, технология, анализ и применение. М.: Школа косметических химиков, 2005. 192 с.
10. Сидоров И. И., Турышева Н. А., Фалеева Л. П., Ясюкевич Е. И. Технология натуральных эфирных масел и синтетических душистых веществ. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 368 с.
11. Войткевич С. А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии. М.: Пищевая промышленность, 1999. 329 с.

*References:*

1. Korenskaya I. M., Ivanovskaya N. P. Lekarstvennyye rasteniya i lekarstvennoe rastitelnoe syre, sodержashchie efirnye masla i gorechi (Medicinal plants and medicinal herbs containing essential oils and bitterness). Part 1. Voronezh, Izdatelsko-poligraficheskii tsentr VGU, 2006, 63 p.
2. Korenskaya I. M., Ivanovskaya N. P. Lekarstvennyye rasteniya i lekarstvennoe rastitelnoe syre, sodержashchie efirnye masla i gorechi (Medicinal plants and medicinal herbs containing essential oils and bitterness). Part 2. Voronezh, Izdatelsko-poligraficheskii tsentr VGU, 2006, 83 p.
3. Stiks V., Vaigenshtorfer U. V tsarstve zapakhov. Efirnye masla i ikh primeneniye (In the realm of scents. Essential oils and their use. Moscow, Naveus, 2005, 144 p.
4. Goryachkina E. G., Mirovich V. M. Lekarstvennyye rasteniya razlichnykh semeistv i syre, sodержashchie efirnye masla (Medicinal plants of different families and raw materials containing essential oils): manual. Irkutsk, IGMU, 2014, 46 p.
5. Chekushkina N. V., Nevzorova T. V., Efremov A. A. Fraktsionnyi sostav efirnogo masla sosny obyknovennoi (Fractional composition of pine essential oil Scots). Khimiya rastitelnogo syrya, 2008, no. 2, pp. 87–90.
6. Monografii VOZ o lekarstvennykh rasteniyakh, shiroko ispolzuemykh v Novykh nezavisimyykh gosudarstvakh (NNG): Vsemirnaya organizatsiya zdravookhraneniya, 2010, 455 p.
7. Loules D. Entsiklopediya aromatischikh masel (Encyclopedia of aromatic oils). Moscow, KRON-PRESS, 2000, 288 p.
8. Kheifits L. A., Dashunin V. M. Dushistye veshchestva i drugie produkty dlya parfyumerii (Fragrances and other products for perfumes). Ref. ed. Moscow, Khimiya, 1994, 256 p.
9. Gurinovich L., Puchkova T. Efirnye masla. Khimiya, tekhnologiya, analiz i primeneniye (Essential oils. Chemistry, technology, analysis and application). Moscow, Shkola kosmeticheskikh khimikov, 2005, 192 p.

10. Sidorov I. I., Turysheva N. A., Faleeva L. P., Yasyukevich E. I. Tekhnologiya naturalnykh efirnykh masel i sinteticheskikh dushistykh veshchestv (The technology of natural essential oils and synthetic fragrances). Moscow, Legkaya i pishchevaya promyshlennost, 1984, 368 p.

11. Voitkevich S. A. Efirnye masla dlya parfyumerii i aromaterapii (Essential oils for perfumes and aromatherapy). Moscow, Pishchevaya promyshlennost, 1999. 329 p.

*Работа поступила  
в редакцию 16.07.2016 г.*

*Принята к публикации  
18.07.2016 г.*