

УДК 574.5+(581.19:582.5)

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *POTAMOGETON PERFOLIATUS* L. ИЗ ЛАДОЖСКОГО ОЗЕРА В НАЧАЛЕ ПЕРИОДА ПЛОДОНОШЕНИЯ*

© Ю.В. Крылова¹, Е.А. Курашов^{1,2**}, Г.Г. Митрукова^{2,3}

¹Институт наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета, 10 линия, 33–35, Санкт-Петербург, 199178 (Россия)

²Институт озероведения Российской академии наук, ул. Севастьянова, 9, Санкт-Петербург, 196105 (Россия), e-mail: evgeny_kurashov@mail.ru;

³Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, ул. Профессора Попова, 14, Санкт-Петербург, 197376 (Россия)

Впервые проведено хромато-масс-спектрометрическое исследование эфирного масла рдеста пронзеннолистного (*Potamogeton perfoliatus* L., семейство Potamogetonaceae) в начале фазы плодоношения, произрастающего в Свирской губе Ладожского озера, с целью выявления его качественного и количественного составов. Эфирное масло, содержащее летучие низкомолекулярные органические соединения (ЛНОС), из высушенных растений получили методом паровой гидродистилляции в течение 6 ч с использованием аппарата Клевенджера. ЛНОС (их состав и содержание) в эфирном масле выявляли при помощи хромато-масс-спектрометрического комплекса TRACE DSQ II (Thermo Electron Corporation) в программном режиме температур с использованием декафторбензофенона и бензофенона в качестве внутренних стандартов. Всего обнаружено 134 ЛНОС, из которых идентифицировано 124. Среди ЛНОС рдеста пронзеннолистного преобладали соединения, относящиеся к альдегидам (20,17%) и спиртам (18,32%). Основными компонентами эфирного масла *P. perfoliatus* были (Е)-гекс-2-еналь (10,14%) и манол (6,04%), являющиеся биологически активными соединениями. Кроме этих соединений, в компонентный состав ЛНОС рдеста пронзеннолистного входит большое количество соединений с разнотипной биологической активностью, которые, возможно, играют определенную роль в биотических взаимодействиях *P. perfoliatus* с другими гидробионтами в озерной экосистеме.

Ключевые слова: *Potamogeton perfoliatus* L., летучие низкомолекулярные органические соединения, эфирное масло, компонентный состав, хромато-масс-спектрометрия, Ладожское озеро.

Введение

Рдест пронзеннолистный (*Potamogeton perfoliatus* L., сем. Potamogetonaceae) – многолетнее водное растение, почти космополит, с ветвистым тонким стеблем 30–40 см длиной и погруженными в воду листьями. Листья полупрозрачные, от округло-яйцевидной до яйцевидно-ланцетной формы, 1,5–7 (10) см длиной и 1,5–3,5 см шириной, сидячие, со стеблеобъемлющим сердцевидным основанием, на верхушке тупые или

острые, слегка волнистые по краю. Прилистники крупные, рано опадающие. Соцветия 2–3 см длиной, многоцветковые. Плодики косо-обратно-яйцевидные, 2–4 мм длиной. Цветет в июле, плодоносит в июле-августе. Произрастает на всей территории России, кроме арктических и пустынных районов [1].

Рдест пронзеннолистный широко распространен в Ладожском озере, особенно в его южной части. Часто является доминирующим видом в растительных ассоциациях и выполняет структурообразующую роль [2].

Крылова Юлия Викторовна – кандидат географических наук, доцент кафедры экологической безопасности и устойчивого развития регионов, e-mail: juliakrylova@mail.ru

Курашов Евгений Александрович – доктор биологических наук, профессор, заведующий лабораторией гидробиологии, профессор кафедры экологической безопасности и устойчивого развития регионов, e-mail: evgeny_kurashov@mail.ru

Митрукова Галина Геннадьевна – кандидат биологических наук, младший научный сотрудник лаборатории гидробиологии, ассистент кафедры микробиологии, e-mail: galya-21@mail.ru

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcrpm.2016021189s.

** Автор, с которым следует вести переписку.

Литературных данных по химическому составу *P. perfoliatus* достаточно много, однако сведения о полном компонентном составе эфирных масел рдеста пронзеннолистного в литературе отсутствуют.

Ряд авторов исследовали количественные и качественные изменения аминокислотного состава рдеста пронзеннолистного в зависимости от абиотических условий произрастания [3, 4]. Исследован липидный состав *P. perfoliatus* [4–6], получены сведения о полисахаридах [4] и флавоноидах [7], количестве фенольных соединений, содержащихся в рдесте пронзеннолистном [8]. Имеется информация о наличии экидстероидов в *P. perfoliatus* [9].

Цель работы – исследовать компонентный состав летучих низкомолекулярных органических соединений (ЛНОС) рдеста пронзеннолистного, произрастающего в Ладожском озере, в начале фазы плодоношения.

Экспериментальная часть

Изучен компонентный состав эфирного масла рдеста пронзеннолистного, произрастающего на территории России (Ленинградская область, Свирская губа Ладожского озера, 60°31,449' с.ш.; 32°41,063' в.д.). Сбор исследуемых растений (только побеги) производился 27 июля 2014 г. в литоральном местообитании в монодоминантной ассоциации *P. perfoliatus* на чистой воде у уреза плотных зарослей тростника обыкновенного (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud., сем. Poaceae).

Данное озерное местообитание с глубиной 2 м и прозрачностью воды 1,3 м (измерено по диску Секки) характеризовалось следующими значениями параметров, определенных при помощи многопараметрического зонда YSI 6600D: температура – 22,3 °С; электропроводность – 0,082 мС/см; минерализация – 0,056 г/л; концентрация кислорода – 97,4%, 8,47 мг/л; рН – 7,4; окислительно-восстановительный потенциал – 135 мВ; концентрация аммонийного азота – 0,14 мг/л; концентрация нитратного азота – 2,8 мг/л; концентрация хлоридов – 0,43 мг/л; численность цианобактерий – 1409 кл/мл; концентрация хлорофилла – 3,9 мкг/л.

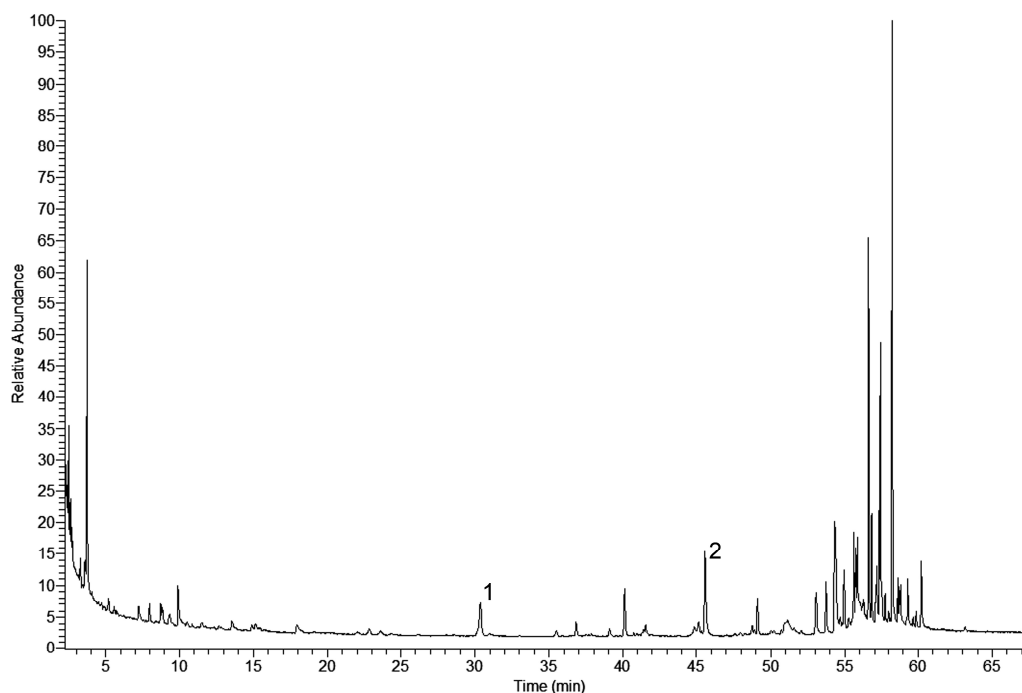
Собранные растения тщательно отмывали от имеющихся обрастаний и сушили под навесом без доступа прямых солнечных лучей до воздушно-сухого состояния.

Эфирное масло, содержащее ЛНОС, из высушенных растений получили методом паровой гидродистилляции в течение 6 ч на аппарате Клевенджера [10]. Использовали навеску сухих растений массой 24,9 г. Перед перегонкой сухой растительный материал измельчали до порошкообразного состояния в блендере Waring BB-25ES (Waring (США)). Полученный дистиллят экстрагировали 5 мл гексана. Экстракт до хромато-масс-спектрометрического анализа сохранялся в морозильной камере.

Состав ЛНОС изученного вида выявляли в гексановом экстракте на хромато-масс-спектрометрическом комплексе TRACE DSQ II (Thermo Electron Corporation) с квадрупольным масс-анализатором. Использовали колонку модели «TRACE TR-5MS GC Column, 15 m, 0,25 mmID, 0,25 μ Film». В качестве газа-носителя выступал гелий. Масс-спектры регистрировали в режиме сканирования по полному диапазону масс (30–580 m/z) в программированном режиме температур (35 °С – 3 мин, 2 °С/мин до 60 °С – 3 мин, 2 °С/мин до 80 °С – 3 мин, 4 °С/мин до 120 °С – 3 мин, 5 °С/мин до 150 °С – 3 мин, 15 °С/мин до 240 °С – 10 мин) с последующей пошаговой обработкой хроматограмм. Идентификацию выявленных ЛНОС проводили с помощью библиотек масс-спектров «NIST-2008» и «Wiley». Для более точной идентификации применяли индексы Ковача, полученные на основе стандартов алканов C_7 – C_{30} . Количественный анализ выполняли с использованием декафторбензофенона и бензофенона в качестве внутренних стандартов.

Обсуждение результатов

Хромато-масс-спектрометрический анализ компонентного состава ЛНОС эфирного масла рдеста пронзеннолистного (рис.) выявил наличие большого количества соединений, принадлежащих к различным классам химических веществ (табл. 1, 2). Среди ЛНОС рдеста пронзеннолистного преобладали соединения, относящиеся к альдегидам и спиртам (20,17 и 18,32% соответственно) (табл. 2). К этим группам относятся и два вещества, преобладающие в составе эфирных масел *P. perfoliatus*, – (*E*)-гекс-2-еналь (10,14%) и манол (6,04%). Основными (содержание свыше 1%) в исследованных образцах было 28 соединений (табл. 1).



Общий вид хроматограммы эфирного масла *P. perfoliatus* с указанием положения внутренних стандартов: декафторбензофенона (1) и бензофенона (2).

Таблица 1. Компонентный состав эфирного масла *P. perfoliatus* в начале фазы плодоношения
(RT – время удерживания, мин; ИК – индекс Ковача; % – доля вещества в эфирном масле;
 C_{cp} – концентрация вещества в сухом растении, мкг/г)

№	Соединение	Формула	RT	ИК	%	C_{cp}
1	2	3	4	5	6	7
1	Гексан-3-он	$C_6H_{12}O$	2,42	792	1,01	0,43
2	Гексан-2-он	$C_6H_{12}O$	2,48	795	2,69	1,14
3	Гексаналь	$C_6H_{12}O$	2,64	801	1,43	0,61
4	Гексан-2-ол	$C_6H_{14}O$	2,70	804	0,31	0,13
5	(<i>E</i>)-гекс-2-ен-1-ол	$C_6H_{12}O$	3,59	839	1,82	0,77
6	(<i>E</i>)-гекс-2-еналь	$C_6H_{10}O$	3,73	845	10,14	4,31
7	Этилбензол	C_8H_{10}	4,07	858	0,32	0,14
8	Гексан-1-ол	$C_6H_{14}O$	4,35	869	0,03	0,01
9	Гексан-2,4-дион	$C_6H_{10}O_2$	4,51	876	0,09	0,04
10	1,3-диметилбензол	C_8H_{10}	4,71	884	0,21	0,09
11	2-гептанон	$C_7H_{14}O$	4,91	892	0,18	0,08
12	4-гептеналь	$C_7H_{12}O$	5,09	899	0,08	0,03
13	Гептаналь	$C_7H_{14}O$	5,17	901	0,64	0,27
14	(<i>2E,4E</i>)-гекса-2,4-диеналь	C_6H_8O	5,53	910	0,32	0,14
15	Оксолан-2-илметанол	$C_5H_{10}O_2$	5,71	914	0,16	0,07
16	(<i>E</i>)-гепт-3-ен-2-он	$C_7H_{12}O$	6,67	936	0,13	0,06
17	Бензальдегид	C_7H_6O	7,26	950	0,73	0,31
18	1,3,5-триметилбензол	C_9H_{12}	7,60	958	0,08	0,03
19	2-гидропероксигептан	$C_7H_{16}O_2$	7,76	961	0,05	0,02
20	1-циклогексилэтанон	$C_8H_{14}O$	8,00	967	0,73	0,31
21	Неидентифицированное, m/z 133 [M ⁺], 86 (100)		8,41	976	0,21	0,09
22	2-метилоктан-3-он	$C_9H_{18}O$	8,75	984	0,91	0,39
23	Метилбисцикло[2.2.1]гептан-2-ол	$C_8H_{14}O$	8,87	987	0,83	0,35
24	1-этилциклогексен	C_8H_{14}	9,3	997	0,29	0,12
25	<i>цис</i> -2-(2-пентенил)фуран	$C_9H_{12}O$	9,38	999	0,57	0,24
26	(<i>2E,4E</i>)-гепта-2,4-диеналь	$C_7H_{10}O$	9,92	1009	1,73	0,73
27	1-метил-4-проп-1-ен-2-илциклогексен; [D-лимонен]	$C_{10}H_{16}$	10,55	1019	0,30	0,13

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
28	Циклогексанон, 2,2,6-триметил-	C ₉ H ₁₆ O	10,88	1025	0,22	0,09
29	2-фенилацетальдегид	C ₈ H ₈ O	11,54	1037	0,47	0,20
30	3,5-октадиен-2-ол	C ₈ H ₁₄ O	11,74	1040	0,10	0,04
31	1-(4-метилциклогекс-3-ен-1-ил)этанон	C ₉ H ₁₄ O	12,14	1047	0,04	0,02
32	2-метил-5-пропан-2-илциклогекса-1,3-диен	C ₁₀ H ₁₆	12,26	1049	0,05	0,02
33	3,5,5-триметилциклогекс-2-ен-1-он; [изофорон]	C ₉ H ₁₄ O	12,36	1051	0,10	0,04
34	2-октеналь (E)-	C ₈ H ₁₄ O	12,66	1056	0,19	0,08
35	Бензальдегид, 4-метил-	C ₈ H ₈ O	12,78	1058	0,15	0,06
36	3,5-октадиен-2-он (изомер)	C ₈ H ₁₂ O	13,55	1072	0,61	0,26
37	Неидентифицированное, m/z 280 [M+], 124 (100)		14,5	1088	0,09	0,04
38	3,5-октадиен-2-он	C ₈ H ₁₂ O	14,9	1095	0,48	0,21
39	2,6-диметилциклогексан-1-ол	C ₈ H ₁₆ O	15,16	1099	0,57	0,24
40	Нонаналь	C ₉ H ₁₈ O	15,43	1103	0,32	0,14
41	транс-3,3,5-триметилциклогексан-1-ол,	C ₉ H ₁₈ O	15,71	1107	0,22	0,09
42	2,6,6-триметил-2-циклогекс-2-ен-1,4-дион [кетоизофорон]	C ₉ H ₁₂ O ₂	17,94	1136	0,71	0,30
43	Неидентифицированное, m/z 283 [M+], 137 (100)		18,26	1140	0,18	0,08
44	(2E,6Z)-нона-2,6-диеналь	C ₉ H ₁₄ O	19,11	1151	0,17	0,07
45	1-фенилпропан-1-он	C ₉ H ₁₀ O	19,45	1156	0,08	0,03
46	4-этилбензальдегид	C ₉ H ₁₀ O	20,17	1165	0,11	0,05
47	2,6,6-триметилциклогекса-1,3-диен-1-карбальдегид; [сафраналь]	C ₁₀ H ₁₄ O	22,03	1190	0,39	0,16
48	Додекан	C ₁₂ H ₂₆	22,82	1200	0,58	0,25
49	2,6,6-триметилциклогексен-1-карбальдегид; [β-циклоцитраль]	C ₁₀ H ₁₆ O	23,58	1210	0,35	0,15
50	Неидентифицированное, m/z 207 [M+], 88 (100)		24,39	1221	0,23	0,10
51	1-циклогексен-1-ацетальдегид, 2,6,6-триметил-	C ₁₁ H ₁₈ O	26,19	1245	0,16	0,07
52	5-пентил-3Н-фуран-2-он	C ₉ H ₁₄ O ₂	27,4	1262	0,08	0,03
53	Неидентифицированное, m/z 191 [M+], 84 (100)	C ₁₁ H ₁₀	28,08	1271	0,19	0,08
52	5-пентил-3Н-фуран-2-он	C ₉ H ₁₄ O ₂	27,4	1262	0,08	0,03
53	Неидентифицированное, m/z 191 [M+], 84 (100)	C ₁₁ H ₁₀	28,08	1271	0,19	0,08
54	(E)-1-циклогексилбут-2-ен-1-ол	C ₁₀ H ₁₈ O	28,57	1277	0,11	0,05
55	4-этил-2-метоксифенол	C ₉ H ₁₀ O ₂	31,01	1312	0,31	0,13
56	1,1,6-триметил-1,2-дигидронафталин	C ₁₃ H ₁₆	32,96	1341	0,10	0,04
57	(E)-1-(2,6,6-триметилциклогекса-1,3-диен-1-ил)бут-2-ен-1-он	C ₁₃ H ₁₈ O	35,5	1380	0,47	0,20
58	(E)-тетрадек-7-ен	C ₁₄ H ₂₈	36,42	1394	0,09	0,04
59	Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	36,83	1400	0,78	0,33
60	4-(2,6,6-триметилциклогекса-1,3-диен-1-ил)бутан-2-он	C ₁₃ H ₂₀ O	37,31	1411	0,06	0,02
61	Неидентифицированное, m/z 208 [M+], 73 (100)		37,47	1415	0,11	0,05
62	(3E)-4-(2,6,6-триметилциклогекс-2-ен-1-ил)бут-3-ен-2-он; [α-ионон]	C ₁₃ H ₂₀ O	37,65	1419	0,06	0,02
63	(E)-4-(2,4,4-триметилциклогекс-1,5-диен-1-ил)бут-3-ен-2-он	C ₁₃ H ₁₈ O	37,87	1425	0,14	0,06
64	6-метил-6-(5-метилфуран-2-ил)гептан-2-он	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	38	1428	0,07	0,03
65	6,10-диметил-5,9-ундекадиен-2-он; [геранилацетон]	C ₁₃ H ₂₂ O	39,07	1454	0,40	0,17
66	(4Z)-4-(2,6,6-триметилциклогекс-2-ен-1-илиден) бутан-2-он; [ретроионон]	C ₁₃ H ₂₀ O	39,21	1457	0,09	0,04
67	2,6-ди(терт-бутил)-4-гидрокси-4-метил-2,5-циклогексадиен-1-он	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	39,79	1471	0,06	0,02
68	(E)-4-(2,6,6-триметилциклогексен-1-ил)бут-3-ен-2-он; [β-ионон]	C ₁₃ H ₂₀ O	40,09	1478	2,24	0,95
69	2,6,10-триметилтетрадекан	C ₁₇ H ₃₆	40,71	1493	0,13	0,05
70	Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	40,99	1500	0,11	0,05
71	2,6-дитерт-бутил-4-метилфенол	C ₁₅ H ₂₄ O	41,13	1504	0,03	0,01
72	2(4Н)-бензофуранон, 5,6,7,7α-тетрагидро-4,4,7 α-триметил-; [дигидроактинидиолид]	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	41,34	1509	0,13	0,06
73	1,3-Cyclohexanedione, 5,5-dimethyl-2-propyl-	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	41,44	1511	0,32	0,13
74	8α-метилгексагидро-1,8(2Н,5Н)-нафталендион	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	41,58	1514	0,61	0,26
75	1-метил-8-пропан-2-ил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	C ₁₄ H ₂₀	41,98	1524	0,18	0,08
76	Неидентифицированное; m/z 218 [M+], 135 (100)		42,37	1533	0,07	0,03
77	Неидентифицированное; m/z 281 [M+], 119 (100)		42,74	1542	0,08	0,04
78	9Н-флуорен	C ₁₃ H ₁₀	42,94	1547	0,05	0,02
79	3-метилпентадекан	C ₁₆ H ₃₄	43,72	1565	0,06	0,03
80	2-бугеналь, 2-метил-4-(2,6,6-триметил-1-циклогексен-1-ил)-	C ₁₄ H ₂₂ O	43,84	1568	0,07	0,03
81	Диэтилбензол-1,2-дикарбоксилат; [диэтилфталат]	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	44,76	1590	0,16	0,07

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
82	1,2,3,4,4а,5,8,9,12,12а-декагидро-1,4-метанбензоциклодецен	C ₁₅ H ₂₂	44,86	1593	0,60	0,25
83	Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	45,15	1600	0,93	0,39
84	Додекановая кислота	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	45,34	1605	0,20	0,08
85	Неидентифицированное; m/z 224 [M+], 69 (100)		47,02	1651	0,15	0,06
86	2-тетрадецилоксиран	C ₁₆ H ₃₂ O	47,94	1677	0,12	0,05
87	Гептадец-1-ен	C ₁₇ H ₃₄	48,26	1686	0,12	0,05
88	Гептадекан	C ₁₇ H ₃₆	48,74	1699	0,51	0,22
89	2,6,10,14-тетраметилгексадекан	C ₂₀ H ₄₂	48,92	1705	0,26	0,11
90	Пентадеканаль	C ₁₅ H ₃₀ O	49,12	1712	1,45	0,61
91	Фенантрен	C ₁₄ H ₁₀	50,02	1744	0,26	0,11
92	Фенилметилбензоат	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	50,22	1751	0,32	0,14
93	3,3,4-триметил-4-(4-метилфенил)циклопентан-1-ол	C ₁₅ H ₂₂ O	50,71	1768	0,18	0,08
94	Тетрадекановая кислота	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	51,16	1784	2,15	0,91
95	Октадекан	C ₁₈ H ₃₈	51,57	1799	0,31	0,13
96	1,4а-диметил-7-пропан-2-ил-2,3,4,9,10,10а-гексагидро-1Н-фенантрен	C ₁₉ H ₂₈	51,69	1803	0,12	0,05
97	Гексадеканаль	C ₁₆ H ₃₂ O	52,07	1815	0,13	0,06
98	6,10,14-триметилпентадекан-2-он	C ₁₈ H ₃₆ O	53,07	1847	2,16	0,92
99	бис-(2-метилпропил)-1,2-бензолдикарбоксилат; [диизобутилфталат]	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	53,73	1869	2,10	0,89
100	Гексадекан-1-ол	C ₁₆ H ₃₄ O	54,33	1888	4,20	1,78
101	(7Z,10Z,13Z)-гексадека-7,10,13-триеналь	C ₁₆ H ₂₆ O	54,41	1891	1,33	0,56
102	Нонадекан	C ₁₉ H ₄₀	54,69	1900	0,68	0,29
103	7,9-дитерт-бутил-1-окса Spiro[4.5]дека-6,9-диен-2,8-дион	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	54,85	1911	0,19	0,08
104	1,1,4а-триметил-6-метил-5-(3-метил-2,4-пентадиен-1-ил)-декагидронафталин; [биформен]	C ₂₀ H ₃₂	54,95	1918	2,28	0,97
105	(E)-6-метил-8-(2,6,6-триметилциклогексен-1-ил)окт-5-ен-2-он	C ₁₈ H ₃₀ O	55,25	1938	0,21	0,09
106	цис-11-гексадеценная кислота	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	55,55	1958	0,58	0,24
107	дибутил-1,2-бензолдикарбоксилат; [дибутилфталат]	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	55,61	1963	1,93	0,82
108	(4аS,4бS,7S,10аS)-7-этилен-1,1,4а,7-тетраметил-3,4,4б,5,6,9,10,10а-октагидро-2Н-фенантрен; [сандаракимарадиен; пимарадиен]	C ₂₀ H ₃₂	55,73	1971	2,23	0,95
109	Гексадекановая кислота	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	55,83	1978	2,89	1,23
110	3,4А,7,7,10А-пентаметил-3-винил-додекагидро-1Н-бензо[F]хромен; [манойлоксид]	C ₂₀ H ₃₄ O	56,05	1993	1,21	0,51
111	(2S,4аS)-2-этилен-2,4а,8,8-тетраметил-3,4,4б,5,6,7,10,10а-октагидро-1Н-фенантрен; [римуен]	C ₂₀ H ₃₂	56,19	2003	0,52	0,22
112	Каур-16-ен; [каурен]	C ₂₀ H ₃₂	56,27	2011	0,64	0,27
113	Октадеканаль	C ₁₈ H ₃₆ O	56,37	2021	0,13	0,06
114	3,7,11,15-тетраметил-1,6,10,14-гексадекатетраен-3-ол; [гераниллиналоол]	C ₂₀ H ₃₄ O	56,43	2027	0,11	0,05
115	5-[(1S,4аS,8аS)-5,5,8а-триметил-2-метилен-3,4,4а,6,7,8-гексагидро-1Н-нафталин-1-ил]-3-метилпент-1-ен-3-ол; [маноол]	C ₂₀ H ₃₄ O	56,59	2043	6,04	2,56
116	4,4,10,13-тетраметил-1,2,3,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-тетрадекагидроциклопента[а]фенантрен-3-ол	C ₂₁ H ₃₆ O	56,81	2065	2,79	1,19
117	Октадекан-1-ол	C ₁₈ H ₃₈ O	57,07	2091	0,61	0,26
118	Генэйкозан	C ₂₁ H ₄₄	57,15	2099	1,74	0,74
119	3,7,11,15-тетраметил-2-гексадецен-1-ол; [фитол]	C ₂₀ H ₄₀ O	57,29	2116	2,22	0,94
120	Метилгексадеканат	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	57,39	2129	2,53	1,07
121	Нонадека-1,18-диен-7,10-дион	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	57,77	2176	0,62	0,26
122	Неидентифицированное; m/z 302 [M+], 81 (100)		58,01	2207	0,34	0,14
123	1-(3-гидрокси-10,13-диметил-2,3,4,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-тетрадекагидро-1Н-циклопента[а]фенантрен-17-ил)этанон; [прегнанолон]	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	58,26	2244	3,85	1,64
124	трикозан	C ₂₃ H ₄₈	58,64	2300	1,05	0,45
125	1-[13-(гидроксиметил)-10-метил-2,3,4,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-тетрадекагидро-1Н-циклопента[а]фенантрен-17-ил]этанол	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	58,74	2316	1,02	0,43
126	8-(2,5,58А-тетраметил-1,4,4А,5,6,7,8,8А-октагидро-1-нафталил)-6-метил-5-октен-2-ол	C ₂₃ H ₄₀ O	58,82	2329	0,97	0,41

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
127	Метил(2 <i>E</i>)-5-[5-(гидрокси-метил)-5,8а-диметил-2-метилендекагидро-1-нафталенил]-3-метил-2-пентеноат	C ₂₁ H ₃₄ O ₃	59,23	2396	0,19	0,08
128	1-(3,11-дигидрокси-10,13-диметил-2,3,4,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-тетрадекагидро-1 <i>H</i> -циклопента[а]фенантрен-17-ил)этанол	C ₂₁ H ₃₄ O ₃	59,29	2406	1,31	0,56
129	(4,10,13-триметил-3-оксо-1,2,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-додекагидроциклопента[а]фенантрен-17-ил) ацетат	C ₂₂ H ₃₂ O ₃	59,67	2467	0,25	0,11
130	Пентакозан	C ₂₅ H ₅₂	59,86	2497	0,47	0,20
131	бис-(2-этилгексил)-1,2-бензолдикарбоксилат; [диэтилгексилфталат]	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	60,22	2546	2,04	0,87
132	Гептакозан	C ₂₇ H ₅₆	61,6	2702	0,14	0,06
133	(22 <i>E</i>)-3α-эргоста-14,22-диен-5β-ол ацетат	C ₃₀ H ₅₀ O ₂	61,71	2711	0,14	0,06
134	2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен; [сквален]	C ₃₀ H ₅₀	63,17	2823	0,56	0,24
Всего					100,00	42,47

Примечание. Для некоторых веществ в квадратных скобках указаны тривиальные, или наиболее часто употребляемые, наименования.

Таблица 2. Сравнительное содержание (% по отношению к цельному эфирному маслу) основных групп веществ в образцах *P. perfoliatus* в начале фазы плодоношения

Группа веществ	Сравнительное содержание (% по отношению к цельному эфирному маслу)
Альдегиды	20,17
Спирты	18,32
Углеводороды	15,43
Ароматические углеводороды	1,32
Кетоны	15,42
Эфиры	11,19
Полифункциональные соединения	10,65
Органические кислоты	5,82
Фенолы	0,03
Неидентифицированные соединения	1,65

(*E*)-гекс-2-еналь (10,14%) и манол (6,04%) являются биологически активными и уже были обнаружены нами в эфирных маслах высших водных растений. Так, манол, обладающий противовирусной [11] и противоопухолевой активностью [12], в больших концентрациях выявлен и в рдесте туполистном (*Potamogeton obtusifolius* Mert. et Koch, сем. Potamogetonaceae) (до 66%) [13], как показали дальнейшие исследования, в данной статье рдест туполистный ошибочно указан как рдест маленький, *Potamogeton pusillus* L. (*E*)-гекс-2-еналь известен как ингибитор фитопатогенных грибов [14]. Он был выявлен и в эфирном масле кубышки желтой [15]. Другие альдегиды, обнаруженные среди ЛНОС *P. perfoliatus*, например гексаналь (1,43%), также обладают фунгицидной активностью [16].

Некоторые альдегиды, присутствующие в составе ЛНОС рдеста пронзеннолистного, участвуют в аллелопатических взаимоотношениях с другими гидробионтами [17, 18]. Значительную роль в регуляции процессов взаимодействия между различными водными организмами играют и кетоны [19].

Среди ЛНОС рдеста пронзеннолистного в достаточно большом количестве присутствуют углеводороды (15,43%) (табл. 2). Данные соединения проявляют широкий спектр биологических свойств [20]. У некоторых терпенов, идентифицированных и среди ЛНОС *P. perfoliatus*, обнаружена фармакологическая активность. Так, d-лимонен (0,30%) используется в химиотерапии опухолей [21]. Среди высших водных растений лимонен (53,12% от цельного эфирного масла) был выявлен в составе ЛНОС *Limnophila aromatica* (Lamk.) Merr. [22]. Сквален (0,56%) известен как природный антиоксидант [23], также он обладает противоопухолевой активностью [24]. В больших количествах сквален содержится в корневищах и листьях ириса болотного [25].

В составе эфирного масла рдеста в значительном количестве идентифицирован экистероид прегна-нолон (3,85%). В ряде работ сообщено о возможности его использования в медицине [26, 27]. Всего же среди ЛНОС *P. perfoliatus* содержание экистероидов составило 4,0 мкг/г сухого вещества (9,36%). В об-

разцах рдеста, исследованных И.Ф. Чадиным с соавт. [9], количество экистероидов было существенно ниже (до 0,6 мкг/г сухого вещества), что, возможно, говорит о влиянии конкретных условий произрастания (включая гидробиологическое окружение) на содержание у *P. perfoliatus* этих биологически активных соединений. Для других видов рдестов (*P. gramineus* L. и *P. natans* L.) отмечено содержание экистероидов в количестве 3,92 и 0,44 мкг/г сухого вещества соответственно. [9]. У *P. obtusifolius* суммарное количество экистероидов в различные фазы вегетации изменялось в диапазоне 2,8–11,9 мкг/г сухого вещества [13].

В состав эфирных масел растений входят соединения, обладающие феромонной активностью. Информация о данных веществах обобщена в литературном обзоре [28]. Среди идентифицированных ЛНОС *P. perfoliatus* к соединениям с феромонной активностью относятся: гексадекановая кислота (2,89%), трикозан (1,05%), бензальдегид (0,73%), гептаналь (0,64%), нонаналь (0,32%), гексадеканаль (0,13%), октадеканаль (0,13%).

Сообщается, что жирные кислоты (насыщенные и ненасыщенные) могут выступать в качестве аллелохемиков при взаимодействиях между макрофитами, водорослями и цианобактериями [29, 30]. Синтезируемые *P. perfoliatus* карбоновые кислоты (насыщенные – гексадекановая кислота (2,89%), тетрадекановая кислота (2,15%), додекановая кислота (0,2%) и ненасыщенная цис-11-гексадеценная кислота (0,58%)), по-видимому, могут выступать в качестве аллелохемиков, воздействуя на цианобактерии и другие планктонные водоросли в экосистеме Ладожского озера.

Среди ЛНОС рдеста пронзеннолистного достаточно высока доля фталатов (6,23%). По содержанию фталатов *P. perfoliatus* практически не отличается от других высших водных растений. Так, в составе ЛНОС роголистника темно-зеленого на долю фталатов приходилось 4,17–10,66% [31], рдест туполистный содержал от 1,36 до 3,55% [13], а кубышка желтая – 4–5% [15].

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые выявлены качественный и количественный составы эфирного масла рдеста пронзеннолистного (*Potamogeton perfoliatus* L., семейство Potamogetonaceae) в начале фазы плодоношения. В составе эфирного масла рдеста пронзеннолистного (Свирская губа, Ладожское озеро) определено 134 летучих низкомолекулярных органических соединения, из которых идентифицировано 124. Среди ЛНОС рдеста пронзеннолистного преобладали соединения, относящиеся к альдегидам (20,17%) и спиртам (18,32%). Основные компоненты эфирного масла *P. perfoliatus* – (Е)-гекс-2-еналь (10,14%) и манол (6,04%), являющиеся биологически активными соединениями. Кроме этих соединений, в компонентный состав ЛНОС рдеста пронзеннолистного входит большое количество соединений с разнотипной биологической активностью, которые, возможно, играют определенную роль в биотических взаимодействиях *P. perfoliatus* с другими гидробионтами в озерной экосистеме.

Авторы благодарны за техническую поддержку исследования Ресурсному центру «Обсерватория экологической безопасности» Санкт-Петербургского государственного университета и персонально директору РЦ Дмитрию Альбертовичу Самуленкову.

Список литературы

1. Губанов И.А., Киселёва К.В., Новиков В.С., Тихомиров В.Н. Иллюстрированный определитель растений Средней России : в 3 т. 2-е изд., испр. и доп. М., 2002. Т. 1. 526 с.
2. Распопов И.М. Высшая водная растительность больших озер Северо-Запада СССР. Л., 1985. 200 с.
3. Хирная А.Н. Влияние водной среды на биохимический состав высшей водной растительности // Самоочищение и биоиндикация загрязненных вод. М., 1980. С. 109–111.
4. Фучеджи О.А. Биоценотическая активность гликополимеров и состав основных метаболитов пресноводных высших растений в условиях загрязнения водоема : дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 2008. 156 с.
5. Розенцвет О.А., Саксонов С.В., Козлов В.Г., Конева Н.В. Эколого-биохимический подход к изучению липидов высших водных растений // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2000. Т. 2, №2. С. 358–366.
6. Ширшова Т.И., Чадин И.Ф., Володин В.В. Биологически активные вещества в составе водных растений рода *Potamogeton* (Potamogetonaceae) // Успехи современной биологии. 2012. Т. 132, №4. С. 401–415.
7. Roberts M.L., Haynes R.R. Flavonoid systematics of Potamogeton subsections Perfoliati and Praelongi (Potamogetonaceae) // Nord. J. Bot. 1986. N6. Pp. 291–294.
8. Smolders A.J.P., Vergeer L.H.T., van der Velde G., Roelofs J.G.M. Phenolic contents of submerged, emergent and floating leaves of aquatic and semi-aquatic macrophyte species: why do they differ? // Oikos. 2000. Vol. 91. Pp. 307–310.

9. Chadin I., Volodin V., Whiting P., Shirshova T., Kolegova N., Dinan L. Ecdysteroid content and distribution in plants of genus *Potamogeton* // *Biochemical Systematics and Ecology*. 2003. Vol. 31. Pp. 407–415.
10. ГОСТ 24027.2-80. Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. М., 1980. 8 с.
11. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М., 1987. 815 с.
12. Pratsinis H., Kletsas D., Melliou E., Chinou I. Antiproliferative activity of Greek propolis // *J. Med. Food*. 2010. N13 (2). Pp. 286–290.
13. Курашов Е.А., Крылова Ю.В., Митрукова Г.Г. Динамика компонентного состава эфирного масла побегов *Potamogeton pusillus* (Potamogetonaceae) в течение вегетации // *Растительные ресурсы*. 2013. Т. 49, вып. 1. С. 85–102.
14. Arroyo F.T., Moreno J., Daza P., Boianova L., Romero F. Antifungal activity of strawberry fruit volatile compounds against *Colletotrichum acutatum* // *J. Agric. Food Chem*. 2007. N55. Pp. 5701–5707.
15. Курашов Е.А., Крылова Ю.В., Чернова А.М., Митрукова Г.Г. Компонентный состав летучих низкомолекулярных органических веществ *Nuphar lutea* (Nymphaeaceae) в начале вегетационного сезона // *Вода: химия и экология*. 2013. №5. С. 67–80.
16. Рощина В.В., Рощина В.Д. Выделительная функция высших растений. LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 476 с.
17. d'Ippolito G., Romano G., Iadicicco O., Miralto A., Ianora A., Cimino G., Fontana A. New birth-control aldehydes from the marine diatom *Skeletonema costatum*: characterization and biogenesis // *Tetrahedron Letters*. 2002. N43. Pp. 6133–6136.
18. Chang D.-W., Hsieh M.-L., Chen Y.-M., Lin T.-F., Chang J.-S. Kinetics of cell lysis for *Microcystis aeruginosa* and *Nitzschia palea* in the exposure to β -cyclocitral // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. N185. Pp. 1214–1220.
19. Watson S.B. Cyanobacterial and eukaryotic algal odour compounds: signals or by-products? A review of their biological activity // *Phycologia*. 2003. Vol. 42, N4. Pp. 332–350.
20. Племенков В.В. Химия изопrenoидов : учебное пособие. Калининград, 2007. 320 с.
21. Баширова Р.М. Вторичные метаболиты растений : учебное пособие. Уфа, 2003. 187 с.
22. Tucker A.O., Maciarello M.J., Hendi M., Wheeler K.A. Volatile leaf and stem oil of commercial *Limnophila chinensis* (Osb.) Merrill ssp. *Aromatica* (Lam.) Yamazaki (Scrophulariaceae) // *Journal of Essential Oil Research*. 2002. N14. Pp. 228–229.
23. Ко Т.-F., Weng Y.-M., Chiou R.Y.-Y. Squalene content and antioxidant activity of *Terminalia catappa* leaves and seeds // *J. Agric. Food Chem*. 2002. N50. Pp. 5343–5348.
24. Murakoshi M., Nishino H., Tokuda H., Iwashima A., Okuzumi J., Kitano H., Iwasaki R. Inhibition by squalene of the tumor-promoting activity of 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate in mouse-skin carcinogenesis // *Int. J. Cancer*. 1992. N52. Pp. 950–952.
25. Затыльников О.А., Ковалев В.Н., Ковалев С.В. Компонентный состав эфирных масел *Iris pseudacorus* (Iridaceae) // *Растительные ресурсы*. 2013. Т. 49, вып. 2. С. 233–240.
26. Carl P., Høegskilde S., Nielsen J.W., Sørensen M.B., Lindholm M., Karlen B., Backstrøm T. Pregnanolone emulsion. A preliminary pharmacokinetic and pharmacodynamic study of a new intravenous anaesthetic agent // *Anaesthesia*. 1990. Vol. 45. Pp. 189–197.
27. Bitran D., Dugan M., Renda P., Ellis R., Foley M. Anxiolytic effects of the neuroactive steroid pregnanolone (3 α -OH-5 β -pregnan-20-one) after microinjection in the dorsal hippocampus and lateral septum // *Brain Research*. 1999. N850. Pp. 217–224.
28. Zito P., Sajeva M., Bruno M., Maggio A., Rosselli S., Formisano C., Senatore F. Essential oil composition of stems and fruits of *Caralluma europaea* N.E.Br. (Apocynaceae) // *Molecules*. 2010. N15. Pp. 627–638.
29. Nakai S., Yamada S., Hosomi M. Anti-cyanobacterial fatty acids released from *Myriophyllum spicatum* // *Hydrobiologia*. 2005. Vol. 543. Pp. 71–78.
30. Rice E.L. Allelopathy. 2nd Ed. New York, 1984. 421 p.
31. Курашов Е.А., Митрукова Г.Г., Крылова Ю.В. Компонентный состав эфирного масла *Ceratophyllum demersum* (Ceratophyllaceae) в течение вегетации // *Растительные ресурсы*. 2014. Т. 50, вып. 1. С. 132–144.

Поступило в редакцию 1 марта 2016 г.

После переработки 29 марта 2016 г.

Krylova J.V.¹, Kurashov E.A.^{1,2*}, Mitrukova G.G.^{2,3} COMPONENT COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL OF *POTAMOGETON PERFOLIATUS* L. FROM LAKE IADOGA AT THE BEGINNING OF THE FRUCTIFICATION PERIOD

¹Institute of Earth Sciences of St. Petersburg State University, ul. 10-ya Liniya, 33–35, St. Petersburg, 199178 (Russia)

²Institute of Limnology, Russian Academy of Sciences, ul. Sevast'yanova, 9, St. Petersburg, 196105 (Russia),

e-mail: evgeny_kurashov@mail.ru;

³St. Petersburg State Chemical-Pharmaceutical Academy, ul. Professora Popova, 14, St. Petersburg, 197376 (Russia)

A gas chromatographic-mass spectrometric analysis of the essential oil of perfoliate pondweed (*Potamogeton perfoliatus* L.: Potamogetonaceae) from Svirskaja Bay of Lake Ladoga in an early phase of fructification was undertaken for the first time to identify its qualitative and quantitative composition. Essential oil containing low molecular weight volatile organic compounds (VOCs) was obtained from the dried plants by steam hydrodistillation for 6 hours using a glass Clevenger apparatus. The composition and content of VOCs was analyzed in the hexane extracts using a TRACE DSQ II gas chromatography-mass spectrometer (Thermo Electron Corporation) in a programmed temperature regime with use of decafluorobenzophenone and benzophenone as internal standards. A total of 134 VOCs were detected, 124 of which were identified. Among VOCs of the perfoliate pondweed aldehydes (20,17%) and alcohols (18,32%) prevailed. The major components of the essential oil of *P. perfoliatus* were (E)-hex-2-enal (10,14%) and manool (6,04%) which are biologically active compounds. Apart from these compounds, a large number of VOCs with diverse biological activity are constituents of component composition of essential oil of the perfoliate pondweed. They may play a part in biotic interactions of *P. perfoliatus* with other aquatic organisms in the lake ecosystem.

Keywords: *Potamogeton perfoliatus* L., low molecular weight volatile organic compounds, essential oil, component composition, gas chromatographic-mass spectrometric analysis, Lake Ladoga.

References

- Gubanov I.A., Kiseleva K.V., Novikov V.S., Tikhomirov V.N. *Illustrirovannyi opredelitel' rastenii Srednei Rossii*. [Illustrated Manual of the Middle Russia Plants]. Moscow, 2002, vol. 1, 526 p. (in Russ.).
- Raspopov I.M. *Vysshaia vodnaia rastitel'nost' bol'shikh ozer Severo-Zapada SSSR*. [Higher aquatic vegetation large lakes of the North-West of the USSR]. Leningrad, 1985, 200 p. (in Russ.).
- Khimaia A.N. *Samoochishchenie i bioindikatsiia zagriaznennykh vod*. Moscow, 1980, pp. 109–111. (in Russ.).
- Fuchedzhi O.A. *Biotsenoticheskaia aktivnost' glikopolimerov i sostav osnovnykh metabolitov presnovodnykh vysshikh rastenii v usloviiakh zagriazneniia vodoema: dis. ... kand. biol. nauk*. [Biocenotic Activity glyco polymers and the composition of the major metabolites of higher plants in the freshwater pond pollution conditions: Dis. ... Candidate of Biological Sciences]. Saratov, 2008, 156 p. (in Russ.).
- Rozentsvet O.A., Saksonov S.V., Kozlov V.G., Koneva N.V. *Izvestiia Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk*, 2000, vol. 2, no. 2, pp. 358–366. (in Russ.).
- Shirshova T.I., Chadin I.F., Volodin V.V. *Uspekhi sovremennoi biologii*, 2012, vol. 132, no. 4, pp. 401–415. (in Russ.).
- Roberts M.L., Haynes R.R. *Nord. J. Bot.* 1986, no. 6, pp. 291–294.
- Smolders A.J.P., Vergeer L.H.T., van der Velde G., Roelofs J.G.M. *Oikos*. 2000, vol. 91, pp. 307–310.
- Chadin I., Volodin V., Whiting P., Shirshova T., Kolegova N., Dinan L. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2003, vol. 31, pp. 407–415.
- GOST 24027.2-80. Syr'e lekarstvennoe rastitel'noe. Metody opredeleniia vlazhnosti, sodержaniia zoly, ekstraktivnykh i dubil'nykh veshchestv, efirnogo masla*. [GOST 24027.2-80. Raw medicinal plant. Methods for determination of moisture content, ash content, extractive and tannins, essential oil]. Moscow, 1980, 8 p. (in Russ.).
- Ovchinnikov Iu.A. *Bioorganicheskaia khimiia*. [Bioorganic chemistry]. Moscow, 1987, 815 p. (in Russ.).
- Pratsinis H., Kletsas D., Melliou E., Chinou I. *J. Med. Food*. 2010, no. 13 (2), pp. 286–290.
- Kurashov E.A., Krylova Iu.V., Mitrukova G.G. *Rastitel'nye resursy*, 2013, vol. 49, no. 1, pp. 85–102. (in Russ.).
- Arroyo F.T., Moreno J., Daza P., Boianova L., Romero F. *J. Agric. Food Chem.* 2007, no. 55, pp. 5701–5707.
- Kurashov E.A., Krylova Iu.V., Chernova A.M., Mitrukova G.G. *Voda: khimiia i ekologiia*, 2013, no. 5, pp. 67–80. (in Russ.).
- Roshchina V.V., Roshchina V.D. *Vydelitel'naia funktsiia vysshikh rastenii*. [The excretory function of higher plants]. LAP Lambert Academic Publishing, 2012, 476 p. (in Russ.).
- d'Ippolito G., Romano G., Iadicicco O., Miralto A., Ianora A., Cimino G., Fontana A. *Tetrahedron Letters*. 2002, no. 43, pp. 6133–6136.
- Chang D.-W., Hsieh M.-L., Chen Y.-M., Lin T.-F., Chang J.-S. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, no. 185, pp. 1214–1220.
- Watson S. B. *Phycologia*. 2003, vol. 42, no. 4, pp. 332–350.
- Plemenkov V.V. *Khimiia izoprenoidov: uchebnoe posobie*. [Isoprenoid Chemistry: Textbook]. Kaliningrad, 2007, 320 p. (in Russ.).
- Bashirova R.M. *Vtorichnye metabolity rastenii: uchebnoe posobie*. [Secondary metabolites of plants: a tutorial]. Ufa, 2003, 187 p. (in Russ.).
- Tucker A.O., Maciarelo M.J., Hendi M., Wheeler K.A. *Journal of Essential Oil Research*, 2002, no. 14, pp. 228–229.
- Ko T.-F., Weng Y.-M., Chiou R.Y.-Y. *J. Agric. Food Chem.* 2002, no. 50, pp. 5343–5348.

* Corresponding author.

24. Murakoshi M., Nishino H., Tokuda H., Iwashima A., Okuzumi J., Kitano H., Iwasaki R. *Int. J Cancer*. 1992, no. 52, pp. 950–952.
25. Zatylnikova O.A., Kovalev V.N., Kovalev S.V. *Rastitel'nye resursy*, 2013, vol. 49, no. 2, pp. 233–240. (in Russ.).
26. Carl P., Høgskilde S., Nielsen J.W., Sørensen M.B., Lindholm M., Karlen B., Backstrøm T. *Anaesthesia*, 1990, vol. 45, pp. 189–197.
27. Bitran D., Dugan M., Renda P., Ellis R., Foley M. *Brain Research*, 1999, no. 850, pp. 217–224.
28. Zito P., Sajeve M., Bruno M., Maggio A., Rosselli S., Formisano C., Senatore F. *Molecules*, 2010, no. 15, pp. 627–638.
29. Nakai S., Yamada S., Hosomi M. *Hydrobiologia*, 2005, vol. 543, pp. 71–78.
30. Rice E.L. *Allelopathy*, 2nd ed. New York, 1984, 421 p.
31. Kurashov E.A., Mitrukova G.G., Krylova Iu.V. *Rastitel'nye resursy*, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 132–144. (in Russ.).

Received March 1, 2016

Revised March 29, 2016