

УДК 542.943-92
DOI 10.26456/vtchem2026.1.11

Оценка свободнорадикальной активности канцерогенных минералов

Е.А. Гудкова, М.Н. Устинова

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород

В работе провели подбор химических экспресс-тестов для оценки свободнорадикальной активности материалов. Для этого были использованы 3 образца природных магнийсиликатов с различной структурой: крокидолит, хризотил и лизардит. В качестве тестовой была использована реакция окисления 2,4-динитрофенола, о-нитроанилина и люминола.

Достоверную информацию о способности материала генерировать высокоактивные свободные радикалы дают системы с о-нитроанилином и люминолом, однако выполнить сопоставление материалов в большей степени удастся при использовании обеих систем в совокупности. Показано негативное влияние рН на достоверность результатов окисления 2,4-динитрофенола, а потому данная тест-система не является эффективной.

Ключевые слова: *магнийсиликаты, деструкция, пероксид водорода.*

Введение

Генерация свободных радикалов из пероксида водорода в присутствии ионов железа, процесс Фентона, известен уже более ста лет. В настоящее время уже признано, что ряд патологических процессов в организме вызывается непосредственно действием свободных радикалов. Активна гипотеза, согласно которой, некоторые из этих процессов – фентоновские, вызванные ионами железа. Так, ряд авторов полагает, что именно такие процессы отвечают за канцерогенность асбеста [1-3].

Многие исследователи изучают процесс Фентона в его классическом гомогенном варианте. Так авторами [4-6] разработан ряд методик глубокой окислительной деструкции устойчивых органических соединений реактивом Фентона. При помощи реактива Фентона ими было осуществлено глубокое окисление оксиэтилированных неионогенных поверхностно-активных веществ, а также нитропроизводных фенола [7-10].

Представляло интерес выяснить, способны ли асбесты и родственные им материалы заменить соль железа, вызвать радикальный

распад пероксида водорода и последующее окисление субстратов. Если такой процесс протекает, то имеется принципиальная возможность установить корреляцию между поведением образцов в процессе Фентона и их биологической активностью.

Экспериментальная часть

Для изучения способности исследуемых образцов поддерживать процесс Фентона в гетерогенных условиях проводили следующий эксперимент: в стакан на 100 мл пипеткой добавляли 25 мл раствора 2,4-динитрофенола (2,4-ДНФ) известной концентрации ($c = 0,25$ ммоль/л), добавляли расчетное количество пероксида водорода и вводили одинаковую массу навески минерала: крокидолит (К), хризотил (Х), лизардит (Л), сивол (С), волокна асбоцемента (А). Масса исследуемого образца составляла 0,1 г во всех экспериментах, содержание железа в образцах представлено в Таблице 1. Полученную смесь перемешивали и выдерживали при комнатной температуре (24 – 27°C). Раствор декантировали и измеряли оптическую плотность. За изменением оптической плотности раствора следили в течение нескольких суток, периодически отбирая пробы для фотометрических измерений. Для учета адсорбции 2,4-ДНФ на поверхности образцов параллельно проводили эксперимент без пероксида водорода.

Таблица 1

Содержание железа в исследуемых образцах

№	Образец	Количество железа в исходном образце, % масс., в пересчете на оксид	Количество железа в образце после протекания процесса, % масс., в пересчете на оксид
1	К	> 8,4*	12,4
2	Х	3,9	4,9
3	Л	4,3	5,3
4	С	< 1	< 1
5	Х/Н ₂ О	6,7	5,6
6	Х/Са(ОН) ₂	4,5	5,5
7	А	< 1	6,4

*В различных точках образца значения колебались от 8,4 до 46,9 % масс.

Изменение оптической плотности раствора 2,4-ДНФ определяли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-3-01. Для выбора длины волны был зарегистрирован спектр раствора 2,4-ДНФ при различных значениях рН (рисунок 1).

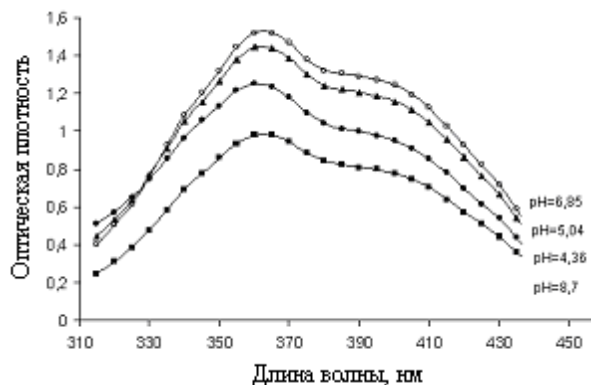


Рис. 1. Спектр поглощения раствора 2,4-ДНФ при различных рН [20]

Длина волны выбиралась соответственно максимуму спектра поглощения 2,4-ДНФ. Все дальнейшие измерения оптической плотности проводились при длине волны 365 нм относительно воды в кювете толщиной 1 см.

Для определения концентрации 2,4-ДНФ в растворе строили градуировочный график при длине волны 365 нм (рисунок 2).

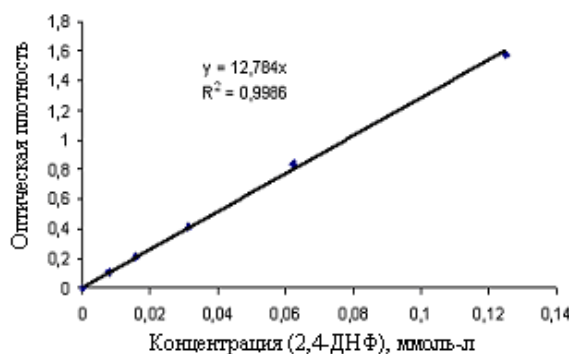


Рис. 2. Градуировочный график – зависимость оптической плотности от концентрации 2,4-ДНФ [20]

Результаты и обсуждение

Первоначальные эксперименты подтвердили, что 2,4-ДНФ не подвергается разложению пероксидом водорода в отсутствие железосодержащих источников. Количество 2,4-ДНФ в растворе не изменялось в течение нескольких суток.

Было установлено, что при использовании в качестве источника железа его оксида (FeO) оптическая плотность раствора снижалась за счет уменьшения рН раствора, но концентрация 2,4-ДНФ с течением времени не изменялась, окисление не происходило. Также не

происходила окислительная деструкция и в присутствии оксида железа (III).

Иначе обстояло дело в присутствии хризотил-асбеста. Введение этого образца в раствор, содержащий 2,4-ДНФ и пероксид водорода, вызвало постепенное снижение концентрации 2,4-ДНФ и соответственно рост его степени превращения (рисунок 3).

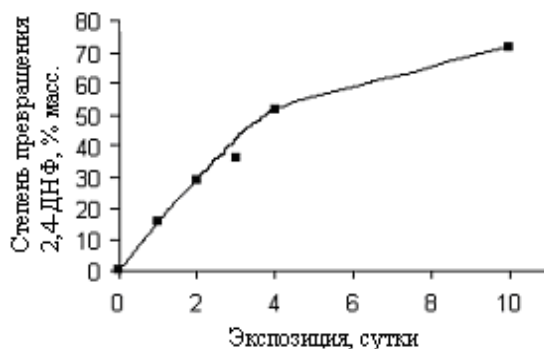


Рис. 3. Окисление 2,4-ДНФ пероксидом водорода (0,413 моль/л) в присутствии хризотил-асбеста

На 4-е сутки степень превращения 2,4-ДНФ превышала 50%. Параллельно окислению всегда проводился эксперимент с тем же составом реакционной смеси, но без добавления пероксида водорода, чтобы оценить вклад адсорбции на твердой фазе в снижение концентрации 2,4-ДНФ в растворе. Адсорбция 2,4-ДНФ на хризотиле при данном соотношении реагентов оказалась незначительной, поэтому здесь и в последующих экспериментах ее не учитывали.

Необходимо было выявить и исключить другие возможные пути деструкции 2,4-ДНФ. Так, достаточно распространенными являются фотохимические процессы с участием пероксида водорода. В специальных экспериментах было показано, что превращение в системе 2,4-ДНФ – пероксид водорода – хризотил-асбест протекает практически одинаково в темноте и на свету, то есть процесс фотохимическим не является (рисунок 4).

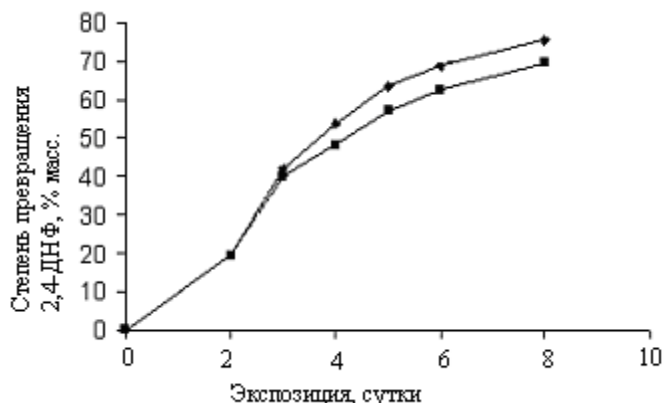


Рис. 4. Зависимость степени превращения 2,4-ДНФ в системе 2,4-ДНФ – пероксид водорода – хризотил-асбест от освещенности: на свету (♦) и в темноте (■)

Принципиальным явился вопрос, относится ли данный процесс к гомогенным либо к гетерогенным. Скорость истинного гетерогенного процесса зависит от перемешивания, но в нашем случае такая зависимость отсутствует. Результаты эксперимента, выполненного для оценки влияния перемешивания на протекание изучаемого процесса, представлены (рисунок 5). С другой стороны, простые качественные реакции на железо не обнаружили переход ионов железа в раствор. Кроме того, результаты микрорентгеноспектрального анализа исследуемых образцов позволили утверждать, что содержание железа после процессов окисления не уменьшилось.

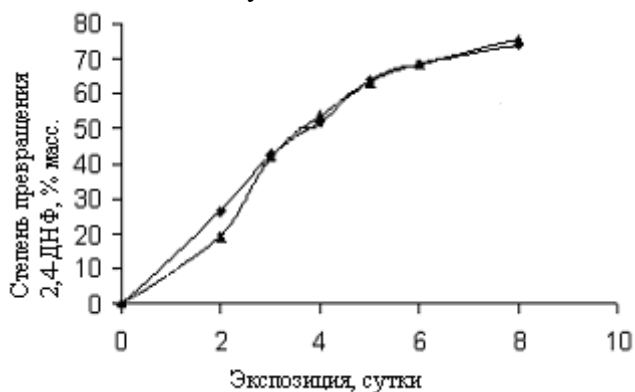


Рис. 5. Влияние перемешивания на окислительный процесс в системе 2,4-ДНФ – пероксид водорода – хризотил-асбест при перемешивании (♦) и без (▲)

Возможно, мы имеем дело с гомогенно-гетерогенным процессом: генерирование радикальных частиц протекает на поверхности хризотила, а окисление 2,4-ДНФ этими радикалами – в объеме.

Скорость процесса и глубина превращения 2,4-ДНФ зависят от рН раствора. Для подтверждения этого проводили эксперимент, в котором раствор подкисляли несколькими каплями ортофосфорной кислоты до рН=3,5–4. При подкислении скорость процесса существенно возрастала, и степень превращения 2,4-ДНФ увеличивалась более чем на 40% (рисунок 6).

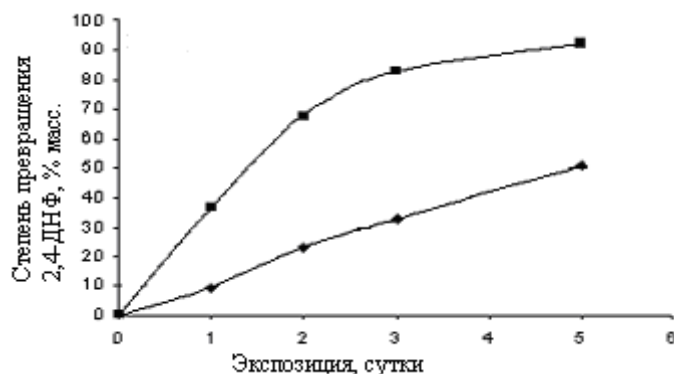


Рис. 6. Влияние подкисления на окислительный процесс в системе 2,4-ДНФ – пероксид водорода – хризотил-асбест при подкислении (■) и без (◆)

Концентрация пероксида водорода также оказала заметное влияние на скорость деструкции 2,4-ДНФ. С увеличением содержания пероксида монотонно растет степень превращения 2,4-ДНФ (рисунок 7).

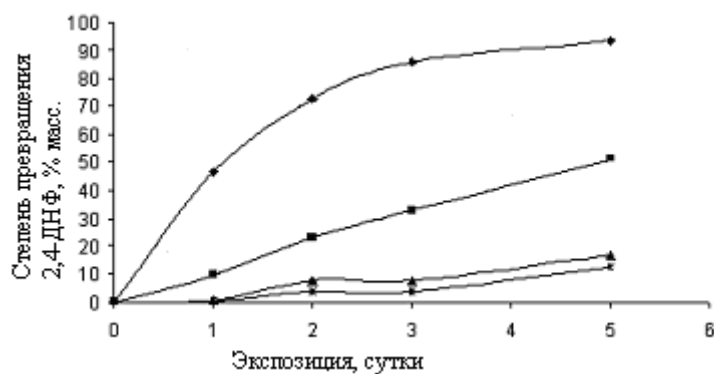


Рис. 7. Зависимость степени превращения 2,4-ДНФ в присутствии хризотил-асбеста от концентрации пероксида водорода: (◆) 0,413 моль/л, (■) 0,207 моль/л, (▲) 0,083 моль/л, (●) 0,041 моль/л

При низких концентрациях пероксида водорода в системе даже на пятые сутки степень превращения 2,4-ДНФ не достигала и 50% процентов. Оптимальной явилась концентрация пероксида водорода 0,413 моль/л. Она была использована в дальнейших экспериментах.

Полученные результаты однозначно свидетельствовали о способности хризотил-асбеста инициировать окислительно-деструктивные процессы в системе, содержащей исследуемые образцы, пероксид водорода и 2,4-ДНФ. Можно было ожидать, что эту реакцию удастся использовать как модельную для сравнения свободнорадикальной активности различных волокнистых материалов.

Было изучено поведение в модельной реакции всех исследуемых образцов. Предполагалось, что их воздействие на раствор 2,4-ДНФ в присутствии пероксида водорода должно быть различным. Как и в предыдущих экспериментах, к раствору 2,4-ДНФ добавляли равные навески исследуемых образцов и пероксид водорода концентрацией 0,413 моль/л.

Ход окисления 2,4-ДНФ в присутствии крокидолита, лизардита и хризотила представлен ниже (рисунок 8).

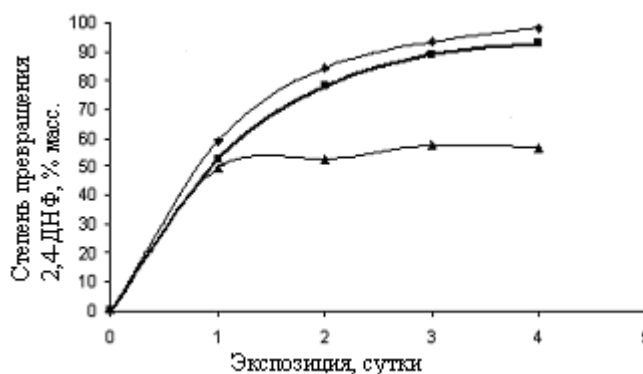


Рис. 8. Степень превращения 2,4-ДНФ в присутствии пероксида водорода на образцах хризотила (■), крокидолита (◆) и лизардита (▲)

Можно видеть, что крокидолит вызывает наиболее глубокое окисление 2,4-ДНФ, хризотил с ним сопоставим, а реакционная способность лизардита значительно ниже.

Химическое модифицирование образцов хризотила, по-видимому, также влияет на их способность генерировать радикальные частицы. В этой части эксперимента были исследованы образцы хризотила, обработанного гидроксидом кальция и водой, сивол, и волокна из асбестоцемента (рисунок 9).

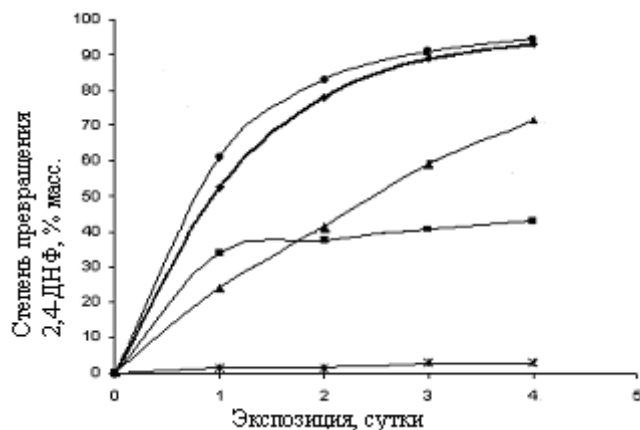


Рис. 9. Влияние модифицирования хризотила на его реакционную способность в окислительно-деструктивном процессе с участием 2,4-ДНФ и пероксида водорода: X/H₂O (●), X (◆), X/Ca(OH)₂ (▲), С (■), А (×)

Количественные данные о степени окислительной деструкции 2,4-ДНФ в присутствии каждого образца представлены в Таблице 2.

Таблица 2
Окислительная деструкция 2,4-ДНФ в присутствии исследуемых образцов

№	Исследуемый образец	Степень превращения 2,4-ДНФ, % масс
1	К	97,9
2	Х	93
3	Л	56,2
4	С	42,9
5	X/H ₂ O	71,5
6	X/Ca(OH) ₂	94,6
7	А	2,7

Из экспериментальных данных видно, что обработка хризотил-асбеста гидроксидом кальция снижает его активность в окислительно-деструктивном процессе, а образцы асбоцемента в данном процессе не активны. Таким образом, по влиянию модифицирования выстраивается следующий ряд образцов (в порядке снижения радикальной активности): хризотил-асбест≅хризотил-асбест, обработанный водой > хризотил-асбест, обработанный гидроксидом кальция > волокна из асбестоцемента.

В целом свободнорадикальная активность исследуемых образцов уменьшается в порядке: крокидолит, хризотил, обработанный водой,

исходный хризотил, хризотил, обработанный гидроксидом кальция, лизардит, сивол, волокна из асбестоцемента.

При анализе полученных результатов можно отметить, что в целом они соответствуют существующим представлениям о свободнорадикальной активности различных волокнистых минералов за двумя исключениями. Во-первых, считается, что лизардит, не являясь волокнистым материалом, не способен генерировать свободные радикалы, но в наших экспериментах его активность составляла около половины от активности хризотила. Во-вторых, полагают, что сивол – чистое кремнеземное волокно, также не способен к деструктивным процессам, в данном же эксперименте его активность нельзя признать незначительной.

Кроме того, выше отмечалась зависимость результатов окисления от pH раствора. Этот факт мог оказаться полезным для разрешения возникших противоречий, поэтому было выполнено сравнение значений pH в изучаемых растворах. Данные представлены в Таблице 3.

Таблица 3
pH растворов 2,4-ДНФ после окисления в присутствии исследуемых образцов

№	Название образца	pH раствора на 4-е сутки
1	К	5,82
2	Х	7,70
3	Л	4,29
4	С	4,16
5	Х/H ₂ O	7,60
6	Х/Ca(OH) ₂	8,07
7	А	10,48

При сравнении образцов была отмечена видимая разница в значениях pH, наиболее кислыми оказались системы с участием лизардита и сивола. Интересно, что и вид кривых, отражающих поведение этих двух образцов в окислительном процессе, схож: обе кривые уже через сутки выходят на стационар, что отличает их от кривых для остальных образцов (рисунки 8 и 9). Следует отметить, что рКа для 2,4-ДНФ составляет 3,7; значения pH в двух обсуждаемых растворах близки к этой величине. Не исключено, что в ходе эксперимента часть 2,4-ДНФ могла изменить окраску, но не подвергнуться деструкции.

Таким образом, окисление 2,4-ДНФ пероксидом водорода в присутствии исследуемых образцов может служить для определения их радикальной активности, однако зависимость результатов от pH

осложняет корректное сравнение образцов между собой. Поэтому, для использования процессов окисления органических субстратов в качестве тестовых реакций на радикальную активность асбестов было необходимо свести к минимуму влияние рН среды. Для этого следовало выбрать еще одну независимую реакцию.

Поскольку влияние рН на оценку степени разложения 2,4-ДНФ пероксидом водорода в присутствии исследуемых образцов не позволило остановиться на том, чтобы использовать 2,4-ДНФ в качестве субстрата в тестовой реакции, по справочным источникам был проведен поиск вещества, образующего раствор, поглощающий свет в видимой области спектра, но не изменяющего свою окраску в диапазоне рН, который соответствует показателю рН растворов исследуемых образцов. Кроме того, было необходимо, чтобы сорбция этого вещества каждым из образцов была пренебрежительно мала. Для данной цели был выбран о-нитроанилин.

Эксперимент проводился согласно методу окисления 2,4-ДНФ, изложенному выше. Был выстроен ряд по способности исследуемых материалов поддерживать радикальный процесс в системе Фентона. Он оказался следующим (по мере уменьшения этой способности): крокидолит-асбест – хризотил-асбест обработанный водой – хризотил-асбест исходный – хризотил-асбест, обработанный гидроксидом кальция – лизардит – сивол = волокна из асбестоцемента. Необходимо отметить, что при использовании в качестве субстрата о-нитроанилина образцы сивола и волокон из асбестоцемента вообще не проявили способности поддерживать радикальный процесс. В их присутствии окисления субстрата пероксидом водорода не происходило. Это подтвердило предположение о негативном влиянии рН на достоверность результатов окисления 2,4-ДНФ в присутствии сивола (рисунок 10).

Таким образом, выбор о-нитроанилина в качестве субстрата окисления пероксидом водорода в присутствии исследуемых образцов позволил разработать тестовую методику для определения свободнорадикальной активности асбестовых минералов, которая не предполагает использование для тестирования биологических объектов. Благодаря этому методика может быть использована в любой лаборатории занимающейся экологическим мониторингом и не имеющей возможности содержать и работать с животными или другим биологическим материалом, который как и живые организмы требует специальных дорогостоящих условий. Фотоколориметрическое определение концентрации субстрата также является простым и общедоступным методом, и не требует сколько-нибудь значительных материальных затрат.

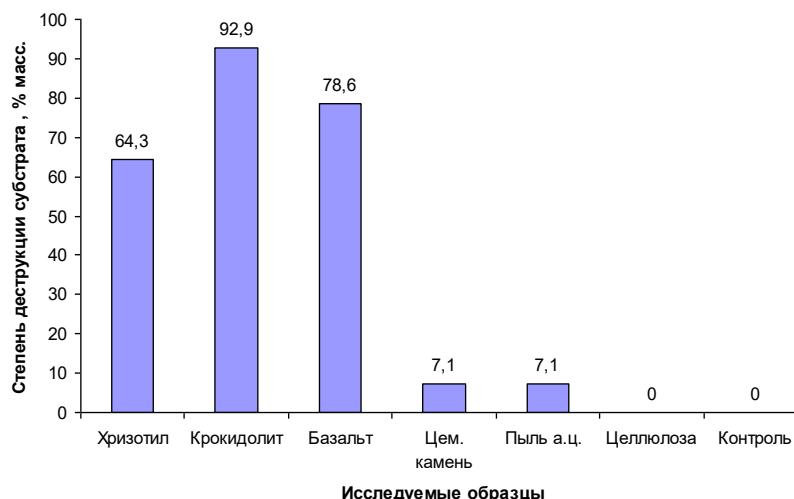


Рис. 10. Окислительная деструкция о-нитроанилина для экспресс-тестирования экологической опасности образцов после экспозиции 1 сутки

Вторая тестовая система, использованная в настоящей работе, функционирует несколько иначе. Люминол является химическим активатором хемилюминесценции, под действием гидроксидных радикалов он образует продукт в возбужденном состоянии. Переход продукта в основное состояние сопровождается излучением кванта света. Значение хемилюминесценции коррелирует с концентрацией радикальных частиц в системе. Три образца магнийсиликатов были изучены этим методом. Сравнительная характеристика значений хемилюминесценции приведена в Таблице 4.

Таблица 4

Хемилюминесцентная активность образцов в тесте с люминолом

№	Название образца	Суммарная хемилюминесценция люминола за 125 минут, условные единицы
1	К	207000 ± 19000
2	Х	74000 ± 7000
3	Л	62000 ± 11000

Данные Таблицы 3 подтверждают способность лизардита генерировать свободные радикалы. В то же время, вторая тест-система позволяет дифференцировать крокидолит и хризотил: хорошо видно, что люминесценция в случае крокидолита значительно выше, что свидетельствует о большем количестве свободных радикалов, участвующих в процессе.

Таким образом, у изученных тест-систем выявлены свои достоинства и недостатки. Достоверную информацию о способности материала генерировать высокоактивные свободные радикалы дают системы с о-нитроанилином и люминолом, однако выполнить сопоставление материалов в большей степени удастся при использовании обеих систем в совокупности.

2,4-ДНФ показал неоднозначные результаты. Анализ экспериментальных данных показывает, что крокидолит вызывает наиболее глубокое окисление и 2,4-ДНФ, и индикатора, активность хризотила несколько ниже, хотя и сопоставима с активностью крокидолита, а реакционная способность лизардита значительно ниже. Наиболее наглядным явилось окисление о-нитроанилина, в котором скорость окисления субстрата у каждого образца различается более четко, чем в реакции окисления 2,4-ДНФ.

Как было представлено выше, в классическом процессе Фентона радикалы генерируются ионами железа. В нашем случае железо присутствует во всех образцах. Однако, эта корреляция неоднозначна (рисунок 11).



Рис. 11. Диаграмма сравнения степени разложения 2,4-ДНФ и количества железа в образцах

По всей видимости, способность поддерживать процесс Фентона не может быть объяснена только лишь суммарным содержанием железа в них.

Как уже отмечалось ранее, в классическом процессе Фентона радикалы генерируются ионами железа. Следует отметить, что не смотря на то, что железо имеется в каждом из исследуемых образцов, в ходе эксперимента выхода в раствор ионов железа не наблюдалось.

Известно, что, железо в образцах присутствует в различных состояниях: входит в химический состав волокон и находится в качестве акцессорных минералов, и от этого соотношения зависит способность образца генерировать радикальные частицы в присутствии пероксида водорода.

По данным мессбауэровской спектроскопии хризотил-асбест содержит в своем составе как ионы Fe^{2+} , так и Fe^{3+} . Установлено, что ионы Fe^{2+} находятся только в октаэдрическом бруситоподобном слое, изоморфно замещая магний. Ионы Fe^{3+} способны замещать как магний в октаэдрах, так и кремний в кремнекислородных тетраэдрах, его можно обнаружить во всех слоях, образующих волокно. На данный момент остается нерешенным вопрос, какое именно железо может отвечать за биологическую активность образцов.

Тем не менее, полученные результаты экспериментальной работы позволяют утверждать, что знание химического состава исследуемого материала, наличие данных об активных центрах поверхности и оценка способности поддерживать процесс образования свободных радикалов являются основой для достоверных выводов о том, насколько может быть опасен исследуемый материал для живых организмов, и, прежде всего, для человека. Именно совокупность полученных данных легла в основу разработки методики краткосрочного тестирования, которая может использоваться без привлечения дорогостоящего биологического материала.

Выводы

1. Свободнорадикальная активность исследуемых образцов минералов уменьшается в порядке: крокидолит, хризотил, обработанный водой, исходный хризотил, хризотил, обработанный гидроксидом кальция, лизардит, сивол, волокна из асбестоцемента.

2. Окисление 2,4-ДНФ пероксидом водорода в присутствии исследуемых образцов может служить для определения их радикальной активности, однако зависимость результатов от рН осложняет корректное сравнение образцов между собой.

3. Выбор о-нитроанилина в качестве субстрата окисления пероксидом водорода в присутствии исследуемых образцов позволил разработать тестовую методику для определения свободнорадикальной активности асбестовых минералов, которая не предполагает использование для тестирования биологических объектов. Способность материала генерировать высокоактивные свободные радикалы дают системы и с люминолом. Однако выполнить сопоставление свойств материалов в большей степени удастся при использовании обеих систем в совокупности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. Fenton H. J. H. *J. Chem. Soc., Trans.* // Oxidation of tartaric acid in presence of iron. 1894. Vol. 65. P. 899–910.
2. Weitzman S.A., Graceffa P. Asbestos catalyzes hydroxyl and superoxide radical generation from hydrogen peroxide // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1984. Vol. 228(1). P. 373-376.
3. Kamp D.W., Graceffa P., Pryor W.A., Weitzman S.A. The Role of Free-Radicals in Asbestos-Induced Diseases // *Free Radical Biology and Medicine*. 1992. Vol. 12(4). P.293-315.
4. Henle E.S., Linn S. Formation, Prevention and Repair of DNA Damage by Iron/Hydrogen Peroxide // *Journal of Biological Chemistry*. 1997. Vol. 272. P. 19095-19098.
5. Xu A., Zhou H., Yu D. Z., Hei T. K. Mechanisms of the genotoxicity of crocidolite asbestos in mammalian cells: implications from mutation patterns induced by reactive oxygen species // *Environmental Health Perspectives*. 2002. Vol.110. №10. P.1003-1008.
6. Turci F., Colonna M., Tomatis M., Mantegna S., Cravotto G., Gulino G., et al. Surface reactivity and cell responses to chrysotile asbestos nanofibers // *Chem Res Toxicol*. 2012. Vol. 25. P.884-894.
7. Pociask D.A., Sime P. J., Brody A.R. Asbestos-derived reactive oxygen species activate TGF- β 1 // *Laboratory Investigations*. 2004. Vol.84. P.1013-1023.
8. Ruda T.A., Dutta P.K. Fenton chemistry of Fe(III)-exchanged zeolitic minerals treated with antioxidants // *Environ. Sci. Technol*. 2005. Vol. 39(16). P.6147-6152.
9. Soloveva A.A., Pashina M.A., Lebedeva O.E. Oxidative destruction of dinitrophenols by Fenton's reagent in the presence of inorganic salts // *Russ. J. Appl. Chem*. 2007. N 2, P. 275 – 278.
10. Li Y.-S., You Y.-H., Lien E.-H. Oxidation of 2,4-Dinitrophenol by Hydrogen Peroxide in the Presence of Basic Oxygen Furnace Slag // *Arch. Environ. Contam. Toxicol*. 1999. Vol.37. P.427-433.
11. Патент РФ № 2535950. Способ определения свободнорадикальной активности твердых материалов. Гудкова Е.А., Тарасенко Е.А. Опубл. 20.12.2014; Бюл. № 35.
12. Гудкова Е. А. Экологическая опасность хризотил-асбеста как функция физико-химических свойств поверхности его волокон. Авт-т дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук. Москва, 2008. 20 с.

Об авторах:

ГУДКОВА Елена Анатольевна – кандидат химических наук, доцент ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (308015, Россия, Белгородская область, г. Белгород, ул.Победы д. 85), e-mail: gudkova@bsuedu.ru, SPIN-код: 5182-6424, РИНЦ AuthorID: 211548.

УСТИНОВА Мария Николаевна – кандидат химических наук, доцент ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (308015, Россия, Белгородская область, г. Белгород, ул.Победы д. 85), e-mail: ustinova@bsuedu.ru, ORCID: 0000-0001-5739-5339, Researcher ID: ABF-1917-2020, SPIN-код: 6601-4846, РИНЦ AuthorID: 566184.

Assessment of free radical activity of cancer-inducing minerals

E.A. Gudkova, M.N. Ustinova

Belgorod State National Research University, Belgorod

The work was carried out selection of chemical express tests for the assessment of free-radical activity of materials. For this purpose, 3 samples of natural magnesium silicates with different structure were used: croquidolite, chrysotile and lizardite. As a test, the oxidation reaction of 2,4-dinitrophenol, o-nitroaniline and luminol was used.

Systems with o-nitroaniline and luminol provide reliable information about the material's ability to generate highly active free radicals, but it is more effective to compare materials using both systems together.

The negative effect of pH on the reliability of 2,4-dinitrophenol oxidation results has been shown, which makes this test system ineffective.

Keywords: *magnesium silicates, destruction, hydrogen peroxide.*

Дата поступления в редакцию: 15.01.2026.

Дата принятия в печать: 22.01.2026.