

Научная статья
УДК 504.064.36:574
doi: 10.17223/24135542/40/8

Постпирогенное изменение содержания и состава стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы древовидной

Ольга Викторовна Серебренникова¹,
Наталья Алексеевна Красноярова²

^{1, 2} Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

¹ ovs49@yahoo.com

² natalex@ipc.tsc.ru

Аннотация. Лесные пожары оказывают влияние на содержание в растениях биологически активных органических соединений, необходимых для их развития и обладающих лекарственными свойствами. Карагана древовидная издавна используется в народной медицине для получения средств, обладающих лечебным действием при разнообразных заболеваниях. После лесного пожара содержание отдельных соединений в растениях может как уменьшаться из-за повреждения клеточных мембран и окисления, так и временно увеличиваться в ответ на стресс.

Для оценки влияния низового пожара на сохранность биологически активных компонентов в растениях нами проведено исследование состава и содержания стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы, растущей на постпирогенном и фоновом участках.

Образцы листьев караганы были отобраны в июле (в период активного развития растения) на территории Томского района, где в апреле произошел низовой пожар. Одновременно были отобраны образцы на фоновом, не затронутом пожаром участке. Высушенные листья были проэкстрагированы 7%-ным раствором метанола в хлороформе при 60°C. Исследование состава экстракта проводили методом хроматомасс-спектрометрии. Показано, что пожар на слабо увлажненном участке соснового бора привел к снижению содержания в листьях караганы большинства стероидов и тритерпеноидов. В большей степени снижение затронуло концентрацию сквалена – исходного соединения в синтезе в растениях этих двух структурных групп. В составе стероидов караганы, перенесшей пирогенное воздействие, исчезли практически все соединения с ненасыщенной связью в боковой цепи у C-24 или их содержание резко снизилось. Мало изменилось содержание стероидов с ненасыщенной связью в циклической части молекулы, а также насыщенного спирта. Содержание стигмастерола незначительно возросло. Появление дополнительного количества стигмастерола и увеличение отношения стигмастерола к ситостеролу мы связываем с дегидрированием ситостерола в положении 22 при пожаре при отсутствии доноров водорода на слабо увлажненном участке. Влияние пожара на синтез в карагане из сквалена пентациклических тритерпеноидов ограничивает миграцию связей в промежуточном карбокатионе с образованием шестичленного Е-кольца и миграцию в нем метильной группы, но мало влияет на протекание процесса депротонирования этого карбокатиона. В результате после пожара в составе пентациклических тритерпеноидов караганы возросла доля лупеола и существенно снизилась доля α-амирина и тараксастерола.

Ключевые слова: лесной пожар, карагана древовидная, стероиды, тритерпеноиды, состав, биосинтез

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКР 121031500046-7), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Для цитирования: Серебренникова О.В., Красноярова Н.А. Постпирогенное изменение содержания и состава стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы древовидной // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 75–83. doi: 10.17223/24135542/40/8

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/8

Postpyrogenic changes in the content and composition of steroids and triterpenoids in the leaves of *Caragana Arborescens*

Olga V. Serebrennikova¹, Natalya A. Krasnoyarova²

^{1, 2} Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

¹ ovs49@yahoo.com

² natalex@ipc.tsc.ru

Abstract. Forest fires affect the content of biologically active organic compounds in plants, which are necessary for their development and possess medicinal properties. *Caragana arborescens* has long been used in folk medicine to obtain remedies that have a therapeutic effect on various diseases. After a forest fire, the content of individual compounds in plants may decrease due to damage to cell membranes and oxidation, or temporarily increase in response to stress.

To assess the impact of ground fire on the preservation of biologically active components in plants, we investigated the composition and content of steroids and triterpenoids in the leaves of *Caragana* growing in post-pyrogenic and background areas.

In July (during the plant's active growth period), *Caragana* leaf samples were collected from plants in the territory of Tomsk region, affected by a ground fire in April. Simultaneously samples were also collected from a background area unaffected by the fire. The dried leaves were extracted with a 7% methanol/chloroform solution at 60 °C. The composition of the extract was analyzed using gas chromatography-mass spectrometry.

It was established that a fire in a poorly moistened area of a pine forest resulted in a decrease in the content of most steroids and triterpenoids in *Caragana* leaves. To a greater extent, the decrease affected the concentration of squalene, which is the initial compound in the synthesis of these two structural groups in plants.

In the composition of caragana steroids, which underwent pyrogenic effects, almost all compounds with an unsaturated bond in the side chain of C-24 disappeared, or their content decreased sharply.

Both the content of steroids with an unsaturated bond in the cyclic part of the molecule and the content of saturated alcohol has changed little. The stigmasterol content increased slightly.

We attribute the appearance of an additional amount of stigmasterol and an increase in the ratio of stigmasterol to sitosterol to the dehydrogenation of sitosterol at position 22

during a fire in the absence of hydrogen donors in a poorly moistened area. The effect of fire on the synthesis of pentacyclic triterpenoids from squalene in karagane limits the migration of bonds in the intermediate carbocation to form a six-membered E-ring and the migration of a methyl group in it, but has little effect on the deprotonation of this carbocation. As a result, after the fire, the proportion of lupeol in the pentacyclic triterpenoids of karagana increased and α -amyrine and taraxasterol decreased significantly.

Keywords: forest fire, *Caragana arborescens*, steroids, triterpenoids, composition, biosynthesis

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state assignment of IPC SB RAS (R&D 121031500046-7), funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Serebrennikova, O.V., Krasnoyarova, N.A. Postpyrogenic changes in the content and composition of steroids and triterpenoids in the leaves of *Caragana Arborescens*. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 75–83. doi: 10.17223/24135542/40/8

Введение

Стероиды и тритерпеноиды представляют собой многочисленные группы природных органических соединений, обладающих широким спектром биологической активности и выполняющих важнейшие функции во всех живых организмах.

В основе структуры стероидов лежит четыре сопряженных цикла, формирующих структуру циклопентанопергидрофенантрена. Тритерпеноиды представляют собой класс ациклических и циклических природных соединений, состоящих из шести изопреновых единиц. Пентациклические тритерпеноиды (ПЦТ) в растениях представлены двумя группами с макроциклами циклопентанопергидрохризена и пергидропицена. Отдельные представители стероидов и ПЦТ различаются положением в макроциклах ненасыщенных связей, алкильных и кислородсодержащих заместителей.

Тритерпеноиды выполняют защиту растений от патогенов и вредителей, а также от отрицательных факторов окружающей среды, таких как солнечное излучение и засуха [1]. Наряду с этим они выполняют в растениях биосинтетическую функцию, являясь предшественниками для стероидов. В свою очередь, стероиды в растениях выполняют важную функцию контроля текучести и проницаемости клеточных мембран [2].

Карагана древовидная (тривиальное название – желтая акация) издавна используется в народной медицине для получения средств, обладающих противовоспалительным, антибактериальным, гепатопротекторным и гипогликемическим действием при самых разнообразных заболеваниях [3].

В последние годы в Сибири участились лесные пожары, которые оказывают влияние на биосинтез в растениях органических соединений, необходимых для их развития, в частности осуществляющих фотосинтез [4], и соединений, обладающих лекарственными свойствами. После лесного пожара

содержание отдельных соединений в растениях может как уменьшаться из-за повреждения клеточных мембран и окисления, так и временно увеличиваться в ответ на стресс.

Для оценки влияния низового пожара на сохранность биологически активных компонентов в растениях нами проведено исследование состава и содержания стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы, растущей на постпирогенном и фоновом участках.

Методы

Образцы листьев караганы были отобраны в июле (в период активного развития растения) на территории Томского района, где в апреле произошел низовой пожар. Одновременно были отобраны образцы на фоновом, не за-тронутом пожаром участке. После высушивания и измельчения листья были проэкстрагированы 7%-ным раствором метанола в хлороформе при 60°C для выделения из них концентрата жирорастворимых органических соединений. Исследование их индивидуального и компонентного состава проводили методом хроматомасс-спектрометрии с использованием магнитного хроматомасс-спектрометра DFS, аттестованного с погрешностью определения не более 5%. Режим работы хроматографа: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка фирмы Agilent с внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, толщина фазы 0,25 мкм, неподвижная фаза – TR-5MS; газ-носитель – гелий, температура испарителя 250°C, температура интерфейса 250°C. Индивидуальные соединения идентифицировали по масс-фрагментограммам в программе X-Calibur 10 с использованием компьютерной библиотеки масс-спектров NIST. Количественные определения проводили по площадям пиков с использованием дейтероацинафтина C₁₂D₁₀ в качестве внутреннего стандарта.

Результаты

В листьях караганы с фонового участка идентифицировано 7 представителей тритерпеноидов и 12 стероидов (таблица). Суммарная концентрация тритерпеноидов в листьях почти в 4 раза выше, чем стероидов. В результате пирогенного воздействия резко (в 35 раз) снизилась концентрация сквалена – линейного тритерпеноида, предшественника циклических стероидов, и ПЦТ. В три раза снизилось суммарное содержание ПЦТ, в меньшей степени – стероидов (в 1,6 раза). Таким образом, воздействие при пожаре повышенных температур привело к снижению концентрации в листьях караганы большинства идентифицированных биологически активных соединений, сблизилось содержание ПЦТ и стероидов. Только концентрация стигмастерола (стигмаста-5,22-диен-3-ола) в листьях караганы на постпирогенном участке незначительно возросла. В результате несколько повысилась величина отношения концентраций стигмастерола к ситостеролу (стигмаста-5-ен-3-олу).

Содержание стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы с фонового и постпирогенного участков, мкг/г сухих листьев

Соединение	Фон	Пожар	Соединение	Фон	Пожар
<i>Стероиды</i>					
Холестерол	0,30	0,18	Стигмаст-4-ен-3-он	0,48	0,31
<i>Тритерпеноиды</i>					
Кампестерол	1,12	0,67	Сквален	14,15	0,41
Стигмстерол	2,01	2,20	δ-Амирин	0,63	0,17
Ситостерол	12,12	10,66	α-Амирин	21,84	3,04
Стигмстан-3-ол	0,30	0,19	Лупенон	1,42	0,55
9,19-Циклоланост-24-ен-3-ол	0,90	0,06	Лупеол	37,14	17,02
26,26-Диметил-5,24(28)-эргоста-3-ол	1,29	0,07	α-Амирин	21,84	3,04
Стигмаста-7,24(28)-диен-3-ол, 4-метил-	0,46	0	Таракастерол	1,62	0,21
9,19-Циклоланост-7-ен-3-ол	0,95	0			
Стигмаста -3,5-диен-7-он	0,28	0,17			

Увеличение относительного содержания стигмстерола, называемого «стресс-стеролом», в ряде случаев обусловлено его образованием в растениях из ситостерола при пониженных температурах [5] и под воздействием патогенных бактерий [6]. Вероятно, термический стресс, вызванный пожаром, также способствует процессу десатурации положения 22 молекулы ситостерола. В то же время доля ситостерола, как и стигмстерола, в общей сумме стероидов на постпирогенном участке возросла (от 55 до 71% и от 9 до 15% соответственно) за счет частичного исчезновения и существенного снижения (в 16–18 раз) содержания соединений с ненасыщенной по C₂₄ связью в боковой цепи (см. таблицу). Концентрация остальных стероидных спиртов и кетонов, присутствующих в карагане на постпирогенном участке, снизилась в 1,5–1,7 раза по сравнению с фоновой. Существенно снизилось (в 5 раз) содержание стигмост-3,5-диена, не содержащего в молекуле кислородсодержащих заместителей.

Пониженная концентрация стероидов на постпирогенном участке может быть обусловлена ограничением скорости образования в растениях сквалена – исходного соединения в биосинтезе стероидов, и промежуточного – циклоартенола (9,19-циклоланост-24-ен-3-ола) [2, 7], содержание которых в карагане после пожара мало.

Следует отметить, что на фоне снижения содержания стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы возросла от 2,0 до 3,7 мкг/г концентрация дигидроактинидиолида, обладающего антиоксидантной активностью и повышающего жизнеспособность клеток растения, снижая генерацию активных форм кислорода, повышенная продукция которых приводит к оксидативному стрессу [8].

В составе ПЦТ караганы, произрастающей на фоновом и постпирогенном участках, присутствуют представители обеих структурных разновидностей с углеродным скелетом пергидропицена (олеанены и урсыны) и циклопентанопергидрохризена (лупены). Содержание всех идентифицированных ПЦТ в акации, растущей на фоновом участке, выше, чем на постпирогенном, но снижение концентрации отдельных представителей не равноценно (см. таблицу). Наибольшие изменения наблюдаются в случае α-амирина и

тараксастерола, содержание которых снижается более чем в 7 раз, а наиболее стабильными являются лупены.

Все идентифицированные в карагане ПЦТ образуются под действием различных ферментов из сквалена, который окисляется ферментом сквален-монооксигеназой до 2,3-оксидосвалена ((S)-2,3-эпоксисвалена) [9]. Непосредственно из оксидосвалена оксидосвален-циклизазами синтезируется наиболее устойчивый к термическому воздействию лупеол (рис. 1). Его концентрация в карагане на постпирогенном участке лишь 2,2 раза ниже, чем в растущей на фоновом (см. таблицу). Оксидосвален-циклизазы катализируют циклизацию, перегруппировку и депротонирование оксидосвалена с одновременным образованием различных тритерпеновых соединений в различных количествах. При этом лупеол-сингтаза катализирует образование не только лупеола, но также β -амирина (олеан-12-ен-3-ола). Образование лупеола и β -амирина происходит одним и тем же путем вплоть до стадии катиона лупанила (I), где депротонирование метильной группы приводит к образованию лупеола, тогда как миграция связей C₁₉–C₂₁ с образованием шестичленного Е-кольца, а также двух последовательных миграций водорода и депротонирование H-12 α приводят к образованию β -амирина (рис. 1). Синтез δ -амирина отличается от β -амирина только путями миграции водорода в молекуле на заключительной стадии синтеза.

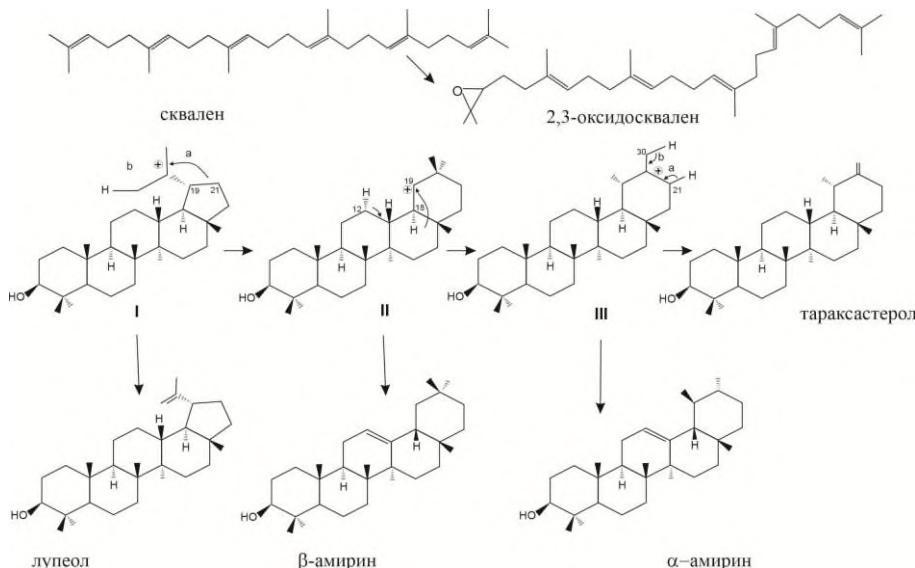


Рис. 1. Схема образования лупеола, β -амирина, α -амирина и тараксастерола из сквалена ([9] с изм.)

Преобразование карбокатионного промежуточного продукта II наряду с образованием β -амирина, приводит также к α -амирину (урс-12-ен-3-олу). Путь к α -амирину состоит из нескольких стадий: миграция метильной группы из C-20 в карбокатионе (II) с образованием катиона тараксастерила (III),

Постпирогенное изменение содержания и состава стероидов и тритерпеноидов

три последовательных водородных сдвига в нем (с С-19 на С-20, с С-18 на С-19 и с С-13 на С-18) и окончательное депротонирование Н-12 β . Ответвление пути синтеза тараксастерола протекает на стадии преобразования катиона тараксастерила (III). Образование из него тараксастерола включает в себя удаление водорода из С-21 и из метильной группы С-30.

Видимо, пирогенное воздействие на карагану сдерживает в процессе биосинтеза тритерпенов образование шестичленного Е-кольца. В результате в карагане на постпирогенном участке преимущественно синтезируется лупеол, а дополнительное торможение сдвига метильной группы в промежуточном карбокатионном продукте приводит к преимущественному снижению относительного содержания α -амирина и тараксастерола. Это соглашается с минимальным снижением после пожара относительного содержания в составе ПЦТ δ - и β -амиринов, биосинтез которых отличается только путями миграции водорода в молекуле на заключительной стадии синтеза. Образование α -амирина и тараксастерола, доля которых в составе ПЦТ снижается существенно, включает в обоих случаях дополнительную миграцию метильной группы, являющуюся, видимо, процессом, который тормозится пирогенным воздействием.

Заключение

Таким образом, пожар на слабо увлажненном участке соснового бора привел к снижению содержания в листьях караганы большинства представителей стероидов и тритерпеноидов. В большей степени снижение затронуло концентрацию сквалена – исходного соединения в синтезе в растениях этих двух структурных групп. Для сохранения жизнеспособности в карагане активизировался биосинтез дигидроактинидиолида, который повышает устойчивость клеток, снижая генерацию активных форм кислорода.

В составе стероидов караганы, перенесшей пирогенное воздействие (по сравнению с растущей на фоновом участке), исчезли практически все соединения с ненасыщенной связью в боковой цепи у С-24 или их содержание резко снизилось. Мало изменилось содержание стероидов с ненасыщенной связью в циклической части молекулы, а также насыщенного спирта, а содержание стигмастерола, стероида с ненасыщенными связями, у С-5 в цикле и у С-22 в боковой цепи незначительно возросло. Появление дополнительного количества стигмастерола и увеличение отношения стигмастерола к ситостеролу мы связываем с дегидрированием ситостерола в положении 22 при пожаре при отсутствии доноров водорода на слабо увлажненном участке.

Влияние пожара на синтез в карагане из сквалена пентациклических тритерпеноидов ограничивает миграцию связей в промежуточном карбокатионе с образованием шестичленного Е-кольца и миграцию в нем метильной группы, но мало влияет на протекание процесса депротонирования этого карбокатиона. В результате после пожара в составе пентациклических тритерпеноидов караганы возросла доля лупеола и существенно снизились доли α -амирина и тараксастерола.

Список источников

1. Денисов М.С. Тriterpenoиды: природные соединения с высоким фармацевтическим потенциалом // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. 2024. № 4. С. 6–17. doi: 10.7242/2658-705X/2024.4.1
2. Piironen V., Lindsay D.G., Miettinen T.A., Toivo J., Lampi A.M. Plant Sterols, Biosynthesis Biological Function and Importance to Human Nutrition // Journal of the Science of Food and Agriculture. 2000. Vol. 80. P. 939–966.
3. Хасаншина А.Р. Ботанико-фармакогностическое изучение караганы древовидной (*Caragana arborescens Lam.*) : автореф. дис. ... канд. фарм. наук. М., 2010. 24 с.
4. Коротаева Н.Е., Гетте И.Г., Косов И.В., Пахарькова Н.В., Боровский Г.Б. Белки теплового шока и фотосинтетическая активность хвои сосны обыкновенной в постпирогенный период // Вестник КрасГАУ. Биологические науки. 2017. № 10. С. 79–87.
5. Renkova A., Valitova J., Schaller H., Minibayeva F. The homoeologous genes encoding C24-sterol methyltransferase 1 in *Triticum aestivum*: structural characteristics and effects of cold stress // Biol. Plantarum. 2019. Vol. 63. P. 59–69.
6. Griebel T., Zeier J. A role for beta-sitosterol to stigmasterol conversion in plant-pathogen interactions // Plant J. 2010. Vol. 63 (2). P. 254–268.
7. Gas-Pascual E., Berna A., Bach T.J., Schaller H. Plant oxidosqualene metabolism: cycloartenol synthase-dependent sterol biosynthesis in *Nicotiana benthamiana* // PLoS One. 2014. Vol. 9 (10). Art. e109156. doi: 10.1371/journal.pone.0109156. PMID: 25343375; PMCID: PMC4208727.
8. Das M., Prakash S., Nayak C., Thangavel N., Singh S.K., Manisankar P., Devi K.P. Dihydroactinidiolide, a natural product against $\text{A}\beta_{25-35}$ induced toxicity in Neuro2a cells: Synthesis, in silico and in vitro studies // Bioorg. Chem. 2018. Vol. 81. P. 340–349. doi: 10.1016/j.bioorg.2018.08.037. PMID: 30189414.
9. Kushiro Tetsuo, Ebizuka Yutaka. Natural Products Structural Diversity-I Secondary Metabolites: Organization and Biosynthesis // Comprehensive Natural Products II. 2010. Vol. 1. P. 673–708.

References

1. Denisov, M.S. Triterpenoidy: prirodnye soedineniya s vysokim farmatsevticheskim potentsialom [Triterpenoids: natural compounds with high pharmaceutical potential]. *Vestnik Permskogo federal'nogo issledovatel'skogo tsentra*, 2024, No. 4, pp. 6–17. DOI: 10.7242/2658-705X/2024.4.1.
2. Piironen V., Lindsay D.G., Miettinen T.A., Toivo J., Lampi A.M. Plant Sterols, Biosynthesis Biological Function and Importance to Human Nutrition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2000. Vol. 80. P. 939–966.
3. Khasanshina, A.R. *Botaniko-farmakognosticheskoe izuchenie karagany drevovidnoy (Caragana arborescens Lam.)* [Botanical and pharmacognostic study of *Caragana arborescens Lam.*]. Avtoref. dis. ... kand. farm. nauk. Moscow, 2010, 24 p.
4. Korotaeva, N.E., Gette, I.G., Kosov, I.V., Pakharkova, N.V., Borovskiy, G.B. Belki teplovogo shoka i fotosinteticheskaya aktivnost' khvoi sosny obyknovennoy v postpirogenyy period [Heat shock proteins and photosynthetic activity of Scots pine needles in the post-fire period]. *Vestnik KrasGAU. Biologicheskie nauki*, 2017, No. 10, pp. 79–87.
5. Renkova A., Valitova J., Schaller H., Minibayeva F. The homoeologous genes encoding C24-sterol methyltransferase 1 in *Triticum aestivum*: structural characteristics and effects of cold stress. *Biol. Plantarum*. 2019. Vol. 63. P. 59–69.
6. Griebel T., Zeier J. A role for beta-sitosterol to stigmasterol conversion in plant-pathogen interactions. *Plant J*. 2010. Vol. 63 (2). P. 254–268.
7. Gas-Pascual E., Berna A., Bach T.J., Schaller H. Plant oxidosqualene metabolism: cycloartenol synthase-dependent sterol biosynthesis in *Nicotiana benthamiana*. *PLoS One*. 2014.

- Vol. 9 (10). Art. e109156. doi: 10.1371/journal.pone.0109156. PMID: 25343375; PMCID: PMC4208727.
8. Das M., Prakash S., Nayak C., Thangavel N., Singh S.K., Manisankar P., Devi K.P. Dihydroactinidiolide, a natural product against A β ₂₅₋₃₅ induced toxicity in Neuro2a cells: Synthesis, in silico and in vitro studies. *Bioorg. Chem.* 2018. Vol. 81. P. 340–349. doi: 10.1016/j.bioorg.2018.08.037. PMID: 30189414.
 9. Kushiro Tetsuo, Ebizuka Yutaka. Natural Products Structural Diversity-I Secondary Metabolites: Organization and Biosynthesis. *Comprehensive Natural Products II*. 2010. Vol. 1. P. 673–708.

Сведения об авторах:

Серебренникова Ольга Викторовна – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией природных превращений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: ovs49@yahoo.com

Красноярова Наталья Алексеевна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: natalex@ipc.tsc.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Serebrennikova Olga V. – Professor, Doctor of Chemistry, Dr. Sci. (Chemistry), Chief Researcher, Head of the Laboratory of Natural Transformations of Oil, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: ovs49@yahoo.com

Krasnoyarova Natalya A. – Candidate of Geologo-Mineralogical Sciences, Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Head of the Laboratory of Natural Transformations of Oil, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: natalex@ipc.tsc.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 07.11.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 07.11.2025; accepted for publication 03.12.2025*