

Малослойный графен как энтеросорбент биологических токсинов

© А.П. Возняковский,¹ А.П. Карманов,² А.Ю. Неверовская,¹ Л.С. Кочева,³ А.А. Возняковский⁴

¹ Научно-исследовательский институт синтетического каучука,
198035 Санкт-Петербург, Россия

² Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,
167982 Сыктывкар, Россия

³ Институт геологии им. акад. Н.П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН,
167982 Сыктывкар, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: voznar@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 марта 2026 г.

В окончательной редакции 21 августа 2026 г.

Принято к публикации 23 августа 2026 г.

Впервые *sp*²-графеновые структуры синтезированы методом карбонизации микрокристаллической целлюлозы с использованием методики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, проводимого в конденсированной среде кремнийорганического полимера, и рассматриваемой как аналог темплатного синтеза. С целью всестороннего анализа и идентификации полученных материалов был применен комплекс взаимодополняющих физико-химических методов, включая рамановскую спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, просвечивающую электронную микроскопию и определение истинной плотности. В результате проведенных исследований было установлено, что синтезированные структуры демонстрируют *sp*²-гибридизацию углеродных атомов и могут быть классифицированы как малослойный графен. Исследованы возможности применения указанных структур в качестве основы энтеросорбентов биологического токсина. Так, сорбция циклопиазоновой кислоты в условиях, имитирующих условия желудочно-кишечного тракта животных, составила 70 %. Показано, что по параметру „истинная адсорбция“ синтезированные нами структуры превосходят энтеросорбенты на основе цеолитов практически в два раза. Особенно неожиданно полученные результаты выглядят на фоне того, что по величине удельной поверхности цеолиты значительно превосходят величину удельной поверхности, определенной для синтезированных нами малослойных графенов — 497 м²/г и 750–800 м²/г для малослойных графенов и цеолита соответственно.

Ключевые слова: малослойный графен, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, темплатный синтез, токсины, энтеросорбенты, циклопиазоновая кислота.

DOI: 10.61011/JTF.2026.11.63769.55-26

Введение

Обеспечение продовольственной безопасности, т.е. обеспечение доступности безопасных и качественных продуктов для населения, является одной из приоритетных задач современной техногенной цивилизации. При этом во многих случаях решение этой базовой задачи связано с решением проблемы неконтролируемого поражения агротехнической продукции микотоксинами — органическими токсинами, вырабатываемыми плесневыми грибами и обладающими высокой токсичностью, канцерогенностью, мутагенностью и тератогенностью. Поражение сельскохозяйственных культур, а также продуктов их переработки микотоксинами как на этапах хранения, так и на этапах переработки, приводит к включению микотоксинов в пищевые цепи, создавая кумулятивную угрозу для здоровья потребителей. Соответственно одной из ключевых задач общей проблемы обеспечения продовольственной безопасности является задача исключения или, при невозможности исключения, минимизация поражения микотоксинами продоволь-

ствия на всех этапах агропродовольственной цепи — от поля до конечного потребителя. При выборе методов детоксикации приходится учитывать химическую и термическую стабильность микотоксинов, а также способность сохраняться после гибели продуцента-гриба. Эти обстоятельства, а также невозможность точной локализации времени и места заражения сырья микотоксинами, делают задачу их удаления технологически сложной. Тем не менее важность проблемы инициирует многочисленные исследования по разработке методик детоксикации агропромышленного сырья, пораженного микотоксинами [1,2]. Методы борьбы с микотоксинами классифицируются по типу воздействия: физические (механические и температурные воздействия), химические (применение реагентов, которые вступают в реакции с микотоксинами), биологические (использование микроорганизмов и ферментных препаратов) и сорбционные (применение различных сорбентов — как неорганических, так и органических) [3]. Тем не менее, несмотря на комплекс принимаемых мер по детоксикации продовольствия, гарантировать полное удаление микотоксинов до

настоящего времени невозможно. В этих обстоятельствах приемлемым способом борьбы с контаминацией продовольствия микотоксинами считается переход к ферментной терапии — использованию энтеросорбентов. При этом показано, что в качестве высокоэффективных энтеросорбентов токсинов как органической, так и неорганической природы весьма эффективно использовать *sp2*-наноуглероды [4].

Следует также отметить, что к настоящему времени достоверно показано, что *sp2*-графеновые структуры (графен, оксид графена) обладают уникальным комплексом свойств, вызывающим огромный интерес к их применению в различных областях, в том числе в биомедицине. Так, было установлено, что активность графена как антибактериального и противовирусного препарата заметно выше, чем у некоторых используемых в настоящее время терапевтических антибиотиков [5]. Таким образом, использование графеновых структур в качестве энтеросорбентов для детоксикации кормов дополнительно может служить и для профилактики бактериального отравления животных.

Тем не менее, несмотря на достижение обнадеживающих результатов в области иммобилизации токсинов с применением энтеросорбентов, созданных на основе графеновых структур, их внедрение в клиническую практику до настоящего времени не было реализовано. Основной причиной этого является неэффективность наиболее распространенных методов синтеза графеновых материалов, не обеспечивающих требуемого объема продукции при приемлемых затратах. Таким образом, разработка инновационных методик синтеза графеновых структур, лишенных отмеченных недостатков, несомненно, является актуальной задачей современной биомедицины.

Ранее нами разработана оригинальная методика синтеза малослойного графена [МГ, ISO/TS 21356-1:2021] карбонизацией биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Для решения этой задачи мы использовали один из вариантов получения графеновых структур по методике снизу-вверх — метод СВС [6]. В отличие от метода Хаммера, который широко применяется для синтеза графеновых структур и считается наиболее эффективным, наша методика демонстрирует заметно более высокую производительность и обладает значительно лучшими экологическими характеристиками [7]. Полученные графеновые структуры были рассмотрены нами в качестве энтеросорбентов микотоксина Т2 и показали в этом плане высокую эффективность [8].

В последнее время в литературе все чаще встречаются работы, в которых в качестве метода получения энтеросорбентов используется методика темплатного синтеза [9,10]. Темплатный синтез — мощная и гибкая методика получения наноуглеродов с контролируемой архитектурой пор [11].

Целью настоящей работы являлась разработка методики синтеза МГ графена в условиях темплатного синтеза и оценка полученных графеновых структур в качестве энтеросорбентов микотоксинов.

1. Экспериментальная часть

1.1. Материалы

В качестве прекурсора графеновых структур использовали микрокристаллическую целлюлозу (Avicel® PH-101, Sigma-Aldrich 11363).

В качестве конденсированной среды для синтеза был выбран низкомолекулярный полидиметилсилоксан (ПДМС). Использовали ПДМС марки Е900 (ATAMAN Kimya A.S., INC.). Среднечисленная молекулярная масса полимера (M_n) была определена методом гельпроницающей хроматографии и составила 15 000 Da.

Выбор среды реакции синтеза был обусловлен, с одной стороны, высокой термостойкостью ПДМС, а с другой стороны — его высокой газопроницаемостью. Также предполагали, что размер его макромолекул может быть соотнесен с размером макроциклов токсинов.

1.2. Механоактивация синтезированных порошков графеновых структур

Полученные порошки графеновых структур обрабатывали в лабораторной планетарной мельнице LP-1 (HT Machinery, Japan) до получения однородного состава.

1.3. Методы исследования

1.3.1. Рентгеновская дифрактометрия

Для исследования фазового состава использовали прибор XRD-7000, характеристическое излучение $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ (Shimadzu, Japan).

1.3.2. Рамановская спектроскопия

Рамановские спектры получали с помощью прибора LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon, France), лазер 532 nm, дифракционная решетка 1800 groove/mm, микроскоп (микроскоп, увеличение $\times 20$).

1.3.3. Электронная микроскопия

Изображения синтезированных образцов получены методом сканирующей электронной микроскопии на приборе TESCAN Mira 3 (TESCAN, Чехия) и методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе FEI Tecnai G2 30 S-TWIN („FEI Company“, USA) при ускоряющем напряжении 50 kV.

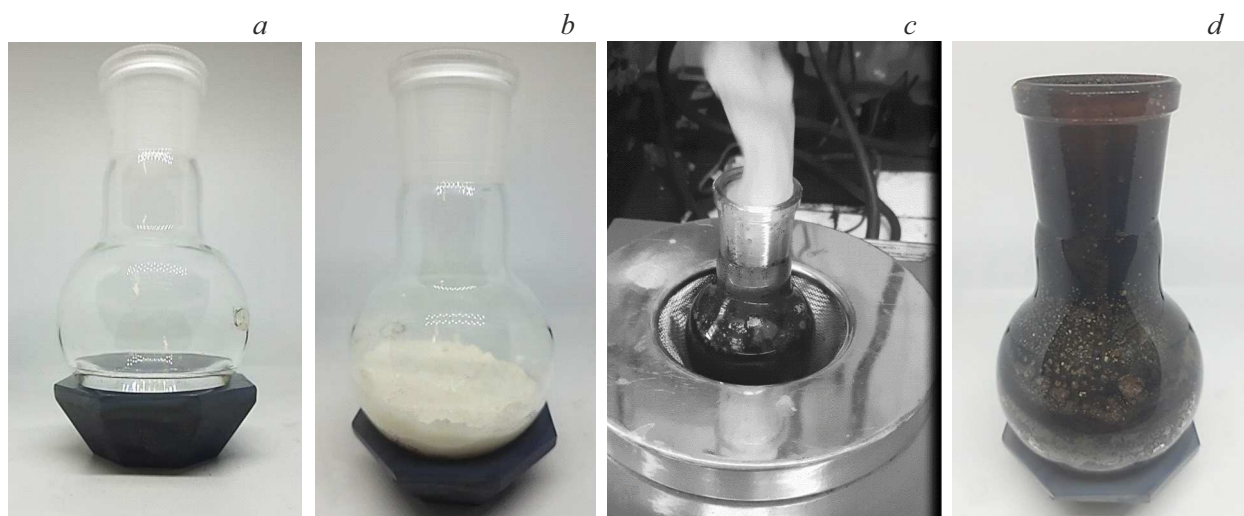


Рис. 1. Изображения стадий процесса темплатного синтеза сорбентов: *a* — колба с загруженным ПДМС; *b* — ПДМС, наполненный реакционной смесью (микрокристаллическая целлюлоза и нитрат аммония); *c* — ход протекания синтеза; *d* — смесь после протекания реакции.

1.3.4. Удельная поверхность

Удельная поверхность карбонизированного продукта измерялась методом низкотемпературной сорбции азота с использованием метода БЭТ на приборе Сорби-МС (ЗАО „МЕТА“, Россия). Инструментальная погрешность измерений — 0.12 %–0.15 %.

1.3.5. Определение истинной плотности

Измерения проводились методом газовой (гелиевой) пикнометрии на приборе Ultrapycnometer 1000 (USA).

1.3.6. Сорбционная активность

Сорбционную активность образцов тМГ в отношении циклопиазона исследовали в рамках методического подхода, изложенного в работе [12].

1.4. Синтез

Использовали как ранее разработанный метод синтеза графеновых структур карбонизацией биополимеров в условиях СВС процесса в газовой атмосфере внешней среды [13] — синтез сопоставительного образца, так и синтез в условиях, моделирующих темплатный синтез.

Синтез графеновых структур в условиях темплатного синтеза проводили в круглодонной колбе из стекла „пирекс“. В ходе проведения синтеза в объем полимерной матрицы при постоянном перемешивании вводили навеску заранее подготовленной смеси микрокристаллической целлюлозы и нитрата аммония в соотношении по массе 1:1. После перемешивания (1 h; 50 °C) смесь нагревали в колбонагревателе до 150 °C–200 °C. Данный диапазон температуры был выбран, исходя из кинетики термолитиза нитрата аммония [14]. Начало и окончание

реакции синтеза определяли по началу/окончанию процесса газовой выделения (рис. 1, *b*).

Все стадии протекания процесса представлены на рис. 1.

Как показывает рис. 1, по окончании реакции смесь поменяла цвет с белого на черный, что можно связать с завершённой реакцией карбонизации прекурсора, прошедшей непосредственно в конденсированной среде ПДМС. Для очистки карбонизированного продукта от полимерной матрицы он был трижды при перемешивании промыт горячим растворителем (толуол; $T = 60\text{ °C}$), а затем высушен до постоянного веса при температуре 100 °C под вакуумом водоструйного насоса. Отмытый продукт представлял собой неоднородный по размеру частиц порошок черного цвета. Для дальнейшего исследования порошок предварительно обрабатывали в лабораторной планетарной мельнице до получения однородного состава (15 min).

2. Результаты и их обсуждение

В разд. 2 обсуждаются свойства карбонизированного материала, полученного в условиях, имитирующих темплатный синтез (тМГ). Для сравнения в ряде специально отмеченных случаев приведены данные о МГ, полученном по стандартной методике СВС.

2.1. Полученный продукт и его характеристика

Определенная нами истинная плотность образцов тМГ и МГ составила $(2.10 \pm 0.05)\text{ g/cm}^3$ и $(1.99 \pm 0.05)\text{ g/cm}^3$ соответственно, что хорошо совпадает с литературными данными для графеновых структур [15].

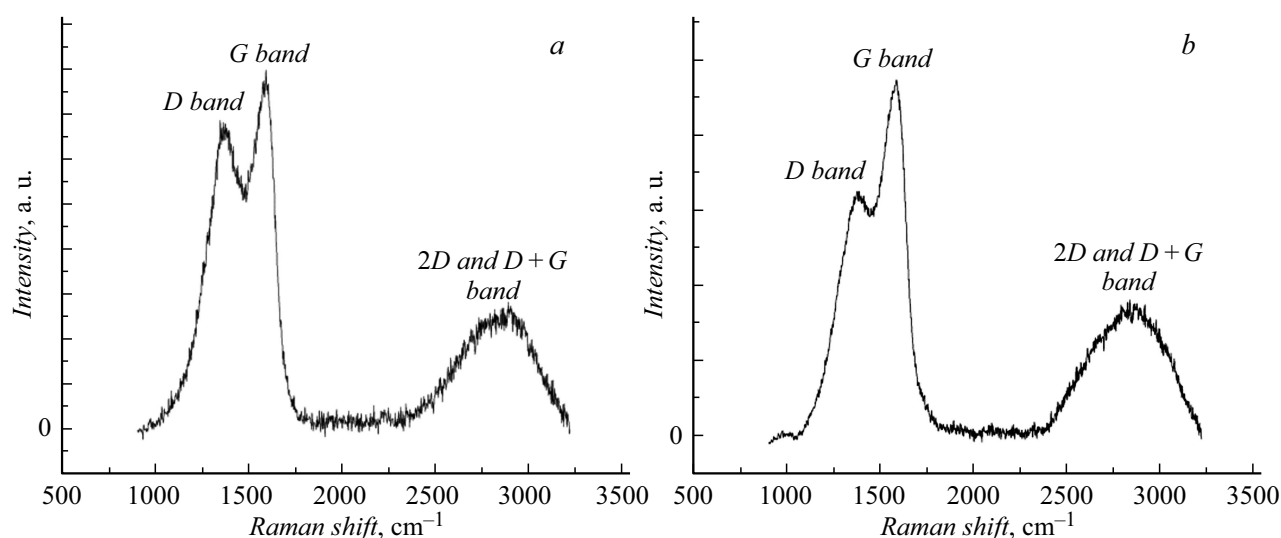


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния: *a* — синтез в конденсированной среде тМГ; *b* — синтез в газовой атмосфере МГ.

Для определения морфометрических параметров был использован комплекс взаимодополняющих методов исследования.

На рис. 2 представлены спектры рамановского рассеяния карбонизированных продуктов, полученных в конденсированной и газовой среде.

Как известно из литературы, характерными чертами для графеновых структур в спектрах рамановского рассеяния являются пики *G* ($\approx 1582 \text{ cm}^{-1}$) и *D* ($\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$). Пик *G* обычно относят к *sp*²-гибридизированным атомам углерода, в то время как пик *D* соотносят с дефектами идеальной *sp*²-гибридизации атомов углерода. Обертонами данных линий являются 2*G* и 2*D*, расположенные при 3248 и 2700 cm^{-1} соответственно [16–18]. Таким образом, данные рис. 2 убедительно показывают, что спектры рамановского рассеяния карбонизированной целлюлозы, полученной с использованием предложенного и традиционного методов синтеза, можно соотнести с *sp*²-графеновыми структурами. При этом следует отметить, что графеновые структуры, созданные в конденсированной среде, менее дефектны. Их отношение *ID/IG* составляет 0.65, что значительно ниже этого показателя для графеновых структур, полученных в газовой атмосфере (*ID/IG* = 0.93).

В ходе дальнейших исследований карбонизированные образцы были подвергнуты детальному анализу с применением методов рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии.

На дифрактограмме, представленной на рис. 3, наблюдается интенсивный, но размытый пик при значении $2\theta = 26.50^\circ$, что характерно для двумерных графеновых структур. На основании данного пикового значения было произведено вычисление межслоевого расстояния, которое составило 0.385 nm [19].

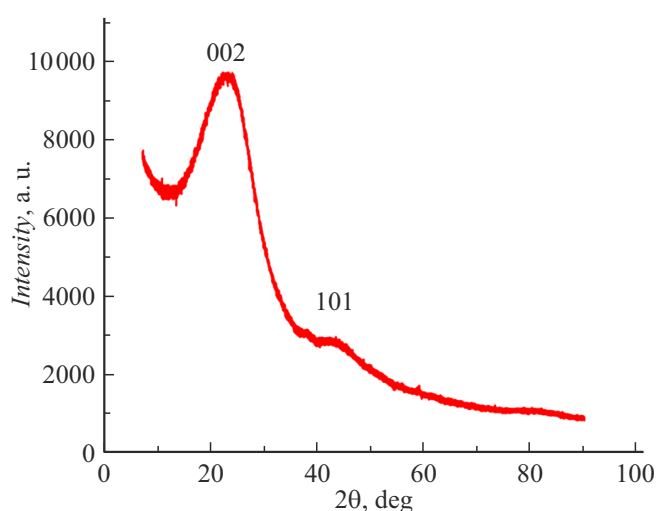


Рис. 3. Рентгенограмма образца тМГ карбонизированной микроцеллюлозы.

Микрофотографии образцов МГ и тМГ представлены на рис. 4. Как можно заключить из анализа микрофотографий сопоставляемых образцов, синтез графеновых структур в конденсированной среде приводит к формированию частиц с большей степенью дисперсности.

Различие в степени дисперсности частиц графеновых структур в зависимости от внешней среды можно связать с различной скоростью диффузии газов-окислителей к частицам прекурсора. Соответственно изменяется скорость распространения спиновой волны горения процесса СВС. Поскольку спиновая волна горения процесса СВС представляет собой неустойчивый режим распространения фронта горения, при котором реакция локализуется в очагах, движущихся по винтовой траектории, реакция карбонизации в конденсированной среде

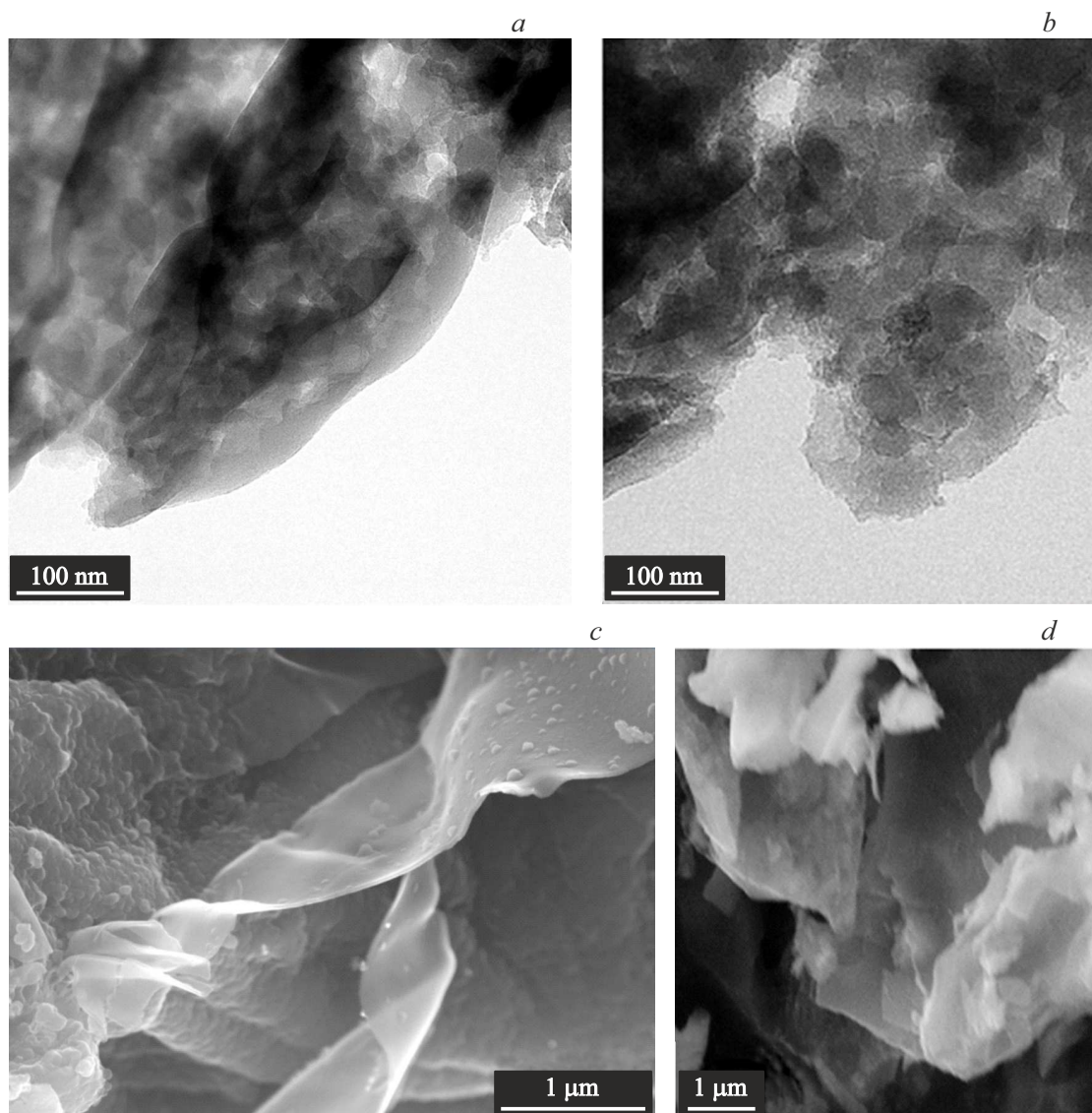


Рис. 4. Микрофотографии образцов МГ и тМГ: ПЭМ (a, b) и СЭМ (c, d).

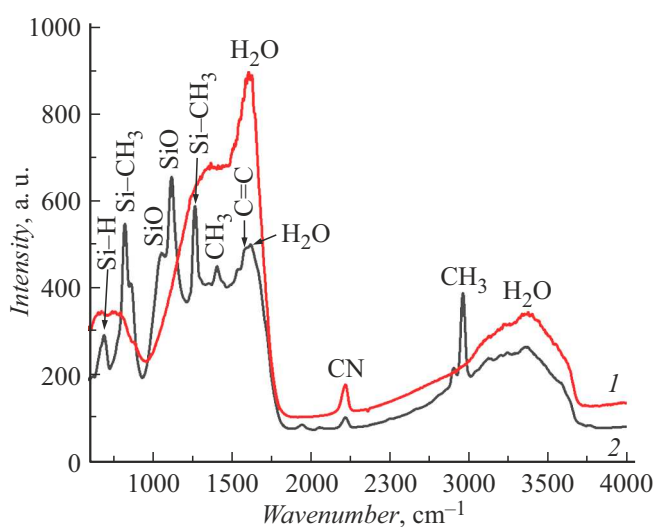


Рис. 5. ИК спектры образцов тМГ и МГ.

успевает закончиться в каждом конкретном локальном реакционном объеме до ее начала в соседнем локальном объеме что, соответственно, приводит к формированию более высокодисперсных частиц.

Для получения дополнительной информации по обоснованию предложенной модели карбонизации мы использовали методику инфракрасной спектроскопии (рис. 5).

Данные рис. 5 демонстрируют, что на спектре тМГ дополнительно появляются полосы, связанные с группами, формирующими макроцепи ПДМС. Можно предположить, что используемая нами агрессивная методика очистки конденсированной среды не смогла полностью избавиться от макроцепей ПДМС. Исходя из адсорбционной активности частиц МГ, можно предположить, что макроцепи ПДМС активно иммобилизованы на поверхности частиц тМГ, что препятствует их агломе-

рации и соответственно обеспечивает их более высокую дисперсность.

2.1.1. Сорбционные характеристики тМГ

Полученный в результате предложенного варианта темплатного синтеза тМГ был испытан в качестве сорбента органических токсинов. В частности, изучалась адсорбция циклопиазоновой кислоты (ЦПК) при $\text{pH} = 2$, обозначаемая как Q , и десорбция при $\text{pH} = 8$, обозначаемая как DS . Показатель Q представляет собой среднее значение адсорбции, выраженное в процентном соотношении от общего количества токсина, использованного в эксперименте. Количество прочно адсорбированного токсина, обозначаемое как QS , [%], определялось на основе разницы между показателями адсорбции Q и десорбции DS , как представлено в табл. 1. Для оценки сравнительной эффективности использования тМГ в качестве сорбента данные по адсорбции ЦПК были также сопоставлены с результатами, полученными для традиционных цеолитных сорбентов (табл. 1).

Проведенный анализ данных убедительно демонстрирует значительное преимущество синтезированного сорбента по сравнению с традиционными материалами.

На основании проведенного анализа можно выдвинуть гипотезу о том, что эффективность процесса сорбции обусловлена не столько совокупной величиной удельной поверхности сорбента, сколько специфическими вкладами его пористой структуры. В случае синтезированного нами сорбента, как показывают результаты, именно структурные особенности пор играют ключевую роль в повышении сорбционной активности.

На основании имеющихся данных можно заключить, что результативность процесса сорбции детерминруется не столько интегральной характеристикой удельной поверхности, сколько комплексными парциальными

вкладами пористой структуры сорбента. Соответственно повышенная эффективность синтезированного нами сорбента может быть связана именно со спецификой его пористой структуры (табл. 2).

2.2. Феноменологическая модель синтеза

При разработке синтеза предполагалось, что методика СВС, проводимая в конденсированной среде, может стать альтернативным способом получения sp^2 -сорбентов.

В качестве феноменологической модели мы предположили, что особенностью разработанного нами варианта синтеза 2D-графеновых структур в условиях СВС является его реализация как диффузионно-контролируемого процесса [20], а именно синтез МГ в условиях процесса СВС происходит в три этапа. На первом этапе происходит быстрый процесс термолитиза нитрата аммония с выделением газов-окислителей (N_2O , N_2 , O_2 , NO_2) [21]. На втором этапе выделившиеся газы-окислители инициируют сильно экзотермическую реакцию окисления органических макроцепей биополимера, запуская тем самым процесс СВС. Скорость этого этапа лимитируется скоростью транспорта молекул газов-окислителей и их распределением по объему дисперсионной среды. На третьем этапе происходит карбонизация биополимера — прекурсора МГ — с образованием некоторых sp^2 -углеродных примитивов и быстрый процесс их самоорганизации до частиц МГ.

Заключение

- Впервые методика карбонизации микроцеллюлозы в условиях процесса СВС, проводимого в конденсированной среде низкомолекулярного ПДМС, использована для получения сорбента, специфического к сорбции органического токсина — циклопиазоновой кислоты.

- Анализ полученных нами взаимодополняющих экспериментальных данных различных методов исследования в сопоставлении с данными, взятыми из литературных источников, позволяет отнести полученный материал к 2D-нанотуглеродам — графеновым структурам.

- Продемонстрировано, что синтезированный сорбент по своим сорбционным параметрам превосходит сорбенты на основе порошковых синтетических цеолитов.

- В рамках проведенного исследования была выдвинута гипотеза о том, что эффективность процесса сорбции детерминруется не столько общей величиной удельной поверхности энтеросорбента, сколько комплексным взаимодействием парциальных вкладов его пористой структуры. В частности, для синтезированного нами тМГ была продемонстрирована более высокая эффективность сорбционных свойств, обусловленная спецификой его пористой архитектоники.

Таблица 1. Сорбция-десорбция ЦПК

Сорбент	Q , % адсорбции	DS , % десорбции	QS , % „истинной“ адсорбции
тМГ	70.0	20.0	56.0
Цеолит	52.0	53.8	24.0

Таблица 2. Поверхностные характеристики частиц тМГ

Тип пор	Объем пор, cm^3/g	Удельная поверхность, m^2/g
Микропоры ($< 2 \text{ nm}$)	0.1671	497.00
+Мезопоры ($2-50 \text{ nm}$)	0.0164	1.93
Макропоры ($> 50 \text{ nm}$)	0.0099	0.27
Суммарно	0.1934	499.20

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург), государственного задания Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (тема № 122040600011-5; физико-химические исследования) и государственного задания Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (тема № 125020501526-3; химический анализ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Nahle, A. El Khoury, I. Savvaidis, A. Chokr, N. Louka, A. Atoui. *Food Contamination*, **9** (3), 3 (2022). DOI: 10.1186/s40550-022-00089-2
- [2] G. Jard, T. Liboz, F. Mathieu, A. Guyonvarc'h, A. Lebrihi. *Food Additives Contaminants: Part A*, **28** (11), 1590 (2011). DOI: 10.1080/19440049.2011.595377
- [3] S.V. Braginets, O.N. Bakhchevnikov. *Agricultural Science EuroNorth-East*, **22** (1), 32 (2021). (In Russ.). DOI: 10.30766/2072-9081.2021.22.1.32-46
- [4] Z. Bytesnikova, V. Adam, L. Richtera. *Food Control*, **121**, 107611 (2021). DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107611
- [5] N. Kurantowicz, E. Sawosz, S. Jaworski, M. Kutwin, B. Strojny, M. Wierzbicki, J. Szeliga, A. Hotowy, L. Lipinska, R. Kozinski, J. Jagietto, A. Chwalibog. *Nanoscale Res. Lett.*, **10**, 23 (2015). DOI: 10.1186/s11671-015-0749-y
- [6] A.P. Voznyakovskii, A.A. Vozniakovskii, S.V. Kidalov. *Nanomaterials*, **12** (4), 657 (2022). DOI: 10.3390/nano12040657
- [7] A.P. Voznyakovskii, A.A. Voznyakovskii, S.V. Kidalov. *Russ. J. Inorganic Chem.*, **69** (3), 308 (2024). DOI: 10.1134/S0036023623603185
- [8] А.П. Возняковский, А.П. Карманов, А.Ю. Неверовская, Л.С. Кочева, А.А. Возняковский, А.В. Канарский, Э.И. Семенов, С.В. Кидалов. *ЖТФ*, **94** (9), 1489 (2024). [A.P. Voznyakovskii, A.P. Karmanov, A.Yu. Neverovskaya, L.S. Kocheva, A.A. Vozniakovskii, A.V. Kanarskii, E.I. Semenov, S.V. Kidalov. *Tech. Phys.*, **69** (9), 1378 (2024).] DOI: 10.61011/TP.2024.09.59285.71-24
- [9] V.A. Povazhnyi, Y.G. Voloshyna, O.P. Pertko, O.V. Melnychuk, A.L. Kontsevoi. *Appl. Nanosci.*, **13**, 7491 (2023). DOI: 10.1007/s13204-023-02908-0
- [10] Y. Huang, J. Gu, Y. Hu, Y. Lei, T. Yu, C. Wang. *Diamond Related Mater.*, **130**, 109515 (2022). DOI: 10.1016/J.diamond.2022.109515
- [11] N. Asasian Kolar, S. Sharifian, B. Haddadi, C. Jordan, M. Harasek. *Biomass Conversion Biorefinery*, **14**, 18381 (2024). DOI: 10.1007/s13399-023-04282
- [12] B.C. Крюков, В.В. Крупин, А.Н. Котик. *Ветеринария*, **12** (9), 28 (1992).
- [13] A. Voznyakovskii, A. Vozniakovskii, S. Kidalov. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **30** (1), 59 (2022). DOI: 10.1080/1536383X.2021.1993831
- [14] С. Сарнер. *Химия ракетных топлив* (Мир, М., 1969)
- [15] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, R.S. Ruoff. *Carbon*, **45** (7), 1558 (2007). DOI: 10.1016/J.CARBON.2007.02.03
- [16] B. Rajagopalan, J.S. Chung. *Nanoscale Res. Lett.*, **9**, 535 (2014).
- [17] S.-G. Kim, O.-K. Park, J.H. Lee, B.-Ch. Ku. *Carbon Lett.*, **14** (4), 247 (2013). DOI: 10.5714/CL.2013.14.4.247
- [18] F.T. Johra, J.-W. Lee, W.-G. Jung. *J. Industrial Eng. Chem.*, **20**, 2883 (2014). DOI: 10.1016/j.jiec.2013.11.022
- [19] B. Ilkiv, S. Petrovska, R. Sergiienko, T. Tomai, E. Shibata, T. Nakamura, I. Honma, Y. Zaulychnyy. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 12 (2012). DOI: 10.1166/jnn.2012.6787
- [20] А.А. Овчинников, С.Ф. Тимашев, А.Л. Белый. *Кинетика диффузионно-контролируемых процессов* (Химия, М., 1986)
- [21] Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов* (Наука, М., 1996)