

**COLLECTION OF RESEARCH PAPERS**

of the 6th International Research and Practical Conference

**CHEMICAL TECHNOLOGY:  
SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**

VI Міжнародної науково-практичної конференції

**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:  
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**



МІНІСТЕРСТВО  
ОСВІТИ І НАУКИ  
УКРАЇНИ



Фармак



ISSN 2786-4898

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет  
Шосткинський інститут Сумського державного університету  
Центральний науково-дослідний інститут  
озброєння та військової техніки збройних сил України  
Публічне акціонерне товариство «Фармак»  
Управління освіти Шосткинської міської ради  
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради

## COLLECTION OF RESEARCH PAPERS

of the 6th International Research and Practical Conference

### CHEMICAL TECHNOLOGY: SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION



## ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

VI Міжнародної науково-практичної конференції  
**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:  
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**

(м. Шостка, 23-25 листопада 2022 року)



Суми

Сумський Державний Університет

2022

УДК 66.01

Редакційна колегія:

Головний редактор Закусило Р.В., доцент кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н., доцент.

Заступник головного редактора Павленко О.В., ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н.

Відповідальний секретар Скуба Ю.Г. фахівець кафедри економіки та управління Шосткинського інституту Сумського державного університету

Члени редакційної колегії:

Лукашов В.К. – професор кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, д.т.н., професор;

Тур О.М. – завідувач кафедри економіки та управління, к.е.н.;

Худолей Г.М. – завідувач кафедри системотехніки і інформаційних технологій, к.т.н.;

Бондар Н.Ю. – доцент кафедри економіки та управління, к.філ.н.;

Тимофіїв С.В. – ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.х.н.

Збірник наукових праць VI Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», м. Шостка, 23 - 25 листопада 2022 року. – Суми : Сумський державний університет, 2022. – 267 с.

ISSN 2786-4898.

Збірник містить наукові праці учасників VI Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», що складаються з узагальнених матеріалів науково-дослідних робіт науковців різних галузей виробництв та наукових закладів України.

У збірнику висвітлюються актуальні питання спеціальної хімічної технології і виробництва боєприпасів, утилізації відходів виробництв різних галузей, енергозбереження, моделювання технологічних процесів, соціально-економічні аспекти виробництва та природокористування в умовах війни.

Збірник корисний робітникам хімічної промисловості, науковим співробітникам, аспірантам і студентам спеціальностей хіміко-технологічного та соціально-економічного профілів, фахівцям інформаційних технологій виробництва.

Наукові праці учасників конференції подаються в авторській редакції.

© Шосткинський інститут  
Сумського державного університету, 2022  
© Сумський державний університет, 2022

## ZAGADNIENIE UTYLIZACJI AMUNICJI. STUDIUM NAD ZAGROŻENIAMI DLA ŚRODOWISKA NA BAZIE HEKSOGENU

K. Szydło<sup>1</sup>, M. Polis<sup>1</sup>, T. Jarosz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Przemysłu Organicznego,  
Grupa Badawcza Technik Wybuchowych, Warsaw, Poland

<sup>2</sup>Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Politechnika Śląska, Gliwice, Poland  
konrad.szydlo@ipo.lukasiewicz.gov.pl

Negatywny wpływ na środowisko 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksanu (RDX) związany jest z zanieczyszczeniem nim gleb, osadów, wód powierzchniowych i gruntowych [1]. Produkty rozkładu RDX mogą także niekorzystnie wpływać na środowisko. Dodatkowe zanieczyszczenia ekosystemu stanowią również odpady ciekłe, w których znajdują się pozostałości poprodukcyjne, zawierające oprócz substancji wysokoenergetycznych, związki wykorzystywane do ich syntezy oraz ścieki powstające w procesach utylizacji zużytej i przeterminowanej amunicji [2]. Obecność RDX w środowisku jest związana głównie z działaniami związanymi z demilitaryzacją, przechowywaniem przeterminowanej amunicji czy testowaniem środków strzałowych na poligonach. Ponadto surowce stosowane do produkcji RDX, a także produkty jego rozkładu i transformacji w środowisku stanowią zagrożenie dla ekosystemu [1].

Najwyższe poziomy zanieczyszczenia notowane są przede wszystkim na terenach wojskowych oraz w bezpośrednim sąsiedztwie fabryk amunicji. Powodem tak znacznego skażenia środowiska było wykorzystanie niewłaściwych technik utylizacji zbędnych MW, gdzie głównie wykorzystywano metodę wybuchową oraz spaleniową. Pod koniec lat 70. ubiegłego wieku składowanie przeznaczonych do utylizacji MW wciąż odbywało się w sposób niekontrolowany, co stało się przyczyną rozprzestrzenia się zanieczyszczeń zarówno w glebie, jak i w wodach gruntowych [1]. Poziom zanieczyszczenia gruntów MW takim jak: TNT, RDX i HMX w Luizjanie, Minden, USA został przedstawiony w Tabeli 1.

Tabela 1 Poziom zanieczyszczenia gruntów MW w Luizjanie, Minden [1].

Material wybuchowy	Poziom zanieczyszczenia gruntu [mg/kg <sub>gruntu</sub> ]
TNT	4 000 - 10 000
RDX	800 - 1 900
HMX	600 - 900

Ze względu na niską prężność par RDX ( $5,3 \times 10^{-7}$  [Pa]) nie obserwuje się migracji w do atmosfery [3]. Jednakże jego obecność w środowisku związana jest z możliwością rozpuszczania się heksogenu w wodzie, co prowadzi do jego migracji w środowisku wodnym jak i w glebie. Stąd też do czynników warunkujących oddziaływanie nie tylko RDX, ale innych MW ze środowiskiem należą: stopień ich rozproszenia, rozpuszczalność w wodzie i stopień powinowactwa do składników matrycy glebowej [3].

Wszystkie te czynniki, jak i powstałe systemy prawne dotyczące produkcji, transportu, recyklingu, utylizacji środków bojowych, względy ekonomiczne oraz bezpieczeństwa [4], spowodowały wzrost liczby badań dotyczących wpływu MW na środowisko w ostatnich latach. W niniejszym artykule skupiono się na problematyce związanej z obecnością MW w środowisku i ich szkodliwego wpływu na niego na przykładzie RDX.

### Właściwości i zastosowanie RDX

Heksogen ze względu na wysoką kruszność, dużą trwałość chemiczną i stosunkową niewielką wrażliwość na bodźce stanowi ważny wojskowy materiał wybuchowy. Był on na tyle istotnym MW, że podczas II wojny światowej Niemcy produkowali 7 000 ton RDX miesięcznie [5]. Z kolei w Stanach Zjednoczonych w 1980 roku produkowano 26 300 ton rocznie, a w latach 2006 produkcja wynosiła już tylko 15 200 ton rocznie [6]. Najważniejsze właściwości fizyczne i wysokoenergetycznego tego MW zostały przedstawione w tabeli poniżej.

Tabela 2 Wybrane właściwości fizyczne i wysokoenergetyczne RDX [7,8,9,10].

Parametr	Wartość
Gęstość teoretyczna	1,82 [g/cm <sup>3</sup> ]
Entalpia tworzenia	301,4 [kJ/kg]
Rozpuszczalność w wodzie (20°C)	42 [mg/l]
Bilans tlenowy	-21,6 [%]
Ciepło detonacji	-5600 [kJ/kg]
Prędkość detonacji	8750 [m/s]
Objętość produktów gazowych	903 [dm <sup>3</sup> /kg]
Zdolność do wykonania pracy (Próba Trauzla)	480 [cm <sup>3</sup> /10 g]
Średnica krytyczna	8 [mm]
Wrażliwość na uderzenie	7,5 [J]
Wrażliwość na tarcie	120 [N]

Zwykle jako wojskowe materiały wybuchowe wykorzystuje się RDX, HMX czy TNT. Jednakże stosowanie ich jako pojedynczych substancji wybuchowych jest rzadkością. Wykorzystuje się za to mieszaniny wymienionych wyżej substancji lub w połączeniu z innymi składnikami np. utleniaczami czy plastyfikatorami [11]. Uzyskuje się w ten sposób komercyjne wieloskładnikowe formułacje MW, które są wykorzystywane w celach militarnych. Przykłady takich mieszanin materiałów wybuchowych na bazie RDX przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3 Przykładowe składniki wojskowych materiałów wybuchowych [1].

Nazwa zwyczajowa/komercyjna	Składniki
Amatex	TNT/RDX/azotan(V) amonu (AN)
C-4	RDX/poliizobutylen (PIB)/ ester bis(2-etyloheksyloxy) kwasu dekanodiowego (SDO)/olej
Cyklitol	RDX/TNT
Torpex	RDX/TNT/Al
Kompozycja B	RDX/TNT/wosk

### Analiza szkodliwości RDX dla środowiska

Heksogen należący do grupy nitroamin posiada charakterystyczną labilną grupę funkcyjną N-NO<sub>2</sub>, która odgrywa kluczową rolę w określeniu jego drogi transportu i transformacji, a tym samym wpływu na środowisko. Kluczem do zrozumienia toksyczności związanej z RDX jest znajomość jego dróg przemiany i fizycznego transportu [3].

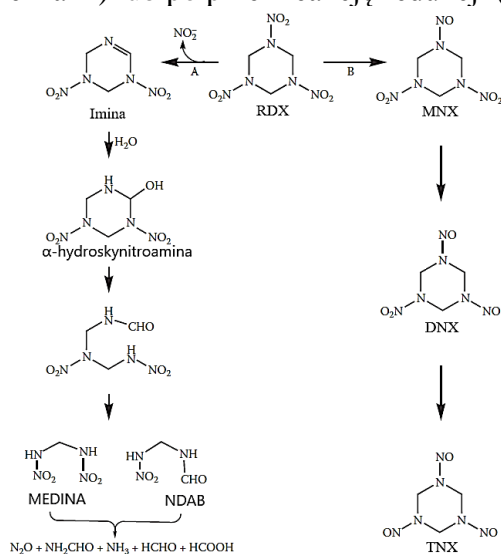
W stosunku do TNT, RDX cechuje się wyższą tendencją do penetrowania głębszych warstw gruntu i wód gruntowych, gorszą wiązalnością z materią organiczną,

wolniejszym rozkładem w glebie. Ma to związek z niższą rozpuszczalnością w wodzie heksogenu (56,3 [mg/l] w 25°C) niż trotylu (130 [mg/l] w 25°C) oraz niższym współczynnikiem podziału ( $K_D$ ), który dla gleby uprawnej wynosi 1,9 [l/kg], a dla TNT jest równy 4,2 [l/kg] [12, 13]. Stwierdzono także, że heksahydro-1-nitrozo-3,5-dinitro-1,3,5-triazyna (MNX), heksahydro-1,3-dinitrozo-nitro-1,3,5-triazyna (DNX) i heksahydro-1,3,5-trinitrozo-1,3,5-triazyna (TNX) powstające z redukcji heksogenu *in situ* są stosunkowo stabilne w glebie i wykazują potencjał transportowy zgodny z RDX ( $0,29 < K_D < 0,85$  [l/kg] w glebie znajdującej się na terenie „Louisiana Army Ammunition Plant”) [3].

Rozkład RDX może odbywać się na drodze abiotycznej lub biotycznej. Jeśli chodzi o rozkład abiotyczny substancje wybuchowe będące cyklicznymi nitroaminami, takie jak RDX i HMX, ulegają degradacji w warunkach alkalicznych. Rozpad RDX, jak i HMX było związane z powstaniem azotynów i odpowiadających im iminowych półproduktów. Balakrishnan i in. [14] za pomocą LC/MS byli w stanie bezpośrednio wykryć produkt rozszczepienia pierścienia tj. 4-nitro-2,4-diazabutanal (NDAB), a tym samym dostarczyli doświadczalnych dowodów na hydrolytyczne rozszczepienie pierścienia i rozkład.

Fotoliza jest kolejnym procesem abiotycznym, podczas którego dochodzi do transformacji RDX w środowisku. Jednak kilka raportów dotyczących fotodegradacji RDX sugerowało, że fotoliza zachodzi przez wstępny rozpad homolityczny wiązania N-NO<sub>2</sub> [3].

Nitroaminy, w tym także RDX, mogą ulegać abiotycznej degradacji w obecności żelaza. Stwierdzono, że Fe(0) powoduje rozkład RDX.[3]. Produkty uboczne nitrozowe MNX, DNX i TNX były zwykle wykrywane w ciągu pierwszych godzin zachodzenia reakcji, ale nigdy się nie kumulowały [15]. Ilość TNX zawsze pozostawała mała, więc zasugerowano, że redukcja grupy nitrowej nie była jedyną drogą degradacji RDX. Rozpad heksogenu zachodził także po przez denitrację [16]. Używając Fe(II) związanego z magnezytem do degradacji RDX, Gregory i in. [17] zaobserwowali podobne zachodzące reakcje. Ścieżka abiotycznej przemiany heksogenu została pokazana na Rysunku 1, wraz z uwzględnieniem dwóch ścieżek rozpadu RDX, czyli po przez reakcję denitracji (ścieżka A) lub po przez reakcję redukcji (ścieżka B).



Rysunek 1 Ścieżki przemiany abiotycznej RDX [3].

Nitroaminy ulegają także biotransformacji zarówno w warunkach beztlenowych, jak i tlenowych. Przemiany heksogenu na drodze biotycznej opierają się na trzech podstawowych mechanizmach: dwuelektronowej redukcji, jednoelektronowej redukcji połączonej z denitracją oraz na bezpośrednim rozczepieniu pierścienia [1].

Mukich i in. [18] przeprowadzili badania mające na celu określenie wpływu RDX na śmiertelność oraz na wydajność rozrodczą u populacji młodych, i dorosłych osobników danio pręgowanego. Ryby narażone były na stężenia heksogenu wynoszące 0,1 lub 9,6 [ppm] przez okres do 12 tygodni, po czym następował 15-dniowy okres chowu w wodzie niezawierającej RDX. Autorzy na tej podstawie wysnuli wniosek, że na biokoncentrację RDX w ciele ryb ma wpływ czas narażenia na ten związek, a nie stężenie RDX w wodzie. RDX nie został wykryty w rybach po 15-dniowym okresie rekonwalescencji. W oddzielnym eksperymencie dorosłe samice i samce były narażone na RDX przez okres 6 tygodni w zmierzonych stężeniach 0, 0,5 i 3,2 [ppm]. RDX w stężeniach subletalnych powoduje krótkoterminowe negatywne skutki dla wzrostu. Natomiast przy 0,5 [ppm] wykazuje pozytywny wpływ na płodność u danio pręgowanego.

RDX może wywierać swoje działanie bezpośrednio poprzez toksyczność dla roślin lądowych, bezkręgowców żyjących w glebie i mikroorganizmów lub pośrednio poprzez zmianę określonych interakcji w obrębie zbiorowiska fauny i flory glebowej lub przez zakłócanie glebowych sieci pokarmowych [3]. Gong i in. [19] badali ekotoksyczność RDX na aktywność mikroorganizmów glebowych. W tym badaniu do dwóch niezanieczyszczonych gleb ogrodowych dodano od 10 do 12 500 [mg RDX/kg] suchej gleby. W eksperymencie tym badano aktywności drobnoustrojów glebowych tzn. potencjalną nityfikację wiązanie azotu, dehydrogenaze, oddychanie podstawowe i oddychanie indukowane przez podłoże. Oszacowano najniższe obserwowalne stężenie powodujące szkodliwe działanie RDX i wyniosło ono 1235 [mg/kg]. We wszystkich trzech okresach pobierania próbek nie wykryto produktów biodegradacji RDX. Autorzy stwierdzili zatem, że RDX nie jest tak toksyczny jak np. TNT dla drobnoustrojów, ze względu na swoją odporność na biodegradację w warunkach tlenowych, co wyklucza metaboliczną aktywację grup nitrowych.

Cykliczne nitroaminy, takie jak RDX, HMX i 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (HNIW, CL-20), wykazują nieznaczną toksycznością wobec roślin lub nawet nie wykazują żadnej fitotoksyczności. RDX i HMX są wysoce mobilne w roślinach i koncentrują się w tkance liści i kwiatów pomimo ich stosunkowo niskiej rozpuszczalności w wodzie, podczas gdy akumulacja CL-20 zachodzi głównie w korzeniach [3]. Autorzy badań stwierdzili, że rośliny dwuliścienne były bardziej wrażliwe na kontakt z RDX niż rośliny jednoliścienne. Zdecydowanie najbardziej podatnymi na RDX okazały się esparceta siewna i słonecznik. Objawy toksyczności obejmowały kilka negatywnych skutków rozwojowych wskazujących na teratogenność, dysfunkcje w utrzymaniu komórek, mechanizmach naprawy lub szlakach metabolicznych.

W ocenie ekotoksyczności materiałów wybuchowych przydatna jest wiedza na temat ich wpływu na bezkręgowce glebowe. Badania z RDX lub HMX nie wykazały negatywnego wpływu na przeżywalność dorosłych dżdżownic *Eisenia fetida* do 500 [mg/kg] w glebie sztucznej lub naturalnej [3]. Robidoux i in. [20] dokonali oceny toksyczności RDX w glebie za pomocą testów reprodukcyjnych dżdżownic *Eisenia andrei*. Wartość LOEC dla gleby zawierającej RDX wyniósł 95 mg/kg suchej gleby, a wartość NOEC wyniosła. Dodard i in. [21] badali wpływ CL-20, RDX oraz HMX na

przeżywalność dorosłych i produkcję osobników młodocianych *Enchytraeus albidus* i *Enchytraeus crypticus* badano. Ani RDX, ani HMX nie wpłynęły znacząco na śmiertelność dorosłych osobników każdego z gatunków, odpowiednio poniżej 658 i 918 [mg/kg] suchej masy. Zhang i in. [22] ocenili toksyczność MNX i TNX dla dżdżownicy *Eisenia fetida*. Zarówno MNX, jak i TNX miały śmiertelny i subletalny wpływ na dżdżownicę. Kontakt tych stworzeń z glebą skażoną tymi związkami chemicznymi spowodował znaczący, zależny od stężenia, spadek przeżywalności i wzrostu *Eisenia fetida*.

#### Wnioski

Wszechobecne zanieczyszczenia gleb i wód głównie wojskowymi MW związane jest z ich produkcją, stosowaniem, niewłaściwą utylizacją, czy też wprowadzaniem do ekosystemu odpadów poprodukcyjnych [4]. Zrozumienie mechanizmów działania materiałów wybuchowych w środowisku może dostarczyć ważnych informacji, co pozwoli na przewidzenie skutków uwolnienia tych substancji do ekosystemów. Ponadto wiedza na temat toksyczności materiałów wybuchowych umożliwia dobrać odpowiednie metody do remediacji obszarów skażonych nimi. Do takich metod zaliczane są metody fizykochemiczne, które dzielą się na techniki separacyjne i degradacyjne. Jednakże stosowanie ich wiąże się ze znacznymi kosztami, stwarza też konieczność zagospodarowania wtórnych odpadów, takich jak np. zużyty węgiel aktywny czy pozostałości reagentów. Dlatego wśród potencjalnych przydatnych i generujących mniejsze koszty technik wskazuje się na fitoremediację i metody mikrobiologiczne z użyciem konsorcjum drobnoustrojów czy ich enzymów [1]. Należy jednak pamiętać, że pełna mineralizacja zanieczyszczeń jest zjawiskiem rzadkim.

#### Bibliografia

1. Karwowska E. (2016). Materiały wybuchowe w środowisku, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej*.
2. Lewis, T. A., Newcombe, D. A., & Crawford, R. L. (2004). Bioremediation of soils contaminated with explosives. *Journal of Environmental Management*, 70(4), 291-307.
3. Sunahara, G. I., Lotufo, G., Kuperman, R. G., & Hawari, J. (2009). *Ecotoxicology of explosives*. CRC Press
4. Czajka, B., Sałaciński, T., Wachowski, L., & Maranda, A. (2017). Materiały wysokoenergetyczne (MW)–Innowacje w aspektach środowiska przyrodniczego. *Materiały Wysokoenergetyczne*, 9.
5. Urbański, T. (1955). *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, vol. 3. *Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej, Warszawa*, 107-109.
6. Abadin, H., Ingerman, L., & Smith, C. (2012). Toxicological profile for RDX.
7. Klapötke, T.M. (2018) *Energetic materials encyclopedia, Energetic Materials Encyclopedia*. de Gruyter.
8. Meyer, R., Köhler, J., & Homburg, A. (2007). Explosive train. *Explosives*,.
9. Maranda, A. (2004). Metody badań wrażliwości materiałów wybuchowych na bodźce zewnętrzne w aspekcie przepisów ADR oraz norm polskich i europejskich. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 28(3/1), 349-360.
10. Sućeska, M. (2004). Calculation of detonation parameters by EXPLO5 computer program. In *Materials Science Forum* (Vol. 465, pp. 325-330). Trans Tech Publications Ltd.



11. Zapata, F., & García-Ruiz, C. (2021). Chemical classification of explosives. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 51(7), 656-673.
12. Ayoub, K., Van Hullebusch, E. D., Cassir, M., & Bermond, A. (2010). Application of advanced oxidation processes for TNT removal: a review. *Journal of hazardous materials*, 178(1-3), 10-28.
13. Sheremata, T. W., Halasz, A., Paquet, L., Thiboutot, S., Ampleman, G., & Hawari, J. (2001). The fate of the cyclic nitramine explosive RDX in natural soil. *Environmental science & technology*, 35(6), 1037-1040.
14. Balakrishnan, V. K., Halasz, A., & Hawari, J. (2003). Alkaline hydrolysis of the cyclic nitramine explosives RDX, HMX, and CL-20: new insights into degradation pathways obtained by the observation of novel intermediates. *Environmental science & technology*, 37(9), 1838-1843.
15. Singh, J., Comfort, S. D., & Shea, P. J. (1998). *Remediating RDX-contaminated water and soil using zero-valent iron* (Vol. 27, No. 5, pp. 1240-1245). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
16. Oh, B. T., Just, C. L., & Alvarez, P. J. (2001). Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine mineralization by zerovalent iron and mixed anaerobic cultures. *Environmental science & technology*, 35(21), 4341-4346.
17. Gregory, K. B., Larese-Casanova, P., Parkin, G. F., & Scherer, M. M. (2004). Abiotic transformation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine by FeII bound to magnetite. *Environmental science & technology*, 38(5), 1408-1414.
18. Darrach, M. R., Chutjian, A., & Plett, G. A. (1998). Trace explosives signatures from World War II unexploded undersea ordnance. *Environmental science & technology*, 32(9), 1354-1358.
19. Gong, P., Hawari, J., Thiboutot, S., Ampleman, G., & Sunahara, G. I. (2001). Ecotoxicological effects of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine on soil microbial activities. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 20(5), 947-951.
20. Robidoux, P. Y., Svendsen, C., Caumartin, J., Hawari, J., Ampleman, G., Thiboutot, S., ... & Sunahara, G. I. (2000). Chronic toxicity of energetic compounds in soil determined using the earthworm (*Eisenia andrei*) reproduction test. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 19(7), 1764-1773.
21. Dodard, S. G., Sunahara, G. I., Kuperman, R. G., Sarrazin, M., Gong, P., Ampleman, G., ... & Hawari, J. (2005). Survival and reproduction of enchytraeid worms, *Oligochaeta*, in different soil types amended with energetic cyclic nitramines. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 24(10), 2579-2587.
22. Zhang, B., Kendall, R. J., & Anderson, T. A. (2006). Toxicity of the explosive metabolites hexahydro-1, 3, 5-trinitroso-1, 3, 5-triazine (TNX) and hexahydro-1-nitroso-3, 5-dinitro-1, 3, 5-triazine (MNX) to the earthworm *Eisenia fetida*. *Chemosphere*, 64(1), 86-95.