

АНОТАЦІЯ

Пихова О.В. Біологічні підходи до оцінки складу органічних речовин в ґрунтах та археологічних артефактах з місць археологічних розкопок. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 091 – Біологія та біохімія. – Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя, Ніжин, 2023.

Проблема дослідження ґрунтів на сьогодні є надзвичайно актуальною для багатьох галузей народного господарства. Продуктивність ґрунту залежить від низки змінних факторів, зокрема, температур, складу, методів обробки та родючості, яка, в свою чергу, визначається вмістом неорганічних та органічних компонентів. Найбільш продуктивними вважаються ґрунти із великою кількістю органічної речовини та оптимальним вмістом мінеральних речовин. Органічні речовини у ґрунті можуть бути рослинного, тваринного, мікроорганізмного або антропогенного походження. Для визначення хімічного складу ґрунтів часто використовують різноманітні хімічні методи, проте вони мають ряд недоліків, зокрема, потребують руйнування зразка, використання значної кількості реактивів та, як наслідок, дають результат за окремими показниками. На сьогодні перспективними методами дослідження складу ґрунту є біофізичні методи, зокрема метод інфрачервоної спектроскопії. Цей метод є чутливим та багатофункціональним, і дозволяє ідентифікувати як мінеральний, так і органічний склад ґрунту.

На сьогодні надзвичайно актуальною проблемою біології, екології, медицини, сільського господарства є забруднення ґрунтів важкими металами, а також надмірний вміст в ньому окремих елементів. Наприклад, фосфор є одним із найважливіших макроелементів, який входить до складу нуклеїнових кислот, фосфоліпідів тощо, та є необхідним для нормальної життєдіяльності як рослинних, так і тваринних організмів та людини. Проте надмірна кількість фосфору в ґрунті та воді, яка може бути наслідком як нераціонального ведення сільського господарства, так і військових дій, може мати негативні наслідки для

живих організмів, зокрема, сприяти розвитку патологічних станів у людини. На відміну від традиційних колориметричних методів, аналіз вмісту фосфору за допомогою інфрачервоної спектроскопії забезпечує швидкий і точний результат.

Метод інфрачервоної спектроскопії застосовується в дослідженні біологічних зразків (кров, тканини, позаклітинні везикули тощо). Завдяки точному визначенню молекулярних конформацій, типів зв'язків, функціональних груп і міжмолекулярних взаємодій, з яких складається зразок, інфрачервона спектроскопія виявляє біохімічні компоненти, включаючи нуклеїнові кислоти, білки, ліпіди та вуглеводи в біологічних матеріалах. Інфрачервона спектроскопія створює характерний спектральний відбиток піків поглинання для різних параметрів геному, ліпідому, протеому та метаболізму в досліджуваному зразку, оскільки кожна молекула має окремий спектр, що залежить від довжини хвилі та кількості інфрачервоного випромінювання, що поглинається. Біохімічні модифікації специфічні при різних станах організму і виражають важливі діагностичні дані для стану здоров'я кожної людини.

Також одним із найперспективніших на сьогодні напрямків досліджень є дослідження ґрунту з місць археологічних розкопок. Ґрунти є матеріалом, який безпосередньо контактував із культурним шаром і містить залишки життєдіяльності людини. Так, біофізичними методами можна досліджувати наявність органічних решток у ґрунтах та визначати місця поховань, ідентифікувати рештки їжі, господарської діяльності людини, місць промислового значення. Крім ґрунтів методом інфрачервоної спектроскопії можна досліджувати різноманітні артефакти, в тому числі біологічного походження. Для дослідження якісного і кількісного складу цінних артефактів необхідно використовувати достатньо чутливі, але неруйнівні методи аналізу, яким є інфрачервона спектроскопія. Особливістю цього методу є можливість застосування суміжних приладів для уникнення руйнування та висока чутливість вимірювань, яка дозволяє виявляти надмалі кількості органічної речовини.

Окрім визначення складу ґрунту, що дозволяє визначити територіальні межі поселень, місця розташування ремісничих об'єктів, поховань та господарчих об'єктів, біофізичні методи досліджень дозволяють досліджувати

такі об'єкти біологічного походження, як бурштин і деревину, що дозволяє встановити місце походження сировини. Бурштин як органічну речовину природного походження можна досліджувати і іншими методами, зокрема хроматографією, мас-спектрометрією. Проте ці методи потребують руйнування зразка або його частини, що є неприйнятним для цінних археологічних артефактів. Важливим практичним застосуванням біофізичних методів дослідження є консервація артефактів біологічного походження. Проте, слід відмітити, що метод інфрачервоної спектроскопії до сьогодні не має широкого розповсюдження в Україні. Консервація деревини – це напрямок, який потребує попереднього дослідження структури деревини та оцінки ступеню її деградації, тому що від цього залежить вибір методів збереження цього матеріалу. Таким чином, саме інфрачервона спектроскопія є зручним та точним інструментом для визначення ступеню деградації деревини і підбору оптимального режиму її збереження.

Отже, біофізичні методи дослідження, зокрема, інфрачервона спектроскопія з Фур'є перетворенням (FTIR), є перспективним методом дослідження надмалих кількостей органічних речовин та неруйнівним методом аналізу біологічних та археологічних зразків, тому також може застосовуватись для дослідження ґрунтів і артефактів з місць археологічних розкопок.

Таким чином, актуальність даної роботи полягає в застосуванні біологічних підходів, а саме біофізичного методу інфрачервоної спектроскопії, для оцінки вмісту органічних речовин в ґрунтах та археологічних артефактах біологічного походження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження було виконане в рамках комплексної науково-дослідної теми кафедри біології Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя

«Методи біологічних досліджень в суміжних дисциплінах» (реєстраційний номер 0121U108190).

Об'єкт дослідження – біологічні підходи до оцінки складу органічних речовин в ґрунтах та артефактах біологічного походження з місць археологічних розкопок.

Предмет дослідження – склад органічних речовин біологічного походження в ґрунтах, бурштині, деревині, та на кераміці.

Мета дослідження – обґрунтувати використання біологічних підходів до оцінки складу органічних речовин в ґрунтах та археологічних артефактах з місць археологічних розкопок.

Для досягнення мети було поставлено такі **завдання**:

1. дослідити наявність органічних компонентів в ґрунтах з місць археологічних розкопок та ідентифікувати їх;
2. провести елементний аналіз ґрунтів з місць археологічних розкопок;
3. дослідити склад органічних речовин в бурштині з місць археологічних розкопок та визначити його походження;
4. дослідити склад органічних речовин у деревині з місць археологічних розкопок, визначити породу деревини та оцінити ступінь її деградації;
5. дослідити склад органічних речовин з кераміки з місць археологічних розкопок.

Методи дослідження: теоретичні (аналіз та систематизація літературних, наукових, методичних та інших джерел з досліджуваної теми), біофізичні методи (інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є), елементний аналіз, мікроскопія, рН-метрія, методи математичної обробки результатів дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів. На основі експериментальних досліджень та аналізу отриманих результатів продемонстрована ефективність та результативність застосування біофізичних методів дослідження, зокрема FTIR спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбиття для дослідження ґрунтів, артефактів біологічного походження (деревини та бурштину), а також кераміки з місць археологічних розкопок.

Вперше в Україні застосовано цілісний біологічний підхід для дослідження ґрунтів, деревини та бурштину з місць археологічних розкопок, який полягає у застосуванні FTIR спектроскопії з різними підходами до математичної обробки спектрів, що підтверджено шляхом проведення елементного аналізу.

Вперше в Україні застосовано біофізичний метод FTIR спектроскопію для дослідження кристалічної структури целюлози у складі деревини, а також для

оцінки ступеня її деградації, що необхідно для обрання оптимального методу її консервування задля збереження археологічних артефактів, що становлять культурну спадщину України.

Вперше досліджено склад археологічного бурштину, що може бути початком створення каталогу біохімічних маркерів українського бурштину, як археологічного, так і сучасного.

Практичне значення отриманих результатів дослідження. Отримані в даній роботі результати мають важливе практичне значення у галузях біології, біофізики, археології та сфері реставрації та консервації історичної спадщини. В результаті роботи сформовано теоретичну та практичну базу для застосування біофізичних методів дослідження, зокрема, FTIR спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбиття, у дослідженні складу ґрунтів, що важливо для оцінки їх стану, зокрема, родючості та забруднення, а також при археологічних дослідженнях.

Отримані результати є передумовою для створення каталогу українських бурштинів за ознакою їхнього біохімічного складу.

Результати щодо визначення біохімічного складу та ступеню деградації археологічної деревини впроваджені у діяльність Комунального закладу «Центр консервації предметів археології» (Київська міська державна адміністрація, м. Київ) при розробці методики консервації деревини із застосуванням поліетиленгліколю, що підтверджено відповідним Актом про впровадження.

Отримані результати впроваджені в навчальний процес при викладанні дисциплін фахової підготовки здобувачів освітніх ступенів Бакалавр і Магістр Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя, що підтверджується відповідною Довідкою про впровадження.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є самостійною завершеною науковою працею, для виконання якої здобувачкою було проаналізовано та систематизовано дані з відповідних наукових джерел. Разом із науковою керівницею було сформульовано мету, завдання та план дослідження, узгоджено методи і методики проведення дослідження. Здобувачкою самостійноздійснено збір зразків для аналізу, етапи пробопідготовки, спектроскопічного

дослідження та інтерпретації результатів, написано усі розділи дисертаційної роботи. Разом із науковою керівницею проведено узагальнення основних результатів, обговорено висновки.

Апробація результатів дисертації. Основні теоретичні та практичні результати дослідження апробовано на науково-практичних конференціях:

міжнародних: VII Міжнародна заочна науково-практична конференція «Актуальні питання біологічної науки» (Ніжин, 2021);

всеукраїнських: V, VI Всеукраїнська конференція молодих вчених „Сучасні проблеми природничих і точних наук” (Ніжин, 2020, 2021), II Всеукраїнські науково-практичні читання пам’яті професора І.І. Гордієнка (Ніжин, 2022).

Публікації. Результати досліджень висвітлено у наукових працях, з яких: 1 стаття у фаховому науковому виданні України, 1 одноосібна монографія, 1 одноосібний розділ в колективній монографії, 1 стаття у нефарховому науковому виданні України та 4 тези доповідей у збірниках матеріалів наукових міжнародних і всеукраїнських конференцій.

Ключові слова: ґрунти, структура ґрунту, класифікація, біорізноманіття та збереження ґрунтів, якість ґрунтів, органічні речовини, біологічні методи, спектроскопічні методи, біологічні рештки, елементний аналіз, фосфор, калій, кальцій, натрій, концентраційний фактор, інфрачервона спектроскопія, FTIR.

ABSTRACT

Pykhova O.V. **Biological approaches to the assessment of the composition of organic substances in soils and archaeological artifacts from archaeological sites.**

- Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 091 – Biology and biochemistry. – Nizhyn Mykola Gogol State University, Nizhyn, 2023.

Today, the problem of soil research is extremely relevant for many branches of the national economy. Soil productivity depends on a number of variable factors, in particular, temperature, composition, processing methods and fertility, which, in turn, is determined by the content of inorganic and organic components. Soils with a large amount of organic matter and an optimal content of mineral substances are considered the most productive. Organic substances in the soil can be of plant, animal, microorganism or anthropogenic origin. Various chemical methods are often used to determine the chemical composition of soils, but they have a number of disadvantages, in particular, they require the destruction of the sample, the use of a significant number of reagents and, as a result, give results based on individual indicators. Today, biophysical methods, particularly infrared spectroscopy, are promising methods of soil composition research. This method is sensitive and multifunctional and allows identification of the soil's mineral and organic composition. Today, soil contamination with heavy metals, as well as excessive content of certain elements in it, is an extremely urgent problem in biology, ecology, medicine, and agriculture. For example, phosphorus is one of the most important macroelements, which is part of nucleic acids, phospholipids, etc., and is necessary for the normal life of both plant and animal organisms and humans. However, an excessive amount of phosphorus in the soil and water, which can be a consequence of both irrational farming and military actions, can have negative consequences for living organisms, in particular, contribute to the development of pathological conditions in humans. Unlike traditional colorimetric methods, the analysis of phosphorus content using infrared spectroscopy provides a quick and accurate result.

The method of infrared spectroscopy is used in the study of biological samples (blood, tissues, extracellular vesicles, etc.). By precisely determining the molecular conformations, bond types, functional groups, and intermolecular interactions that make up a sample, infrared spectroscopy detects biochemical components including nucleic acids, proteins, lipids, and carbohydrates in biological materials. Infrared spectroscopy creates a characteristic spectral imprint of absorption peaks for various parameters of the genome, lipidome, proteome, and metabolome in the sample being studied, since each molecule has a separate spectrum that depends on the wavelength and amount of infrared radiation absorbed. Biochemical modifications are specific for different states of the body and express important diagnostic data for the state of health of each person.

Also, one of the most promising directions of research today is the study of soil from archaeological excavation sites. Soils are material that has been in direct contact with the cultural layer and contains the remains of human activity. Yes, biophysical methods can be used to investigate the presence of organic remains in the soil and determine burial sites, and identify remains of food, human economic activity, and places of industrial importance. In addition to soils, infrared spectroscopy can be used to study various artifacts, including those of biological origin. To study the qualitative and quantitative composition of valuable artifacts, it is necessary to use sufficiently sensitive, but non-destructive methods of analysis, which is infrared spectroscopy. A feature of this method is the possibility of using adjacent devices to avoid destruction and high sensitivity of measurements, which allows detecting extremely small amounts of organic matter.

In addition to determining the composition of the soil, which allows you to determine the territorial boundaries of settlements, the location of craft objects, burials, and economic objects, biophysical research methods allow you to study objects of biological origin, such as amber and wood, which allows you to establish the place of origin of raw materials. Amber as an organic substance of natural origin can be studied by other methods, in particular, chromatography, mass spectrometry. However, these methods require destruction of the sample or part of it, which is unacceptable for valuable archaeological artifacts.

An important practical application of biophysical research methods is the conservation of artifacts of biological origin. However, it should be noted that the method of infrared spectroscopy is still not widely used in Ukraine. Preservation of wood is a direction that requires a preliminary study of the structure of wood and an assessment of the degree of its degradation, because the choice of methods of preservation of this material depends on this. Thus, it is infrared spectroscopy that is a convenient and accurate tool for determining the degree of wood degradation and selecting the optimal mode of its preservation.

Therefore, biophysical research methods, in particular, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), are a promising method for researching ultra-small amounts of organic substances and a non-destructive method of analysis of biological and archaeological samples, so it can also be used for the study of soils and artifacts from archaeological excavation sites.

Thus, the relevance of this work lies in the application of biological approaches, namely the biophysical method of infrared spectroscopy, to assess the content of organic substances in soils and archaeological artifacts of biological origin.

Connection of work with scientific programs, plans, and topics. The study was carried out within the framework of the comprehensive research topic of the Department of Biology of Mykola Gogol Nizhyn State University "Methods of biological research in related disciplines" (registration number 0121U108190).

The object of research is biological approaches to the assessment of the composition of organic substances in soils and artifacts of biological origin from archaeological excavation sites.

The subject of research is the composition of organic substances of biological origin in soils, amber, wood, and ceramics.

The purpose of the study is to substantiate the use of biological approaches to the assessment of the composition of organic substances in soils and archaeological artifacts from archaeological excavation sites.

To achieve the goal, the following **tasks** were set:

1. to investigate the presence of organic components in soils from archaeological excavation sites and to identify them;

2. to conduct an elemental analysis of soils from archaeological excavation sites;
3. to investigate the composition of organic substances in amber from archaeological sites and determine its origin;
4. to investigate the composition of organic substances in wood from archaeological sites, to determine the type of wood and to assess the degree of its degradation;
5. to investigate the composition of organic substances from ceramics from archaeological sites.

Research methods: theoretical (analysis and systematization of literary, scientific, methodical and other sources on the research topic), biophysical methods (infrared spectroscopy with Fourier transform), elemental analysis, microscopy, pH- metry, methods of mathematical processing of research results.

Scientific novelty of the obtained results. On the basis of experimental studies and analysis of the obtained results, the effectiveness and efficiency of the application of biophysical research methods, in particular FTIR spectroscopy of disturbed total internal reflection for the study of soils, artifacts of biological origin (wood and amber), as well as ceramics from archaeological excavation sites, have been demonstrated.

For the first time in Ukraine, a holistic biological approach was applied to the study of soils, wood and amber from archaeological sites, which consists in the application of FTIR spectroscopy with various approaches to mathematical processing of spectra, which was confirmed by elemental analysis.

For the first time in Ukraine, the biophysical method of FTIR spectroscopy was applied to study the crystalline structure of cellulose in the composition of wood, as well as to assess the degree of its degradation, which is necessary for choosing the optimal method of its conservation for the preservation of archaeological artifacts that constitute the cultural heritage of Ukraine.

The composition of archaeological amber was investigated for the first time, which may be the beginning of creating a catalog of biochemical markers of Ukrainian amber, both archaeological and modern.

Practical significance of the obtained research results. The results obtained in this work have important practical significance in the fields of biology, biophysics,

archeology and the field of restoration and conservation of historical heritage. As a result of the work, a theoretical and practical basis was formed for the application of biophysical research methods, in particular, FTIR spectroscopy of disturbed total internal reflection, in the study of the composition of soils, which is important for assessing their condition, in particular, fertility and pollution, as well as in archaeological research.

The obtained results are a prerequisite for creating a catalog of Ukrainian ambers based on their biochemical composition.

The results regarding the determination of the biochemical composition and the degree of degradation of archaeological wood are implemented in the activities of the Municipal Institution "Center for the Conservation of Archeological Objects" (Kyiv City State Administration, Kyiv) during the development of wood conservation methods using polyethylene glycol, which is confirmed by the relevant Implementation Act.

The obtained results are implemented in the educational process when teaching the disciplines of professional training of bachelor and master degrees of the Mykola Gogol Nizhny State University, which is confirmed by the relevant Certificate of implementation.

Personal contribution of the acquirer. The dissertation is an independently completed scientific work, for the implementation of which data from relevant scientific sources were analyzed and systematized. Together with the scientific director, the goal, task and plan of the research were formulated, the methods and techniques of the research were agreed upon. The collector independently carried out the collection of samples for analysis, stages of sample preparation, spectroscopic research and interpretation of results, wrote all sections of the dissertation. Together with the scientific supervisor, the main results were summarized, the conclusions were discussed.

Approbation of the results of the work. The main theoretical and practical results of the research were tested at scientific and practical conferences:

international: VII International extramural scientific and practical conference "Actual issues of biological science" (Nizhyn, 2021);

All-Ukrainian: V, VI All-Ukrainian conference of young scientists "Modern problems of natural and exact sciences" (Nizhyn, 2020, 2021), II All-Ukrainian scientific and practical readings in memory of Professor I.I. Hordienko (Nizhyn, 2022).

Publications. The results of the research are highlighted in scientific works, including: 1 article in a specialized scientific publication of Ukraine, 1 individual monograph, 1 individual chapter in a collective monograph, 1 article in a non-specialist scientific publication of Ukraine and 4 abstracts of reports in collections of materials of scientific international and all-Ukrainian conferences.

Key words: soils, soil structure, organic substances, soil classification, biodiversity and conservation, soil quality, biological methods, spectroscopic methods, biological remains, elemental analysis, phosphorus, potassium, calcium, sodium, concentration factor, infrared spectroscopy, FTIR.

