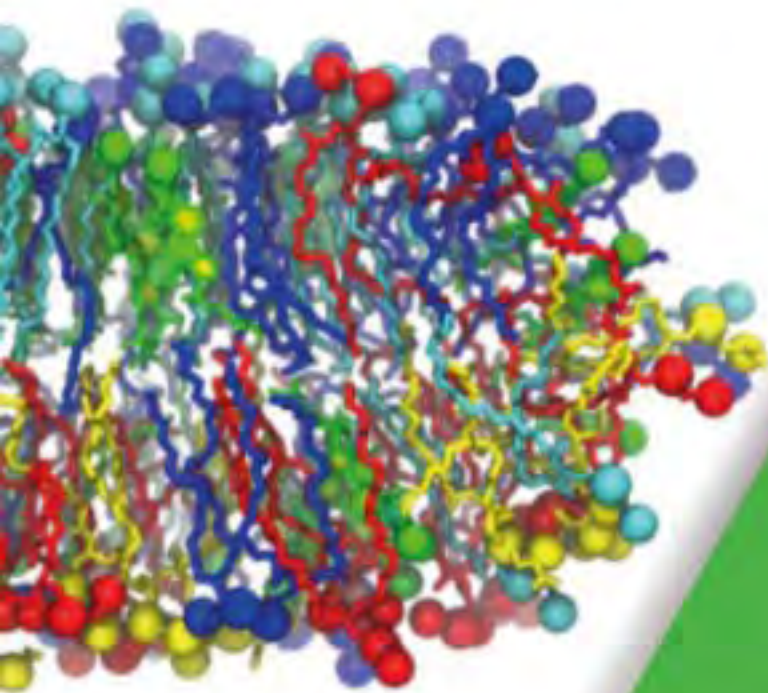




ISSN 2075-3810 (Print)
ISSN 2075-3829 (Online)



KARAZIN UNIVERSITY
CLASSICS AHEAD OF TIME

44'2020

BIOPHYSICAL BULLETIN

БІОФІЗИЧНИЙ ВІСНИК

ISSN 2075-3810 (print)
ISSN 2075-3829 (online)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Біофізичний Вісник

Випуск 44

Заснований 1998 р.

Харків 2020

Біофізичний вісник публікує наукові статті, короткі повідомлення та огляди, які містять оригінальні результати розв'язання фізико-математичних та інженерно-технічних проблем, що відносяться до біологічних систем різного рівня організації, методами експериментальної і теоретичної фізики, математичного та комп'ютерного моделювання. Журнал виходить 2 рази на рік.

Свідоцтво про державну реєстрацію: КВ № 11007 від 17.02.2006.

ISSN 2075-3829 (Online)

ISSN 2075-3810 (Print)

Біофізичний вісник є фаховим виданням України категорії «Б» у галузях наук: 10 Природничі науки за спеціальностями 104 Фізика та астрономія, 105 Прикладна фізика та наноматеріали; 09 Біологія за спеціальністю 091 Біологія; 16 Хімічна та біоінженерія за спеціальністю 163 Біомедична інженерія (Наказ Міністерства освіти і науки України № 1643 від 28.12.2019).

Всі статті проходять внутрішнє та зовнішнє подвійне сліпе рецензування.

Номер затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (протокол № 19 від 28.12.2020).

Журнал має Digital Object Identifier: **10.26565/2075-3810**.

Головний редактор

Косевич М. В., Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Україна

Заступник головного редактора

Катрич В. О., Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Україна

Відповідальний секретар

Берест В. П., Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Україна

Члени редколегії

Аврунін О. Г., Харківський національний університет радіоелектроніки, Україна

Баранник Є. О., Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Україна

Горбенко Г. П., Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Україна

Довбешко Г. І., Інститут фізики НАН України, Україна

Злепко С. М., Вінницький національний технічний університет, Україна

Карачевцев В. О., Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Україна

Кнігавко В. Г., Харківський національний медичний університет, Україна

Осецький О. І., Інститут проблем кріобіології і кріомедицини НАН України, Україна

Павлов С. В., Вінницький національний технічний університет, Україна

Перський Є. Е., Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Україна

Семенов М. О., Інститут радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова НАН України, Україна

Соляник Г. І., Інститут експериментальної патології, онкології та радіобіології ім. Р. С. Кавецького НАН України, Україна

Степаньян С. Г., Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Україна

Ткачук Р. А., Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, Україна

Трусова В. М., Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Україна

Узленкова Н. С., Інститут медичної радіології ім. С. П. Григор'єва НАМН України, Україна

Шестопалова Г. В., Інститут радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова НАН України, Україна

Андрущенко В., Інститут органічної хімії та біохімії Чеської Академії Наук, Чеська Республіка

Беднарчик П., Варшавський університет сільського господарства, Польща

Біндер Х., Лейпцизький університет, Німеччина

Буркіна В., Університет Південної Богемії в Чеських Будейовицях, Чеська Республіка

Доманов Є., Центр Досліджень та інновацій Л'Ореаль, Франція

Фельдман Ю., Єврейський університет в Єрусалимі, Ізраїль

Мірошніченко Д., Онкологічний центр та науково-дослідний інститут ім. Х. Лі Моффіта, США

Рева І., Університет Коїмбри, Португалія

Руткаускас Д., Центр фізичних наук і технологій, Литва

Штис Д., Університет Південної Богемії в Чеських Будейовицях, Чеська Республіка

Яковенко С., Університет Західної Вірджинії, Медичний факультет, США

Замаратська Г., Шведський Університет аграрних наук, Швеція

Горобченко О. О., Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Україна – *технічний редактор*

Жигалова Н. М., Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Україна – *технічний секретар*

Біофізичний вісник індексується: Національною бібліотекою України імені В.І. Вернадського; Directory of Open Access Journals (DOAJ); Бібліографічною базою даних WorldCat; CAS (Chemical Abstracts Service); Google Scholar; Ulrichsweb; Bielefeld Academic Search Engine (BASE); Index Copernicus.

Адреса редколегії та видавництва:

Кафедра молекулярної і медичної біофізики,
Факультет радіофізики, біомедичної електроніки та комп'ютерних систем,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Tel: +38-057-707-55-76

E-mail: biophys-visnyk@karazin.ua

Web-page: <http://periodicals.karazin.ua/biophysvisnyk>

ISSN 2075-3810 (print)
ISSN 2075-3829 (online)

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
V. N. Karazin Kharkiv National University

Biophysical Bulletin

Issue 44

Founded in 1998

Kharkiv 2020

Biophysical Bulletin publishes original scientific articles, short communications and reviews dealing with physical, mathematical, and engineering problems pertaining to biological systems and solved by methods of experimental and theoretical physics, mathematical modeling and computer simulation. The journal is published twice a year.

Certificate of state registration: KB № 11007 of 17.02.2006.

ISSN 2075-3829 (Online)

ISSN 2075-3810 (Print)

All manuscripts are double blind peer-reviewed by at least two reviewers.

Approved for publication by the Academic Council of V. N. Karazin Kharkiv National University (December 28, 2020, Protocol No. 19).

Biophysical Bulletin has Digital Object Identifier: **10.26565/2075-3810**.

Editor-in-Chief

M. V. Kosevich, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the NAS of Ukraine, Ukraine

Deputy Editor-in-Chief

V. A. Katrich, V. N. Karazin Kharkiv National University,
Ukraine

Executive Secretary

V. P. Berest, V. N. Karazin Kharkiv National University,
Ukraine

Editorial Board

O. G. Avrunin, Kharkiv National University of Radio Electronics,
Ukraine

E. O. Barannik, V. N. Karazin Kharkiv National University,
Ukraine

G. P. Gorbenko, V. N. Karazin Kharkiv National University,
Ukraine

G. I. Dovbeshko, Institute of Physics of the NAS of Ukraine,
Ukraine

V. O. Karachevtsev, B. Verkin Institute for Low Temperature
Physics and Engineering of the NAS of Ukraine, Ukraine

V. G. Knigavko, Kharkiv National Medical University, Ukraine

A. I. Osetski, Institute for Problems of Cryobiology and
Cryomedicine of the NAS of Ukraine, Ukraine

S. V. Pavlov, Vinnytsia national technical university, Ukraine

Ye. E. Perskiy, V. N. Karazin Kharkiv National University,
Ukraine

M. O. Semenov, O. Ya. Usikov Institute for Radio Physics and
Electronics of the NAS of Ukraine, Ukraine

A. V. Shestopalova, O. Ya. Usikov Institute for Radio Physics and
Electronics of the NAS of Ukraine, Ukraine

G. I. Solyanik, R. E. Kavetsky Institute of Experimental Pathology,
Oncology and Radiobiology of the NAS of Ukraine, Ukraine

S. G. Stepanian, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics
and Engineering of the NAS of Ukraine, Ukraine

R. A. Tkachuk, Ternopil Ivan Puluj National Technical University,
Ukraine

V. M. Trusova, V. N. Karazin Kharkiv National University,
Ukraine

N. E. Uzlenkova, SI "Grigoriev Institute for Medical
Radiology of National Academy for Medical Sciences",
Ukraine

S. M. Zlepko, Vinnytsia national technical university, Ukraine

V. Andrushchenko, Institute of Organic Chemistry and
Biochemistry of the Academy of Science of Czech
Republic, Czech Republic

P. Bednarczyk, Warsaw University of Life Sciences, Poland

H. Binder, Leipzig University, Germany

V. Burkina, University of South Bohemia in Česká
Budějovice, Czech Republics

Ye. Domanov, L'Oréal Research & Innovation, France

Yu. Feldman, The Hebrew University of Jerusalem, Israel

D. Miroshnichenko, H. Moffitt Cancer Center and Research
Institute, USA

I. Reva, Universidade de Coimbra, Portugal

D. Rutkauskas, Centre for Physical Sciences and
Technology, Lithuania

D. Štys, University of South Bohemia in České Budějovice,
Czech Republics

S. Yakovenko, West Virginia University, School of
Medicine, USA

G. Zamaratskaia, Swedish University of Agricultural
Sciences, Sweden

O. O. Gorobchenko, V. N. Karazin Kharkiv National
University, Ukraine – *Technical Editor*

N. M. Zhyhalova, V. N. Karazin Kharkiv National
University, Ukraine – *Technical Secretary*

Biophysical Bulletin is indexed in: Vernadsky National Library of Ukraine; Directory of Open Access Journals (DOAJ); WorldCat; CAS (Chemical Abstracts Service); Google Scholar; Ulrichsweb; Bielefeld Academic Search Engine (BASE); Index Copernicus.

Editorial Office and Publisher:

Department of Molecular and Medical Biophysics
School of Radio Physics, Biomedical Electronics and Computer Systems
V. N. Karazin Kharkiv National University,
4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine

Tel: +38-057-707-55-76

E-mail: biophys-visnyk@karazin.ua

Web-page: <http://periodicals.karazin.ua/biophysvisnyk>

ЗМІСТ**БІОФІЗИКА СКЛАДНИХ СИСТЕМ**

- Т. С. Дюбко, В. Г. Пивоваренко, В. В. Чеканова, Я. В. Гвоздюк,
Ю. С. Пахомова, А. М. Компанієць, А. Л. Татарець**
Вивчення агрегації полівінілових спиртів (9 і 31 кДа) у водному розчині
методом флуоресцентного зондування 7–17

ДІЯ ФІЗИЧНИХ ФАКТОРІВ НА БІОЛОГІЧНІ ОБ'ЄКТИ

- М. Г. Міць, К. С. Білошенко, А. І. Божков**
Дослідження стабільності роботи алгоритму періодичної аерації 18–25

МЕТОДИ БІОФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

- О. В. Пихова, О. Б. Кучменко**
FT-IR дослідження наявності органічних та біогенних компонентів
у ґрунті з об'єктів міста Новгород-Сіверського 26–34

ХРОНІКА

- А. І. Божков**
Вчений, педагог, інтелектуал (пам'яті Шкорбатова Ю. Г.) 35–37
- С. Л. Єфімова, В. П. Берест**
Пам'яті професора Юрія Вікторовича Малюкіна 38–39

CONTENTS**BIOPHYSICS OF COMPLEX SYSTEMS**

- T. S. Dyubko, V. G. Pivovarenko, V. V. Chekanova, Ya. V. Hvozdiuk,
Yu. S. Pakhomova, A. M. Kompaniets, A. L. Tatarets**
Study of polyvinyl alcohols (9 and 31 kDa) aggregation in aqueous solutions
by fluorescent probing 7–17

ACTION OF PHYSICAL AGENTS ON BIOLOGICAL OBJECTS

- N. G. Mits, K. S. Beloshenko, A. I. Bozhkov**
Study of stability of periodic aeration algorithm 18–25

BIOPHYSICAL METHODS

- O. V. Pykhova, O. B. Kuchmenko**
FT-IR detection of organic and biogenic components in the soils
from archaeological site Novgorod-Siversky 26–34

CHRONICLE

- A. I. Bozhkov**
Scientist, teacher, intellectual (in memory of Shckorbatov Yu. G.) 35–37
- S. L. Yefimova, V. P. Berest**
In memory of Professor Yuriy Viktorovych Malyukin 38–39

Оригінальна стаття

<https://doi.org/10.26565/2075-3810-2020-44-01>

УДК 577.3:678.744.7:547.42/43+57.086.13

ВИВЧЕННЯ АГРЕГАЦІЇ ПОЛІВІНІЛОВИХ СПИРТІВ (9 і 31 кДа) У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ МЕТОДОМ ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДУВАННЯ

Т. С. Дюбко¹, В. Г. Пивоваренко², В. В. Чеканова¹, Я. В. Гвоздюк¹,
Ю. С. Пахомова¹, А. М. Компанієць¹, А. Л. Татарець³

¹Інститут проблем кріобіології і кріомедицини НАН України,
вул. Переяславська, 23, Харків, 61015, Україна;

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна;

³ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України», просп. Науки, 60, Харків, 61072, Україна
e-mail: tdyubko@gmail.com

Надійшла до редакції 7 жовтня 2020 р.

Прийнята 13 листопада 2020 р.

Актуальність. При розробці методів низькотемпературного зберігання клітин серйозною проблемою є рекристалізація, яка призводить до пошкодження клітин при відігріві. Раніше була показана перспективність використання полівінілового спирту (ПВС) в якості інгібітора рекристалізації. Але механізми захисної дії ПВС з'ясовані недостатньо. Зокрема невідомо, які структурні особливості сприяють реалізації антирекристалізаційних властивостей ПВС в криозахисному діапазоні концентрацій.

Мета роботи. Встановлення особливостей структуроутворення молекул ПВС у водних розчинах методом флуоресцентного зондування.

Матеріали і методи. Досліджено 0,1–5% (ваг.%) водні розчини ПВС з молекулярною масою (м.м.) 9 і 31 кДа. В роботі використовували метод флуоресцентних зондів, фотометрію, сталагмометрію, молекулярне моделювання.

Результати. За допомогою флуоресцентного зонда 3-гідрокси-4'-(N,N-диметиламіно)флавоно (ФМС) встановлено, що в 0,1–5% водних розчинах ПВС (м.м. 9 і 31 кДа) змінюється структурна організація полімерів з утворенням різних за розмірами і будовою локальних гідрофобних областей. В розчинах ПВС м.м. 9 кДа формуються міцели з меншими порожнинами, де ФМС більш щільно оточений сегментами полімера. У випадку ПВС м.м. 31 кДа утворюються міцели з крупнішими за розміром та більш гідрофільними порожнинами. При вмісті речовини більш ніж 3%, агрегати ПВС м.м. 31 кДа частково руйнуються, що може бути наслідком їх переповнення водою. За цих умов відбувається збільшення міцел ПВС м.м. 9 кДа внаслідок агрегації. За даними молекулярного моделювання ПВС здатний до утворення міцних воднево-зв'язаних комплексів з поверхнею нанокристалів льоду. Такий комплекс, маючи гідрофобну поверхню, може деполіаризувати молекули води, уповільнюючи цим подальше зростання кристалів льоду.

Висновки. У водних розчинах ПВС виявлені зміни структурної організації, які можуть впливати на їх рекристалізаційні властивості. Запропонований механізм реалізації антирекристалізаційної активності полімерів. Обговорюється можлива роль структури і надмолекулярної організації ПВС в розчинах в розумінні механізмів пригнічення рекристалізації при заморожуванні-відігріванні клітин.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: полівініловий спирт; агрегація; міцелоутворення; розчин; флуоресценція; 3-гідрокси-4'-(N,N-диметиламіно)флавоно.

STUDY OF POLYVINYL ALCOHOLS (9 and 31 kDa) AGGREGATION IN AQUEOUS SOLUTIONS BY FLUORESCENT PROBING

T. S. Dyubko¹, V. G. Pivovarenko², V. V. Chekanova¹, Ya. V. Hvozdiuk¹,
Yu. S. Pakhomova¹, A. M. Kompaniets¹, A. L. Tatartsy³

¹Institute for Problems of Cryobiology and Cryomedicine of the National Academy of Sciences of Ukraine,
23 Pereyaslavska Str., Kharkiv, 61015, Ukraine;

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine;

³SSI "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky Ave., Kharkiv, 61072, Ukraine

Background: When developing low-temperature cell storage methods, a serious problem is recrystallization, which leads to cell damage during thawing. Previous studies have shown the promising use of polyvinyl alcohol (PVA) as an inhibitor of recrystallization. But the mechanisms of protective action of PVA are not finally clarified. So, it is not known what structural features contribute to implementation of PVA antirecrystallization properties in the cryoprotective concentration range.

Objectives: Establishing the peculiarities of structuring PVA molecules in aqueous solutions using the fluorescent probe.

Materials and Methods: Aqueous solutions of 0.1–5% (wt.%) PVA with molecular mass (m.m.) of 9 and 31 kDa) were studied. Fluorescence probe method, photometry, stalagmometry, and molecular modeling were used.

Results: Using the 3-hydroxy-4'-(N,N-dimethylamino)flavones (FME) fluorescent probe it was found that in 0.1–5% of PVA (m.m. 9 and 31 kDa) aqueous solutions the structural organization of polymers changes with formation of different in size and structure of local hydrophobic regions. In PVA solutions, m.m. 9 kDa micelles with smaller cavities are formed in which FME is densely surrounded by polymer segments. In the case of PVA m.m. 31 kDa, it forms micelles with smaller cavities surrounded by polymer segments. PVA m.m. 31 kDa forms micelles with larger in size and more hydrophilic cavities. If the content is more than 3%, PVA m.m. 31 kDa aggregates are partially destroyed, which may be the result of increased water content. Under these conditions, PVA m.m. 9 kDa micelles are enlarged. as a result of aggregation. According to molecular modeling data, PVA is able to form strong hydrogen-linked complexes with the surface of ice nanocrystals. Such complex, having a hydrophobic surface, can depolarize water molecules, thus slowing down further growth of ice crystals.

Conclusions: Changes in the structural organization, which may affect the recrystallization properties, have been found in water solutions of PVA. The mechanism of implementation of polymer anticrystallization activity has been suggested. The possible role of structure and supramolecular organization of PVA in aqueous solutions in understanding the mechanisms of depressing recrystallization during freeze-thawing of cells is discussed.

KEY WORDS: polyvinyl alcohol; aggregation; micelle formation; solution; fluorescence; 3-hydroxy-4'-(N,N-dimethylamino)flavones.

ИЗУЧЕНИЕ АГРЕГАЦИИ ПОЛИВИНИЛОВЫХ СПИРТОВ (9 и 31 кДа) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДИРОВАНИЯ

Т. С. Дюбко¹, В. Г. Пивоваренко², В. В. Чеканова¹, Я. В. Гвоздюк¹, Ю. С. Пахомова¹,
А. М. Компанієць¹, А. Л. Татарець³

¹Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, ул. Переяславская, 23,
Харьков, 61015, Украина;

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601,
Украина;

³ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины», просп. Науки, 60, Харьков, 61072, Украина

Актуальность. При разработке методов низкотемпературного хранения клеток серьезной проблемой является рекристаллизация, приводящая к повреждению клеток при отогреве. Ранее была показана перспективность использования поливинилового спирта (ПВС) как ингибитора рекристаллизации. Но механизмы защитного действия ПВС окончательно не выяснены. Так, неизвестно, какие структурные особенности способствуют реализации антирекристаллизационных свойств ПВС в области криозащитных концентраций.

Цель работы. Установление особенностей структурирования молекул ПВС в водных растворах с помощью метода флуоресцентного зондирования.

Материалы и методы. Исследовали 0,1–5% (вес.%) водные растворы ПВС с молекулярной массой (м.м.) 9 и 31 кДа. В работе использовали метод флуоресцентных зондов, фотометрию, сталагмометрию, молекулярное моделирование.

Результаты. С помощью флуоресцентного зонда 3-гидрокси-4'-(N,N-диметиламино)флавона (ФМЕ) установлено, что в 0,1–5% водных растворах ПВС (м.м. 9 и 31 кДа) изменяется структурная организация полимеров с образованием разных по размерам и строению локальных гидрофобных областей. В растворах ПВС м.м. 9 кДа образуются мицеллы с меньшими полостями, в которых ФМЕ плотнее окружен сегментами полимера. В случае ПВС м.м. 31 кДа образуются мицеллы с большими по размерам и более гидрофильными полостями. При содержании вещества более чем 3%, агрегаты ПВС м.м. 31 кДа частично разрушаются, что может быть следствием повышенного содержания воды. В этих условиях происходит укрупнение мицелл ПВС м.м. 9 кДа в результате агрегации. По данным молекулярного моделирования ПВС способен образовывать

прочные водород-связанные комплексы с поверхностью нанокристаллов льда. Такой комплекс, имея гидрофобную поверхность, может деполаризовать молекулы воды, замедляя этим дальнейший рост кристаллов льда.

Выводы. В водных растворах ПВС обнаружены изменения структурной организации, которые могут влиять на рекристаллизационные свойства. Предложен механизм реализации антирекристаллизационной активности полимеров. Обсуждается возможная роль структуры и надмолекулярной организации ПВС в растворах в понимании механизмов угнетения рекристаллизации при замораживании-отогреве клеток.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: поливиниловый спирт; агрегация; мицеллообразование; раствор; флуоресценция; 3-гидрокси-4'-(N,N-диметиламино)флавоин.

Одним з основних факторів пошкодження клітин при кріоконсервуванні є неконтрольований ріст кристалів льоду на етапі відігрівання – рекристалізація [1, 2]. Перспективною є розробка нових кріоконсервантів, здатних ефективно пригнічувати рекристалізацію льоду, у яких поряд з традиційними кріопротекторами використовуються синтетичні сполуки, яким, як і природним антифризовим білкам (AF(G)Ps), притаманна антирекристалізаційна активність (*англ.* ice recrystallization inhibitors, IRI) [3–5]. До переваг синтетичних аналогів відносять більшу доступність, меншу цитотоксичність та імуногенність у порівнянні з природними AF(G)Ps [6, 7]. Серед таких сполук заслуговує уваги полівініловий спирт (ПВС). В мікромольних концентраціях ПВС виявляє властивості ефективного інгібітора рекристалізації і сприяє підвищенню ефективності заморожування деяких клітин, в тому числі, еритроцитів [3, 6, 8, 9]. Однак, ці результати мають попередній характер і потребують додаткових досліджень. Зокрема, важливим є з'ясування ролі структури та надмолекулярної організації поліолів у розчині в розумінні механізмів пригнічення ними рекристалізаційних процесів при заморожуванні-відігріванні.

Недавніми дослідженнями встановлено, що поверхнево активні речовини (ПАР) на основі вуглеводів є інгібіторами кристалізації льоду нижче критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) [10, 11]. У той самий час, аналіз кількох AF(G)Ps показав, що всі вони мають у своїй структурі гідрофобні домени. Тобто, додатковий внесок у проявлення IRI-активності може вносити контакт молекул води з інгібітором, адсорбованим поверхнею нанокристалу льоду. Авторами роботи [10] показано, що утворення міцел у розчинах похідних неіонних сурфактантів не є обов'язковим для проявлення IRI-активності. Не було знайдено також зв'язку між здатністю гідрохелаторів формувати гідрогелі та їх IRI-активністю. В той же час, важливим для виявлення IRI-активності відзначається рівень гідратації вуглеводів.

Було досліджено велику кількість вуглеводів і низькомолекулярних компонентів, які мають багато гідроксильних груп, на їх здатність виявляти антирекристалізаційну активність [6, 12]. Встановлено, що IRI-активність може корелювати з загальним числом гідроксильних груп в молекулах сахаридів [5]. Заміщення гідроксильних груп гідрофобними алкільними радикалами призводить до підвищення активності, навіть якщо загальне число гідроксильних груп знижене. Це показує, що хоч гідратація і важлива, присутність гідрофобних доменів також потрібна для виявлення IRI-активності. У роботі [6], яка продовжує даний напрямок, ці результати зіставляються з ПВС, який є високоактивним IRI-полімером і за наявними даними не має явних гідрофобних областей. Тим не менше, ПВС виявився здатним розчиняти гідрофобний флуоресцентний барвник [3].

У даній роботі, з метою подальшого вивчення особливостей структурування молекул ПВС, досліджені властивості водних розчинів цього поліола з молекулярною масою 9 і 31 кДа методом флуоресцентного зондування з використанням зонда 3-гідрокси-4'-(N,N-диметиламіно)флавоина (ДМАФ, або ще використовується скорочена назва — ФМС).

Для ФМЄ, як і інших флавонолів, у збудженому стані характерний ефект внутрішньомолекулярного фотопереносу протона (ESIPT), у результаті якого виникають дві спектральні форми (рис. 1, А) — нормальна (N^*) і таутомерна (T^*) [13–17], флуоресценція яких виявляє високу чутливість до параметрів оточення. Оскільки найбільш чутливою до гідратації оточення є N^* -смуга, ступінь гідратації молекул зонда ФМЄ в водному розчині можна характеризувати співвідношенням інтенсивностей смуг I_{N^*}/I_{T^*} [13, 18, 19].

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

В роботі використовували полівініловий спирт з молекулярною масою 9 і 31 кДа (далі — ПВС м.м. 9 кДа і ПВС м.м. 31 кДа відповідно) фірми “Sigma” (Aldrich, США). Розчини ПВС готували ваговим методом на дистильованій воді (рН 7,2) і концентрацію виражали у вагових відсотках (ваг. %).

Значення ККМ для ПВС визначали сталагометричним методом [20, 21].

ФМЄ (3-гідрокси-4'-(N,N-диметиламіно)флавоон) був синтезований за методом [22].

Спектри флуоресценції записували на спектрофлуориметрі Cary Eclipse (Varian, Австралія) при ширині вхідної і вихідної щілин монохроматорів 5 нм. Крок сканування складав 0,2 нм, час накопичення — 2 с. Флуоресценцію ФМЄ збуджували світлом з довжиною хвилі 405 нм. В експериментах використовували 1×10^{-3} М спиртовий розчин ФМЄ. Кінцева концентрація зонда в розчинах була $1,7 \times 10^{-6}$ М.

Оптичне поглинання реєстрували на фотометрі КФК-3-01 («ЗОМЗ», Росія). Всі спектральні вимірювання проводили у кварцових кюветах $1 \times 1 \times 3$ см при температурі $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Моделювання конформацій сегментів ПВС та їх комплексів із зондами проводили шляхом оптимізації енергії конформера методом молекулярної механіки ММ+.

Аналіз результатів і їх статистичну обробку виконували в програмі Microcal Origin 8.0. Положення максимумів спектрів уточнювали за допомогою других похідних.

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Вивчення розчинів ПВС м.м. 9 кДа

З рис. 1, Б видно, що в розчині ПВС м.м. 9 кДа ФМЄ має двосмугову форму спектра флуоресценції. N^* -смуга має максимум при 515 нм. T^* -смуга за концентрації ПВС м.м. 9 кДа 0,1 і 0,2% спостерігається у вигляді плеча, однак з подальшим ростом концентрації полімеру вона виділяється на спектрах в самостійну смугу з максимумом

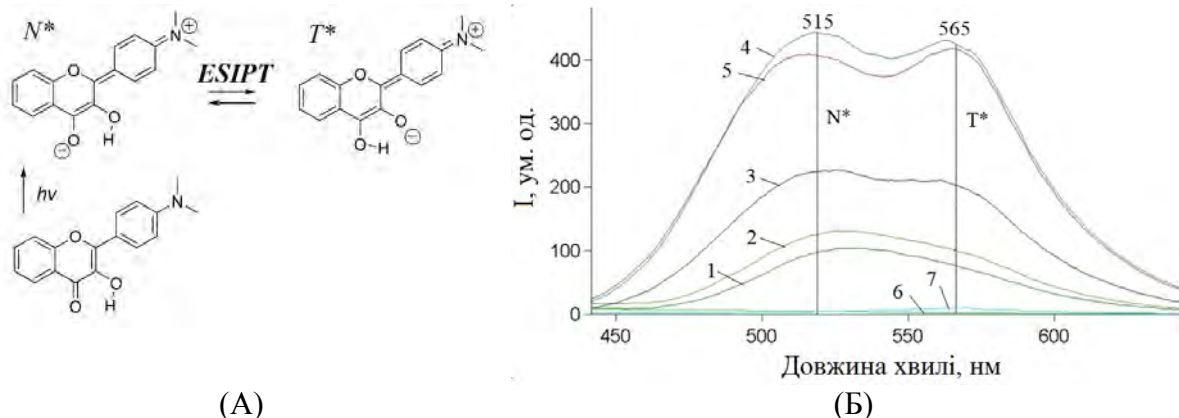


Рис. 1. (А) хімічна структура основного і збудженого станів ФМЄ [16]; (Б) форма спектрів флуоресценції ФМЄ в розчинах ПВС м.м. 9 кДа різних концентрацій: 1 — 0,1%, 2 — 0,2%, 3 — 0,5%, 4 — 1%, 5 — 5%, 6 — ПВС м.м. 9 кДа без зонда, 7 — ФМЄ у воді, рН 7,2; I — інтенсивність флуоресценції, N^* — смуга нормальної форми, T^* — смуга таутомерної форми ($\lambda_{36} = 405$ нм).

при 565 нм. Обидві смуги мають близьку інтенсивність, схожу з формою спектрів ФМЄ в мембранних структурах (ліпосомах або міцелах [23]).

Із збільшенням концентрації ПВС м.м. 9 кДа у водному розчині (рис. 2, А) інтенсивність N^* - і T^* -смуг флуоресценції ФМЄ немонотонно зростає. Так, відбувається близьке до лінійного зростання інтенсивності флуоресценції в області 0,1–1 ваг.% і подальші незначні зміни інтенсивності флуоресценції зонда до концентрації ПВС 5 ваг.%.

Із зростанням концентрації ПВС м.м. 9 кДа положення максимуму N^* -смуги ФМЄ зміщується в короткохвильовий бік, що відповідає підвищенню гідрофобності мікрооточення зонда, але вище концентрації полімеру 1 ваг.% зміщення максимуму сильно вповільнюється (рис. 2, Б). На підставі змін загальної інтенсивності флуоресценції і положення максимуму N^* -смуги можна зробити висновок, що підвищення концентрації ПВС м.м. 9 кДа у розчині призводить до утворення неполярного оточення навколо молекул ФМЄ. Тобто, за концентрації ПВС більше 0,5 ваг.% відбувається інтенсивна сольватація зонда молекулами полімеру.

Відношення інтенсивностей флуоресценції смуг I_{N^*}/I_{T^*} ФМЄ (рис. 2, В), яке є показником кількості молекул води в мікрооточенні зонда, з ростом концентрації ПВС м.м. 9 кДа знижується також немонотонно: на фоні загального зниження відношення I_{N^*}/I_{T^*} , різкий злам спостерігається в області 0,5–1 ваг.% ПВС. Це свідчить про зниження загальної кількості молекул води в мікрооточенні зонда ФМЄ в присутності ПВС м.м. 9 кДа і підтверджує зроблені висновки.

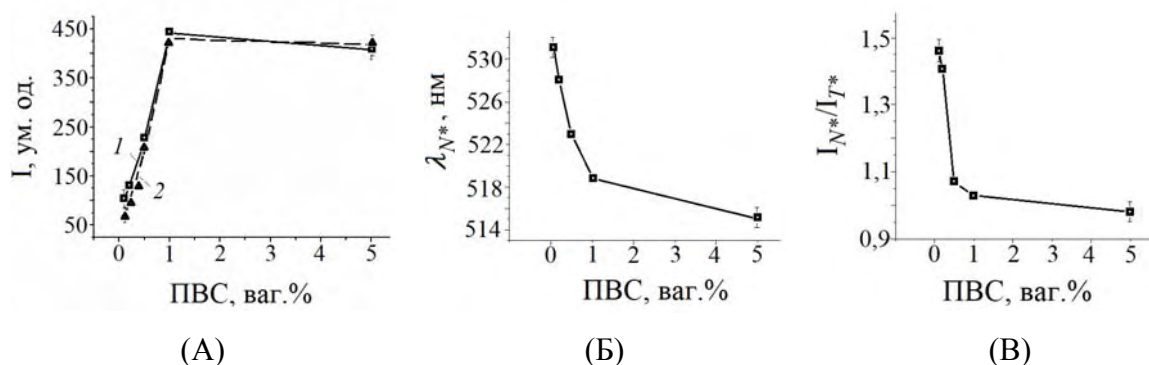


Рис. 2. Вплив ПВС (м.м. 9 кДа) на інтенсивність N^* - (1) і T^* -смуг (2) (А), на положення максимуму нормальної (N^*) смуги (Б) і на відношення максимумів (В) флуоресценції нормальної (N^*) і таутомерної (T^*) форм ФМЄ.

В цілому, підсумовуючи отримані результати, можна сказати, що в області концентрацій 0,5–1 ваг.% ПВС м.м. 9 кДа відбувається зміна складу сольватної оболонки зонда ФМЄ, яка відображає перебудову надмолекулярної структури розчину полімера з утворенням порожнин, що містять зонд ФМЄ. На користь перебудови структури розчину ПВС м.м. 9 кДа у зазначеній області концентрацій свідчить також визначена величина ККМ для цієї речовини, яка має значення 0,24%.

Вивчення розчинів ПВС м.м. 31 кДа

Як видно з рис. 3, у спектрах флуоресценції ФМЄ, який знаходиться в розчинах ПВС м.м. 31 кДа досліджених концентрацій (0,1–5 ваг.%), переважає нормальна складова з максимумом при 528 нм. Її внесок дещо зменшується тільки за вмісту ПВС у розчині 5 ваг.%, що відображає зміну просторової організації міжмолекулярних

водневих зв'язків у розчині. T^* -смуга за малих концентрацій ПВС слабо виражена і стає помітною лише за вмісту ПВС у розчині 5 ваг.%.

На відміну від ПВС м.м. 9 кДа, зі збільшенням концентрації ПВС м.м. 31 кДа у водному розчині спостерігається немонотонне зростання інтенсивності N^* - і T^* -смуг флуоресценції ФМЄ, з уповільненням росту в області малих концентрацій (0,5–1 ваг.%) і наступним різким збільшенням (рис. 4).

Незначні зміни положення N^* -смуги (1–3 нм) з ростом концентрації ПВС м.м. 31 кДа (див. рис. 4, Б) свідчать про невеликі зміни полярності оточення зонда. Відношення інтенсивностей флуоресценції смуг I_{N^*}/I_{T^*} з ростом концентрації ПВС м.м. 31 кДа знижується різноспрямовано (рис. 4, В): в області 0,2–1 ваг.% ПВС відношення I_{N^*}/I_{T^*} зростає, вказуючи на ріст полярності найближчого мікрооточення зонда, а в області концентрацій полімеру вище 1 ваг.%, навпаки, це відношення знижується, що свідчить про зниження полярності мікрооточення ФМЄ за рахунок зменшення кількості молекул води. Виявлений ефект може бути наслідком підвищення густини упаковки молекул у розчині даної сполуки з ростом її концентрації внаслідок агрегації. Визначена величина ККМ для ПВС м.м. 31 кДа склала 0,2%.

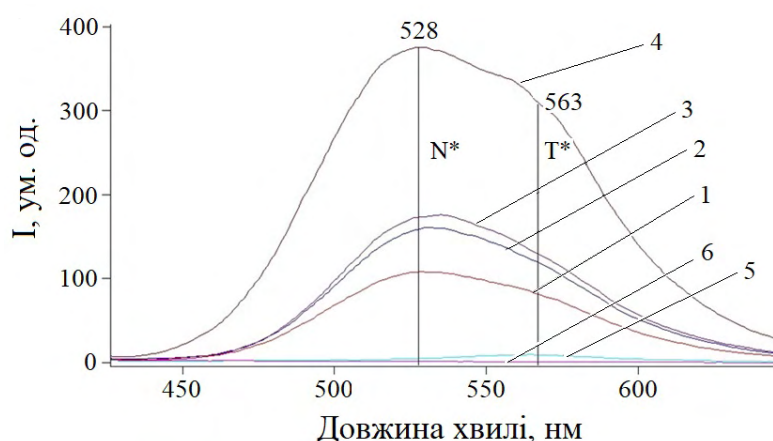


Рис. 3. Форма спектрів флуоресценції зонда ФМЄ в розчинах ПВС м.м. 31 кДа різних концентрацій: 1 — 0,2%, 2 — 0,5%, 3 — 1%, 4 — 5%, 5 — ПВС м.м. 31 кДа без зонда, 6 — ФМЄ у воді, рН 7,2 ($\lambda_{36}=405$ нм).

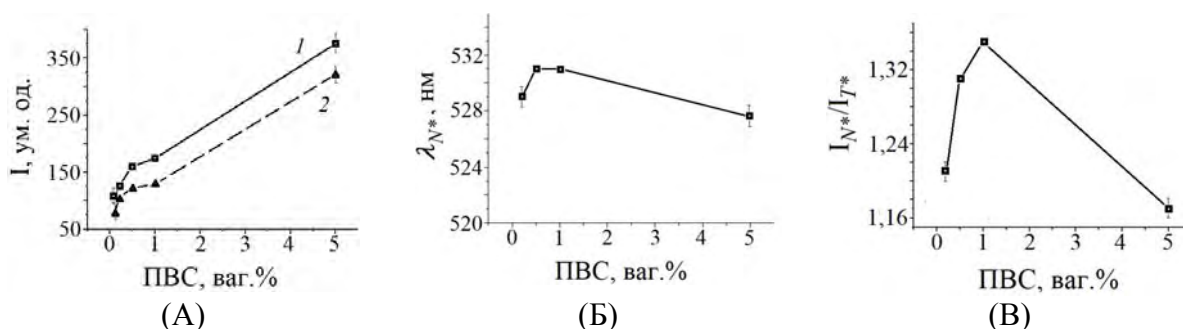


Рис. 4. Вплив ПВС м.м. 31 кДа на інтенсивність флуоресценції N^* - (1) і T^* - (2) форм ФМЄ (А), на положення максимуму спектра зонда (Б) і на відношення інтенсивностей його N^* - (1) і T^* -форм (В).

Порівнюючи положення N^* -смуги флуоресценції ФМЄ в розчинах ПВС м.м. 9 кДа і ПВС м.м. 31 кДа бачимо, що за однакової їхньої концентрації у випадку ПВС м.м. 31 кДа вона зміщена в червону область (див. рис. 2, Б і рис. 4, Б). Особливо це помітно в 5%-х розчинах, де положення N^* -смуги ФМЄ в розчині ПВС м.м. 9 кДа і ПВС м.м. 31 кДа становить 515 і 528 нм відповідно. Це свідчить про те, що полярність мікрооточення зонда, який знаходиться у розчинах, завжди вища у випадку полімера з вищою молекулярною масою (31 кДа). Висока відносна інтенсивність N^* -смуги ($I_{N^*}/I_{T^*}=1,17$ у порівнянні з 0,98 для ПВС м.м. 9 кДа) при цьому вказує на присутність

більшої кількості молекул води, яка оточує молекулу зонда в розчині ПВС м.м. 31 кДа. Можна припустити, що низькомолекулярний ПВС м.м. 9 кДа в розчинах формує міцели з дрібнішими порожнинами, де зонд щільніше оточений сегментами полімеру. У випадку високомолекулярного ПВС м.м. 31 кДа формуються інші структури, міцели з крупнішими і більш гідрофільними порожнинами, або без вираженого ядра, або з ядром, до якого не проникає флуоресцентний зонд.

Раніше, в роботі [3] було виявлено зростання інтенсивності флуоресценції гідрофобного флуоресцентного зонда дифенілгексатрієна (DPH) при послідовному додаванні ПВС м.м. 9 кДа до розчину в області концентрацій вище 0,5% (досліджували область до 2%), яке автори пояснювали формуванням гідрофобних доменів у розчині даного полімеру. В той самий час, для аналогічних концентрацій ПВС м.м. 15 кДа, при збільшенні концентрації полімеру спостерігалось дещо менше зростання інтенсивності флуоресценції зонда з точкою перетину за нижчої концентрації, що може свідчити, на думку авторів, про його більшу гідрофобність. Автори роботи припускають, що за певних умов ПВС здатний до утворення локальних порожнин з підвищеною гідрофобністю, зокрема, може перебудовувати свою структуру в присутності зовнішніх молекул. Виявлену властивість ПВС автори вважають унікальною, непритаманною іншим сурфактантам. Раніше також було зазначено, що більш високомолекулярні ПВС після заморожування-відігрівання здатні утворювати агрегати [24]. Також при підвищенні температури (на етапі відігрівання) у водних розчинах ПВС може відбуватись реорганізація системи Н-зв'язків [25], яка впливає на здатність ОН-груп полімеру до утворення міжмолекулярних Н-зв'язків. Більш конформаційно рухливі глікополімери, які мають низьку IRI, мають подібні гідрофобні домени, а їхня активність корелює з (оліго)сахаридним і гідратаційним індексами. Так, октилглюкозид, який має крупний гідрофобний домен, був значно менш активним, ніж ПВС. Вище точки ККМ (~25 мкМ [26]) октилглюкозид не має гідрофобних доменів через скупчення однорідних алкільних ланцюгів у ядрі. Вважається [3], що таким чином виявляється унікальна здатність ПВС утворювати гідрофобні домени або спонтанно, або у відповідь на введення зовнішніх молекул, які порушують його поверхнево-активні властивості.

Експериментально показано [8], що для проявлення IRI-активності ПВС важливі такі параметри, як молекулярна маса, співвідношення гідрофільних і гідрофобних ділянок, а також концентрація у розчині. Так, визначена критична довжина ланцюга, перевищення якої знижує IRI-активність полімеру. Припускають, що певна довжина ланцюга є оптимальною для взаємодії ПВС з поверхнею льоду. Гідрофобні домени відіграють важливу роль у проявленні IRI у протеїнів та їхніх синтетичних аналогів, але в молекулах ПВС впорядковане розташування гідрофобних груп призводить до зниження IRI-активності. Тобто, будова інгібітору, який знаходиться в розчині, визначає ефективність його адсорбції на поверхні льоду або орієнтацію гідрофобних груп полімеру на цій поверхні, що є важливим для проявлення IRI-активності.

Молекулярне моделювання можливих конформацій ланцюгів ПВС

З метою дослідження просторової взаємодії сегментів ланцюгів досліджуваних розчинів між собою і з поверхнею льоду ми провели молекулярне моделювання можливих конформацій ланцюгів ПВС, а також їхніх агрегатів з зондами ФМС і DPH. Одна з отриманих конформацій (рис. 5, А) свідчить про можливість утворення Н-зв'язків сегментами молекули ПВС безпосередньо з поверхнею льоду, або опосередковано — через ланцюжок Н-зв'язків окремих молекул води. Міцність такого комплексу забезпечується множинністю Н-зв'язків, а характерною його особливістю є

гідрофобна поверхня, яка формується з протилежного боку від зони Н–зв’язків з льодом. Гідрофобні фрагменти молекул зменшують ступінь поляризації води у своєму оточенні, зменшуючи їхню здатність до утворення Н–зв’язків з поверхнею кристала (тобто, блокуючи його зростання). Аналогічним чином можуть впливати на поверхню льоду гідрофобні білки, антирекристалізаційна активність яких обговорювалася вище. Утворення гідрофобної поверхні сегментом ланцюга ПВС забезпечує формування гідрофобних порожнин у структурі міцел, передбачених раніше в роботі [3].

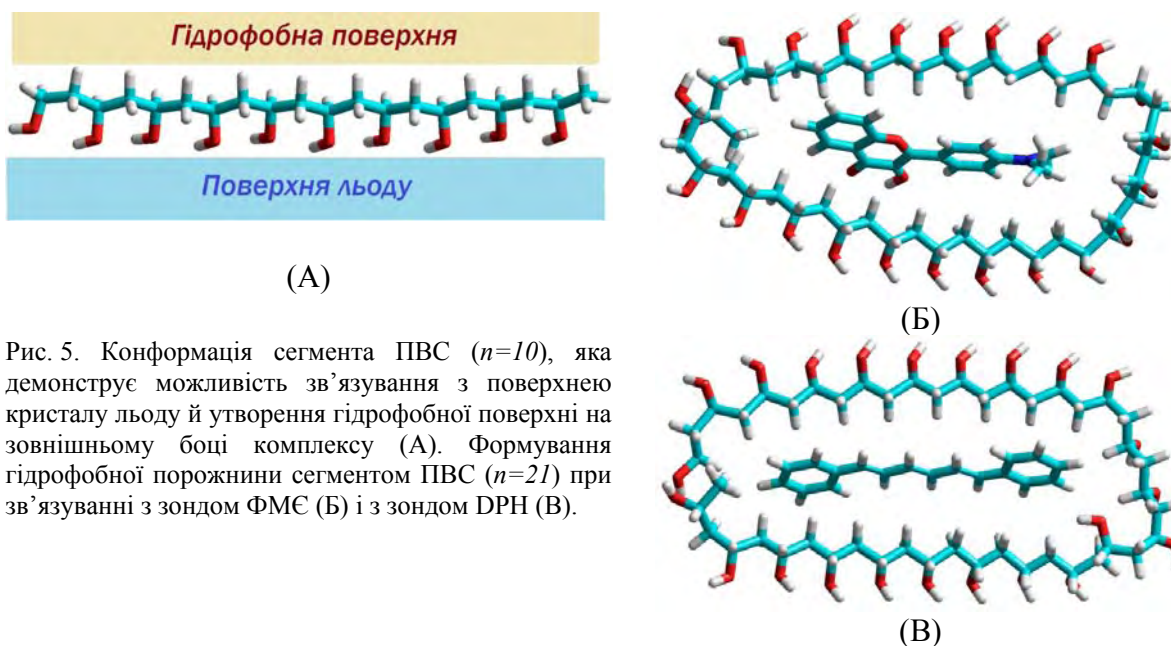


Рис. 5. Конформація сегмента ПВС ($n=10$), яка демонструє можливість зв’язування з поверхнею кристалу льоду й утворення гідрофобної поверхні на зовнішньому боці комплексу (А). Формування гідрофобної порожнини сегментом ПВС ($n=21$) при зв’язуванні з зондом ФМС (Б) і з зондом ДРН (В).

Моделювання комплексу ФМС з сегментом ланцюга ПВС показало, що для повного охоплення молекули ФМС сегментом ПВС достатньо 16–20 мономерних ланок ланцюга з двохста або семиста наявних у молекулах ПВС м.м. 9 кДа і ПВС м.м. 31 кДа відповідно (рис. 5, Б). Стабілізація такого комплексу відбувається за рахунок заповнення гідрофобної порожнини ПВС найбільш гідрофобною частиною молекули ФМС. Аналогічним чином формується комплекс зонда ДРН з сегментом ланцюга ПВС (рис. 5, В).

З такого уявлення про просторову будову комплексів кристалів льоду і ПВС можна зробити висновок, що менша антирекристалізаційна активність високомолекулярних зразків (ПВС м.м. 15 кДа, ПВС м.м. 31 кДа) може бути результатом неповного розгортання і контакту довголанцюгового полімера з поверхнею льоду.

Таким чином, можливий механізм антирекристалізаційної активності полімерів ПВС може бути таким. Утворення міцних воднево-зв’язаних комплексів ПВС з поверхнею кристалів льоду сильно змінює структуру поверхні. Утворені комплекси модифікують поверхню, деполіаризують молекули води у своєму оточенні і цим гальмують подальший ріст кристалів льоду.

Визначення оптичної густини розчинів ПВС м.м. 9 кДа і ПВС м.м. 31 кДа

На рис. 6 показано зміни оптичної густини розчинів ПВС м.м. 9 кДа і ПВС м.м. 31 кДа в області концентрацій від 0,1 до 5% у порівнянні з розчинами детергента Тритон Х-100. Можна бачити, що вже за концентрації 1–2% полімер ПВС м.м. 31 кДа має найвище значення оптичної густини, яке свідчить про присутність у розчині асоціатів найбільшого розміру.

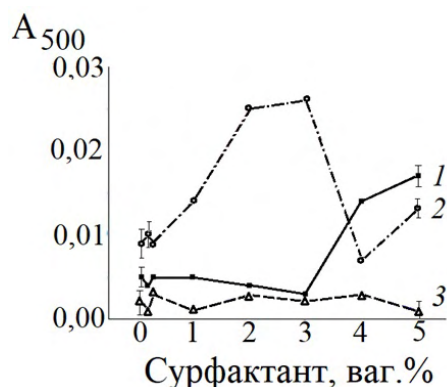


Рис. 6. Залежність оптичної густини водних розчинів ПВС м.м. 9 кДа (1), ПВС м.м. 31 кДа (2) і тритона X-100 (3) від їхньої концентрації ($\lambda_{\text{реєстр}} = 500 \text{ нм}$).

Як видно з рис. 6, оптична густина монотонно зростає при збільшенні концентрації ПВС м.м. 31 кДа до 3%, після чого падає до початкового рівня. Це свідчить про зміну структури розчину. Ми вважаємо, що причиною такого перетворення може бути часткове руйнування міцел ПВС м.м. 31 кДа при їхній агрегації, яка починається за концентрацій $>3\%$, коли міцели стають у значній мірі наповненими водою. Таке припущення підтверджується в дослідях з зондом ФМЄ, які показали, що кількість води в оточенні зонда вища саме в середовищі міцел ПВС м.м. 31 кДа (див. вище).

У випадку полімеру меншої молекулярної маси (ПВС м.м. 9 кДа) такий ефект не спостерігається: оптична густина його розчинів майже не змінюється до концентрації 3%, після чого різко (в 3 рази) зростає. Причиною такого росту оптичної густини може бути збільшення міцел ПВС м.м. 9 кДа внаслідок агрегації. Менший розмір міцел ПВС м.м. 9 кДа призводить до того, що їхня агрегація відбувається за вищих концентрацій, ніж для міцел ПВС м.м. 31 кДа. Однак, як і у флуориметричному експерименті з зондом ФМЄ, у процесі агрегації їх розпушення не спостерігається.

Таким чином, згідно з отриманими нами даними, полімери ПВС м.м. 9 кДа і ПВС м.м. 31 кДа здатні утворювати локальні гідрофобні області у водних розчинах, наявність яких може впливати на їхню рекристалізаційну активність. В досліджуваному діапазоні концентрації відбуваються також перебудови структури водно-полімерних асоціатів, які можуть впливати на кристалоутворення і життєздатність клітин на етапах охолодження і відігрівання, коли в результаті виморожування вільної і слабо зв'язаної води в системі змінюється концентрація розчинених компонентів.

ВИСНОВКИ

З використанням мультипараметричного флуоресцентного зонда ФМЄ встановлено, що у 0,1–5% розчинах ПВС (м.м. 9 і 31 кДа) структура водних розчинів ПВС зазнає перебудов, в результаті яких формуються локальні гідрофобні області й утворюються асоціати, ймовірно міцелярного типу. В водних розчинах ПВС м.м. 9 кДа формує міцели з меншими порожнинами, де зонд ФМЄ більш щільно оточений сегментами полімера. У випадку ПВС м.м. 31 кДа утворюються міцели іншої структури, з крупнішими за розміром та більш гідрофільними порожнинами, без вираженого ядра, або з ядром, в яке не проникає флуоресцентний зонд.

При концентраціях більших ніж 3%, агрегати ПВС м.м. 31 кДа починають частково руйнуватись, що може бути наслідком їх значного наповнення водою. У випадку ПВС м.м. 9 кДа, за концентрацій $>3\%$, відбувається збільшення міцел ПВС м.м. 9 кДа внаслідок агрегації.

На підставі даних молекулярного моделювання запропонований механізм реалізації антирекристалізаційної активності ПВС-полімерів, який полягає в утворенні міцних

воднево-зв'язаних комплексів з поверхнею нанокристалів льоду. Сформований таким чином на поверхні льоду комплекс, маючи гідрофобну поверхню, деполіаризує молекули води, уповільнюючи цим подальше зростання кристалів льоду.

ПОДЯКА

Роботу виконано за підтримки НАН України (тема НДР 2.2.6.102, керівник — доктор мед. наук, проф. А. М. Компанієць).

Автори висловлюють щире вдячність зав. відділом фізико-органічної хімії НДІ хімії, професору кафедри хімічного матеріалознавства хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна Олександрю Давидовичу Рошालю за цінні зауваження, висловлені при обговоренні статті.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

Authors' ORCID ID

Tatyana Dyubko  <https://orcid.org/0000-0003-3207-4779>
Vasyl Pivovarenko  <https://orcid.org/0000-0002-6652-2333>
Yuliya Pakhomova  <https://orcid.org/0000-0003-2682-3796>
Yana Hvozdiuk  <https://orcid.org/0000-0001-9377-4678>
Anatoliy Tatarets  <https://orcid.org/0000-0003-4406-7883>

REFERENCES

1. Mazur P. Freezing of living cells: Mechanisms and implications. *Am. J. Physiol.* 1984;247:125–42. <https://doi.org/10.1152/ajpcell.1984.247.3.C125>
2. Scott KL, Lecak J, Acker JP. Biopreservation of red blood cells: past, present and future. *Transfus. Med. Rev.* 2005;19:127–42. <https://doi.org/10.1016/j.tmr.2004.11.004>
3. Deller RC, Vatish M, Mitchell DA, Gibson MI. Synthetic polymers enable non-vitreous cellular cryopreservation by reducing ice crystal growth during thawing. *Nature Communications.* 2014;5:3244–51. <https://doi.org/10.1038/ncomms4244>
4. Leclere M, Kwok BK, Wu LK, Allan DS, Ben RN. C-Linked antifreeze glycoprotein (C-AFGP) analogues as novel cryoprotectants. *Bioconj.Chem.* 2011;22:1804–10. <https://doi.org/10.1021/bc2001837>
5. Tam RY, Ferreira SS, Czechura P, Chaytor JL, Ben RN. Hydration index A better parameter for explaining small molecule hydration in inhibition of ice recrystallization. *J. Am. Chem. Soc.* 2008;130:17494–501. <https://doi.org/10.1021/ja806284x>
6. Deller RC, Congdon T, Sahid MA, Morgan M, Vatish M, Mitchell DA, et al. Ice recrystallization inhibition by polyols comparison of molecular and macromolecular inhibitors and role of hydrophobic units. *Biomaterials Science.* 2013;1:478–85. <https://doi.org/10.1039/C3BM00194F>
7. Gibson MI. Slowing the growth of ice with synthetic macromolecules: beyond antifreeze(glyco) proteins. *Polym. Chem.* 2010;1:1141–52. <https://doi.org/10.1039/C0PY00089B>
8. Congdon T, Notman R, Gibson MI. Antifreeze (glyco)protein mimetic behavior of poly(vinyl alcohol): detailed structure ice recrystallization inhibition activity study. *Biomacromolecules.* 2013;14:1578–86. <https://doi.org/10.1021/bm400217j>
9. Richards SJ, Jones MW, Hunaban M, Haddleton DM, MI Gibson. Probing bacterial-toxin inhibition with synthetic glycopolymers prepared by tandem post-polymerization modification: role of linker length and carbohydrate density. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012;51:7812–16. <https://doi.org/10.1002/anie.201202945>
10. Capicciotti CJ, Leclere M, Perras FA, Bryce DL, Paulin H, Harden J, et al. Potent inhibition of ice recrystallization by low molecular weight carbohydrate-based surfactants and hydrogelators. *Chem. Sci.* 2012;3:1408–16. <https://doi.org/10.1039/C2SC00885H>
11. Haymet ADJ, Ward LG., Harding MM. Winter flounder “antifreeze” proteins: synthesis and ice growth inhibition of analogues that probe the relative importance of hydrophobic and hydrogen-bonding interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999;121:941–48. <https://doi.org/10.1021/ja9801341>
12. Gibson MI, Barker CA, Spain SG, Albertin L, Cameron NR. Inhibition of ice crystal growth by synthetic glycopolymers: implications for the rational design of antifreeze glycoprotein mimics. *Biomacromolecules.* 2009;10:328–33. <https://doi.org/10.1021/bm801069x>

13. Roshal AD, Grigorovich AV, Dorochenko AO, Pivovarenko VG, Demchenko AP. Flavonols as metal ion chelators. Complex formation with Mg^{2+} and Ba^{2+} cations in the excited state. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1999;127:89–100. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00105-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00105-7)
14. Ercelen S, Klymchenko AS, Demchenko AP. Ultra sensitive fluorescent probe for the hydrophobic range of solvent polarities. *Analytica Chimica Acta*. 2002;464:273–87. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00493-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00493-2)
15. Ercelen S, Klymchenko AS, Demchenko AP. Novel two-color fluorescence probe with extreme specificity to bovine serum albumin. *FEBS Letters*. 2003;538:25–8. [https://doi.org/10.1016/S0014-5793\(03\)00116-9](https://doi.org/10.1016/S0014-5793(03)00116-9)
16. Roshal AD, Organero JA, Douhal A. Tuning the mechanism of proton-transfer in a hydroxyflavone derivative. *Chemical Physics Letters*. 2003;379:53–9. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.08.008>
17. Moroz VV, Chalyi AG, Roshal AD. The properties of 4'-N,N-dimethylaminoflavonol in the ground and excited states. *Russ. J. Phys. Chem.* 2008;82(9):1464–69. <https://doi.org/10.1134/S0036024408090100>
18. Klymchenko AS, Demchenko AP. Multiparametric probing of intermolecular interactions with fluorescent dye exhibiting excited state intramolecular proton transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003;5:461–8. <https://doi.org/10.1039/B210352D>
19. Shynkar VV, Klymchenko AS, Piémont E, Demchenko AP, Mély Y. Dynamics of intermolecular hydrogen bonds in the excited states of 4'-dialkylamino-3-hydroxyflavones. On the pathway to an ideal fluorescent hydrogen bonding sensor. *J. Phys. Chem. A*. 2004;108:8151–9. <https://doi.org/10.1021/jp047990l>
20. Harkins WD, Brown FE. The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method. *J. Am. Chem. Soc.* 1919;41(4):499–24. <https://doi.org/10.1021/ja01461a003>
21. Abe M, editor. *Measurement techniques and practices of colloid and interface phenomena*. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2019; 145 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-5931-6>
22. Smith MA, Neumann RM, Webb RA. A modification of the Algar-Flynn-Oyamada preparation of flavonols. *J. Heteroc. Chem.* 1968;5:425–6. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570050323>
23. Klymchenko AS, Mely Y, Demchenko AP, Duportail G. Simultaneous probing of hydration and polarity of lipid bilayers with 3-hydroxyflavone fluorescent dyes. *Biochim. Biophys. Acta*. 2004;1665:6–19. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2004.06.004>
24. Liu M, Cheng R, Qian R. Effect of solution concentration on the gelation of aqueous polyvinyl alcohol solution. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1995;33,1731–35. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090331204>
25. Rumyantsev MS, Gushchin AV. The effect of hexamethylphosphoramide solvent on the viscosity of polyvinyl alcohol solutions. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. NI Lobachevskogo*. 2013;1:91–4. Available from: [http://www.unn.ru/pages/e-library/vestnik/99999999_West_2013_1\(1\)/20.pdf](http://www.unn.ru/pages/e-library/vestnik/99999999_West_2013_1(1)/20.pdf) (in Russian)
26. Shinoda K, Yamaguchi T, Hori R. The surface tension and the critical micelle concentration in aqueous solution of β -D-alkyl glucosides and their mixtures. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1961;34:237–41. <https://doi.org/10.1246/bcsj.34.237>

ДІЯ ФІЗИЧНИХ ФАКТОРІВ НА БІОЛОГІЧНІ ОБ'ЄКТИ

Оригінальна стаття

<https://doi.org/10.26565/2075-3810-2020-44-02>

УДК 577.359

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ РОБОТИ АЛГОРИТМУ
ПЕРІОДИЧНОЇ АЕРАЦІЇ

М. Г. Міць, К. С. Білошенко, А. І. Божков

*Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, м. Харків, 61022,
Україна**e-mail: nmits@karazin.ua*

Надійшла до редакції 19 листопада 2020 р.

Прийнята 25 грудня 2020 р.

Актуальність. Питанню періодичної аерації, яка може використовуватись як інструмент в процесі біологічної очистки стічних вод, завжди приділялося незаслужено мало уваги. Оскільки оптимізація всіх технологічних процесів, з точки зору продуктивності та енергоспоживання, це вимога часу, тому, на нашу думку, більш глибоке вивчення і дослідження фізичних та біологічних процесів, які впливають на метаболізм мікроорганізмів під час періодичної аерації, є дуже важливим.

Метою роботи було: 1) визначення умов стабільного стану біоценозу мікроорганізмів під час застосування режиму короткоциклової періодичної аерації; 2) складання математичної моделі аераційної системи, яка пов'язує приріст біомаси з концентрацією кисню; 3) визначення мінімально граничних концентрацій кисню як умов стабільності системи.

Матеріали і методи. Аераційна система змодельована за допомогою системи диференціальних рівнянь, що описують динаміку розмноження мікроорганізмів з урахуванням подачі кисню аераційною системою для забезпечення метаболізму мікроорганізмів. Експериментальні дослідження проводилися в штучно виготовленому лабораторному аеротенку (0,7 м × 0,7 м × 1,2 м, ємністю 500 л).

Результати. Рішення системи диференціальних рівнянь дало умови стабільності системи, тобто граничні концентрації кисню на літр рідини. З урахуванням умов стабільності було отримане рівняння, що дозволяє визначити пороговий рівень концентрації кисню, при якому необхідно закінчувати період аерації. За допомогою даних, які були одержані в результаті лабораторних дослідів, стало можливим чисельне визначення коефіцієнта остаточного вмісту кисню γ , з використанням якого можна визначити граничну концентрацію кисню.

Висновки. З систем диференціальних рівнянь, що складається з рівняння розмноження мікроорганізмів за логістичною моделлю та рівняння, яке описує динаміку концентрації кисню у рідині аеротенку, знайдено умови, за яких система є стабільною. З умов стабільності впливає рівняння, що задає умову відключення подачі кисню до системи аерування в алгоритмі періодичної аерації. Оптимальна ступінь очищення і загальний час аерації в експериментах свідчать про те, що інтервал концентрацій O_2 у відпрацьованих газах, при якому слід закінчувати період аерації, можна визначити за цим рівнянням, приймаючи в ньому чисельне значення коефіцієнта γ рівним 0,01–0,02.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: мікроорганізми; метаболізм; алгоритм періодичної аерації; пороговий вміст кисню; остаточний вміст кисню; біоценоз; гранична концентрація мікроорганізмів.

STUDY OF STABILITY OF PERIODIC AERATION ALGORITHM

N. G. Mits, K. S. Beloshenko, A. I. Bozhkov

*Department of molecular biology and biotechnology, V. N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq.,
Kharkiv, 61022, Ukraine*

Background: The issue of periodic aeration, which can be used as a tool in the process of biological wastewater treatment, has always received undeservedly little attention. Since the optimization of all technological processes in terms of productivity and energy consumption is a matter of time, so, in our opinion, a deeper study and research of physical and biological processes that affect the metabolism of microorganisms during periodic aeration is very important.

Objectives of the work are *i)* determination of conditions of stable state of biocenosis of microorganisms during application of short-cycle periodic aeration regime, *ii)* drawing up a mathematical model of the aeration system that links the increase in biomass depending on the oxygen concentration, *iii)* determination of minimum limit concentrations of oxygen and microorganisms as conditions for system stability.

Materials and Methods: The aeration system is modeled using a system of differential equations describing the dynamics of reproduction of microorganisms taking into account the supply of oxygen by the aeration system to ensure the metabolism of microorganisms. Experimental studies were carried out in an artificially made laboratory aeration tank (0.7 m × 0.7 m × 1.2 m, with a volume of 500 liters).

Results: The solution of the system of differential equations gave the conditions for the stability of the system, i.e. the limiting concentrations of microorganisms and oxygen per liter of liquid. Taking into account the stability conditions, an equation was derived to determine the threshold level of oxygen concentration at which it is necessary to end the aeration period. With the help of data obtained as a result of laboratory experiments, it became possible to numerically determine the coefficient of residual oxygen content γ , using which it is possible to determine the limiting oxygen concentration.

Conclusions: From the systems of differential equations, which consist of the equation of reproduction of microorganisms according to the logistic model and the equation that describes the dynamics of oxygen concentration in the aeration tank liquid, the conditions under which the system has stability are found. From the conditions of stability the equation that sets the condition for shutting off the supply of oxygen to the aeration system in the algorithm of periodic aeration is followed. The optimal degree of purification and the total aeration time in the experiments testify that the interval of concentrations of O₂ in the exhaust gases, at which the aeration period should be end, can be determined by this equation, taking the numerical value of the coefficient γ equal to 0.01–0.02.

KEY WORDS: microorganisms; metabolism; periodic aeration algorithm; threshold oxygen content; final oxygen content; biocenosis; maximum concentration of microorganisms.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ РАБОТЫ АЛГОРИТМА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ АЭРАЦИИ

Н. Г. Миць, К. С. Білошенко, А. І. Божков

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина

Актуальность. Вопросу периодической аэрации, которая может использоваться как инструмент в процессе биологической очистки сточных вод, всегда уделялось незаслуженно мало внимания. Поскольку оптимизация всех технологических процессов, с точки зрения производительности и энергопотребления, это требование времени, поэтому, по нашему мнению, более глубокое изучение и исследование физических и биологических процессов, которые влияют на метаболизм микроорганизмов во время периодической аэрации, является очень важным.

Цель работы было: 1) определение условий стабильного состояния биоценоза микроорганизмов при применении режима короткоциклового периодической аэрации, 2) составление математической модели аэрационной системы, которая связывает прирост биомассы с концентрацией кислорода, 3) определение минимально предельных концентраций кислорода и микроорганизмов как условий стабильности системы.

Материалы и методы. Аэрационная система смоделирована с помощью системы дифференциальных уравнений, которые описывают динамику размножения микроорганизмов с учетом режима подачи кислорода аэрационной системой для обеспечения метаболизма микроорганизмов. Экспериментальные исследования проводились в искусственно изготовленном лабораторном аэротенке (0,7 м × 0,7 м × 1,2 м, объемом 500 л).

Результаты. Решение системы дифференциальных уравнений дало условия стабильности системы, то есть предельные концентрации кислорода на литр жидкости. С учетом условий стабильности было выведено уравнение, позволяющее определить пороговый уровень концентрации кислорода, при котором необходимо заканчивать период аэрации. С помощью данных, которые были получены в результате лабораторных опытов, стало возможным численное определение коэффициента остаточного содержания кислорода γ , с использованием которого можно определять предельную концентрацию кислорода.

Выводы. Из систем дифференциальных уравнений, которая состоит из уравнения размножения микроорганизмов в соответствии с логистической моделью и уравнения, описывающего динамику концентрации кислорода в жидкости аэротенка, найдены условия, при которых система является стабильной. Из условий стабильности следует уравнение, которое задает условие отключения подачи кислорода в систему аэрирования в алгоритме периодической аэрации. Оптимальная

степень очистки и общее время аэрации в экспериментах свидетельствуют о том, что интервал концентраций O_2 в отработанных газах, при котором следует заканчивать период аэрации, можно определять по этому уравнению, принимая в нем численное значение коэффициента γ , равным 0,01–0,02.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: микроорганизмы; метаболизм; алгоритм периодической аэрации; пороговое содержание кислорода; остаточное содержание кислорода; биоценоз; граничная концентрация микроорганизмов.

Більшість людей, що живуть в розвинених країнах, вважають за звичайне, що їх вода безпечна для пиття, і відходи їх життєдіяльності транспортуються для належної утилізації, а забруднювачі, шкідливі або безпечні, не будуть накопичуватися в навколишньому середовищі [1]. Ми найчастіше не враховуємо те значення, яке мікроорганізми та віруси відіграють в цих важливих аспектах сучасного життя [2]. Мікроорганізми — це суттєва ланка процесу очищення води, відходів і забрудненого навколишнього середовища [3]. Ми маємо зиск з того факту, що мікроорганізми є останніми переробниками, що грають важливу роль в утилізації наших відходів, але патогенні мікроорганізми і віруси повинні бути видалені зі стічних вод до їх скидання в поверхневі водойми і видалені з води перш ніж вона буде використовуватись для вживання людиною [4–6].

Стічні води складаються з усіх речовин, які ми утилізуємо в своєму повсякденному житті, а також до них додаються промислові стоки підприємств і ливневі стоки міської каналізації [7–11]. Все це потрапляє на станції очисних споруд. Найбільш очевидна причина, по якій стічні води необхідно очищати перед скиданням в поверхневі водойми, полягає в тому, що патогенні мікроби можуть передаватися з фекаліями, що може викликати масові шлунково-кишкові захворювання і гепатит [12–14].

Аналогічним чином, якщо морські прибережні води забруднюються неочищеними стічними водами, споживання морепродуктів, які там виловлюються, може привести до захворювання [15–16]. Риба і моллюски є природними фільтрами і концентрують в собі мікроби з середовища, в якому вони живуть [17–18]. Проблема, яку одразу можна не помітити — це вплив високого вмісту забруднень у стічних водах на воду поверхневих водойм [19]. Забруднення є живильним середовищем для мікроорганізмів, що мешкають у воді. Коли будь-яка багата поживними продуктами речовина додається у водне середовище, мікроорганізми швидко використовують ці сполуки як джерела енергії, використовуючи метаболічні шляхи, такі як гліколіз і цикл Кребса або трикарбонових кислот [20]. В результаті аеробні мікроорганізми споживають доступний O_2 в воді, виснажуючи середовище проживання аборигенних організмів, використовуючи його в якості кінцевого акцептора електронів. Кількість розчиненого O_2 в поверхневих водах обмежена і його можна легко виснажити під час біохімічного розщеплення забруднень (поживних речовин). Аборигенні мешканці поверхневих вод гинуть тому, що їм не вистачає O_2 для дихання. Таким чином, ефективна очистка стічних вод повинна істотно знизити рівень органічних сполук на додаток до усунення патогенів, токсичних матеріалів та інших забруднювачів.

Важливою метою очищення стічних вод є зменшення їх впливу на навколишнє середовище, яке віддзеркалюється в попиті на біологічне споживання кисню (БПК), — кількості O_2 , необхідного для біологічного розкладання органічних речовин в даному зразку [21]. Рівень БПК пропорційний кількості органічного матеріалу в зразку, який розкладається мікроорганізмами. Для визначення БПК вимірюється рівень кисню в добре аерованій (насиченій киснем) пробі тестової води, що містить мікроорганізми [22]. Потім зразок інкубують в закритому контейнері в темряві при стандартних умовах: часу і температурі (зазвичай 5 днів при $20^\circ C$). Потім знову визначається рівень O_2 . Різниця між розчиненим O_2 на початку тесту і в кінці відображає БПК зразка. У

багатьох випадках зразок необхідно розбавити, щоб точно визначити БПК. Високі значення БПК вказують на те, що в тестовій воді присутня велика кількість забруднень, які розкладаються, що призвело до використання відповідно великої кількості O_2 під час біологічного розкладання забруднень [23]. БПК неочищених стічних вод становить приблизно від 300 до 400 мг/л, що може легко виснажити розчинений O_2 в приймаючій воді [24]. Вміст розчиненого кисню в поверхневих водоймах зазвичай становить від 5 до 10 мг/л [25]. Методи, які застосовують для зниження БПК стічних вод, використовують контрольоване середовище, яке прискорює природні процеси [26].

Аеробна обробка дозволяє мікроорганізмам окислювати органічні сполуки в стічних водах за рахунок кисню, який подається зовні (штучною аераційною системою), з утворенням діоксиду вуглецю і різних інших неорганічних сполук. Процеси відбуваються швидко, але методи відносно коштовні, тому що вони повинні бути спроектовані так, щоб підтримувати достатній рівень O_2 .

Таким чином, метою даної роботи є розробка стабільного алгоритму короткоциклової періодичної аерації, що призводить до суттєвого збереження енергоресурсу та активує процес очищення стічних вод.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Аераційну систему можна змоделювати, використовуючи систему диференціальних рівнянь, що описують динаміку розмноження мікроорганізмів з урахуванням подачі кисню аераційною системою для забезпечення метаболізму.

В проведеній серії дослідів крім придатності даного рівняння для визначення параметра регулювання тривалості періоду аерації необхідно було також встановити чисельне значення коефіцієнта остаточного вмісту кисню γ . Результати дослідів отримували приймаючи коефіцієнт використання кисню (КВК) $\gamma=10\%$. Початок періоду аерації у всіх дослідах відповідав концентрації кисню в рідині, яка дорівнювала 0,1 мг/л.

Експериментальні дослідження проводилися в штучно виготовленому лабораторному аеротенку (0,7 м \times 0,7 м \times 1,2 м, ємність 500 л). Відбір проб відпрацьованих газів проводився за допомогою воронкоподібного відбірника (за зразком перевернутої воронки) безпосередньо над поверхнею при схлопуванні бульбашок. Аерація здійснювалася дрібнопухирцевим аератором. Аеротенк заповнили рідиною, яка містить в собі 250–650 мг/дм³ біс-фенола А. Очищення фенольної рідини здійснювалася за допомогою активного мулу, який був адаптований до високої концентрації фенолів. Сигнали про початок та закінчення періоду аерації надходили від датчиків, які вимірюють концентрацію кисню в рідині та «відпрацьованому» повітрі, приладу AR8010.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Таким чином, проведені дослідження показали, що запропонований спосіб регулювання тривалості періодів аерації за концентрацією кисню в рідині і відпрацьованих газах дозволяє оптимізувати кисневий режим в аеротенках в ході очищення і підвищити інтенсивність процесу аерації.

Припустимо, що динаміка розмноження мікроорганізмів в аеротенках, описується логістичною моделлю Ферхюльста [27], а концентрація кисню залежить від подачі кисню в рідину і споживання кисню мікроорганізмами в метаболічних процесах. Тоді система рівнянь матиме вигляд [28–30]:

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= OTR - OUR = k_L a (C_{eq} - C) - q_{O_2} N \\ \frac{dN}{dt} &= k \left(1 - \frac{N}{M} \right) N \end{aligned} \quad (1)$$

де

OTR — швидкість переносу кисню,

OUR — швидкість вживання кисню біомасою,

k_L — коефіцієнт спротиву рідини до переносу газу в рідку фазу,

a — відношення площини поверхні газової фази до об'єму рідкої фази,

C_{eq} — градієнт концентрацій O_2 ,

C — концентрація O_2 ,

q_{O_2} — коефіцієнт споживання кисню мікроорганізмами,

N — концентрація мікроорганізмів,

k — коефіцієнт приросту мікроорганізмів,

M — гранична концентрація мікроорганізмів у середовищі.

Для знаходження стабільних станів ми повинні вирішити наступну систему рівнянь:

$$\begin{aligned} OTR - OUR &= k_L a (C_{eq} - C) - q_{O_2} N = 0 \\ k \left(1 - \frac{N}{M} \right) N &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Очевидно, що існує дві точки стабільності $(C_{eq}; 0)$ і $(C_{eq} - \frac{q_{O_2} M}{k_L a}; M)$ у сенсі, який був наданий Ляпуновим [27]. Перша точка є тривіальною. Друга ж дає нам розуміння граничної концентрації кисню в разі граничної концентрації мікроорганізмів на літр рідини.

В цьому випадку, нам необхідно подавати в систему таку концентрацію кисню, яка задовольнить умови стабільності системи.

Однак, встановити точну рівновагу в системі з технічних міркувань досить складно. Іншими словами, при періодичній аерації найбільш складним є визначення умов для формування команди на відключення періоду аерації, тому що на значення концентрації кисню в відпрацьованих газах впливає коливання змісту O_2 у вхідному газі.

З урахуванням цього умова стабільності була переписана у дискретне рівняння, що дозволяє визначати інтервал концентрацій, при якому необхідно закінчувати період аерації:

$$X_n = X_{n-1} \left(1 - \frac{y}{100} \right) + \gamma X_{n-1}, \quad (3)$$

де

X_n — концентрація кисню в повітрі, що відходить, %,

X_{n-1} — концентрація кисню в повітрі, що подається на аерацію, %,

y — коефіцієнт використання кисню (КВК) конкретної аераційної системи, %,

γ — коефіцієнт, який задає залишкову кількість кисню на початку нового циклу аерації.

В ході експериментальних досліджень було встановлено, що в періоди відключення аерації в аеротенках зниження концентрації розчиненого O_2 спостерігалось як в придонній зоні, так і в приповерхневій зоні аеротенку. На нашу думку, це пояснюється високою сорбційною здатністю (в тому числі і до кисню) активного мулу, а також особливостями його седиментаційних властивостей.

Аналіз даних, наведених в таблиці 1, свідчить про те, що в досліді № 1 при мінімальному часу аерації не досягнута необхідна ступінь очищення. У той же час при хорошій ступені очищення в досліді № 4–6 загальний час аерації становив більше 50% від загальної тривалості очищення.

Оптимальна ступінь очищення і загальний час аерації в досліді № 2–3 свідчать, про те, що інтервал концентрацій O_2 в відпрацьованих газах, при якому слід закінчувати період аерації, можна визначати за рівнянням (3), приймаючи чисельне значення коефіцієнта γ , рівним 0,01–0,02. Це значення дає відповідь на питання за яких умов концентрація мікроорганізмів буде мати значення M — граничну концентрацію мікроорганізмів у середовищі аеротенку.

Таблиця 1. Застосування дискретного рівняння щодо визначення інтервалів концентрацій, які є оптимальними.

| № досліду | Концентрація кисню в відпрацьованому повітрі, при якому закінчували період аерації, % | Значення коефіцієнта γ при X_{n-1} | Загальний час аерації, години | Залишкова концентрація фенолів в очищеній воді, мг/л |
|-----------|---|---|-------------------------------|--|
| 1 | $18,0 \pm 0,1$ | $0,00 \pm 0,005$ | $1,6 \pm 0,05$ | $86 \pm 0,05$ |
| 2 | $18,2 \pm 0,1$ | $0,02 \pm 0,005$ | $1,8 \pm 0,05$ | $0,30 \pm 0,025$ |
| 3 | $18,4 \pm 0,1$ | $0,02 \pm 0,005$ | $1,8 \pm 0,05$ | $0,40 \pm 0,025$ |
| 4 | $18,6 \pm 0,1$ | $0,03 \pm 0,005$ | $2,2 \pm 0,05$ | $0,40 \pm 0,025$ |
| 5 | $18,8 \pm 0,1$ | $0,04 \pm 0,005$ | $2,8 \pm 0,05$ | $0,20 \pm 0,025$ |
| 6 | $19,0 \pm 0,1$ | $0,06 \pm 0,005$ | $3,4 \pm 0,05$ | $0,30 \pm 0,025$ |

Попередні експерименти підтверджують доцільність регулювання періодів аерації, використовуючи різницю концентрацій O_2 в придонній та приповерхневій зонах, тому що при цьому вимірювання концентрації O_2 проводиться тільки в рідині.

ВИСНОВКИ

Визначено з системи диференціальних рівнянь умову стабільності біологічної системи при періодичній подачі повітря (кисню) в аеротенки.

З експериментальних даних знайдена умова стабільності популяції мікроорганізмів при періодичній аерації, що дає розуміння за яких умов ступень очищення та використання кисню будуть мати максимальні значення.

Мінімальна концентрація кисню, яка необхідна для забезпечення стабільного стану біоценозу мікроорганізмів в рідині, що очищується, складає $0,10 \pm 0,05$ мг/дм³. Концентрація мікроорганізмів не є сталою величиною, а залежить від кількості поживної речовини (забруднень), що міститься в певний час в рідині, яка очищується, що прямо впливає з рівняння Ферхюльста.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють, що фінансових або інших конфліктів інтересів, які могли вплинути на результати, інтерпретацію та висновки дослідження — не існує.

Authors' ORCID ID

Konstantin Beloshenko  <https://orcid.org/0000-0002-9387-3147>Anatoly Bozhkov  <https://orcid.org/0000-0001-8418-5716>

REFERENCES

1. Kosek K, Luczkiewicz A, Fudala-Książek S, Jankowska K, Szopińska M, Svahn O, et al. Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs) - Examples and challenges based on selected EU countries. *Environ Sci Policy*. 2020 Oct;112:213–26. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2020.06.011>
2. Zhang D, Ling H, Huang X, Li J, Li W, Yi C, et al. Potential spreading risks and disinfection challenges of medical wastewater by the presence of Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 (SARS-CoV-2) viral RNA in septic tanks of Fangcang Hospital. *Sci Total Environ*. 2020 Nov;741:140445. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140445>
3. Shen Y, Gao J, Li L. Municipal wastewater treatment via co-immobilized microalgal-bacterial symbiosis: Microorganism growth and nutrients removal. *Bioresour Technol*. 2017 Nov;243:905–13. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.041>
4. Azyan Rozlan. The effect of ultra violet germicidal to the removal of pathogens in rainwater harvester [Project Paper]. Kuantan, Pahang: UMP; 2018. 32 p. Available from: <https://efind.ump.edu.my/cgi-bin/koha/opac-detail.pl?biblionumber=90889>
5. Topić Popović N, Kepec S, Kazazić SP, Barišić J, Strunjak-Perović I, Babić S, et al. The impact of treated wastewaters on fish bacterial flora: a public health perspective. *Croatian Journal of Fisheries*. 2019 Sep 1;77(3):133–6. <https://doi.org/10.2478/cjf-2019-0015>
6. Bodzek M, Konieczny K, Rajca M. Membranes in water and wastewater disinfection. *Arch Environ Prot*. 2019;45(1):3–18. <https://doi.org/10.24425/AEP.2019.126419>
7. Schaidler LA, Rodgers KM, Rudel RA. Review of organic wastewater compound concentrations and removal in onsite wastewater treatment systems. *Environ Sci Technol*. 2017 Jul 5;51(13):7304–17. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04778>
8. Rogowska J, Cieszynska-Semenowicz M, Ratajczyk W, Wolska L. Micropollutants in treated wastewater. *Ambio*. 2020 Feb;49(2):487–503. <https://doi.org/10.1007/s13280-019-01219-5>
9. Widiana DR, You S, Yang H, Tsai J, Wang Y. Source apportionment of air pollution and characteristics of volatile organic compounds in a municipal wastewater treatment plant, North Taiwan. *Aerosol Air Qual Res*. 2017;17(11):2878–90. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.09.0317>
10. Zhang Y, Wei C, Yan B. Emission characteristics and associated health risk assessment of volatile organic compounds from a typical coking wastewater treatment plant. *Sci Total Environ*. 2019 Nov;693:133417. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.223>
11. De Gisi S, Lofrano G, Grassi M, Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustain Mater Technol*. 2016 Sep;9:10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
12. Brisebois E, Veillette M, Dion-Dupont V, Lavoie J, Corbeil J, Culley A, et al. Human viral pathogens are pervasive in wastewater treatment center aerosols. *J Environ Sci*. 2018;67:45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.07.015>
13. Matos A, Mesquita J, Gonçalves D, Abreu-Silva J, Luxo C, Nascimento M. First detection and molecular characterization of hepatitis E virus in water from wastewater treatment plants in Portugal. *Ann Agric Environ Med*. 2018 Jun 20;25(2):364–7. <https://doi.org/10.26444/aaem/90497>
14. Beyer S, Szewzyk R, Gnirss R, Johne R, Selinka H. Detection and characterization of hepatitis E virus genotype 3 in wastewater and urban surface waters in Germany. *Food Environ Virol*. 2020 Jun;12(2):137–47. <https://doi.org/10.1007/s12560-020-09424-2>
15. Barboza LGA, Cózar A, Gimenez BCG, Barros TL, Kershaw PJ, Guilhermino L. Chapter 17 – Macroplastics pollution in the marine environment. In: *World seas: an Environmental Evaluation*, Elsevier; 2019, p. 305–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805052-1.00019-X>
16. Mishra S, Rath Cc, Das AP. Marine microfiber pollution: A review on present status and future challenges. *Marine Pollution Bulletin*. 2019 Mar;140:188–97. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.039>
17. Kazour M, Terki S, Rabhi K, Jemaa S, Khalaf G, Amara R. Sources of microplastics pollution in the marine environment: Importance of wastewater treatment plant and coastal landfill. *Marine Pollution Bulletin*. 2019 Sep;146:608–18. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.066>
18. Burket SR, White M, Ramirez AJ, Stanley JK, Banks KE, Waller WT, et al. *Corbicula fluminea* rapidly accumulate pharmaceuticals from an effluent dependent urban stream. *Chemosphere*. 2019 Jun;224:873–83. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.014>

19. Edokpayi JN, Odiyo JO, Olatunde SD. Impact of wastewater on surface water quality in developing countries: a case study of South Africa. In: Hlanganani Tutu, editor. Water quality. IntechOpen; 2017. p. 401–416 . <https://doi.org/10.5772/66561>
20. Li J, Li J, Gao R, Wang M, Yang L, Wang X, et al. A critical review of one-stage anammox processes for treating industrial wastewater: Optimization strategies based on key functional microorganisms. *Bioresource Technology*. 2018 Oct;265:498–505. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.013>
21. Pasternak G, Greenman J, Ieropoulos I. Self-powered, autonomous Biological Oxygen Demand biosensor for online water quality monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017 Jun;244:815–22. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.019>
22. Hiser LL, Busch AW. An 8-hour biological oxygen demand test using mass culture aeration and cod. *Journal (Water Pollution Control Federation)*. 1964;36(4):505-516 . Hiser, L., & Busch, A. (1964). *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 36(4), 505–516. Available from <http://www.jstor.org/stable/25035054>
23. Jouanneau S, Recoules L, Durand M, Boukabache A, Picot V, Primault Y, et al. Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review. *Water Research*. 2014 Feb;49:62–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.066>
24. Hur J, Lee B, Lee T, Park D. Estimation of biological oxygen demand and chemical oxygen demand for combined sewer systems using synchronous fluorescence spectra. *Sensors*. 2010 Mar 24;10(4):2460–71. <https://doi.org/10.3390/s100402460>
25. World Health Organization. (1993). Guidelines for drinking-water quality: volume 1: recommendations, 2nd ed. World Health Organization. Available from: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/259956>
26. Oleynik OY, Airapetian TS, Kurganska SM. Evaluation of the performance of aerotanks due to add-on attached biocenosis. *Science and Transport Progress Bulletin of Dnipropetrovsk National University of Railway Transport*. 2019 Aug 14;0(4(82)):37–46. <https://doi.org/10.15802/stp2019/175883>
27. Meyers RA, editor. *Encyclopedia of complexity and systems science*. New York: Springer; 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-30440-3>
28. Verhulst PF, Notice sur la loi que la population suit dans son accroissement. *Corresp. Math. Phys.* 1838;10:113–126.
29. Garcia-Ochoa F, Gomez E. Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes: an overview. *Biotechnology advances* 27.2 (2009): 153–176. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.10.006>
30. Pittoors E, Guo Y, W. H. Van Hulle S. Modeling dissolved oxygen concentration for optimizing aeration systems and reducing oxygen consumption in activated sludge processes: A review. *Chemical Engineering Communications*. 2014 Aug 3;201(8):983–1002. <https://doi.org/10.1080/00986445.2014.883974>

Оригінальна стаття

<https://doi.org/10.26565/2075-3810-2020-44-03>

УДК 577.3+902+543.4+543.5

FT-IR ДОСЛІДЖЕННЯ НАЯВНОСТІ ОРГАНІЧНИХ ТА БІОГЕННИХ КОМПОНЕНТІВ У ҐРУНТІ З ОБ'ЄКТІВ МІСТА НОВГОРОД-СІВЕРСЬКОГО

О. В. Пихова, О. Б. Кучменко

*Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя, вул. Графська, 2, м. Ніжин,
Чернігівська область, 16600, Україна
e-mail: olga.pykhova@gmail.com*

Надійшла до редакції 10 грудня 2020 р.

Прийнята 25 грудня 2020 р.

Актуальність. Біофізичні методи дослідження як потужний інструмент для вивчення малих кількостей зразків, успішно застосовуються в суміжних галузях — судовій медицині, сільському господарстві, археології. Фізико-хімічні, зокрема спектроскопічні методи, застосовуються для датування, дослідження кераміки та складу артефактів з археологічних об'єктів. Використання інфрачервоної спектроскопії у археологічних дослідженнях зумовлене можливістю неруйнівного аналізу артефактів, легкою пробою підготовкою та високою чутливістю й дозволяють доповнити історичну реконструкцію. Завдяки тому, що антропогенні процеси, які відбувались у відповідному місці, відображаються у складі ґрунту, є актуальним дослідження ґрунту з об'єктів розкопок.

Мета роботи — встановлення наявності органічних решток в ґрунті з об'єкту археологічних розкопок та ідентифікація органічних молекул.

Матеріали і методи. Об'єкт дослідження — ґрунт з 3-х різних об'єктів (2 споруди та канава), що були ідентифіковані у межах одного розкопу міста Новгород-Сіверський Чернігівської області. Об'єкти за попередніми даними є давньоруськими. Було досліджено фізико-хімічні властивості відібраного ґрунту та проведено спектроскопічні дослідження з метою встановлення наявності низько- та високомолекулярних сполук у матеріалі.

Результати. Було визначено, що рівень рН досліджуваних зразків коливається від слабко кислого до лужного. При цьому рН материнської породи має слабко лужне значення. Методом FT-IR спектроскопії у зразках ґрунту із місця 1 та 2 (споруди) виявлено ДНК, протеїни, а у місці №2 ще й ліпіди. У канаві (№3) наявні тільки білки. Натомість у материнській породі спостерігались лише мінеральні компоненти. При мікроскопіюванні зразків ґрунту було виявлено, що піщинки із канави (№3) мають заокруглену форму. Також при мікроскопіюванні у зразках із місця №2 було виявлено рештки деревного вугілля.

Висновки. Наявність органічних компонентів у досліджуваних ґрунтах може бути результатом проживання та тривалої діяльності людей. Наявність у зразках №2 решток деревного вугілля та ідентифікованих молекул ліпідів може свідчити про те, що це місце було пов'язане з приготуванням їжі. При цьому, ґрунт із місця № 3 (канави) є збідненим на органічні рештки, а піщинки, що мають заокруглену форму, можуть вказувати на те, що у цьому місці тривалий час був контакт із водою.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: інфрачервона спектроскопія; ґрунт; археологічні дослідження; органічні рештки; біогенні компоненти.

FT-IR DETECTION OF ORGANIC AND BIOGENIC COMPONENTS IN THE SOILS FROM ARCHAEOLOGICAL SITE NOVGOROD-SIVERSKY

O. V. Pykhova, O. B. Kuchmenko

Nizhyn Mykola Gogol State University, 2 Graftska Str., Nizhyn, Chernihiv region, Ukraine, 16600

Background: Biophysical research methods as a powerful tool for studying small quantities of samples, are successfully used in related fields — forensic medicine, agriculture, archeology. The use of infrared spectroscopy is a progressive method due to the possibility of non-destructive analysis, easy sample preparation and high sensitivity, allowing to supplement historical reconstruction. It is possible to identify individual organic molecules by infrared spectroscopy. It is important to study the soil from the excavation site because all the anthropogenic processes that took place in the appropriate place are reflected in the composition of the soil.

Objectives: Discover of organic remains in the soil from the object of archeological site and to identify organic molecules.

Materials and methods: The object of research is the soil from 3 different objects (2 buildings and a ditch), which were identified within one excavation, Novgorod-Siversky, Chernihiv region. According to preliminary data, the objects are ancient Russian. For the study, 3 incremental samples were collected from each object. Further, the physicochemical properties of the selected soil were studied and spectroscopic studies were performed to determine the presence of low- and high-molecular compounds in the material.

Results: It was determined that the pH level of the test samples ranges from weakly acidic to alkaline. The pH of the parent breed is slightly alkaline. FT-IR spectroscopy revealed DNA molecules, proteins, and lipids at the second site in soil samples from sites 1 and 2 (buildings). Only proteins are present in the ditch (№3). Instead, only mineral components were observed in the parent rock. Microscopy of soil samples revealed that the grains of sand from the ditch (№3) have a rounded shape, which is typical for places that have been in prolonged contact with water. Also, microscopy revealed traces of charcoal from the second site.

Conclusions: The presence of organic components in the studied soils may be the result of human habitation and long-term activity. The presence of charcoal residues and identified lipid molecules in the №2 samples may indicate that this site was associated with cooking. In this case, the soil from place № 3 (ditch) is depleted of organic residues and sand grains, which have a rounded shape, may indicate that this place has been in contact with water for a long time.

KEY WORDS: infrared spectroscopy; soil; archaeological research; organic remains; biogenic components.

FT-IR ИССЛЕДОВАНИЕ НАЛИЧИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И БИОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПОЧВЕ ИЗ ОБЪЕКТОВ ГОРОДА НОВГОРОД-СЕВЕРСКИЙ

О. В. Пыхова, Е. Б. Кучменко

Нежинский государственный университет имени Николая Гоголя, ул. Графская, 2, г. Нежин, Черниговская область, 16600, Украина

Актуальность. Биофизические методы исследования как мощный инструмент для изучения малых количеств образцов, успешно применяются в смежных отраслях - судебной медицине, сельском хозяйстве, археологии. Физико-химические, в частности спектроскопические методы, применяют для датировки, исследования керамики и состава артефактов из археологических объектов, позволяют дополнить историческую реконструкцию. Использование инфракрасной спектроскопии в археологических исследованиях обусловлено возможностью неразрушающего анализа артефактов, легкой пробо-подготовкой и высокой чувствительностью. Благодаря тому, что антропогенные процессы, которые происходили в соответствующем месте, отражаются на составе почвы, актуальным является исследование грунта с объектов раскопок.

Цель работы — установить наличие органических остатков в грунте с объекта археологических раскопок и идентифицировать органические молекулы.

Материалы и методы. Объект исследования — почва с 3-х различных объектов (2 сооружения и канава), которые были идентифицированы в пределах одного раскопа города Новгород-Северский Черниговской области. Объекты по предварительным данным является древнерусскими. В дальнейшем были исследованы физико-химические свойства отобранной почвы и проведены спектроскопические исследования с целью установления наличия низко- и высокомолекулярных соединений в материале.

Результаты. Было установлено, что уровень pH исследуемых образцов колеблется от слабокислого до щелочного. При этом pH материнской породы имеет слабо щелочное значение. Методом FT-IR спектроскопии в образцах почвы с места 1 и 2 (сооружения) обнаружено молекулы ДНК, протеинов, а в месте №2 еще и липидов. В канаве (№3) были обнаружены только белки. При этом в материнской породе наблюдались только минеральные компоненты. При микроскопировании образцов почвы было обнаружено, что песчинки из канавы (№3) имеют закругленную форму. Также при микроскопировании в образцах из места №2 были обнаружены остатки древесного угля.

Выводы. Наличие органических компонентов в исследуемых почвах может быть результатом проживания и длительной деятельности людей. Наличие в образцах №2 остатков древесного угля и идентифицированных молекул липидов может свидетельствовать о том, что это место было связано с приготовлением пищи. При этом грунт с места № 3 (канавы) является обедненным на органические остатки, а песчинки, имеющие закругленную форму, могут указывать на длительный контакт грунта с водой.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: инфракрасная спектроскопия; почва; археология; органические остатки; биогенные компоненты.

Сучасною тенденцією наукових досліджень є мультидисциплінарність. Зокрема, методи природничих та точних наук можуть ефективно застосовуватися при дослідженні археологічних об'єктів. Так, методом РФА (рентгено-флюоресцентний аналіз) можуть досліджуватися елементний склад артефактів, зокрема керамічних та металевих виробів. Радіовуглецевий та термілюмінісцентний методи можуть використовуватися для датування; методи світлової та електронної мікроскопії для деталізованого вивчення артефактів. У археології знайшли застосування й спектроскопічні методи (інфрачервона спектроскопія, Раман-спектроскопія), які є неруйнівними та потребують невеликої кількості матеріалу для дослідження. Інфрачервона спектроскопія — спектроскопічний метод, що базується на здатності молекул або їх окремих фрагментів поглинати світло певних довжин хвиль інфрачервоного діапазону. При цьому різним речовинам притаманні конкретні характеристичні піки поглинання світла, відповідно за якими проводиться ідентифікація приналежності сполуки до того чи іншого класу. Інфрачервона спектроскопія є неруйнівним методом аналізу, тому широко використовується для дослідження мінерального та органічного складу різноманітних об'єктів та речовин. У археологічних дослідженнях методом інфрачервоної спектроскопії вивчають, зокрема, кераміку на наявність органічних залишків [1]. Так, наявність певних маркерних сполук може свідчити про зберігання вина (тартарова кислота) [2] та наявність тваринних чи рослинних решток (ліпіди, білки, фосфор).

Метод інфрачервоної спектроскопії може ефективно застосовуватися у археологічних дослідженнях через свою чутливість, універсальність та можливість виявляти як органічні, так і неорганічні сполуки. Висока чутливість методу дозволяє досліджувати невеликі об'єми зразків, тим самим не порушуючи цілісність артефактів. При цьому спектроскопічними методами можуть досліджуватися також ґрунти з місць розкопок. У дослідженні ґрунту ключовими складовими є вивчення елементного складу, фізико-хімічних властивостей (рН, структури, дисперсності тощо), наявності рослинних та тваринних решток. Наявність органічних решток, низько- та високомолекулярних сполук у ґрунті з місць розкопок, також є об'єктом спектроскопічних досліджень та має важливе значення у дослідженні археологічних пам'яток.

Застосування фізико-хімічних методів у археологічних дослідженнях є актуальним, бо дозволяє доповнити чи підтвердити картину історичної реконструкції саме тому, що до уваги беруться дані про якісний і кількісний склад об'єктів дослідження: ґрунту з місць розкопок, фрагментів кераміки, кісток, прикрас та інших артефактів.

Метою даного дослідження було встановити наявність органічних решток у ґрунті з об'єкту археологічних розкопок та ідентифікувати органічні молекули.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Для дослідження було відібрано зразки ґрунту з 3-х різних об'єктів (2 споруди та канава), що були ідентифіковані у межах одного розкопу міста Новгород-Сіверський Чернігівської області. Об'єкти за попередніми даними є давньоруськими. Було зібрано по 3 точкових проби з кожного з об'єктів, проби відбирались з придонної частини кожного об'єкту. Надалі було досліджено фізико-хімічні властивості відібраного ґрунту та проведено спектроскопічні дослідження з метою встановлення наявності низько- та високомолекулярних сполук у матеріалі.

Під час дослідження ґрунту із місць археологічних розкопок вимірювання вмісту загального органічного вуглецю та гумусових речовин не проводилось. У цій роботі увага була зосереджена на спектроскопічних дослідженнях зразків ґрунту, первинному підборі та апробації методу.

Пробопідготовка здійснювалась із попереднім висушуванням зразків. Після збору зразки були упаковані у попередньо стерилізовані ємності. Після чого зразки було просіяно, вибрано тверді великі рештки. Зразки висушували за температури 105°C протягом 24 годин [3].

Для вимірювання рН ґрунту готували усереднену пробу для кожного зі зразків, ґрунт висушували та диспергували. Проводили вимірювання активної та потенційної кислотності за методичними рекомендаціями для агрохімічних досліджень ґрунтів. Для кожного зразка проводили по 5 вимірювань, дані усереднювали.

Проводили мікроскопіювання зразків ґрунту за допомогою стереомікроскопа МБС-10 за збільшення у 16 разів. Мікроскопіювання зразків додатково проводили за допомогою поляризаційного мікроскопа LEICA DM4500 P.

Для спектроскопічних досліджень використовували інфрачервоний спектрометр фірми Shimadzu, Японія (IRAffinity-1S з приставкою The Quest Single Reflection ATR Accessory P/NGS10800). Діапазон вимірювання 4000–400 cm^{-1} , роздільна здатність 4 cm^{-1} . Завдяки тому, що зразки ґрунту є гетерогенним середовищем, поширення світла через цей матеріал є неоднорідним та відрізняється від такого в гомогенному середовищі. Для нівелювання ефекту неоднорідного розсіювання світла гетерогенною системою було застосовано модель Кубелка-Мунк для дифузного розсіювання світла.

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

При візуальному дослідженні зразків ґрунту у зразках, взятих із місця №2 було виявлено рештки деревного вугілля. При мікроскопіюванні цих зразків ґрунту також було виявлено зразки деревного вугілля (лінійні розміри близько 1 мм). При мікроскопіюванні зразків ґрунту було встановлено, що піщинки, взяті із місця №3 (канава) мають округлу та гладку форму, порівняно зі зразками з місця №1 та №2 (Рис. 1.). Наявність піщинок заокругленої форми, виявлених в зразку №3, може вказувати на тривалий контакт ґрунту з водою, який призвів до механічної обробки ґрунту [4]. Так як зразки для дослідження було відібрано точково, і піщинки заокругленої форми спостерігались у всіх пробах із цього місця, отримані результати характеризують не окрему точку, а весь об'єкт, що досліджувався.

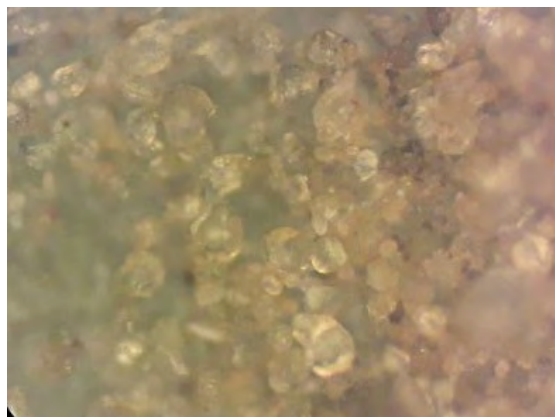


Рис. 1. Заокруглені піщинки із місця №3. Збільшення 40х.

При дослідженні рН зібраного ґрунту було визначено актуальну та потенційну кислотність. При цьому актуальна або активна кислотність зумовлена підвищеною концентрацією йонів водню, у порівнянні з гідроксид-йонами, та визначається наявністю у ґрунті водорозчинних органічних кислот — лимонної, щавлевої, фульвокислот, гідролітично кислих солей та вугільної кислоти. Потенційна кислотність зумовлена йонами водню та алюмінію та пов'язана з наявністю глинистих мінералів. Результати дослідження актуальної та потенційної кислотності представлено у таблиці 1.

Таблиця 1. Значення актуальної та потенційної кислотності у досліджуваних зразках

| Місце збору проби | Актуальна кислотність | Потенційна кислотність |
|----------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 7,50 ±0,01 | 6,93±0,01 |
| 2 | 7,61±0,02 | 7,19±0,02 |
| 3 | 7,10±0,01 | 6,57±0,01 |
| Материнська порода (глина) | 8,15±0,01 | – |

Згідно до отриманих значень рН зразки ґрунту мають слабо кисле та нейтральне середовище. Для зразка глини (материнської породи) характерне лужне середовище. Загалом не спостерігається великої розбіжності у показниках рН для культурного шару та материнської породи. Для розширення картини потрібно вимірювати рН у кожному із стратиграфічних шарів. Особливий інтерес становитимуть великі розбіжності у значеннях рН, які можуть вказувати на наявність поховань, або великої кількості тваринних решток.

В результаті спектроскопічного дослідження зразків ґрунту було отримано низку спектрів пропускання в інфрачервоному діапазоні (4000-400 cm^{-1}). При обробці спектрів досліджуваних зразків ґрунтів було встановлено наявність піків, що відповідають пікам поглинання органічних молекул (ДНК, білків, ліпідів).

У спектрах зразків материнської породи (Рис. 3) було виявлено піки 634 cm^{-1} та 966 cm^{-1} , що відповідає мінеральній компоненті, та пік 1674 cm^{-1} .

Основні піки поглинання у діапазоні 3800–3600 cm^{-1} відповідають частотам валентних коливань молекул води і не становлять інтересу для інтерпретації. У спектрі зразка ґрунту №1 було визначено піки поглинання 1077 cm^{-1} , що можуть відповідати молекулам ДНК. Піки у діапазоні 1104–1097 cm^{-1} та 1030–1039 cm^{-1} , можуть належати до піків поглинання молекул ДНК, а також і до коливань мінеральної компоненти ґрунту, а саме оксиду кремнію та його модифікацій. У подальшому порівнювали спектри зразків ґрунту, взятих із культурних шарів та спектри, отримані зі зразків материнської породи. Зразки материнської породи піків у діапазонах 1104-1097 cm^{-1} та 1030–1039 cm^{-1} не мали. У зразку ґрунту, взятого із місця № 1, було ідентифіковано також піки, характерні для молекул білків (1650 cm^{-1} та 1506 cm^{-1}), і пік поглинання мінеральних компонентів ґрунту: Fe-O — 542 cm^{-1} .

У спектрі зразка №2 було встановлено піки поглинання, що, імовірно, відповідають молекулам ДНК (1097 cm^{-1}), білків (1653 cm^{-1} та 1510 cm^{-1}), ліпідів (1734 та 1745 cm^{-1}) та низці мінеральних компонентів (1039 cm^{-1} — Si-O) (Рис. 2).

У спектрі, отриманому зі зразка №3, було виявлено піки поглинання, що відповідають молекулам білків (1674 cm^{-1} та 1529 cm^{-1}).

В таблиці 2 представлено характеристичні частоти ІЧ поглинання досліджуваних зразків.

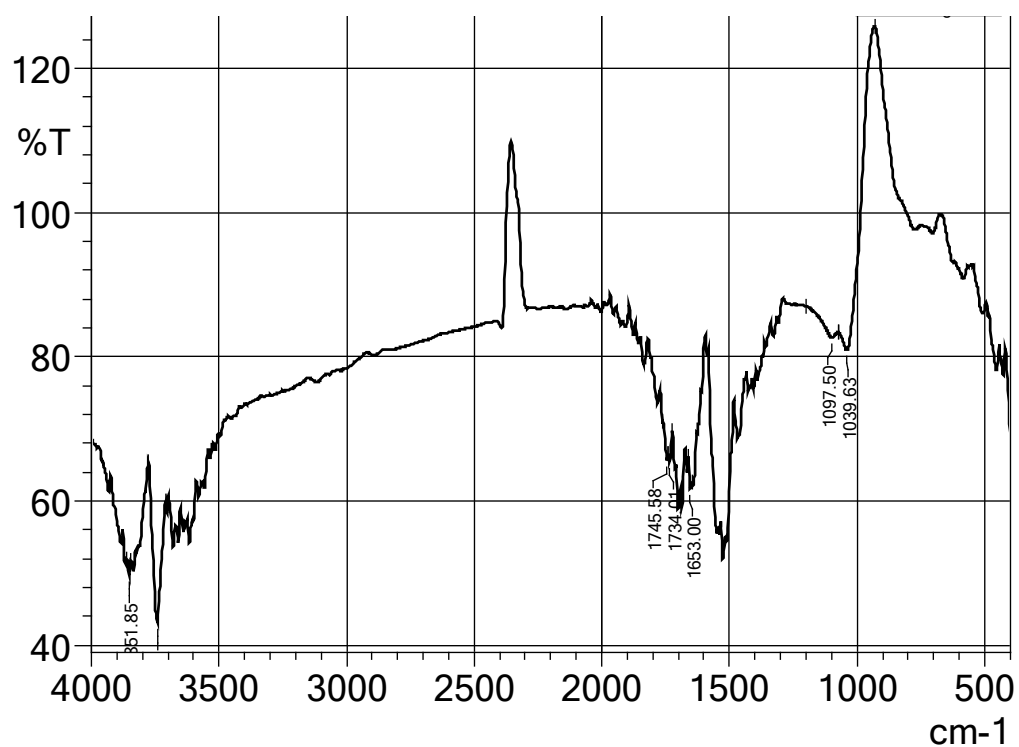


Рис. 2. FTIR спектр зразка ґрунту, відібраного із місця №2.

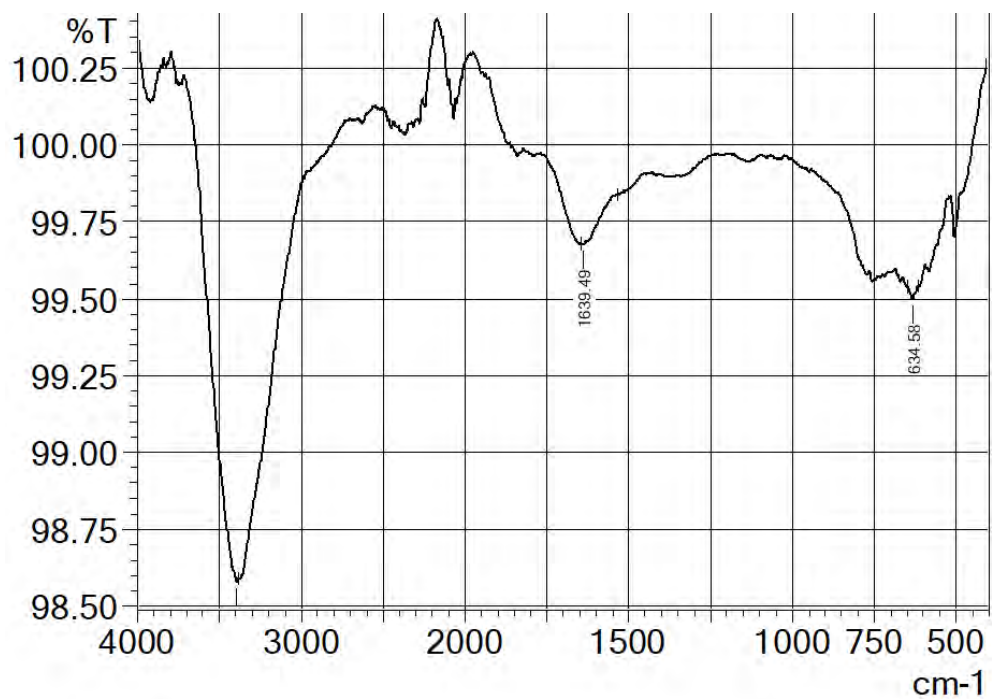


Рис. 3. FTIR спектр зразка ґрунту материнської породи.

Таблиця 2. Характеристичні частоти ІЧ поглинання зразків ґрунту

| Зразок | Частоти поглинання, cm^{-1} | Групи, яким відповідають піки | Посилання |
|-----------------|--------------------------------------|--|-----------|
| №1 (споруда) | 1077 | ДНК/мінеральні компоненти | [1, 5–6] |
| | 1650 1506 | Амідний пік (білки) Амідний пік (білки) | |
| | 542 | Мінеральні компоненти Fe-O | |
| №2 (споруда) | 1097 | ДНК/мінеральні компоненти | [1, 5–7] |
| | 1653 | Амідний пік (білки) | |
| | 1510 | Амідний пік (білки) | |
| | 1734 та 1745 1460, 3010 | Ліпіди | |
| №3 (канава) | 1674 1529 | Амідний пік (білки) Амідний пік (білки) | [7] |
| | 966 та 634 1674 | Мінеральні компоненти Амідний пік | |

Наявність ліпідів у зразках підтверджується принаймні 2 піками. Перший пік припадає на діапазон $1710\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ та другий пік, що припадає на $2870\text{--}2935\text{ cm}^{-1}$. Обидва ці піки характерні для тваринних ліпідів. Крім цих двох основних піків, до ліпідів відносять піки валентних коливань -CH (3010 cm^{-1}); коливання $\text{-CH}_2\text{-}$ (1460 cm^{-1}), розтягування C-O-C ($1070\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$) та деформаційні коливання CH_2 (пік 720 cm^{-1}) [9]. У спектрі, отриманому зі зразків ґрунту із досліджуваного археологічного об'єкту із місця №2, присутні 4 піки: 1734 та 1745 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} та менш інтенсивний пік, що відповідає 3010 cm^{-1} . Внаслідок того, що метод інфрачервоної спектроскопії є чутливим, а, разом з тим, включає можливість неоднозначної інтерпретації отриманих спектрів неоднорідних зразків, є потреба у подальших дослідженнях використати, зокрема, такі методи як мас-спектрометрія та ЯМР.

Подальшими перспективами досліджень ґрунтів є використання методу мас-спектрометрії для якісного визначення макромолекул. Цей метод, на відміну від інфрачервоної спектроскопії, дозволяє визначити хімічний та фазовий склад, а також встановити молекулярну структуру речовини. Крім того, перспективним напрямком подальших досліджень є впровадження елементного аналізу ґрунту з різних ділянок археологічного об'єкту та артефактів. Елементний склад артефактів потрібен для

встановлення місця походження сировини, наприклад, для керамічних чи металевих виробів.

Дослідження складу ґрунту методом інфрачервоної спектроскопії часто використовують для визначення придатності ґрунту для аграрної промисловості. Зокрема, є роботи, у яких фокус зосереджено на дослідженні органічної різноманітності ґрунтів (гумінові кислоти, фульвокислоти) [5].

Аналіз таких досліджень можуть бути корисними для порівняння та інтерпретації результатів дослідження ґрунту з об'єктів археологічних розкопок, бо, хоч дослідження і мають різну мету, всі вони спрямовані на пошук органічних молекул у ґрунті. Дослідження археологічних об'єктів та артефактів представлені у іноземних джерелах. Так, наприклад, за допомогою інфрачервоної спектроскопії було досліджено хімічний склад вмісту керамічних посудин із етрусського поховання [10]. Дослідниками було визначено, що це імовірні рештки давніх косметичних засобів. Це дослідження було спрямоване на пошук органічних молекул не у ґрунті, а на керамічних виробках, тому у ньому також проводилась інтерпретація FTIR спектрів та їх порівняння [11]. Важливим є також спосіб пробопідготовки, адже на меті, як і при дослідженнях з ґрунтами, було якісне визначення надзвичайно малої кількості органічних молекул серед масиву речовини мінеральної природи. Також, наприклад, у роботі [2] було досліджено вміст амфор затонулого корабля. Так, підхід із застосування інфрачервоної спектроскопії дозволив встановити, що у амфорах зберігалось вино, маркерною органічною сполукою слугувала тартарова кислота. Отже, застосування інфрачервоної спектроскопії є перспективними для застосування у археології і доповнення історичної реконструкції.

ВИСНОВКИ

Методом інфрачервоної спектроскопії досліджено фізико-хімічні властивості ґрунту на наявність органічних решток серед трьох об'єктів із місця розкопок у Новгород-Сіверському. Виявлено наявність білків та, імовірно, ДНК у зразках, а в зразку зі споруди №2 залишки ліпідів, що, наряду з наявністю видимих та мікроскопічних решток деревного вугілля, може вказувати на місце термічної обробки тваринних матеріалів, зокрема, приготування їжі. При мікроскопіюванні зразків ґрунту у зразку №3 (канава) було виявлено, що піщинки мають округлу форму, яка характерна для ґрунтів, що мали тривалий контакт із водою.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

Authors' ORCID ID

О. В. Pykhova  <https://orcid.org/0000-0002-4078-4714>

О. В. Kuchmenko  <https://orcid.org/0000-0002-3021-8583>

REFERENCES

1. Lettieri M, Giannotta MT. Investigations by Ft-Ir Spectroscopy on Residues in Pottery Cosmetic Vases from Archaeological Sites in the Mediterranean Basin. *Int J Exp Spectrosc Tech.* 2017;2(1):1–10. <https://doi.org/10.35840/2631-505X/8509>
2. McGovern PE, Hall GR. Charting a Future Course for Organic Residue Analysis in Archaeology. *J Archaeol Method Theory.* 2016;23(2):592–622. <https://doi.org/10.1007/s10816-015-9253-z>
3. Tatzber M., Stemmer M., Spiegel H., Katzlberger C, Haberhauer G and Gerzabek M. An alternative method to measure carbonate in soils by FT-IR spectroscopy. *Environ Chem Lett.* 2006;5(1):9–12. <https://doi.org/10.1007/s10311-006-0079-5>.
4. Andreeva AV, Davydova NN, Burenina ON. Mechanical activation processing of a filler for fine-grained concrete quality improvement. *Scientific Journal of KubSAU.* 2014;101(07):413–423. Available from: <http://sj.kubsau.ru/2014/07/23.pdf>

5. Parikh SJ, Goynes KW, Margenot AJ, Mukome FND, Calderón FJ. Chapter One – Soil chemical insights provided through vibrational spectroscopy. In: Sparks DL, editor. *Advances in Agronomy*. Volume 126. Academic Press; 2014. 1–148 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800132-5.00001-8>
6. Oyebanjo OM, Ekosse GE, Odiyo JO. Mineral Constituents and Kaolinite Crystallinity of the <2 μm Fraction of Cretaceous-Paleogene/Neogene Kaolins from Eastern Dahomey and Niger Delta Basins, Nigeria. *Open Geosci*. 2018;10(1):157–66. <https://doi.org/10.1515/geo-2018-0012>
7. Kasem MA, Yousef I, Alrowaili ZA, Zedan M, El-Hussein A. Investigating Egyptian archeological bone diagenesis using ATR-FTIR microspectroscopy. *J Radiat Res Appl Sci*. 2020;13(1):515–27. <https://doi.org/10.1080/16878507.2020.1752480>
8. Trykoz L, Borziak O, Savchuk V. Study of interaction of clay-contained materials by infrared-spectroscopy method. *Collected scientific works of Ukrainian State University of Railway Transport*. 2017;171(1):44–52. <https://doi.org/10.18664/1994-7852.171.2017.111402>
9. Ferro L, Gojkovic Z, Gorzsás A, Funk C. Statistical Methods for Rapid Quantification of Proteins, Lipids, and Carbohydrates in Nordic Microalgal Species Using ATR-FTIR Spectroscopy. *Molecules*. 2019;24(18):3237. <https://doi.org/10.3390/molecules24183237>
10. Colombini MP, Giachi G, Iozzo M, Ribechini E. An Etruscan ointment from Chiusi (Tuscany, Italy): its chemical characterization. *J Archaeol Sci*. 2009;36(7):1488–95. <http://doi.org/10.1016/j.jas.2009.02.011>
11. Papakosta V, Lopez-Costas O, Isaksson S. Multi-method (FTIR, XRD, PXRF) analysis of Ertebølle pottery ceramics from Scania, southern Sweden. *Archaeometry*. 2020;62(4):677–93. <https://doi.org/10.1111/arc.12554>

<https://doi.org/10.26565/2075-3810-2020-44-04>

ВЧЕНИЙ, ПЕДАГОГ, ІНТЕЛЕКТУАЛ (ПАМ'ЯТІ ШКОРБАТОВА Ю. Г.)

Жизнь, жизнь

Предчувствиям не верю и примет
Я не боюсь. Ни клеветы, ни яда
Я не бегу. На свете смерти нет.
Бессмертны все. Бессмертно все. Не надо
Бояться смерти ни в семнадцать лет,
Ни в семьдесят. Есть только явь и свет,
Ни тьмы, ни смерти нет на этом свете.
Мы все уже на берегу морском,
И я из тех, кто выбирает сети,
Когда идет бессмертье косяком.

Арсений Тарковский

Vie... Vie...

Je ne crois guère aux présages, et les signes
Je ne les crains pas. Ni poison ni calomnie
Je ne redoute. La mort n'est pas au monde.
Nul n'est mortel. Tout est immortel. La mort
N'est pas à craindre, ni pour l'adolescent
Ni pour le vieillard. Il n'y a qu'être et que lumière,
La ténèbre et la mort n'ont pas d'existence.
Nous sommes tous déjà comme au bord de la grève
Et je suis de ceux-là qui tirent les filets
Quand passe un banc d'immortalité

Arseni Tarkovski



Шкорбатов Ю. Г.
(13.08.1955–04.01.2020)

У житті кожного з нас є дві найважливіші дати: народження й, на жаль, відходу з життя. Між цими двома подіями — короткий період нашого активного життя й дуже короткий період творчої й трудової діяльності. Як і чим буде «наповнений» цей короткий відрізок часу залежить від характеру особистості й широкого комплексу факторів, що формують наше оточення.

Юрій Георгійович Шкорбатов пішов від нас у період активного творчого життя; доктор біологічних наук (дисертація була захищена в 49 років), завідувач кафедри мікології й фітопатології, професор кафедри молекулярної біології й біотехнології, завідувач відділу генетики НДІ біології, фахівець в області клітинної біології й біофізики. Засновник наукового напрямку електромагнітної біології, керівник аспірантури й захоплена інтелектуальна людина. У свої 64 роки, вже маючи міжнародне визнання і гарних учнів, Юрій Георгійович усвідомлено підійшов до найскладнішої та найважливішої медико-біологічної проблеми — можливості регуляції онкогенезу за допомогою електромагнітних випромінювань. Складність цієї задачі в тому, що онкологічні патології, які посідають друге місце у світі за смертністю, погано піддаються лікуванню. Останнє передбачає радіо- та хіміотерапію, що завжди супроводжуються токсичними побічними ефектами. Сучасні дослідження впливу електромагнітних випромінювань на біологічні об'єкти, у які вагомий внесок вніс Юрій Георгійович, показали, що електромагнітні випромінювання певних частот і потужності можуть інгібувати проліферацію клітин і не мати побічних ефектів. Визначення механізму дії ЕМВ, яким активно займався професор Шкорбатов Ю.Г.,

може стати основою нового методу лікування цієї страшної патології. Звичайно, це досить важкий шлях, і не кожен дослідник може узятися за таку складну проблему. На великий жаль, йому не призначено було розв'язати цю задачу, але усвідомлення її важливості, формування нової ідеї й створення бази для її розв'язку характеризує Юрія Георгійовича як сміливого й відповідального вченого.

Мимоволі задаєшся питанням, звідки в цій м'якій і спокійній людині така цілеспрямованість і бажання допомагати людям? Юрій формувався в родині видатних біологів (Т. Страхов — член-кореспондент, видатний фітопатолог, Г. Шкорбатов — еколог, Л. Шкорбатов — гідробіолог) і інтелектуалів. Юрій Георгійович був чудово знайомий з поезією, жагуче захоплювався археологією, однак основне його захоплення — це дослідницька робота й викладання.

Вступивши в Харківський державний університет, він спеціалізується в області генетики, й це не випадково. На початку 70-х років ХХ століття генетика була одним з багатообіцяючих напрямків біологічної науки, що найбільш активно розвивалися. Ставши учнем професора Шахбазова В. Г., який був не тільки відомим генетиком, натуралістом і творчо обдарованою людиною, але й винахідником і новатором у науці, він захищає кандидатську, а потім і докторську дисертацію. Професор Шахбазов В. Г мав великий вплив на подальшу творчість Шкорбатова Ю. Г., бо саме він як об'єкт наукових досліджень запропонував використовувати клітини букального епітелію людини. Як відомо, вдало обраний об'єкт часто є визначальним в успішному розв'язку наукового завдання. Необхідно відзначити, що всі біологічні експериментальні дослідження проводяться на модельних організмах, а екстраполяція отриманих результатів на людський організм надзвичайно складна. У випадку клітин букального епітелію, які відбивають властивості цілого організму, можна обійти проблему екстраполяції даних.

Як генетик Юрій Георгійович глибоко розумів роль генома в регуляції функцій клітин, і він вдало об'єднав дослідження із впливу електромагнітних полів, лазерного випромінювання, біологічно активних сполук на структурно-функціональні характеристики хроматину клітин людини.

За своє коротке творче життя Юрій Георгійович опублікував 250 наукових праць, кілька монографій, більшу частину з них англійською мовою. Іноземні мови були ще одним творчим захопленням Юрія Георгійовича. Він досконало знав англійську мову й навіть виступав у якості перекладача запрошеного почесного доктора Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, лауреата Нобелівської премії (1976 р.) Д. К. Гайдушека. Він почав вивчати також німецьку і французьку мови.


Юрій Георгійович опублікував серію робіт у новій області біоінформатики, що тоді тільки зароджувалася, — «Вивчення зв'язку енергії взаємодії ДНК із генною активністю в кодуючих і некодуючих послідовностях у бактеріальних геномах». Він велику увагу приділяв можливому впровадженню наукових результатів у практичну діяльність, був автором і співавтором 11 патентів і авторських свідоцтв. Його дослідження із впливу ефектів спортивних тренувань, циркадних ритмів і вікових змін в організмі людини викликали особливий інтерес у спортсменів і військовослужбовців.

Юрій Георгійович був захоплений і підготовкою молодих спеціалістів. Він успішно виконував функції професора декількох кафедр одночасно: молекулярної біології й біотехнології (біологічний факультет), професора кафедри фізичної й біомедичної електроніки й комплексних інформаційних технологій (факультет радіофізики, біомедичної електроніки та комп'ютерних систем), професора кафедри екологічної безпеки й екологічної освіти (екологічний факультет) і професора кафедри мікології і фітоімунології (біологічний факультет). Успішно керував науковими проектами і був

експертом в області біофізики й біології клітини, входив до складу редакційної колегії наукового фахового видання «Біофізичний вісник».

Пройшов рік, коли співробітники й студенти не чують голосний сміх Юрія Георгійовича, не можуть звернутися по допомогу й консультацію, і ми все ще гостро відчуваємо велику втрату. Юрій Георгійович залишив нам наукові публікації, які продовжують цитувати вчені різних країн, залишився його досвід і гарний приклад служіння університету, науці й людям.

А. І. Божков

*директор НДІ біології, зав. кафедри молекулярної біології і біотехнології
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна,
майдан Свободи, 4, 61022, Харків, Україна*
Anatoly Bozhkov  <https://orcid.org/0000-0001-8418-5716>

<https://doi.org/10.26565/2075-3810-2020-44-05>

ПАМ'ЯТІ ПРОФЕСОРА ЮРІЯ ВІКТОРОВИЧА МАЛЮКІНА



Малюкін Ю. В.
(19.04.1957–07.06.2020)

працював у Науково-технологічному комплексі «Інститут монокристалів» НАН України, де пройшов шлях від наукового співробітника до заступника директора з наукової роботи Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України та завідувача відділу наноструктурних матеріалів.

Ю. В. Малюкін був видатним вченим у галузі фізики конденсованого стану, фізики нанорозмірних структур та матеріалознавства нанодисперсних і наноструктурованих матеріалів [1, 2]. Ним створено наукову школу з вивчення фундаментальних властивостей люмінесцентних і сцинтиляційних матеріалів, пошуку нових люмінесцентних матеріалів для використання у нанотехнологіях. За його ініціативою та під особистим керівництвом в НТК «Інститут монокристалів» НАН України створено сучасну експериментальну базу лазерної пікосекундної спектроскопії з розділенням у часі для дослідження надшвидких процесів дисипації енергії збудженого стану молекул, конденсованих середовищ та нанокластерів [1, 2]. Роботи, що виконувались під керівництвом Ю. В. Малюкіна, стали вагомим внеском у розвиток фундаментальних уявлень щодо механізмів й умов утворення наноструктур різної будови і хімічного складу, дослідження закономірностей формування оптичних властивостей органічних та неорганічних нанокластерів [1].

Останнім часом наукова робота професора Ю. В. Малюкіна була пов'язана зі створенням нового класу люмінесцентних наноматеріалів для біологічних і медичних застосувань. Неабиякі організаційні здібності Юрія Вікторовича, його наукова інтуїція та вміння захоплювати ідеєю навіть фахівців, що непов'язані з фізикою, дозволили створити в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України унікальний колектив дослідників – фізиків, хіміків та біологів [2], які знайшли спільну мову і плідно працюють з провідними науковими установами біомедичного профілю з тестування наноматеріалів. Серед цих установ — кафедра молекулярної і медичної біофізики

7 червня 2020 року обірвалося життя відомого вченого в галузі фізики нанорозмірних структур члена-кореспондента Національної академії наук України, лауреата Державної премії України в галузі науки і техніки, доктора фізико-математичних наук, професора Юрія Вікторовича Малюкіна. Його передчасна смерть стала непоправною втратою для рідних, колег, учнів та всіх, хто був знайомий з цією непересічною людиною.

Юрій Вікторович Малюкін народився 19 квітня 1957 році у м. Слов'янську Донецької області, 1982 року закінчив Харківський державний університет за спеціальністю «Оптика». З 1983 по 1987 роки працював у Фізико-технічному інституті низьких температур НАН України, а з 1987 року до останнього дня

Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, якою з 2006 по 2008 рік завідував професор Малюкін. У ті роки Юрій Вікторович, випереджаючи час, сприяв розвитку нанобіотехнологій на кафедрі біофізики, формуванню так званої монотематики для об'єднання зусиль наукових колективів кафедри й відділів інституту. За його активної участі наковці кафедри долучились до розробки біодеградованих нанорозмірних каркасів для стовбурових клітин для потреб регенеративної медицини, розпочали дослідження молекулярних механізмів впливу наночастинок різного складу на клітини та тканини. Багато випускників кафедри стали співробітниками та аспірантами ІСМа НАНУ, розвиваючи й зміцнюючи традиції співпраці університету з науковими установами міста.

Ю. В. Малюкін приділяв особливу увагу підготовці і творчому зростанню молодих учених. Наукова школа професора Малюкіна це – 26 кандидатів та 5 докторів наук. Серед його учнів – 8 лауреатів премії Президента України для молодих учених, 4 лауреата премії Верховної Ради України найталановитішим молодим ученим в галузі фундаментальних і прикладних досліджень та науково-технічних розробок, 1 лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки [2]. Юрій Вікторович був натхненним організатором щорічної Міжнародної школи-семінару для молодих вчених «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань».

Ю. В. Малюкін є автором та співавтором понад 400 наукових праць і патентів, що опубліковані провідними міжнародними й вітчизняними науковими журналами. Він був заступником головного редактора фахового журналу «Функціональні матеріали», заступником відповідального редактора фахового журналу «Біофізичний вісник», членом експертної ради ДАК та членом спеціалізованих вчених ради з захисту докторських дисертацій Інституту монокристалів, Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна, Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.



Юрій Вікторович завжди користувався великою повагою в усіх наукових центрах України і зарубіжжя, з якими співпрацював. Для своїх колег та учнів він був беззаперечним лідером та справжнім авторитетом. Світла пам'ять про Юрія Вікторовича назавжди лишається в серцях тих, хто знав його та мав щастя працювати поруч.

1. 60-річчя члена-кореспондента НАН України Ю. В. Малюкіна. Вісник Національної академії наук України. 2017. № 4. С. 106. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/vnanu_2017_4_23
2. Повідомлення НАН України. Режим доступу: <http://www.nas.gov.ua/UA/Messages/Pages/View.aspx?MessageID=6526>

С. Л. Єфімова¹, В. П. Берест²

¹Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр. Науки 60, Харків, 61072, Україна;

²Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Svetlana Yefimova  <https://orcid.org/0000-0003-2092-1950>
Volodymyr Berest  <https://orcid.org/0000-0001-7779-154X>

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

В редакцію подається електронний варіант статті (MS Word 2007 і вище) українською або англійською мовою через сайт журналу <http://periodicals.karazin.ua/biophysvisnyk> з направленням установи і експертним висновком у вигляді відсканованих файлів.

Текст набирається на аркушах формату А4 через один інтервал. Використовується шрифт Times New Roman 12 pt, вирівнювання тексту по ширині. Поля справа і зліва по 2,5 см, зверху – 3,5 см, знизу – 2 см. Математичні та хімічні символи вводяться до тексту статті за допомогою редактора MathType або Microsoft Equation. Рисунки, придатні до репродукції, у форматі *.emf, *.wmf, *.jpg, *.jpeg, *.png вставляються до тексту в межах площі сторінки, вказаної вище. Рисунки розміщувати в межах таблиці з прозорими зовнішніми границями у першому рядку, підпис та коментарі до рисунку – у другому рядку таблиці. Графіки будуються у програмних пакетах, призначених для обробки і візуалізації наукових даних: Origin, Mathcad тощо. Використання офісного пакету MS Excel для побудови графіків не допускається. Цифри і підписи на осях та надписах повинні мати шрифт 9 pt. Підписи під рисунками друкуються шрифтом 10 pt. Формули, таблиці й рисунки нумеруються послідовно арабськими цифрами, наприклад, (1); Табл. 1; Рис. 1. Якщо стаття написана українською мовою, підписи до рисунків і таблиць дублюються англійською мовою.

На першій сторінці зверху на першому рядку в лівому верхньому куті наводиться УДК (курсив, 11 pt). Після пропуску одного рядка, розміщується назва статті (великі літери, прямий напівжирний шрифт, 12 pt, вирівнювання по центру). Після пропуску одного рядка набираються ініціали, прізвища авторів (прямий напівжирний шрифт, 12 pt, вирівнювання по центру). На наступному рядку розміщуються повні назви й адреси установ, де виконувалась робота, адреса електронної пошти автора – контактної особи (курсив, 10 pt, вирівнювання по центру). Потім вміщується дата надходження статті до редакції: число – цифрами, місяць – прописом, рік – цифрами (шрифт прямий, 10 pt, вирівнювання по центру). На наступному рядку вміщується дата прийняття статті до друку (заповнюється редколегією).

Після пропуску одного рядка вміщуються три реферати (українською, англійською, російською мовами). Реферат мовою статті розміщується першим. Перед другим та третім рефератами з нових рядків пишуться назви статей (великими літерами, шрифт прямий, 10 pt, напівжирний, вирівнювання по центру), ініціали та прізвища авторів (шрифт прямий 10 pt, напівжирний, вирівнювання по центру), назви організацій та їх адреси (курсив 9 pt., вирівнювання по центру). Реферат повинен бути структурованим та містити наступні частини з заголовками: **Актуальність, Мета роботи, Матеріали і методи, Результати, Висновки**, які починаються з нового рядка. Слова “Реферат” і “Abstract” не пишуться. Заголовки структурних частин пишуться напівжирним шрифтом, після заголовка ставиться крапка. Текст реферату складає не менше 1800 та не більше 2000 фонетичних символів, тобто без проміжків між словами; прямий шрифт 10 pt. Реферати двома іншими мовами також повинні мати обсяг не менше 1800 на не більше 2000 фонетичних символів. На наступному рядку вміщуються 5-8 ключових слів, які розділяються між собою крапкою з комою (10 pt – перший реферат, 9 pt – другий та третій реферати). З початку рядка великими літерами, шрифт напівжирний, пишеться заголовок з двокрапкою “**КЛЮЧОВІ СЛОВА:**”. Тексти рефератів і ключові слова мають ширину на 1 см меншу, ніж основний текст (по 0,5 см з кожного боку). Реферати розділяються одним пустим рядком.

Основний текст статті наводиться після пропуску одного рядка шрифтом Times New Roman (Cyr), 12 pt. Абзаци починаються з червоного рядка (0,75 см). Рекоменується розбиття статті на такі розділи: вступ (назва розділу не пишеться), **МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ** (обов'язково для експериментальних робіт), **РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ, ВИСНОВКИ**. Для теоретичних робіт передбачається більш вільне розташування матеріалу, наприклад, замість розділу **МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ** рекомендуються розділи **ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ, МОДЕЛЬ** та ін. Розділи не нумеруються, літери великі, напівжирні, вирівнювання по центру. При необхідності розділи поділяються на підрозділи. Назви підрозділів пишуться з великої літери і виділяються напівжирним шрифтом, вирівнювання по центру. Розділи або підрозділи розділяються одним пустим рядком. Після назв розділів і підрозділів крапка не ставиться. У кінці тексту статті після пропуску одного рядка у розділі **ПОДЯКА** зазначається назва фонду, який фінансував роботу, і номер гранту. Потім розміщується розділ **КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ**, у якому автори декларують наявність фінансових або інших конфліктів інтересів, які могли вплинути на результати, інтерпретацію та висновки дослідження. Якщо немає конфлікту інтересів, так і потрібно заявити: "Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів". Потім розміщується розділ **Authors' ORCID ID**, у якому автори вказують адреси своїх профілів ORCID.

Літературні посилання нумеруються в порядку цитування в тексті, номер посилання пишеться у квадратних дужках. Не допускаються посилання на неопубліковані роботи, підручники та навчальні посібники. Список літератури (шрифт 10 pt.) розміщується за основним текстом статті, виділяється як розділ **REFERENCES** і оформлюється згідно з міжнародним стилем оформлення списку наукових публікацій **Vancouver**. Приклади оформлення бібліографічних посилань можна подивитись на сайті журналу у розділі «Керівництво для авторів»: <https://periodicals.karazin.ua/biophysvisnyk/about/submissions>.

Рукописи оформлені не у відповідності до наведених правил не розглядатимуться!

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

Electronic files of the contributions (created in MS Word 2007 and later versions) written in English or Ukrainian, scans of the expert inference directive and directive from the author's institution should be sent to the Editorial Office online via the website <http://periodicals.karazin.ua/biophysvisnyk>.

A manuscript should be typed in single spacing on A4 paper. Use the MS Word with following options: 12 points Times New Roman font, text justified. Left and right margins should be 2.5 cm, the upper margin should be 3.5 cm, and bottom one should be 2 cm. Mathematical and chemical symbols, equations, and formulae should be inserted in the text by computer means (MathType or Microsoft Equation). Figures should be computer-generated in software packages intended for processing and visualization of scientific data: Origin, Mathcad, etc. The use of the MS Office Excel is not recommended. Use computer printed symbols for axes labeling. Insert prepared images into an MS Word file as files in *.emf, *.wmf, *.jpg, *.jpeg, *.png format within the area of the page specified above. We recommend the following layout: images are placed in the first row of the table with transparent outer borders, legends and comments to figures are placed in the second row of the table. The font size of figure legends should be 9 points. Formulae, tables, figures should be numbered consecutively using Arabic numerals, e.g. (1), Table 1, Fig 1. If the article is written in Ukrainian, captions to figures and tables are duplicated in English.

Insert UDK in the first line on the left of a first page (11 pt, Italic). Leave one line blank. Place the title of the paper in capital letters (12 pt, bold, centered) on the next line. After one blank line type initials and surnames of the authors (12 pt, bold, centered). On the next line type the authors' affiliation and postal addresses of the institution where the actual work was done, including an e-mail address of the corresponding author (10 pt, Italic, centered). Then, place the date of the paper submission: day — in numbers, month — in words, year — in numbers (straight font, 10 pt, centered). Then, place the date of the paper submission (to be filled by editor).

After one blank line place three abstracts of the paper (written in Ukrainian, Russian and English). The first abstract should be written in the language of the manuscript. On the next line provide second, and then on the next line — third abstracts (capital letters, straight font, 10 pt, bold, centered). Above the second and third abstracts place the titles of the paper in two languages (capital letters, straight font, 10 pt, bold, centered), then — initials and surnames of the authors (straight font, 10 pt, bold, centered), and finally — the authors' affiliation names and addresses (9 pt, Italic, centered), every time starting from a new line. The abstract should be structured and consist of the following parts with headings: **Background, Objectives, Materials and Methods, Results, Conclusions**, each placed on a new line. The words "Резюме" and "Abstract" should be omitted. The headers of structural parts are written in bold letters, putting a dot after the header. All the three abstracts of the paper should contain not less than 1,800 and not more than 2,000 phonetic symbols (i.e., without taking into account the spacing between words); straight font, 10 pt. On the next line type 5-8 key words, separated by a semicolon (10 pt — first abstract, 9 pt — second and third abstracts). Next, the header "**KEY WORDS:**" should be typed in bold capital letters at the beginning of the line. The texts of the abstracts and key words should be indented 0.5 cm from the left and right margins. The abstracts should be separated by a blank line.

Then, leave one blank line before starting to type the text of the paper with following options: Times New Roman font, 12 pt, text justified. The first line of each paragraph should be indented 0.75 cm from the left margin. Each manuscript should contain the following elements: an introduction (heading of this section should be omitted), **MATERIALS AND METHODS** (obligatory for experimental studies), **RESULTS AND DISCUSSION**, **CONCLUSIONS**. For theoretical less specified text organization is envisaged, e.g., instead of section **MATERIALS AND METHODS**, the sections **PROBLEM FORMULATION** or **MODEL** are recommended, etc. The sections are not numbered, capital letters, bold, centered. Sections may be subdivided into subsections, if necessary. Subsection Headings are centered and should be bold and capitalized. Leave one blank line after each section or subsection. A dot should be omitted after headings of sections and subsections. Names of the foundations and grant numbers should be included in the section **ACKNOWLEDGMENTS** at the end of the text after one blank line. The next section should be **CONFLICT OF INTEREST** in which you should declare financial or any other conflict of interest. If there is no conflict of interest you can state: "The authors declare that there is no conflict of interest." The next section should be **Authors' ORCID ID** in which you should include ORCID internet addresses of all authors.

References to the literature should be cited in the text consecutively by Arabic numerals in square brackets. The citation of unpublished papers, textbooks and tutorials are prohibited. List of references (10 pt) should be given at the end of the manuscript as a separate section **REFERENCES**, formatted according to the **Vancouver** style for scientific publications.

The examples for reference formats are given on the journal's website in the "Author Guidelines": <https://periodicals.karazin.ua/biophysvisnyk/about/submissions>.

Manuscripts that do not meet the requirement mentioned above will not be considered for publication!

Наукове видання

“Біофізичний вісник”

Вип. 44

Збірник наукових праць

Укр. та англ. мовами.

Комп’ютерне верстання к.ф.-м.н. Горобченко О. О.

Підписано до друку 30.12.2020. Формат 60×84 1/8.
Папір офсетний. Друк ризографічний.
Ум. друк. арк. 3,29. Обл.-вид. арк. 2,82. Наклад 50 пр.

61022, Харків, майдан Свободи, 4
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Надруковано: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
61022, Харків, майдан Свободи, 4, тел. +38-057-705-24-32
Свідоцтво суб’єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09