

ИССЛЕДОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ГРЕБНЯ ДЛЯ ВОЛОС ИЗ РАСКОПОК ГОРОДИЩА НА ПЛАТО ЭСКИ-КЕРМЕН

Виктор Михайлович Пожидаев¹, Анастасия Юрьевна Лобода²,
Андрей Владимирович Камаев³, Екатерина Борисовна Яцишина⁴

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

¹ *pojidaev2006@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5916-4374>*

² *lobodaau@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4926-1140>*

³ *avkamaev54@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1839-6093>*

⁴ *yatsishina_eb@nrcki.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7652-7253>*

Аннотация. В работе представлены результаты определения породы и возраста древесины, из которой был изготовлен гребень для волос, обнаруженный в плитовой могиле на городище на плато Эски-Кермен в 2019 г. Предположительно, гребень был изготовлен из древесины самшита. Для сравнительного исследования записывались ИК-спектры древесины гребня и образца современного самшита. Для более достоверной идентификации образцы древесины гребня и современного самшита анализировали методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии. Проведенные исследования показали, что гребень был изготовлен из самшита и датирован второй половиной XIII – серединой XIV в.

Ключевые слова: гребень, древесина, ИК-спектроскопия, газовая хроматография, масс-спектрометрия

A STUDY OF THE WOOD OF A HAIR COMB EXCAVATED AT THE ANCIENT TOWN ATOP ESKI-KERMEN PLATEAU

Victor M. Pojidaev¹, Anastasia Yu. Loboda², Andrey V. Kamaev³,
Ekaterina B. Yatsishina⁴

² National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

¹ *pojidaev2006@yandex.ru*

² *lobodaau@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4926-1140>*

³ *avkamaev54@yandex.ru*

⁴ *yatsishina_eb@nrcki.ru*

Abstract. This paper presents the results of the determination of the species and age of the wood used to make a hair comb discovered in a slabbed grave in the ancient town atop Eski-Kermen plateau in 2019. Presumably, the comb under study was made of boxwood. IR-spectres of the wood of the comb and a sample of modern boxwood have been recorded as the background for comparative research. The samples of wood of the comb and modern boxwood have been analysed with gas chromatography – mass spectrometry method to get more reliable identification. The research undertaken has shown that the comb in question was made of boxwood, dating from the second half thirteenth to mid-fourteenth century.

Keywords: comb, wood, IR-spectroscopy, gas chromatography, mass spectrometry

В 2019 г. в ходе археологических раскопок средневекового городища на плато Эски-Кермен под руководством А. И. Айбабина и Э. А. Хайрединовой, в гробнице 6/2019, расположенной в притворе однефного храма из квартала 2, обнаружен частично фрагментированный двусторонний деревянный гребень (подробное описание находки, археологического контекста и аналогий см. в статье Э. А. Хайрединовой в данном выпуске).

Фрагмент гребня был исследован в лаборатории НИЦ «Курчатовский институт» с целью определения породы древесины изделия, а также установления возраста материала гребня методом ИК-спектроскопии по методике, разработанной в этой лаборатории.

Исследования новгородских деревянных гребней высокой степени сохранности, проводившиеся в 1950-х гг. В. Е. Вихровым и Б. А. Колчиным, показали, что подавляющая часть изделий была выполнена из самшита, так называемого железного дерева [1]. По этой причине в качестве сопоставительного материала для исследования был отобран образец древесины современного самшита вечнозеленого (*Buxus sempervirens*).

На первом этапе проводили сравнительное исследование древесины методом ИК-спектроскопии однократного нарушенного полного внутреннего отражения. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрофотометре Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения iD5 ATR (кристалл – алмаз). Спектральный диапазон 4000–550 см⁻¹, спектральное разрешение 4 см⁻¹, число сканов 32. Регистрацию и обработку спектров проводили с использованием штатного программного обеспечения прибора (Omnis 8.2).

Спектры образцов древесины гребня и современного самшита приведены на рисунке 1.

Основные полосы поглощения, исследованных образцов древесины, а также их отнесение колебаниям соответствующих функциональных групп и связей, выполненное на основе данных [2, с. 85; 3, с. 45; 4, с. 86; 5, с. 10; 7, с. 87; 8, с. 772; 9, р. 61; 10, р. 578], представлены в таблице 1.

Анализируя экспериментальные данные по спектральному исследованию образцов древесины гребня и современного самшита (рис. 2), можно отметить, что исследованные образцы имеют хорошее совпадение по положению и интенсивности основных полос поглощения. Это позволяет предположить, что гребень изготовлен из древесины самшита.

Для более достоверной идентификации образцы древесины анализировали методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС). Для этого, исследуемые образцы древесины (около 100 мг) экстрагировали на ультразвуковой бане (20 мин, 60°C) 3 мл смеси растворителей (хлороформ-метанол, 2:1). Полученную взвесь центрифугировали в течение 15 мин при 4000 об/мин, надосадочную жидкость переносили в испарительную чашку и удаляли растворитель при комнатной температуре до сухого остатка. Сухой остаток дериватизовали метанолом в присутствии ацетилхлорида по методике, описанной нами ранее [6, с. 589].

Дериватизованные образцы анализировали на газовом хроматографе HP 6890 с масс-спектрометрическим детектором MSD 5975 фирмы Agilent Technologies. Усло-

вия хроматографирования: колонка капиллярная HP-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Температурная программа колонки: начальная температура 80°C, выдержка 4 мин; программирование температуры от 80 до 280°C со скоростью 4 град/мин. Выдержка при конечной температуре 10 мин. Газ-носитель – гелий, 1 мл/мин, деление потока 1:10. Температура инжектора 280°C, интерфейса детектора 280°C. Объем пробы 1 мкл. Детектирование проводили в режиме сканирования по полному ионному току.

Хроматограммы экстрактов образцов древесины гребня и современного самшита приведены на рисунке 2.

Идентификацию соединений осуществляли по масс-спектрам банка данных NIST 14 2014/EPA/NIH. Результаты идентификации основных соединений в экстрактах образцов древесины представлены в таблице 2.

По результатам хромато-масс-спектрометрического исследования можно отметить, что на хроматограмме экстракта древесины гребня обнаруживается ряд основных соединений, которые присутствуют на хроматограмме экстракта современного самшита. Это подтверждает вывод о том, что представленный археологический гребень для волос изготовлен из древесины самшита.

Определение возраста древесины гребня было проведено методом ИК-спектроскопии. Анализ спектров проводился по методике, разработанной в НИЦ «Курчатовский институт».

Составными частями древесины являются целлюлоза и лигнин – природные полимеры, имеющие в своей структуре мономерные звенья с различными функциональными группами. При длительных захоронениях целлюлоза и лигнин древесины подвержены деградации. Это сопровождается изменением интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах. Функциональные группы, содержащие С-С и С-Н связи (стабильные) практически не подвержены деградации со временем, поэтому интенсивность их полос поглощения не изменяется. Функциональные группы, имеющие в своей структуре ненасыщенные связи С=О, С=C (лабильные), со временем разрушаются и интенсивность полос поглощения их со временем уменьшается. Отношение интенсивностей стабильной и лабильной полос поглощения является функцией времени и может использоваться для датировки древней древесины.

В качестве лабильной полосы поглощения была выбрана полоса 1730-1750 см⁻¹ (С=О – валентные колебания в кетонах и альдегидах, карбоксильных и сложноэфирных группах). В качестве стабильных полос поглощения были выбраны полосы: 2920-2940 см⁻¹ (С-Н – валентные колебания в метиленовых группах) и 1590-1605 см⁻¹ (С-С-валентные колебания ароматического кольца). Для датировки древесины строили две диаграммы: в координатах: ось абсцисс – тангенс угла между максимумами полос поглощения 1700/1600 и 1700/2900 см⁻¹, ось ординат – возраст древесины. Таким образом, определяли временной промежуток от настоящего времени до момента сруба древесного ствола.

На диаграмме, построенной с использованием тангенса угла между максимумами полос поглощения 1700 и 1600 см⁻¹, возраст археологической находки составил

670 лет; на диаграмме с использованием тангенса угла между максимумами полос поглощения 1700 и 2900 см^{-1} возраст артефакта составил 680 лет. Чтобы определить возраст археологической находки в «обиходном» смысле, значение возраста древесины, полученное по диаграммам в координатах тангенс угла между максимумами поглощения полос, вычитали из сегодняшней даты: $2020-670=1350$ и $2020-680=1340$ годы. Таким образом, было определено, что древесина самшитового гребня, с учетом доверительного интервала метода определения, имеет датировку 1345 ± 100 лет (вторая половина XIII – первая половина XIV века).

Таблица 1. Основные полосы поглощения в ИК-спектрах образцов самшита и древесины гребня, найденного в городище на плато Эски-Кермен и колебания соответствующих функциональных групп и связей

Волновые числа, см^{-1}		Отнесение полос поглощения
Гребень	Самшит	
3347	3340	Валентные колебания гидроксильных групп фенолов (связанных межмолекулярными водородными связями)
2935	2897	Валентные колебания С-Н связей в метильных и метиленовых группах
1731	1733	Валентные колебания С=О связей в несопряженных кетонах, карбонильных соединениях и в сложноэфирных группах
1631	1643	Валентные колебания С=О связи пара-замещенных фенолов G-колец лигнинов с одной -ОСН ₃ группой
1594	1593	Валентные колебания С=О связи пара-замещенных фенолов S-колец лигнинов с двумя -ОСН ₃ группами
1507	1505	Скелетные колебания С-С связей ароматического сиригильного кольца
1459	1458	Деформационные антисимметричные колебания С-Н связей в метильных группах и деформационные ножничные колебания в метиленовых группах
1420	1421	Скелетные колебания ароматических С-С-связей в сочетании с плоскостными деформационными колебаниями С-Н связей
1374	1369	Деформационные симметричные колебания С-Н связей в СН ₃ группах, кроме колебаний в ОСН ₃ группах; деформационные колебания фенольного ОН
1329	1326	Скелетные колебания С-С связей S-кольца плюс колебания конденсированного G-кольца (колебания G-кольца, замещенного в положении 5)
1264	1264	Скелетные колебания G-кольца плюс деформационные колебания С=О связи
1228	1233	Скелетные колебания С-С связей S-колец лигнинов и валентные колебания С-О в фенолах сиригильных структурных единиц
1035	1031	Деформационные плоскостные колебания связей С-Н в ароматическом кольце
898	897	Деформационные внеплоскостные колебания связей С-Н в S и G ароматическом кольце

Таблица 2. Идентификация основных соединений в экстрактах древесины гребня и самшита методом ГХ-МС

№ п/п	Время удержи- вания, мин	Соединение	Относительное содержание, %	
			Гребень	Самшит
1	23,9	Тетрадекановая кислота, метиловый эфир	5,8	1,1
2	26,1	Пентадекановая кислота, метиловый эфир	3,8	3,6
3	27,7	Гексадеценная (9) кислота, метиловый эфир	7,1	3,1
4	28,3	Гексадекановая кислота, метиловый эфир	25,7	12,1
5	31,6	Октадекадиеновая (9,12) кислота, метиловый эфир	4,6	14,9
6	31,7	Октадеценная (9) кислота, метиловый эфир	9,5	12,2
7	32,2	Октадекановая кислота, метиловый эфир	9,6	3,4
8	34,6	Гексадекандиовая кислота, диметиловый эфир	2,3	7,0
9	35,8	Эйкозановая кислота, метиловый эфир	2,6	1,6
10	37,5	Генэйкозановая кислота, метиловый эфир	1,4	2,5
11	39,2	Докозановая кислота, метиловый эфир	5,6	10,6
12	41,2	Неидентифицированное	2,3	3,5
13	42,3	Тетракозановая кислота, метиловый эфир	7,5	3,3
14	43,4	Неидентифицированное	6,4	5,8
15	44,2	Гексакозановая кислота, метиловый эфир	2,3	4,3
16	47,7	Неидентифицированное	2,1	2,5
17	52,7	Докозандиовая кислота, диметиловый эфир	3,1	7,1

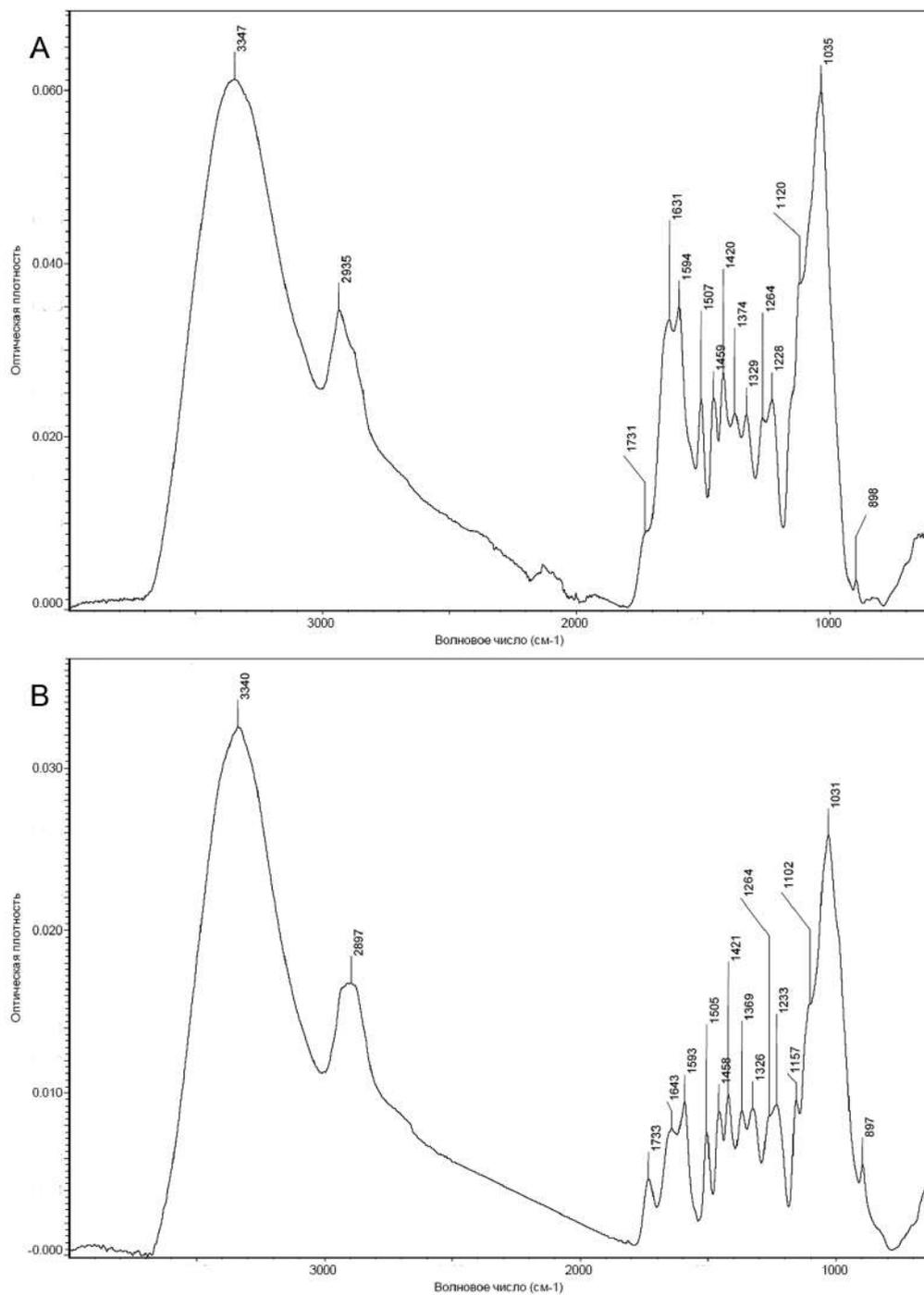


Рис. 1. ИК-спектры древесины гребня для волос (А) и древесины современного самшита (В)

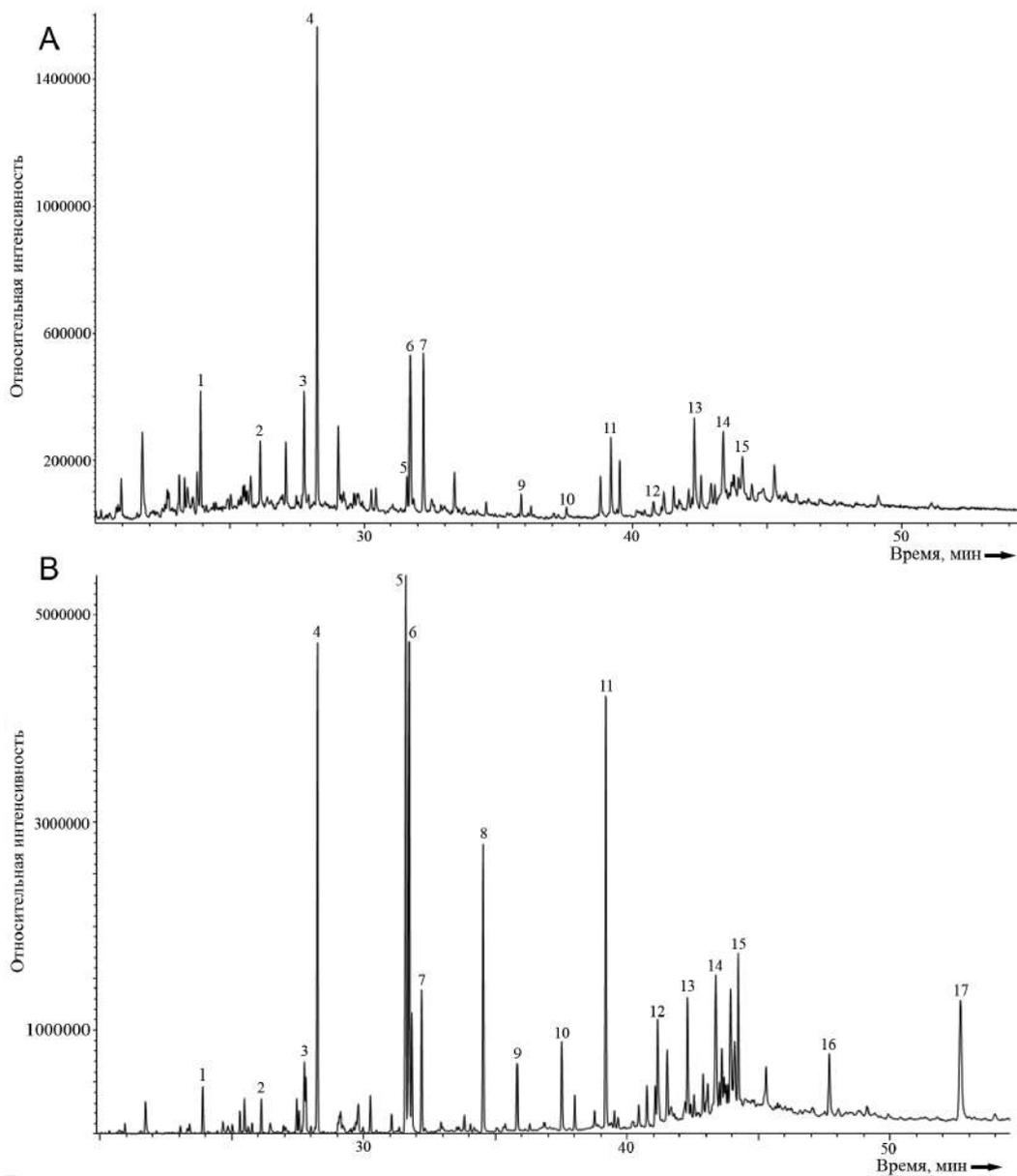


Рис. 2. Хроматограммы экстрактов древесины гробня (А) и современного самшита (В). Отнесение пиков приведено в Таблице 2

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вихров В.Е., Колчин Б.А. Из истории торговли древнего Новгорода // СА. 1956. XXIV. С. 93–98.
2. Карклин В.Б., Охерина Е.Э. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов // Химия древесины. 1975. № 4. С. 49.
3. Карклин В.Б., Трейманис А.П., Громов В.С. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов // Химия древесины. 1975. № 2. С. 45.
4. Карклин В.Б., Эйдус Я.А., Крейцберг З.Н. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов // Химия древесины. 1977. № 4. С. 86.
5. Карклин В.Б., Якобсон М.К., Столдере И.А. ИК-спектроскопия древесины и её основных компонентов // Химия древесины. 1975. № 3. С. 100.
6. Пожидаев В.М., Сергеева Я.Э., Камаев А.В. Хромато-масс-спектрометрическое исследование археологического артефакта // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 6. С. 589.
7. Хвиюзов С.С., Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Зубов И.Н. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК Фурье-спектроскопии // Фундаментальные исследования. 2015. № 9. Часть 1. С. 87.
8. Chen H., Ferrari C., Angiuli M., Yao J., Raspi C., Bramanti E. Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis // Carbohydrate Polymers. 2010. Vol. 82. No. 3. P. 772.
9. Derkacheva O., Sukhov D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy // Macromolecular Symposia. 2008. Vol. 265. No. 1. P. 61.
10. Methods in Lignin Chemistry / Eds. S.Y. Lin, C.W. Dence. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1992. 578 p.

REFERENCES

1. Vihrov V.E., Kolchin B.A. Iz istorii trgovli drevnego Novgoroda. *Sovetskaja arheologija*, 1956, XXIV, pp. 93–98.
2. Karklin' V.B., Oherina E.Je. IK-spektroskopija drevesiny i ee osnovnyh komponentov. *Himija drevesiny*, 1975, No. 4, p. 49.
3. Karklin' V.B., Trejmanis A.P., Gromov B.C. IK-spektroskopija drevesiny i ee osnovnyh komponentov. *Himija drevesiny*, 1975, No. 2, p. 45.
4. Karklin' V.B., Jejduc Ja.A., Krejcbberg Z.N. IK-spektroskopija drevesiny i ee osnovnyh komponentov. *Himija drevesiny*, 1977, No. 4, p. 86.
5. Karklin' V.B., Jakobson M.K., Stoldere I.A. IK-spektroskopija drevesiny i ejo osnovnyh komponentov. *Himija drevesiny*, 1975, No. 3, p. 100.
6. Pozhidaev V.M., Sergeeva Ja.Je., Kamaev A.V. Hromato-mass-spektrometricheskoe issledovanie arheologicheskogo artefakta. *Zhurnal analiticheskoy himii*, 2017, T. 72, No. 6, p. 589.
7. Hvijuzov S.S., Bogolicyn K.G., Gusakova M.A., Zubov I.N. Ocenka sodержanija lignina v drevesine metodom IK Fur'e-spektroskopii. *Fundamental'nye issledovanija*, 2015, No. 9, Part 1, p. 87.
8. Chen H., Ferrari C., Angiuli M., Yao J., Raspi C., Bramanti E. Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Carbohydrate Polymers*, 2010, Vol. 82, No. 3, p. 772.
9. Derkacheva O., Sukhov D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy. *Macromolecular Symposia*, 2008, Vol. 265, No. 1, p. 61.
10. Lin S.Y., Dence C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 1992, 578 p.

Информация об авторах

Пожидаев В. М. – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, главный специалист отдела биотехнологий и биоэнергетики КК НБИКС-природоподобных технологий НИЦ «Курчатовский институт».

Лобода А. Ю. – ведущий специалист лаборатории естественнонаучных методов в гуманитарных науках НИЦ «Курчатовский институт», Researcher ID: U-4725-2017.

Камаев А. В. – научный сотрудник Ресурсного центра КК НБИКС-природоподобных технологий НИЦ «Курчатовский институт».

Яцишина Е. Б. – кандидат философских наук, заведующая лабораторией естественно-научных методов в гуманитарных науках НИЦ «Курчатовский институт», Researcher ID: AAX-1228-2020.

Information about the authors

Pojidaev V. M. – Candidate of Science (Chemistry), Senior Researcher, Chief Specialist of Department of Biotechnology and Bioenergy КК NBIKS-nature-like technologies of the National Research Center Kurchatov Institute.

Loboda A. Yu. – Leading Specialist of the Laboratory of Natural Science Methods in the Humanities of the National Research Center Kurchatov Institute, Researcher ID: U-4725-2017.

Kamaev A. V. – Researcher of Resource center КК NBIKS-nature-like technologies of the National Research Center Kurchatov Institute.

Yatsishina E. B. – Candidate of Science (Philosophy), Head of the Laboratory of Natural Science Methods in the Humanities of the National Research Center Kurchatov Institute, Researcher ID: AAX-1228-2020.