

ŚLADY KRWI NA CAŁUNIE TURYŃSKIM: ANALIZA MATERIAŁOWA OD MIKRO DO NANOSKALI

BLOOD STAINS ON THE SHROUD OF TURIN: MATERIALS SCIENCE ANALYSIS FROM MICRO TO NANOSCALE

Jan S. Jaworski

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: jaworski@chem.uw.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Wyniki badań śladów krwi zespołu STURP
2. Badania immunologiczne
3. Bezpośrednia obserwacja erytrocytów
4. Czerwone cząstki w obszarach plam krwi
5. Ślady wskazujące na uraz wielonarządowy
 - 5.1. Obecność barwników żółciowych
 - 5.2. Kompleks żelaza z kreatyniną

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Jan S. Jaworski emerytowany profesor Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Tytuł naukowy profesora w 1998 roku. W latach 1980–82 i 1994–95 na Uniwersytecie Guelph w Kanadzie. Wiceprezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego (1998–2000). Obecnie mieszka w Gdańsku-Matarni. Autor 59 oryginalnych publikacji naukowych, kilkunastu prac przeglądowych (w tym 6 rozdziałów monograficznych w książkach w języku angielskim) i wielu popularyzatorskich. Zajmował się kinetyką elektrodową związków organicznych, reakcjami następczymi jonorodników, efektami rozpuszczalnikowymi,

rozrywaniem wiązań węgiel-chlor, a ostatnio we współpracy ze specjalistami mikroskopii elektronowej i chromatografii badaniami pigmentów naturalnego bisioru. Uczestnik międzynarodowych konferencji syndonologicznych, od 35 lat popularyzuje badania fizykochemiczne Całunu Turyńskiego.

ABSTRACT

Modern experimental methods of materials science including optical and electron microscopy (SEM, ESEM, HRTEM), X-ray spectroscopy (EDX, WAXS), Raman and FTIR spectroscopy used in investigations of structures of new materials can be also successfully applied for analysis of archeological, cultural heritage and art objects. An interesting example of such analyses are investigations of microscopic fibers and particles taken previously from areas attributed to the blood on the Shroud of Turin. Detailed analyses performed by a number of research groups published in 2015–2017 are reviewed. They confirmed previous hypothesis on blood authenticity and discovered new evidences indicated a violence hidden behind the death. In particular, the presence of old red blood cells was documented by Lucotte [20], of bile pigment biliverdin by Laude and Fanti [28], of iron oxide cores of ferritin bounded to nanoparticles of creatinine by Carlino et al. [31]. The last result is typical for patients with severe polytrauma indicating at the unexpected nonoscopic level a tremendous suffering of the victim wrapped in the Shroud of Turin. Bigger particles of mineral pigments: ochre (iron oxide) and vermilion (mercury sulfide) were also found but they can be easily distinguished from blood particles using environmental electron microscopy ESEM with the back-scattered electrons detector [24]. The statistical analysis of a sample composition made by Fanti and Zagotto [24] indicated that 90–95% of the observed volume corresponds to the blood and only remainder represents inorganic pigments. Thus, it was proposed [24] that the original human blood on Shroud stains was much later reinforced by red pigments using a color dust without any binder and this hypothesis can easily explain controversies between previous results of different researches.

Keywords: Shroud of Turin, materials science, electron microscopy, creatinine

Słowa kluczowe: Całun Turyński, badania materiałowe, mikroskopia elektronowa, kreatynina

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

BSE	– elektrony wstecznie rozproszone (ang. <i>Back-Scattered Electrons</i>)
EDX	– spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (ang. <i>Energy Dispersive X-rays Spectroscopy</i>)
ESEM	– środowiskowa skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>Environmental SEM</i>)
FTIR	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Fourier Transform Infrared</i>)
HRTEM	– TEM o wysokiej rozdzielczości (ang. <i>High-Resolution TEM</i>)
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
WAXS	– szerokokątowa mikrodyfraktometria rentgenowska (ang. <i>Wide Angle X-ray Scattering</i>)
STURP	– Projekt Badawczy Całunu Turyńskiego (ang. <i>Shroud of Turin Research Project</i>)
TEM	– transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
XRF	– fluorescencja w zakresie promieni X z dyspersją długości fali (ang. <i>X-Ray Fluorescence</i>)

WPROWADZENIE

Współczesne badania materiałowe w zakresie podstawowym i inżynierskim pozwalają na określenie struktury makroskopowej, krystalograficznej, molekularnej i atomowej różnorodnych materiałów zarówno syntetycznych jak i naturalnych, w tym biologicznych, stosując coraz to subtelniejsze metody fizykochemiczne, przede wszystkim mikroskopię elektronową, spektroskopię w różnym zakresie promieniowania, dyfrakcję elektronów, neutronów i promieni rentgenowskich. Badania takie stanowią podstawę poszukiwania nowych materiałów o określonych właściwościach, w tym nanomateriałów i biomateriałów. Jednak współczesne metody analizy strukturalnej są również wykorzystywane z powodzeniem do rozwiązywania zagadek z przeszłości: badań obiektów archeologicznych, historycznych czy dzieł sztuki. Dla chemika interesującym może być poznanie do jak wnikliwych wniosków mogą prowadzić najnowsze badania Całunu Turyńskiego wykorzystujące nowoczesne metody analizy.

Całun Turyński stanowi ręcznie utkane płótno lniane o długości 4,4 metra i szerokości 1,1 metra, na którym znajduje się wizerunek ciała mężczyzny, widziany z frontu i z tyłu, ze śladami odpowiadającymi ewangelicznemu opisom męki Jezusa: biczowania, ukrzyżowania, przebiccia boku i ranach na głowie [1]. Całun przechowywany jest od 1587 roku w Turynie, obecnie w postaci rozłożonej w zamkniętym relikwiarzu, w atmosferze argonu, z kontrolowaną temperaturą i wilgotnością. Chociaż jego dobrze udokumentowana historia sięga połowy XIV wieku, tradycja Kościoła Katolickiego utrzymuje, że jest to oryginalne płótno grobowe, w które zawinięto ciało Jezusa po śmierci krzyżowej. Wprawdzie autentyczność Całunu jest wciąż podważana, ale nie udało się nikomu rzetelnie wykazać, że jest to średnio-wieczne fałszerstwo, ani sporządzić kopii wizerunku o takich samych charakterystykach makro i mikroskopowych. Od końca XIX wieku intensywnie prowadzone są badania naukowe Całunu. Na początku analizowano ślady widoczne na zdjęciach fotograficznych. W XX wieku, przede wszystkim podczas kompleksowych badań bezpośrednich przeprowadzonych po dwuletnich przygotowaniach przez grupę 25 badaczy amerykańskich w 1978 roku w projekcie STURP wykorzystano nieniszczące metody mikroskopowe i spektroskopowe, a także pobrano próbki mikroskopijnych fragmentów z powierzchni płótna, które przykleiły się do dociśniętych kawałków (ok. 5 cm²) taśmy przyklepnej. Analizowano je następnie w USA w szerszym gronie naukowców a wyniki zostały opublikowane niezależnie przez różnych specjalistów w fachowych czasopismach. Całość badań fizykochemicznych podsumowano w artykule [2] (spopularyzowanym również w języku polskim [3]), w przeglądzie [4] i ostatnio w książce ówczesnego prezydenta STURP Jacksona [5]. Na Całunie Turyńskim znajdują się różne ślady o innym pochodzeniu i innych właściwościach fizykochemicznych, przede wszystkim: powierzchniowy, negatywowy wizerunek ciała, plamy krwi, ślady przypaleń i zacieki wodne. W niniejszym artykule ograniczę się tylko do czerwono-brązowych śladów, często o wyraźnych konturach, przypisywanych tradycyjnie krwi, którym towarzyszą przylegające do powierzchni włó-

kienek lnu mikroskopowe cząstki o barwie od czerwonej do pomarańczowożółtej, widoczne w dużej ilości zwłaszcza przy śladach ran.

Badania fizykochemiczne prowadzone są do dzisiaj. Największym problemem jest wyjaśnienie natury i sposobu powstania wizerunku ciała na płótnie, zwłaszcza, że ma on unikatowy charakter, niespotykany na żadnym innym płótnie, którego nie ma z czym porównać. Badanie śladów przypisywanych krwi jest też trudne i wymaga podejścia interdyscyplinarnego, gdyż krew rozpadać się może na różnorodne produkty a z powodu szczególnej ochrony Całunu, traktowanego jak relikwia, autentyczne próbki, nie dość że mikroskopijne, są wielką rzadkością. Wraca się więc ponownie do próbek pobranych w 1978 roku, mimo tego, że formalnie wydano wtedy zgodę tylko na jednorazowe badania. Uogólnienie wniosków z takich badań może być niepewne, z czego zdają sobie sprawę badacze. Niemniej w ostatnich latach podjęto kolejne badania, stosując coraz to subtelniejsze metody pomiarowe, znane z inżynierii materiałowej a dochodzące do rozdzielczości dosłownie atomowych. W rezultacie rozwiązano pewne wcześniejsze kontrowersje i potwierdzono niektóre hipotezy. Zanim do nich przejdę, przypomnę krótko najważniejsze wyniki wcześniejszych badań.

1. WYNIKI BADAŃ ŚLADÓW KRWI ZESPOŁU STURP

Już obserwacje bezpośrednie i przy 50-krotnym powiększeniu plam przypisywanym krwi na klatce piersiowej wizerunku, z tyłu na wysokości pasa i niektóre ślady na nogach, wskazywały na bezpośredni kontakt płótna z lepkim płynem, który wsiąkał w tkaninę na drodze efektu kapilarnego, również pod skrzyżowania nitek, z widocznym meniskiem i cementował niektóre włókna [1, 4–6]. W innych miejscach, na przykład na czole i włosach, plamy mają wyraźne kontury, są intensywniejsze na brzegach i nie zlepiają obszarów między włókienkami, musiały więc powstać na płótnie gdy krew już wysychała i następowała retrakcja strupa. Heller i Adler badali w szczególności [6, 7] czerwono powleczone włókienka lnu o średnicy 10–15 μm , czerwone odłamki z tych powłok i kuliste czerwone lub pomarańczowe cząstki stałe o średnicach od ułamka do 3 μm obecne na powierzchni sześciu taśm przyklepanych pobranych z obszarów przypisywanych krwi. Obecność przylegających do włókienek cząstek o różnej barwie zinterpretował później Adler [8] jako świadectwo oddzielania od surowicy składników krwi i ich agregacji, która zachodzi przy tworzeniu skrzepu. Podkreślał też, że ślady na Całunie są wysiękami ze skrzepów krwi mają więc inny skład niż powstałe z krwi świeżej, mogą zawierać mniej krwinek, co później potwierdzono. W badanych próbkach (a także po konwersji widma odbiciowego, zarejestrowanego bezpośrednio w Turynie) stwierdzono [6] silną absorpcję światła w zakresie 400–450 nm (jak dla kompleksów żelaza z układem porfirynowym). Pełne widmo absorpcji w zakresie 300–700 nm [9] podobne było do widma tlenku żelaza(III) oraz do widma całkowicie utlenionej hemoglobiny (methemoglobiny) po denaturacji. Dodajmy, że widmo krwi zależy silnie od stanu

chemicznego i agregacji hemoglobiny. Z kolei fluorescencja w zakresie promieni X (XRF) pokazała [10] obecność większej ilości żelaza (o 20–40 $\mu\text{g cm}^{-2}$) w obszarach przypisywanych krwi w stosunku do reszty płótna, a także obecność wapnia. Później potwierdzono [7, 11, 12] spektroskopią rentgenowską EDX także obecność potasu. Na fotografiach fluorescencji w zakresie nadfioletu Miller i Pellicori zaobserwowali [13] intensywne świecenie marginesów wokół większości plam krwi, powstałych z rzadszego płynu, który także cementował włókienka i który można było przypisać osoczu krwi. Obecność układu porfiryнового na mikroskopijnych włókienkach z Całunu Heller i Adler potwierdzili [6] redukując żelazo z hemu krwi parami hydrazyny, usuwając żelazo(II) parami kwasu mrówkowego i obserwując wzrokowo czerwoną fluorescencję powstałej porfiry. Skuteczność takiej mikroanalizy (czułość ok. 1 ng) potwierdzili wpiery [6] na włókienkach z 300-letniej hiszpańskiej tkaniny lnianej, którą po nasączeniu krwią przechowywano przez rok.

W następnej pracy [7] Heller i Adler zakwestionowali wcześniejszą hipotezę o namalowaniu śladów krwi naturalnymi pigmentami (mieszaniną ochry i cynobru z nośnikiem pochodzenia zwierzęcego) wysuniętą [14, 15] przez McCrone po identyfikacji mikroskopowej fragmentów tlenku żelaza i śladów siarczku rtęci na próbkach z Całunu. Heller i Adler potwierdzili jakościowo obecność żelaza w próbkach barwnymi testami mikroanalizy. Rozróżnili jednak trzy rodzaje żelaza: drobiny Fe_2O_3 (dwójłomne, ze współczynnikiem załamania światła $n > 1,5$, rozpuszczalne na zimno w stężonym HCl a nie rozpuszczalne w mieszaninie enzymów, trudne do bezpośrednich badań z powodu małych rozmiarów od 0,7 do 1 μm), żelazo słabo związane z włóknami celulozy, występujące na całym obszarze płótna również poza plamami krwi (pewnie pochodzące z procesów jego produkcji) oraz żelazo silnie związane z hemem, występujące tylko w obszarach plam krwi w postaci cząstek o rozmiarach od submikrometrów do 3 μm i powłok na włókienkach, które można rozpuścić dopiero w wodzie królewskiej, nie wykazujące dwójłomności i mające współczynnik $n < 1,5$, co można wyjaśnić obecnością części białkowej. Czerwono pokryte włókienka i odłamki z ich pokrycia rozpuszczały się wolno w hydrazynie dając charakterystyczne różowe zabarwienie a w obecności roztworu cyjanków zmieniały kolor tworząc cyjanomethemoglobinę. Bilirubinę, pigment żółci powstający w katabolizmie hemu i wydzielający się w większej ilości w wyniku poważnego stresu urazowego, wykryto [7] otrzymując jej azopochodną o charakterystycznym niebieskim kolorze. Pozytywny test z zielenią bromokrezolową pozwolił na wykrycie powyżej 0,1 μg albuminy w żółto-pomarańczowych odławkach, ale również w żółto-żółtych włókienkach z marginesów wokół plam krwi, potwierdzając przypuszczenie o obecności surowicy krwi. Białka oznaczono też czułym (do 1 ng) testem fluorescaminowym: zieloną fluorescencję w świetle UV obserwowano dla czerwonych i żółtych włókienek i czerwonych kulistych cząstek z obszarów plam krwi, a także cząstek brązowych z przypalonych śladów krwi, natomiast był on negatywny dla wszystkich włókienek i cząstek oddalonych od śladów krwi. Obecność bilirubiny związanej z albuminą oraz methemoglobiny potwierdzono później [16] widmami w podczerwieni FTIR. Mieszanina enzymów proteolitycznych (trypsyny,

chymotrypsyny, karboksypeptydazy i lizozymu o pH 8,4) rozpuszczała całkowicie w ciągu pół godziny czerwone i złoto-żółte pokrycia włókienek, wskazując odpowiednio na krew i jej surowicę a także rozpuszczała cząstki czerwone, natomiast brązowe z przypaleń tylko częściowo. Pod rozpuszczoną w ten sposób czerwoną powłoką na włókienkach z obszaru wizerunku nie stwierdzono jego obecności, co doprowadziło do wniosku [4, 7], że jego powstaniu zapobiegła wsiąknięta wcześniej krew. Otrzymane wyniki wskazywały na obecność autentycznej krwi w badanych obszarach a wykluczały zdecydowanie użycie Fe_2O_3 jako barwnika [7]. Potwierdziła to również analiza kryminalistyczna śladów wycieku krwi i pasujących do nich obrazów ran oraz porównania mikroskopowe z materiałem kontrolnym [7].

2. BADANIA IMMUNOLOGICZNE

Do podobnej konkluzji na temat autentyczności krwi na Całunie w tym samym czasie co biofizyk Heller i chemik Adler w USA doszedł Baima Bollone, profesor medycyny sądowej Uniwersytetu w Turynie. Badał on ze współpracownikami 3–4 milimetrowe fragmenty włókienek bezpośrednio pobranych przez siebie z Całunu w 1978 roku [11, 12, 17, 18]. Działając na nie kwasem octowym otrzymał kryształki chlorowodoru hematyny (tzw. hemina Teichmanna-Stawiarskiego), a stosując testy immunologiczne potwierdził istnienie albuminy i immunoglobuliny [11]. Obecność tej ostatniej potwierdzili także badacze amerykańscy [4] stosując ludzką anty-albuminę, ale wnioskowali ostrożnie, że musi to być krew przedstawiciela naczelnych, gdyż nie tylko krew ludzka zachowuje się podobnie w zastosowanych testach (por. dyskusję i odnośniki w [19]). Baima Bollone ze współpracownikami zastosowali dwie metody immunofluorescencji hematologicznej: poszukiwania aglutynin (czyli przeciwciał rozpuszczonych w osoczu) technikę De Dominicis-Latesa oraz poszukiwania aglutynogenów (czyli antygenów grupowych krwi układu AB0, które występują na powierzchni czerwonych krwinek) techniką aglutynacji mieszanej, czyli ich nieodwracalnego zlepiania się z aglutyninami, co obserwowano pod mikroskopem optycznym [17]. Tylko badania drugą metodą dały pozytywny wynik dla próbki pobranej z obszaru krwi wypływającej z przebitego boku wskazując na obecność antygenów grupy A₁ i B. W dodatku po pokryciu powierzchni próbki warstwą złota metodą mikroskopii elektronowej SEM potwierdzono taką samą intensywność aglutynacji na włókienkach przeciwciał zarówno typu anty-A jak i typu anty-B [17]. Tymczasem kontrolne włókna z Całunu, leżące przy brzegu płótna poza obszarem plam krwi, dały w przypadku obu metod wynik negatywny. Autorzy wnioskowali więc, że krew na Całunie należy do grupy AB. W idealnym przypadku obie metody powinny dać taki sam rezultat, dlatego część badaczy uważa w dalszy ciągu, że grupa krwi nie została ostatecznie udowodniona i sugeruje przeprowadzenie nowszych testów immunologicznych [5, 19]. Zastosowanie następnie techniki wykorzystującej peroksydazę z chrzanu pozwoliło [12] zidentyfikować ludzką anty-immunoglobulinę G na kurzu z korków próbek, w których przechowywano włókienka

pobrane z Całunu. Wreszcie w 1985 roku Baima Bollone z zespołem [18] badając nitki splamione krwią z rany prawej stopy otrzymali pozytywne testy na antygeny układu MNS, z których S jest charakterystyczny tylko dla ludzi; potwierdzili więc ostatecznie, że na Całunie znajduje się krew ludzka.

3. BEZPOŚREDNIA OBSERWACJA ERYTROCYTÓW

Po badaniach chemicznych, spektroskopowych i immunologicznych w XX wieku, które wskazały pośrednio na obecność krwi na Całunie Turyńskim, w ostatnich trzech latach podjęto analizę materiałową stosując najnowsze techniki. Lucotte, znany genetyk i współzałożyciel Instytutu Antropologii Molekularnej w Paryżu, opisał w 2015 roku bezpośrednią obserwację czerwonych krwinek, erytrocytów, w próbce z Całunu [20]. Erytrocyty krwi ludzkiej mają normalnie postać gładkiego dysku o średnicy 6,5–8,5 μm , wklęsłego z obydwu stron, o grubości przy krawędzi około 2 μm . Oprócz takich krwinek o normalnej morfologii, zwanych dyskocytami, w specjalnym atlasie opisano erytrocyty o zmienionych kształtach, także patologiczne: kuliste sferocyty, rozciągnięte owalocyty (albo eliptycyty), akantocyty (ang. *crenocyte*) o karbowanej powierzchni, mikrocyty o średnicach mniejszych od 6 μm , a także fragmenty zniszczonych erytrocytów (schizocyty), by wymienić tylko te, które Lucotte zidentyfikował w próbce z Całunu. Dodajmy, że krwinki mają znaczną trwałość, a w ostatnich latach sporadycznie udało się nawet zbadać pozostałości krwi na szczątkach starożytnych mumii (literaturę cytuje Lucotte [20]). W swoich badaniach Lucotte dysponował szkiełkiem mikroskopowym z trójkątnym fragmentem taśmy przyklepnej o podstawie 614 μm i wysokości 1,36 mm, która została przyciśnięta w 1978 roku do śladu krwi na twarzy z Całunu, znajdującym się koło prawej brwi, tuż pod charakterystycznym wyciekaniem w kształci litery ϵ . Na tym fragmencie Lucotte zaobserwował ponad 2,5 tysiąca cząstek o wielkości powyżej 1 μm , które kolejno bada ze współpracownikami. Analizowano między innymi minerały ilaste, metale, tekstylia, pyłki kwiatowe i zarodniki, a także szczątki ludzkie: fragment włosa, szczątki skóry i czerwone krwinki. Pozytywna identyfikacja każdego erytrocytu metodą SEM-EDX opierała się na określeniu odpowiedniego kształtu i średnicy cząstki, występowaniu intensywnych pików węgla i tlenu w widmie EDX, odpowiadających białkom z błony komórkowej krwinki i znacznie mniejszej zawartości pierwiastków charakterystycznych dla elektrolitów wewnątrz krwinki (Cl, K i Na), a niekiedy także obecności żelaza z hemoglobiny [20]. Lucotte zastosował nowszą metodę środowiskowej mikroskopii elektronowej ESEM, szczególnie dogodną dla próbek biologicznych, nie wymagającą napylenia przewodzącej powłoki. Używał albo detektor elektronów wtórnych albo elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Po raz pierwszy opublikował zdjęcie SEM i widmo EDX pojedynczego erytrocytu ze świeżej krwi ludzkiej umieszczonego na bibule filtracyjnej a także po symulacji jego starzenia przez intensywne naświetlanie brzegów promieniami X [20]. W widmie pierwotnego erytrocytu obok typowych pierwiastków

z elektrolitów, wymienionych powyżej, zaobserwowano obecność siarki (monomery fibrynogenu, białka osocza krwi, połączone są wiązaniami dwusiarczkowymi) i śladowe ilości fosforu (błona krwinki zawiera fosfolipidy) oraz azot. Natomiast po symulacji procesu starzenia widoczne były dodatkowe piki wapnia i żelaza oraz mniejsze glinu, magnezu i krzemu. Odpowiada to procesom kalcyfikacji (zwapnienia) i silifikacji (tworzenia glinokrzemianów) w starzejącym się erytrocycie i te właśnie pierwiastki powinny być widoczne w starych próbkach krwi.

Lucotte zidentyfikował w sumie 25 erytrocytów [20], z czego część była w typowy sposób połączona ze sobą wklęsłymi powierzchniami w agregaty, uniemożliwiając dokładne ustalenie ich morfologii oraz rzeczywistej wielkości. Z pozostałych rozpoznał 4 okrągłe dyskocyty (o wielkości od 4 do 7,9 μm), 3 owalocyty, 5 akantocytów, a także jeden sferocyt (wielkości 7–10 μm) i szczątki rozerwanej krwinki. W widmie każdej z 25 zbadanych krwinek stwierdził obecność wapnia i we wszystkich (z wyjątkiem jednego owalocytu) obecność krzemu, któremu towarzyszył magnez i najczęściej także glin. Taki wynik wskazuje na procesy częściowego zwapnienia i silifikacji, potwierdzając zaawansowany wiek próbek [20]. W zamieszczonych widmach EDX jedynie dla 6 erytrocytów widoczne są piki żelaza. Lucotte zwraca również uwagę na stosunkowo dużą ilość nieprawidłowych erytrocytów o karbowanych brzegach. W tym miejscu przypomina, że proces stopniowej, i częściowo odwracalnej, zmiany powierzchni erytrocytów z gładkiej na karbowaną, czyli przejścia od normalnych dyskocytów, poprzez akantocyty do echinocytów opisywano w literaturze medycznej jako wywołany uszkodzeniami fizycznymi i chemicznymi krwinek podczas zabiegów kardiochirurgicznych i proponowano nawet określić Indeks Traumatyczny na podstawie zmiany wyglądu czerwonych krwinek [21].

Dziewięć badanych erytrocytów, znajdujących się daleko od krawędzi próbki, Lucotte mógł obserwować również pod zwykłym mikroskopem optycznym. Większość z nich była jasna, z ciemniejszą krawędzią, a tylko jeden miał kolor czerwony i jeden czerwoną krawędź [20].

4. CZERWONE CZĄSTKI W OBSZARACH PŁAM KRWI

Próbka badana przez Lucotte miała pod mikroskopem optycznym kolor czerwono-brunatny [20, 22], podobny do koloru większości śladów przypisywanych krwi na Całunie, oglądanych gołym okiem. Tej barwy nie tłumaczą wykryte erytrocyty, mogłaby natomiast pochodzić od barwnych minerałów; szukano więc [22] śladów tlenków żelaza i cynobru, zgodnie z wynikami prac McCrone [14, 15]. Stosując mikroskopię optyczną (także ze spolaryzowanym światłem) oraz elektronową (ESEM-EDX) zidentyfikowano dwie cząstki hematytu, tlenku żelaza(III), z których jedna, w postaci płytki 6,5 \times 3,7 μm miała czerwone zabarwienie i charakterystyczne inkluzje żelaza a druga pokryta była w większości osadem węglanu wapnia, maskującym jej kolor. Zidentyfikowano także za pomocą widma EDX [22] jedną cząstkę

cynobru, żółtą ze starości. Ponad to, po raz pierwszy w próbkach z Całunu stwierdzono [22] obecność siedmiu cząstek czerwonego biotyту, czyli zasadowych glinokrzemianów potasu, magnezu i żelaza, składnika wielu skał, o zawartości żelaza (decydującej o kolorze) różnej dla poszczególnych minerałów oraz kilka cząstek czerwono-brązowej ochry [22]. Autorzy ocenili, że wykryty materiał egzogeny, tzn. nie pochodzący z organizmu ludzkiego, stanowi tak małą część powierzchni całej próbki badanej, że nie może wytłumaczyć jej barwy [22]. Przypuszczają, że może ona pochodzić od mikrocząstek barwnych fosforanów albo wykrytych wcześniej minerałów ilastych [23] (montmorylonitu, illitu i ich mieszanin), wśród których aż 76 na sto pierwszych zidentyfikowanych cząstek zawierało żelazo. Ostateczna odpowiedź na pytanie skąd pochodzi kolor badanej próbki wymaga przede wszystkim analizy statystycznej rozkładu barwnych cząstek (uwzględniając produkty rozpadu erytrocytów) i to zagadnienie zostanie przedstawione dalej. Autorzy [22] wysunęli natomiast hipotezę, że cząstki biotyту, w większości leżące koło siebie, różniące się nieznacznie kolorem (w wyniku innej zawartości żelaza) musiały być kilkakrotnie sukcesywnie nakładane na płótno Całunu, by ożywić kolor plamy krwi, blednący z czasem. Zanieczyszczenia Całunu barwnymi pigmentami malarskimi [7, 16] sugerowano już wcześniej w dyskusji z wynikami McCrone.

Nierozwiązany od ponad trzydziestu lat problem obecności śladów autentycznej krwi i czerwonych pigmentów nieorganicznych na Całunie Turyskim podjęli ostatnio Fanti i Zagotto z Uniwersytetu w Padwie [24]. Ten pierwszy jest dziś jednym z najbardziej znanych i płodnych badaczy Całunu, którym zajmuje się od 20 lat i na temat którego opublikował, we współpracy z różnymi specjalistami, kilkadziesiąt artykułów naukowych. Mieli oni do dyspozycji taśmy przylepne z materiałem pobranym w 1978 roku z powierzchni Całunu z obszaru wizerunku przebitej stopy (zachodzący na wyciek krwi) i krwi na przegubie ręki a także z obszarów wizerunku poza plamami krwi oraz płótna poza wizerunkiem. Do dalszych badań wyekstrahowano z nich inkrustowane czerwonymi cząstkami włókienka lniane i luźne fragmenty czerwonych skorup z włókienek, w tym część rozproszonych w warstwie klejącej taśmy. Próbki te analizowano pod mikroskopem optycznym (w świetle przechodzącym, odbitym i spolaryzowanym), a 32 z nich analizowano także metodą mikroskopii elektronowej ESEM z detektorem BSE, sprzężonej z EDX. Przygotowano także trzy próbki kontrolne: włókna lniane nasączone świeżą krwią i po tygodniu dwie z nich dodatkowo ogrzewano przez minutę jedną w 200°C a drugą w 800°C, co przypuszczalnie odpowiada temperaturze, w jakiej znalazło się odpowiednio płótno Całunu i srebrny relikwiarz podczas pożaru w 1532 roku. Ponad to pobrano próbki, także stosując taśmę przylepłą, z namalowanej w 1656 roku kopii Całunu Turyskiego, poddawanej akurat konserwacji na Sycylii.

Autorzy [24] przede wszystkim wykazali, że spośród czerwono zabarwionych submikronowych cząstek widocznych pod mikroskopem optycznym te nieorganiczne można łatwo rozróżnić pod mikroskopem elektronowym z detektorem BSE. Cząstki nieorganiczne bowiem, zawierające ciężkie atomy, mają na zdjęciach biały

kolor, gdyż w detektorze BSE stosunek sygnału do szumu rośnie z liczbą atomową pierwiastków. Natomiast fragmenty krwi, zawierające dużą ilość znacznie lżejszych pierwiastków tworzących związki organiczne, są szare, słabiej widoczne na tle czarnego włókienka. To rozróżnienie potwierdzały widma EDX: cząstki tlenku żelaza zawierały głównie piki tlenu i żelaza (oraz węgla z taśmy mocującej próbkę) a cząstki pochodzące z krwi zawierały tlen, krzem i wapń oraz sód, chlor i potas. Identyfikację cząstek krwi potwierdziły podobne widma EDX dla próbki świeżej krwi, ale krew z Całunu miała więcej krzemu i znacznie więcej wapnia, a także magnez a nie było azotu. Autorzy nie dyskutują tych różnic, ale w świetle pracy Lucotte dotyczącej erytrocytów [20] może to wskazywać na procesy zwapnienia i silifikacji szczątków krwi po upływie długiego czasu. Pigmentów nie znaleziono na włókienkach z obszarów wizerunku, ale leżących daleko od śladów krwi. Po zanurzeniu barwnego włókienka w cieczy większość cząstek nieorganicznych ulegała rozproszeniu w całej objętości naczynia, w odróżnieniu od cząstek krwi, które pozostawały powiązane z włókienkami. Autorzy stwierdzili też doświadczalnie, że cząstki submikronowe są zbyt małe, by stanowiły skurczone erytrocyty.

Dla 14 próbek zarejestrowano także widma Ramanowskie po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali $\lambda_{\text{ex}} = 785 \text{ nm}$. Widać na nich typowe dla krwi pasmo przy 754 cm^{-1} brak natomiast pasma przy 601 cm^{-1} charakterystycznego dla czerwonej ochry. Kształt i położenie pików w widmie Ramana odpowiadało zwłaszcza próbce świeżej krwi ogrzewanej w 200°C . Z kolei czerwone mikrocząstki z próbek malowidła z 1656 roku zidentyfikowano jako tlenek żelaza i siarczek rtęci (niektóre wyraźnie zanurzone w organicznym nośniku zawierającym ponad 90% wagowych węgla i tlenu), ale nie znaleziono tam cząstek przypisywanych krwi.

Fanti i Zagotto dysponowali próbkami z Całunu z dostatecznie dużą ilością mikrocząstek [24] aby zastosować statystyczną analizę otrzymanych wyników i wyjaśnić sprzeczne hipotezy wcześniejszych badaczy. Analiza pojedynczych zabarwionych włókienek, na których powierzchni wizualnie można było ocenić obecność w sumie około stu mikrocząstek pokazała, że średnio przynajmniej 90% całkowitej objętości zajmuje krew, poniżej 9,5% tlenek żelaza(III) i poniżej 0,5% siarczek rtęci. Natomiast wśród luźnych fragmentów czerwonej skorupy z włókienek rozproszonych w taśmie, analizowanych w pięciu mniejszych obszarach, przynajmniej 95% całkowitej objętości zajmuje krew a poniżej 5% tlenek żelaza, natomiast nie stwierdzono obecności HgS. Otrzymane wyniki wskazały jednoznacznie, że w obszarach plam krwi na Całunie Turyńskim znajduje się w przeważającej ilości krew mocno związana z włókienkami płótna a dodatkowo w niewielkiej ilości czerwone pigmenty nieorganiczne, nie powiązane żadnym nośnikiem malarskim, które można łatwo usunąć przemywając taśmę ksylenem.

Dyskutując możliwe hipotezy kolejności umieszczenia obu rodzajów barwnych cząstek na płótnie i pamiętając o tym, że wizerunku ciała nie ma pod plamami krwi [4], autorzy uznają za najbardziej prawdopodobne [24], że krew z poranionego ciała wyciekła wpierw na płótno Całunu, a jej ślady, bledniejące przez wieki, zostały

wzmocnione czerwonymi pigmentami. Nie był to jednak zwykły proces malowania, gdyż brak jest śladów nośników malarskich, a farba nie przesiąkła w ogóle przez płótno. Autorzy sugerują więc [24], że artysta z powodu wyjątkowego charakteru Całunu traktowanego jako relikwia, dostał jedynie pozwolenie na dotknięcie płótna bawełnianym wacikiem nasączonym pigmentami. W dodatku, by wzmocnić wyblakłe plamy krwi, musiała to być pierwotnie mieszanina składająca się w większej ilości z jasnoczerwonego siarczku rtęci niż czerwono-brunatnej ochry. Ten skład mógł się z czasem zmienić, gdyż cząstki HgS łatwiej odpadają od włókien lnu.

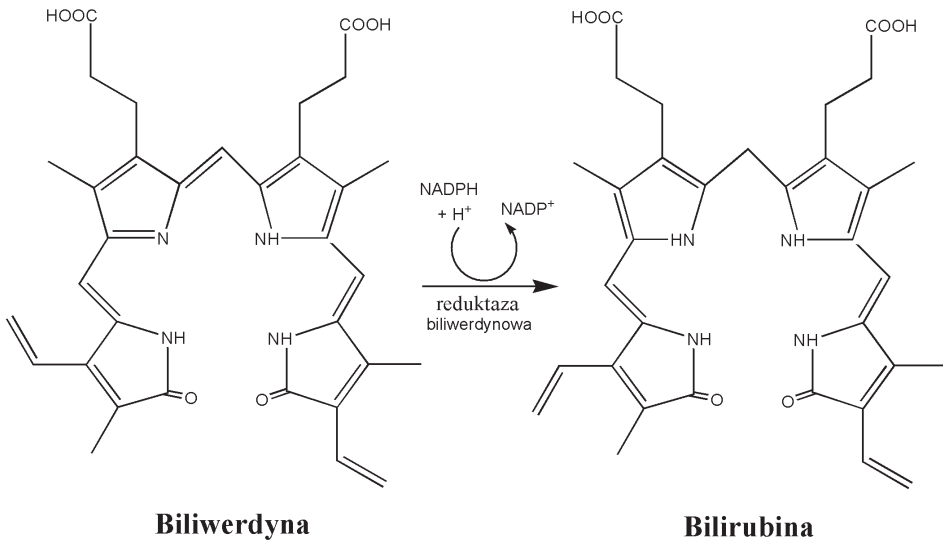
Propozycja wzmocnienia śladów autentycznej krwi mineralnymi pigmentami [24] wydaje się obecnie najbardziej zgodna z wynikami wszystkich dotychczasowych prac, tłumaczy też sprzeczne rezultaty poprzednich badaczy.

5. ŚLADY WSKAZUJĄCE NA URAZ WIELONARZĄDOWY

5.1. OBECNOŚĆ BARWNIKÓW ŻÓŁCIOWYCH

W swojej klasycznej pracy [7] Heller i Adler wykryli jakościowo w próbkach z Całunu obecność „barwników żółciowych, jak bilirubina” stosując metodę Jendrassika i Grofa tworzenia barwnych pochodnych diazowych, ale nie jest to metoda specyficzna.

Przypomnijmy, że barwniki żółciowe powstają w katabolizmie hemoglobiny podczas eliminacji starych erytrocytów z organizmu. W takich procesach po odłączeniu z hemoglobiny zarówno części białkowej jak i utlenionych jonów żelaza(III) następuje rozerwanie pierścienia porfiryнового hemu pod wpływem oksydazy hemowej i powstaje zielona biliwerdyna. Ma ona budowę łańcucha, z mostkami $-CH=$ łączącymi pierścienie pirolowe i pirolidonowe (Schemat 1). Biliwerdyna zredukowana jest (Schemat 1) do pomarańczowo-czerwonej bilirubiny, która we krwi tworzy z albuminą z osocza nierozpuszczalny kompleks, ulegający dalszym przemianom w wątrobie.



Schemat 1. Redukcja biliwerdyny do bilirubiny. Wzory nie pokazują rzeczywistych struktur przestrzennych z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi

Scheme 1. Reduction of biliverdin to bilirubin. Formulae do not show the real space structures with intramolecular hydrogen bonds

Obecność barwników żółciowych w próbkach płam krwi dyskutowało wielu autorów zajmujących się Całunem Turyskim z dwóch powodów. Po pierwsze ich obecność potwierdzała powstanie tych śladów z rzeczywistej krwi i to pochodzącej od człowieka, który poddany został torturom. Zgodnie z hipotezą Adlera [8] tortury (biczowanie, ukrzyżowanie) wywołały szok organizmu, a wiadomo, że może on doprowadzić do silnej hemolizy hemoglobiny i w rezultacie do pojawienia się w krwi dużego stężenia bilirubiny. Gdy z tak uszkodzonej krwi tworzył się skrzep, w jego głębi pozostały krwinki nieuszkodzone a wysącz zawierał znaczne ilości bilirubiny związanej z albuminą osocza [8]. Taki scenariusz potwierdzili później patolodzy [25].

Po drugie krew z Całunu ma czerwoną barwę podczas gdy po upływie czasu powinna ulec utlenieniu tworząc brązową methemoglobinę, którą rzeczywiście wykryto [7, 8, 16]. Adler jako pierwszy postulował, że mieszanina brązowej methemoglobiny i pomarańczowo-czerwonej bilirubiny dała obserwowany na Całunie czerwony kolor. Próby doświadczalnego potwierdzenia tej hipotezy nie powiodły się [25], ale obserwacje prowadzono tylko cztery miesiące. Pellicori po rozkręceniu kawałka nitki odkrył, że krew na włóknkach wewnętrznych jest brązowa, a na zewnętrznych pozostała czerwona. Diane Soran ze STURP sugerowała więc wpływ roztworu mydlnicy (*Saponaria officinalis*, w której zwykle moczone płótno podczas produkcji by nadać mu giętkość) na hamowanie hemolizy krwi; przygotowane przez nią próbki przetrwały ponad 26 lat bez zmiany koloru [25]. Jednak nie wykryto na płótnie żadnych produktów hydrolizy saponin. Wysuwano również

hipotezy hamowanie procesów starzenia krwi przez mirrę i aloes ([13], por. nowszą dyskusję w [25]) oraz wpływ promieniowania neutronowego i UV [26], a ostatnio [27] sugerowano utworzenie na Całunie różowo-czerwonego laku przez barwniki zaprawowe (głównie alizarynę i purpurynę) z marzany barwierskiej *Rubia tinctorum* (w roztworze której zwykle moczoło płótno) ze składnikami hemu. Generalnie jednak problem barwy plam krwi nie został rozwiązany.

Obecność barwników żółci analizowali ostatnio Laude i Fanti [28] na włókienku o długości około 3 mm i średnicy 15 μm z taśmy przylepnej, którą w 1978 roku dociśnięto do śladu krwi na stopie wizerunku na Całunie Turyskim i którą badano już wcześniej [24]. Obserwacja pod mikroskopem optycznym wskazała, że włókienko pokryte jest pomarańczowo-żółto-brązową warstwą o grubości około 2 μm . Materiał tej warstwy zidentyfikowano [28] stosując spektroskopię Ramanowską oraz analizę ESEM-EDX. Badana powłoka zawierała przede wszystkim węgiel (83,44% atomowych) i tlen (13,45%) oraz w ilościach poniżej 1% Fe, Si, Na i ślady innych pierwiastków.

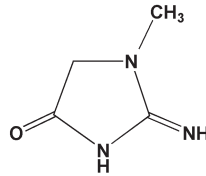
W wyniku wzbudzenia laserem argonowym o długości fali $\lambda_{\text{ex}} = 514,5 \text{ nm}$ zaobserwowano znaczną fluorescencję z maksimum około 584 nm oraz szereg linii Ramanowskich, szczególnie wyraźnych w zakresie liczb falowych 1100–1700 cm^{-1} . Porównywano je z literaturowymi widmami Ramanowskimi hipotetycznych czerwonych pigmentów naturalnych i syntetycznych oraz próbek hemoprotein, methemoglobiny, oksy- i deoksyhemoglobiny i wysuszonej krwi a także bilirubiny. Większość obserwowanych linii nie miała swoich odpowiedników. Jedynie dwie zbliżone linie znaleziono dla porfiryń i ich pochodnych oraz krwinek ze starożytnych próbek oraz cztery linie dla bilirubin rejestrowanych w różnych warunkach. Wyniki wskazywały na obecność pierścieni pirolowych, grupy karbonylowej i drgań skręcających γ -laktamu; nie wykluczały więc niewielkiej ilości bilirubiny, nadającej kolor, ale główny składnik musiał być inny. Z kolei porównanie linii w zakresie 1680–1685 cm^{-1} z widmem albuminy surowicy ludzkiej wskazało obecność drgań rozciągających amidu I, charakterystycznego dla białek. Bardziej owocne było porównanie z widmami pięciu syntetycznych pochodnych biliwerdyny [29]: każda z 9 wyraźnych linii obserwowanych w próbce z Całunu miała zbliżone odpowiedniki w kilku widmach literaturowych mimo innej długości fali wzbudzenia ($\lambda_{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$) i w konsekwencji braku fluorescencji. Jednak porównanie z widmami literaturowymi obu barwników po zbliżonym wzbudzeniu ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$) pokazało dużą intensywność linii przy 1399 cm^{-1} jak dla bilirubiny [30]. Dodajmy, że położenia linii pigmentów żółci w środowisku biologicznym zależą od ich oddziaływań z białkami. Autorzy konkludują [28], że próbka badana zawiera oba produkty rozpadu hemu: biliwerdynę z niewielką domieszką bilirubiny. Wyznaczony metodą EDX stosunek wagowy pierwiastków O/C i Fe/C odpowiada mieszaninie zawierającej 67,9% biliwerdyny i/lub bilirubiny oraz 32,1% hemoglobiny (lub produktów jej rozpadu). Otrzymane wyniki potwierdzają hipotezę o obecności na płótnie Całunu autentycznej krwi i produktów jej rozpadu.

5.2. KOMPLEKS ŻELAZA Z KREATYNIĄ

W czerwcu 2017 roku włoski zespół badaczy z Triestu, Bari i Padwy kierowany przez Carlino [31] opublikował wyniki badań z rozdzielczością atomową dwumilimetrowego włókienka z taśmy przylepnej z obszaru wizerunku przebitej stopy na Całunie, którą już wcześniej badano [24, 28]. Autorzy zastosowali [31] mikrodyfraktometrię rentgenowską WAXS oraz mikroskopię elektronową wysokiej rozdzielczości HRTEM, ulepszoną wcześniej w ich zespole, pozwalającą otrzymać bezpośrednie obrazowanie próbki badanej z rozdzielczością przestrzenną 0,19 nm stosując przy tym gęstości prądu zaledwie $1\text{pA}/\text{cm}^2$, co jest istotne dla materiałów bardzo czułych na działanie wiązki elektronowej. Obrazy HRTEM pozwalają na bezpośredni pomiar periodyczności prążków interferencyjnych odpowiadających odległościom międzypłaszczyznowym sieci krystalicznej. Włókienko umieszczono na siatce miedzianej pokrytej błonką amorficznego węgla i obserwowano jego powierzchnię poza obszarami pokrytymi czerwonymi cząstkami zidentyfikowanymi poprzednio jako krew [24]. Analiza fazowa dyfraktogramu WAXS z obszaru $1,22 \times 1,22 \text{ mm}^2$ pokazała podobieństwo wykresu zależności natężenia refleksów od kąta ugięcia z wykresem krzywej teoretycznej dla dwóch struktur celulozy, ale ze znacznie większą szerokością połówkową głównego maksimum. Takie pogrubienie pików wytłumaczono występowaniem defektów struktury celulozy związanych z wiekiem Całunu i potwierdzono analizą próbki włókien celulozy z VI wieku. Z kolei obrazy HRTEM pokazały, że włókienko jest całkowicie pokryte cząstkami o rozmiarach od 30 nm do 100 nm, które w środku miały wiele jeszcze mniejszych cząstek (z większym kontrastem, tzn. ciemniejszych na zdjęciach) o rozmiarach od 2 do 6 nm. Analiza EDX dużych cząstek wskazała na obecność pierwiastków (Ca, O, C, N, Fe, S, K, Cl) o składzie podobnym do ferrytyny, natomiast nie można było przeprowadzić takiej analizy dla cząstek mniejszych. Oba rodzaje cząstek miały cechy krystaliczne, co pozwoliło na ich identyfikację. Dyfraktogramy pojedynczych mniejszych cząstek odpowiadały kryształom uwodnionych tlenków żelaza(III). W szczególności symetria i odległości międzypłaszczyznowe odczytane z dyfraktogramu po transformacji Fouriera były zgodne z symulowanymi dla najbardziej krystalicznej formy (z sześcioma liniami na dyfraktogramie) minerału ferrihydrytu. Strukturę ferrihydrytu proponowano [32, 33] dla rdzenia ferrytyny, metaloproteiny gromadzącej jony żelaza(III) w organizmie, której stężenie w osoczu krwi wzrasta w odpowiedzi na stan zapalny i stres, wywołany na przykład zbyt małym stężeniem tlenu na poziomie tkanek (hypoxia), możliwym podczas przeżyć traumatycznych. Sugerowało to pochodzenie biologiczne nanocząstek żelaza na włókienku Całunu, a wykluczało średniowieczne pigmenty malarskie, które mają rozmiary mniej więcej sto razy większe [24], a rozdrobnione powinny tworzyć ze sobą agregaty.

Zespół Carlino [31] analizując otrzymane obrazy HRTEM zwrócił uwagę na brak odległości międzypłaszczyznowej $d = 0,25 \text{ nm}$ charakterystycznej dla tlenków żelaza w ferrihydrylicie i rdzeniu ferrytyny, podczas gdy zgadzały się inne odległości. Tłumienie pików dyfrakcji odpowiadającemu $d = 0,25 \text{ nm}$ dla nanocząstek tlenku

żelaza Fe_3O_4 spowodowane ich powiązaniem siłami van der Waalsa z kreatyniną i mocznikiem widać na dyfraktogramach w pracy [34] dotyczącej usuwania za pomocą dodawanych nanocząstek szkodliwych odpadów z krwi podczas dializy. Tworzenie kompleksów żelaza z kreatyniną wykorzystano też później do budowy czujnika elektrochemicznego [35]. Carlino z zespołem [31] próbowali więc zidentyfikować większe nanocząstki na powierzchni włókienka z Całunu porównując otrzymane dyfraktogramy z symulowanymi dla mocznika i kreatyniny. Tylko w drugim przypadku stwierdzili dobrą zgodność. Udowodnili więc [31], że włókienko lnu z Całunu pokryte jest nanocząstkami kreatyniny o rozmiarach 30–100 nm wewnątrz których znajdują się mniejsze 2–6 nm cząstki, stanowiące uwodnione tlenki żelaza o strukturze rdzenia ferrytyny. W jaki sposób mogła powstać taka struktura?



Schemat 2. Kreatynina, bezwodnik kreatyny
Scheme 2. Creatinine, creatine anhydride

Kreatynina (Schemat 2) występuje głównie w mięśniach człowieka, gdzie powstaje z rozpadu fosforanu kreatyny. Transportowana jest następnie przez krew do nerek i normalnie wydalana z moczem. Stężenie kreatyniny (w mięśniach i kolejno we krwi) wzrasta podczas intensywnych ćwiczeń mięśni, ale jeszcze silniej wzrasta w stanach patologicznych. Carlino ze współpracownikami [31] odwołali się do opublikowanych wyników badań ofiar śmiertelnych wypadków i tortur, prowadzących do rabdomiolizy, wywołanej masywnym rozpadem tkanki mięśniowej podczas urazów i wydzieleniem jej zawartości do krwi. U pacjentów z objawami ostrej niewydolności nerek po wypadkach (motoryzacyjnych, stratowaniu, upadkach itp.) [36] oraz po urazach mięśni szkieletowych [37] stwierdzono znaczny wzrost kreatyniny w osoczu krwi, który staje się świadectwem poważnego urazu wielonarządowego. Z kolei kreatynina tworzy kompleksy z żelazem [33, 35] wychwytywanym przez ferrytynę ze zniszczonych krwinek. Otrzymane przez Carlino ze współpracownikami wyniki pomiarów w nanoskali potwierdzają [31] autentyczność śladów krwi na Całunie Turyńskim i wskazują na patologiczny charakter osocza zawierającego znaczne ilości nanocząstek kreatyniny wiążącej mniejsze cząstki żelaza, co jest typowe dla przeżyć traumatycznych i potwierdza śmierć pod wpływem przemocy męczyzyny, którego wizerunek utrwalony został na Całunie Turyńskim.

UWAGI KOŃCOWE

Warto jeszcze raz podkreślić, że wnioski wyciągane z badań mikroskopowych fragmentów próbek pochodzących z Całunu Turyńskiego trudno uogólniać na inne ślady przypisywane krwi. Wycieki krwi z różnych ran miały kontakt z płótnem po innym czasie, mają więc nieco inne charakterystyki fizykochemiczne. Zdawano sobie z tego sprawę już podczas zwykłych oględzin płótna. Bardziej kompleksową analizę opartą na charakterystyce chromatycznej śladów krwi przeprowadzono w 2015 roku [38, 39] na kolorowej fotografii cyfrowej Całunu Turyńskiego G. Durante z 2002 roku o wielkości 6996×24197 pikseli. Analiza kolorymetryczna udziału poszczególnych kolorów na zdigitalizowanym zdjęciu [38] pozwoliła ilościowo odróżnić ślady krwi od innych plam i wykazać podobieństwo śladów z głębokich ran w boku i w stopach, odmiennych od śladów krwi z bicowania. Z kolei dla wszystkich śladów krwi analiza poziomu chromatycznego odpowiadającego pikselom czerwonym, zielonym i niebieskim, R, G i B, pozwoliła na wykresie R/B względem R/G rozróżnić sześć odmiennych obszarów [39], które powstały w różny sposób: przez bezpośredni kontakt krwawiącej rany z płótnem, kontakt płótna z krwią na skórze ulegającą procesom fibrylizacji, przez kapilarną dyfuzję krwi, w postaci kropeł skoagulowanej krwi oraz jako ślady osocza krwi. Otrzymane wyniki [38, 39] należy brać pod uwagę zarówno przy próbach uogólnienia analiz przeprowadzanych na wyrywkowych mikroskopijnych próbkach przedstawionych w niniejszym przeglądzie, jak i przede wszystkim sugerując dalsze badania.

Podsumowując przegląd najnowszych analiz plam krwi na płótnie Całunu należy podkreślić, że zastosowanie coraz to doskonalszych technik pomiarowych z arsenału inżynierii materiałowej, o coraz większej rozdzielczości, prowadzi do wyników, które w żaden sposób nie zaprzeczają autentyczności krwi na Całunie Turyńskim. Przeciwnie, najnowsze odkrycia wskazujące na poziomie nanoskopowym na przejścia traumatyczne mężczyzny, którego ciało po śmierci owinięto w Całun, powodują, że hipoteza o średniowiecznym fałszerstwie staje się jeszcze mniej prawdopodobna. Nie wszystkie rezultaty omówione tutaj pasują całkowicie do siebie, na pewno wszystkie powinny być potwierdzone w niezależnych badaniach, najlepiej na nowych próbkach z innych obszarów Całunu. Dodajmy, że w ostatnich latach opublikowano szereg prac biochemicznych i medycznych dotyczących metabolizmu hemu i tworzenia biliwerdyny (m.in. wpływu niektórych saponin oraz bakterii) i pożądanym jest przedyskutowanie w ich świetle wyników ostatnich badań próbek z Całunu Turyńskiego. Można też przypuszczać, że obraz na Całunie kryje jeszcze inne subtelne tajemnice, które naukowcy będą poznawać wraz z dalszym rozwojem metod analizy.

PODZIĘKOWANIA

Autor wyraża podziękowanie dr hab. Tomaszowi Wierzba z Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego za medyczną konsultację artykułu oraz prof. dr hab. T. Markowi Krygowskiemu z Uniwersytetu Warszawskiego za inspirujące uwagi.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] P. Baima Bollone, *Całun Turyński*, 101 pytań i odpowiedzi, WAM, Kraków, 2002.
- [2] L.A. Schwalbe, R.N. Rogers, *Anal. Chim. Acta*, 1982, **135**, 3.
- [3] J.S. Jaworski, *Przegląd Powszechny*, 1983, **743/744**, 109.
- [4] E.J. Jumper, A.D. Adler, J.P. Jackson, S.F. Pellicori, J.H. Heller, J.R. Druzik, [w:] *ACS Advances in Chemistry, Archeological Chemistry-III*, J. B. Lambert (Red.), 1984, **205**, 447.
- [5] J. Jackson and The Turin Shroud Center of Colorado, *The Shroud of Turin, A Critical Summary of Observations, Data, and Hypotheses*, R. Siefker (Red.), 2017.
- [6] J.H. Heller, A.D. Adler, *Appl. Optics*, 1980, **19**, 2742.
- [7] J.H. Heller, A.D. Adler, *Can. Soc. Forensic Sci. J.*, 1981, **14**, 81.
- [8] A. Adler, *Shroud Spectrum Inter.*, Special Issue, 2002, 59.
- [9] R. Gilbert, M.M. Gilbert, *Appl. Optics*, 1980, **19**, 1930.
- [10] R.A. Morris, L.A. Schwalbe, J.R. London, *X-Ray Spectr.*, 1980, **9**, 40.
- [11] P. Baima Bollone, M. Jorio, A.L. Massaro, *Sindon*, 1981, **30**, 5.
- [12] P. Baima Bollone, A. Gaglio, *Sindon*, 1984, **33**, 9; wersja ang. *Shroud Spectrum Inter.*, 1984, **13**, 3.
- [13] V.D. Miller, S.F. Pellicori, *J. Biol. Phot.*, 1981, **49**, 71.
- [14] W. C. McCrone, C. Skirius, *Microscope*, 1980, **28**, 105.
- [15] W.C. McCrone, *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 77.
- [16] A.D. Adler, [w:] *Archeological Chemistry: Organic, Inorganic and Biochemical Analysis*, M.V. Orna (Red.), ACS Symposium Series, 1996, **625**, 223.
- [17] P. Baima Bollone, M. Jorio, A.L. Massaro, *Sindon*, 1982, **31**, 5; wersja ang. *Shroud Spectrum Inter.*, 1983, **6**, 3.
- [18] P. Baima Bollone, A. Gaglio, C. Grillo, A. Zanin, *Sindon*, 1985, **34**, 9.
- [19] K.P. Kearse, *Blood on the Shroud of Turin: An immunological Review*, 2012, 1-22. Dostępny w Internecie: <http://www.shroud.com/pdfs/kearse.pdf>.
- [20] G. Lucotte, *J. Hemat.*, 2015, **2**, 024.
- [21] K.L. Black, R.D. Jones, *Ohio J. Sci.*, 1976, **76**, 225; cyt. za ref. [20].
- [22] G. Lucotte, T. Derouin, T. Thomasset, *Open J. Appl. Sci.*, 2016, **6**, 601.
- [23] G. Lucotte, *Sci. Res. Essays*, 2012, **7**, 2545.
- [24] G. Fanti, G. Zagotto, *J. Cultural Heritage*, 2017, **25**, 113.
- [25] N. Svensson, T. Heimburger, *Sci. Res. Essays*, 2012, **7**, 2513.
- [26] C. Goldoni, [w:] *The Shroud of Turin: Perspectives on a Multifaceted Enigma*, Proceedings of the 2008 Columbus International Conference, G. Fanti (Red.), 2008, 442.
- [27] A.A.M. van der Hoeven, *Open J. Appl. Sci.*, 2015, **5**, 705.
- [28] J.P. Laude, G. Fanti, *Appl. Spectr.*, 2017, **71**, 2313.
- [29] J. Hu, D. Moigno, W. Keifer, J. Ma, Q. Chen, C. Wang, H. Feng, J. Shen, F. Niu, Y. Gu, *Spectrochim. Acta, A*, 2000, **56**, 2365.
- [30] B. Yang, R.C. Taylor, M.D. Morris, *Spectrochim. Acta, A*, 1993, **49**, 1735.
- [31] E. Carlino, L. De Caro, C. Giannini, G. Fanti, *PLOS ONE*, 2017, **12**, e0180487.

- [32] P.M. Harrison, F.A. Fischbach, T.G. Hoy, G.H. Haggis, *Nature*, 1967, **216**, 1183.
- [33] C. Quintana, J.M. Cowley, C. Marhie, *J. Struct. Biol.*, 2004, **147**, 166.
- [34] B. Banerji, S.K. Pramanik, *Springer Plus*, 2015, **4**, 708.
- [35] V. Kumar, S. Hebbar, R. Kalam, C. Panwar, S. Prasad, S.S. Srikanta, P.R. Krishnaswamy, N. Bhat, *IEEE Sensors J.*, 2018, **18**, 830.
- [36] K.L.S. de Abreu, G.B. Silva Júnior, A.G.C. Barreto, F.M. Melo, B.B. Oliveira, R.M.S. Mota, N.A. Rocha, S.L. Silva, S.M.H.A. Araújo, E.F. Daher, *Indian J. Crit. Care Med.*, 2010, **14**, 121.
- [37] J.G. Schwartz, T.J. Prihoda, J.H. Stuckey, C.L. Gage, M.L. Damell, *Clin. Chem.*, 1988, **34**, 898.
- [38] C. Privitera, *MATEC Web of Conferences*, 2015, **36**, 02002. Dostępny w Internecie: <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20153602002>.
- [39] G. Bedon, M. Linguanotto, I. Simionato, F. Zara, *MATEC Web of Conferences*, 2015, **36**, 02003. Dostępny w Internecie: <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20153602003>.

Praca wpłynęła do Redakcji