

SUL RECENTE ARTICOLO RIGUARDO LA NATURA MOLECOLARE DELL'INVECCHIAMENTO
DEI TESSUTI DI LINO INDOTTO DA LUCE ULTRAVIOLETTA.
IMPLICAZIONI NEGLI STUDI SULL'IMMAGINE SINDONICA.

Nell'articolo intitolato "*Natura molecolare dell'invecchiamento della cellulosa indotto da radiazione ultravioletta e ultravioletta estrema*" a firma Sabina Botti, Paolo Di Lazzaro, Francesco Flora, Luca Mezi, e Daniele Murra, recentemente pubblicato come Rapporto Tecnico ENEA **RT/2023/9/ENEA** consultabile alla pagina <https://iris.enea.it/retrieve/b74510ea-3d8b-4b0d-b8ea-694db463803d/RT-2023-09-ENEA.pdf> è dimostrato che la tecnica di spettroscopia Raman riesce ad individuare le modifiche dei legami chimici della cellulosa di tessuti di lino indotte dall'irraggiamento con radiazione ultravioletta e ultravioletta estrema. In pratica, i risultati consentono di identificare i legami molecolari responsabili dell'invecchiamento della cellulosa causato da luce ultravioletta.

Ci proponiamo di valutare l'impatto di questi risultati sugli studi dell'immagine sulla Sindone, prima usando una descrizione 'tecnica', e successivamente in modo semplificato, usando concetti comprensibili a coloro che non si occupano di chimica e fisica molecolare. In conclusione, presentiamo un breve riassunto dei termini della sfida che gli scienziati stanno affrontando nello studio dell'immagine sindonica.

DESCRIZIONE TECNICA. I risultati delle mappe spaziali degli spettri Raman prima e dopo irraggiamento con impulsi laser ultravioletti, mostrano un drastico aumento dei legami doppi C=O e C=C nella zona di lino ingiallita dopo irraggiamento. Questo risultato suggerisce un'analogia tra le reazioni fotochimiche di ossidazione generate dalla luce ultravioletta e i fenomeni di ossidazione e disidratazione osservati nell'ingiallimento di antichi tessuti di lino e sull'immagine della Sindone di Torino. Infatti, nelle loro analisi dei campioni di fibrille di immagine della Sindone, Heller e Adler [1] hanno evidenziato la presenza di aldeidi (-CHO) e carbossili (-COOH). Entrambi i gruppi presentano un carbonile (doppio legame C=O) che, se isolato, non è in grado di conferire una tonalità gialla. Eppure l'immagine sulla Sindone ha un colore giallastro. Per spiegare la colorazione dell'immagine sindonica, Heller e Adler suggerirono una spiegazione che forse è l'unica realisticamente possibile: i carbonili sono coniugati con i legami doppi C=C, formando strutture del tipo -CH=CH-C=O. È infatti noto che queste sequenze alternate di doppi e singoli legami spostano l'assorbimento della luce a lunghezze d'onda maggiori, e questo comporta da parte della cellulosa del lino una emissione di luce di tonalità gialla.

La proposta di Heller e Adler [1] è supportata dalle misure di riflettanza e assorbanza del lino della Sindone effettuata in ambito delle misure STuRP [2] che mostrano un'ampia banda di assorbimento nell'UV che diminuisce all'aumentare della lunghezza d'onda della radiazione illuminante. Le misure di riflettanza effettuate dal gruppo STuRP sono state confermate da recenti analisi effettuate da INRiM [3] con strumentazione assai più accurata e precisa rispetto a quella disponibile durante le misure STuRP nel 1978.

DESCRIZIONE SEMPLIFICATA. Le recenti analisi di spettroscopia Raman di tessuti di lino effettuate nel Centro Enea di Frascati hanno permesso di misurare un drastico aumento dei legami doppi carbonio-ossigeno e carbonio-carbonio della cellulosa del lino a seguito di irraggiamento con luce ultravioletta. Si tratta di un aumento enorme, pari al 400% rispetto alle zone di tessuto non irraggiate, che testimonia un forte processo di invecchiamento del lino. Questo aumento dei legami doppi si riscontra solo nelle zone ingiallite dall'irraggiamento laser.

Notiamo un'analogia tra questi risultati e le misure sui campioni di lino della Sindone effettuate nel 1980 da parte del biofisico Heller e del chimico Adler. Infatti, essi trovarono che la principale differenza tra le fibre di lino colorate che formano l'immagine sindonica e le fibre esterne all'immagine era proprio la presenza di una grande quantità di legami doppi carbonio-ossigeno e carbonio-carbonio nelle fibre di immagine. Possiamo quindi dedurre che i legami chimici che si formano sul lino a seguito di irraggiamento con luce ultravioletta sono analoghi a quelli che sono stati trovati nel lino delle zone dell'immagine sulla Sindone.

CONCLUSIONI. I risultati di spettroscopia Raman sui legami chimici creati da luce ultravioletta sulla cellulosa del lino completano una serie di altri risultati relativi alla colorazione simil-sindonica ottenuta tramite irraggiamento con impulsi di luce ultravioletta descritti in diversi lavori effettuati nel Centro Ricerche ENEA di Frascati [vedi le referenze 4, 5, 6]. Considerando i risultati Raman, infatti, possiamo dedurre che l'ingiallimento del lino tramite luce ultravioletta non solo riproduce alcune caratteristiche fisiche dell'impronta corporea sulla Sindone come la tonalità di colore, lo spessore della colorazione, l'effetto retinatura, la diminuzione di fluorescenza sotto illuminazione ultravioletta, etc. ma riproduce anche i legami chimici responsabili dell'immagine sindonica.

Ad oggi non è stato ancora trovato un meccanismo scientificamente accettabile in grado di spiegare come si sia formata l'immagine sindonica. La luce ultravioletta avente caratteristiche e parametri particolari ha però dimostrato sia di poter formare i legami chimici potenzialmente responsabili della immagine sulla Sindone di Torino, sia di riprodurre gran parte delle caratteristiche fisiche della stessa immagine. Non possiamo escludere che analoghi risultati si possano ottenere anche a seguito di trattamenti differenti dall'irraggiamento con luce ultravioletta, ma finora diversi tentativi di tipo chimico non hanno prodotto colorazioni simil-sindoniche a livello microscopico. Con tutta la prudenza che è opportuno e doveroso esercitare data la delicatezza dell'argomento, possiamo affermare che i dati sinora acquisiti in decine di esperimenti e tentativi di riproduzione dell'immagine sindonica effettuati a partire dai primi anni del Novecento ci dicono che non possiamo escludere che la luce ultravioletta abbia giocato un ruolo nella formazione dell'immagine sulla Sindone.

APPROFONDIMENTI

S. Botti, P. Di Lazzaro, F. Flora, L. Mezi, D. Murra (2023) *Natura molecolare dell'invecchiamento della cellulosa indotto da radiazione ultravioletta e ultravioletta estrema*. RT/2023/9/ENEA <https://iris.enea.it/retrieve/b74510ea-3d8b-4b0d-b8ea-694db463803d/RT-2023-09-ENEA.pdf>

REFERENZE

- [1] Heller J.H., Adler A.D. (1981) *A chemical investigation of the Shroud of Turin*. Canadian Society Forensic Science Journal vol. 14, 81-103.
- [2] Gilbert R., Gilbert M. (1980) *Ultraviolet-visible reflectance and fluorescence spectra of the Shroud of Turin*. Applied Optics vol. 19, 1930-1936. <https://doi.org/10.1364/AO.19.001930>
- [3] Iacomussi P., Radis M., Valpreda F., Rossi G., Di Lazzaro P. (2018) *Lighting the Shroud of Turin for exhibition in 2015*. Studies in Conservation vol. 63, S127-S131. <https://doi.org/10.1080/00393630.2018.1504442>
- [4] Di Lazzaro P., Murra D., Santoni A., Fanti G., Nichelatti E., Baldacchini G. (2010) *Deep ultraviolet radiation simulates the Turin Shroud image*. Journal of Imaging Science and Technology vol. 54, 040302-(6). <https://doi.org/10.2352/J.ImagingSci.Technol.2010.54.4.040302>
- [5] Di Lazzaro P., Murra D., Nichelatti E., Santoni A., Baldacchini G. (2012) *Superficial and Shroud-like coloration of linen by short laser pulses in the vacuum ultraviolet*. Applied Optics vol. 51, 8567-8578. <https://doi.org/10.1364/AO.51.008567>
- [6] Di Lazzaro P., Murra D. (2015) *Shroud like coloration of linen, conservation measures and perception of patterns onto the Shroud of Turin*. SHS web of conference, vol. 15, 00005 <https://doi.org/10.1051/shsconf/20151500005>

ON THE RECENT ARTICLE REGARDING THE MOLECULAR NATURE OF AGING OF LINEN
FABRICS INDUCED BY ULTRAVIOLET LIGHT.
IMPLICATIONS IN SHROUD IMAGE STUDIES.

In the paper titled “*Natura molecolare dell’ invecchiamento della cellulosa indotto da radiazione ultravioletta e ultravioletta estrema*” by Sabina Botti, Paolo Di Lazzaro, Francesco Flora, Luca Mezi, e Daniele Murra, recently published as ENEA Technical Report RT/2023/9/ENEA available at <https://iris.enea.it/retrieve/b74510ea-3d8b-4b0d-b8ea-694db463803d/RT-2023-09-ENEA.pdf> it is shown that Raman spectroscopy succeeds in detecting changes in the chemical bonds of cellulose of flax fabrics induced by irradiation with ultraviolet and extreme ultraviolet radiation. The results make it possible to identify the molecular bonds responsible for the aging of cellulose triggered by ultraviolet light.

Let us try to assess the impact of these results on the studies of the Shroud image, first using a 'technical' description, and then in simplified terms, using concepts understandable to those not versed in chemistry and molecular physics. In the conclusions, we offer a brief summary of the challenge scientists are facing in studying the Shroud image.

TECHNICAL DESCRIPTION. The results of the spatial maps of Raman spectra before and after irradiation with ultraviolet laser pulses show a drastic increase of C=O and C=C double bonds in the flax area yellowed after irradiation. This result suggests an analogy between the photochemical oxidation reactions generated by ultraviolet light and the oxidation and dehydration phenomena observed in the yellowing of ancient linen fabrics, such as the image on the Shroud of Turin. In fact, in their analysis of the Shroud image fibers, Heller and Adler [1] showed the presence of aldehydes (-CHO) and carboxyls (-COOH). Both groups have a carbonyl (C=O double bond) that, when isolated, is unable to impart a yellow hue. Yet the image on the Shroud has a yellowish color. To explain the coloration of the Shroud image, Heller and Adler suggested an explanation that is perhaps the only one realistically possible: the carbonyls are conjugated with C=C double bonds, to form structures of the type -CH=CH-C=O. Indeed, it is well known that these alternating sequences of double and single bonds shift the absorption of light to longer wavelengths, and this results in a yellow hue emitted by flax cellulose.

The proposal of Heller and Adler [1] was supported by the reflectance and absorbance measurements of the Shroud linen made as part of the STuRP measurements [2], which show a broad absorption band in the UV that decreases as the wavelength of the illuminating radiation increases. The results of the reflectance measurements made by the STuRP group have been confirmed by recent analyses performed by INRiM [3] with much more accurate and precise instrumentation than the prototype instruments available during the STuRP measurements in 1978.

SIMPLIFIED DESCRIPTION. Recent Raman spectroscopy analyses of flax fabrics carried out at the ENEA Center in Frascati have measured a dramatic increase in the carbon-oxygen and carbon-carbon double bonds

of flax cellulose following irradiation with ultraviolet light. This is a huge increase of 400 percent compared to unirradiated areas of fabric, which is evidence of a strong aging process in flax. This increase in double bonds is found only in areas yellowed by laser irradiation.

We note a similarity between these results and the measurements on linen samples from the Shroud made in 1980 by biophysicist Heller and chemist Adler. In fact, they found that the main difference between the colored linen fibers that form the Shroud image and the fibers outside the image was precisely the presence of a large amount of carbon-oxygen and carbon-carbon double bonds in the image fibers. We can therefore infer that the chemical bonds formed on the linen upon irradiation with ultraviolet light are similar to those that were found in the linen of the image areas on the Shroud.

CONCLUSIONS. The recent Raman spectroscopy results on the chemical bonds created by ultraviolet light on the cellulose of the flax supplement a series of other results related to the Shroud-like coloration obtained by irradiation with ultraviolet light pulses described in several works carried out at the ENEA Research Center in Frascati, see references [4, 5, 6]. In light of the Raman results, in fact, we can deduce that the yellowing of the linen by ultraviolet light not only reproduces some physical characteristics of the body imprint on the Shroud -such as the color hue, the thickness of the coloration, the half-tone effect, the fluorescence reduction under ultraviolet illumination, etc.- but also reproduces the chemical bonds most likely responsible for the image of the Shroud.

To date, we have not yet found a scientifically acceptable mechanism that can explain what formed the Shroud image. However, ultraviolet light having special characteristics and parameters has been shown both to be able to reproduce most of its physical characteristics and to form chemical bonds most likely responsible for the image on the Shroud of Turin. We cannot rule out the possibility that similar results could also be generated by treatments other than irradiation with ultraviolet light, but so far chemical attempts have failed to produce coloration similar to that of the Shroud at the microscopic level.

With all the caution that should be exercised given the sensitivity of the subject, we can state that the data so far acquired in dozens of experiments and attempts to reproduce the Shroud image carried out since the early twentieth century tell us that we cannot exclude that ultraviolet light may have played a role in the formation of the image on the Shroud.

BACKGROUND READING

S. Botti, P. Di Lazzaro, F. Flora, L. Mezi, D. Murra (2023) *Natura molecolare dell'invecchiamento della cellulosa indotto da radiazione ultravioletta e ultravioletta estrema*. RT/2023/9/ENEA <https://iris.enea.it/retrieve/b74510ea-3d8b-4b0d-b8ea-694db463803d/RT-2023-09-ENEA.pdf>

REFERENCES

[1] Heller J.H., Adler A.D. (1981) *A chemical investigation of the Shroud of Turin*. Canadian Society Forensic Science Journal vol. 14, 81-103.

- [2] Gilbert R., Gilbert M. (1980) *Ultraviolet-visible reflectance and fluorescence spectra of the Shroud of Turin*. Applied Optics vol. 19, 1930-1936. <https://doi.org/10.1364/AO.19.001930>
- [3] Iacomussi P., Radis M., Valpreda F., Rossi G., Di Lazzaro P. (2018) *Lighting the Shroud of Turin for exhibition in 2015*. Studies in Conservation vol. 63, S127-S131. <https://doi.org/10.1080/00393630.2018.1504442>
- [4] Di Lazzaro P., Murra D., Santoni A., Fanti G., Nichelatti E., Baldacchini G. (2010) *Deep ultraviolet radiation simulates the Turin Shroud image*. Journal of Imaging Science and Technology vol. 54, 040302-(6). <https://doi.org/10.2352/J.ImagingSci.Technol.2010.54.4.040302>
- [5] Di Lazzaro P., Murra D., Nichelatti E., Santoni A., Baldacchini G. (2012) *Superficial and Shroud-like coloration of linen by short laser pulses in the vacuum ultraviolet*. Applied Optics vol. 51, 8567-8578. <https://doi.org/10.1364/AO.51.008567>
- [6] Di Lazzaro P., Murra D. (2015) *Shroud like coloration of linen, conservation measures and perception of patterns onto the Shroud of Turin*. SHS web of conference, vol. 15, 00005 <https://doi.org/10.1051/shsconf/20151500005>