

Utjecaj gama zračenja na slikani sloj

Meštrić, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Academy of Fine Arts / Sveučilište u Zagrebu, Akademija likovnih umjetnosti**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:215:971642>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Academy of Fine Arts in Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AKADEMIJA LIKOVNIH UMJETNOSTI
ODSJEK ZA KONZERVIRANJE I RESTAURIRANJE UMJETNINA

Valentina Meštrić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AKADEMIJA LIKOVNIH UMJETNOSTI
ODSJEK ZA KONZERVIRANJE I RESTAURIRANJE UMJETNINA

Diplomski rad

**ISTRAŽIVANJE UTJECAJA GAMA ZRAČENJA NA SLIKANI
SLOJ**

Diplomantica: Valentina Meštrić

Mentor: doc. dr. sc. Domagoj Šatović

Komentori: dr. sc. Katarina Marušić

red. prof. dr. sc. Vladan Desnica

Zagreb, rujan 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Akademija likovnih umjetnosti
Odsjek za konzerviranje i restauriranje umjetnina

Smjer: slikarstvo
Područje: Konzerviranje-restauriranje umjetnina
Polje: konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika

Naslov diplomskog rada: Istraživanje utjecaja gama zračenja na slikani sloj
Title of thesis: *The Influence of Gamma Radiation on The Paint Layers*

Studentica: Valentina Meštrić
Matični broj studentice: 3062/R-S
Broj indeksa: 0022666

Mentor: doc. dr. sc. Domagoj Šatović
Komentori: dr. sc. Katarina Marušić, znanstveni suradnik
red. prof. dr. sc. Vladan Desnica

Broj stranica: 156
Broj fotografija: 126
Broj tablica: 3
Popis literature: 115

Ključne riječi: gama zračenje, veziva, olovno bijela, slikani sloj, kolorimetrija, FTIR

Datum obrane: 25. rujan 2019.

Povjerenstvo:

- izv. prof. mr. art. Suzana Damiani
- doc. dr. art. Lucia Labas
- red. prof. art. Jagor Bučan

zamjenski član:

- doc. art. Barbara Horvat Kavazović

Rad je pohranjen u arhivu Akademije likovnih umjetnosti Sveučilišta u Zagrebu, Ilica 85 i na Odsjeku za konzerviranje i restauriranje umjetnina, Zamenhofova 14 u Zagrebu.

SAŽETAK

Zračenje je prijenos energije elektromagnetskim valovima ili česticama. U ovom istraživanju primijenjeno je gama zračenje radiaktivnog izotopa kobalta-60, koje spada u grupu ionizirajućeg zračenja što znači da posjeduje dovoljno energije da ionizira tvari. Na temelju gama zračenja radiaktivnog izotopa kobalta-60, zasniva se fizikalna i beskontaktna radijacijska metoda dezinfekcije i dezinsekcije koja se već nekoliko desetljeća uspješno primjenjuje u saniranju raznovrsnih nametnika i mikroorganizama nastanjenih na organskom materijalu mnogobrojnih umjetnina. Velika prodornost gama zraka osigurava efikasnost i pouzdanost biocidnog djelovanja jer lako prolaze kroz materijale i imaju dovoljno energije za ionizaciju materije zbog čega mogu oštetiti žive stanice u svim fazama njihovog razvoja. Jedini takav izvor gama zračenja (radioaktivnog izotopa kobalta, ^{60}Co) u Hrvatskoj se nalazi u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju (LRKD) Instituta Ruđer Bošković.

Najvažniji parametar o kojem ovise svi efekti zračenja naziva se apsorbirana doza, D , oznake grej, Gy, koja opisuje povećanje unutrašnje energije u tvari izloženoj ionizirajućem zračenju te označava energiju zračenja koju je primio ozračeni medij. Osim apsorbirane doze važna je i brzina apsorbirane doze, \dot{D} [Gy/s], koja ovisi o jačini polja zračenja dok polje zračenja ovisi o aktivnosti izvora. Brzina doze može se podesiti prema potrebi s ciljem da se bira namanja doza za što efikasniju i željenu konzervaciju.

Osim, već istraženog, štetnog utjecaja gama zračenja na nametnike, u ovom istraživanju, problematika je usmjerena na moguće štetne utjecaje gama zračenja na veziva i slikani sloj. Odabrano je šest vrsta veziva podijeljenih u dvije skupine s obzirom na kemijsku strukturu, a to su: polisaharidno vezivo, odnosno arapska guma i proteinska veziva u koje spadaju bjelanjak, žumanjak, cijelo jaje, kazein i tutkalo. Veziva su podvrgnuta zračenju dozama od 2, 7, 10, 25 i 100 kGy, a upotrebene su dvije različite brzine doze zračenja, maksimalna brzina doze kod veziva ozračenih u centru koja je u vrijeme istraživanja iznosila $\dot{D}_{\text{max}} = 7,695$ Gy/s, i manja brzina doze zračenja kod uzoraka ozračenih na udaljenosti od centra, $\dot{D} = 69,98$ Gy/s. Nakon zračenja, na vezivima su mjerene promjene u boji pomoću spektrofotometra odmah nakon zračenja i mjesec dana kasnije, te promjene nastale na molekularnoj razini pomoću FTIR uređaja. Kasnije je svih šest navedenih veziva pomiješano s pigmentom olovne bijele te su tako pripremljeni uzorci slikanih slojeva podvrgnuti jednakom tretmanu ozračivanja kao i sama veziva. Nakon ozračivanja tako pripremljenih slikanih slojeva, promatrana je samo promjena boje, također pomoću spektrofotometra.

SUMMARY

Radiation is the transmission of energy by electromagnetic waves or particles. In this study, the gamma radiation of the cobalt-60 radioactive isotope was applied. This type of radiation belongs to the group of ionizing radiation, was applied, which means that it has enough energy to ionize the substance. Based on gamma radiation of the cobalt-60 radioactive isotope, a physical and contactless radiation method of disinfection and disinsection has been established, which for several decades has been successfully applied in the remediation of various pests and micro-organisms inhabited of the organic material of numerous works of art. The high permeability of gamma rays ensures the efficiency and reliability of biocidal action because they easily penetrate materials and have sufficient energy to ionize matter, which can damage living cells at all stages of their development. The only such source of gamma radiation (radioactive isotope of cobalt, ^{60}Co) in Croatia is located in the Laboratory for Radiation Chemistry and Dosimetry (LRKD) of the Rudjer Boskovic Institute.

The most important parameter on which all the effects of radiation depend is called the absorbed dose, D (*gray*, Gy), which describes the increase in internal energy in a substance exposed to ionizing radiation and indicates the radiation energy received by the irradiated medium. In addition to the absorbed dose, the absorbed dose rate, \dot{D} [Gy/s], which depends on the strength of the irradiation field, is important, while the irradiation field depends on the activity of the source. The dose rate can be adjusted as needed in order to select the lowest dose for the most efficient and desired conservation treatment. In addition to the already investigated harmful effects of gamma radiation on the unwanted organisms, in this research, the problem is focused on the possible harmful effects of gamma radiation on the binders and the paint layers. Six types of binders were selected, divided into two groups according to their chemical structure, polysaccharide binder that is, Arabiac gum and protein binders which include egg white, egg yolk, whole egg, casein and animal glue. The binders were exposed to radiation at doses of 2, 7, 10, 25 and 100 kGy, and two different radiation dose rates were used, the maximum dose rate for binders irradiated at the center, which at the time of the research was $\dot{D}_{\text{max}} = 7,695$ Gy/s, and lower radiation dose rate for the sample irradiated at a distance from the center, $\dot{D} = 69.98$ Gy/s. After irradiation, color changes of the binders were measured by spectrophotometer, immediately after irradiation and one month later. Possible changes in the molecular structure were measured by the FTIR device. Subsequently, all six of these binders were mixed with lead white pigment and thus the prepared sample layers

were subjected to the same irradiation treatment as the binders themselves. After irradiation of the layers thus prepared, only the color change was observed, also using a spectrophotometer.

SADRŽAJ

SAŽETAK

SUMMARY

1. UVOD	1
2. ZRAČENJE I ELEKTROMAGNETSKI SPEKTAR	3
2. 1. Ionizirajuće zračenje	5
2. 2. Ionizirajuće zračenje: izvor i proces	8
2. 3. Dozimetrija	9
2. 4. Uređaji za zapažanje i mjerenje ionizirajućeg zračenja	11
3. OPĆI DIO: VEZIVA KORIŠTENA U RADU	13
3. 1. Općenito o kemijskoj strukturi proteina	14
3. 2. Arapska guma ili gumiarabika	18
3. 1. 1. <i>Kemijska struktura arapske gume</i>	19
3. 1. 2. <i>Fizikalno-kemijska svojstva arapske gume</i>	21
3. 1. 3. <i>Arapska guma kroz povijest i njezina primjena u umjetnosti</i>	23
3. 2. Bjelanjak, žumanjak, cijelo jaje – veziva korištena u umjetnosti u receptima jajčanih tempera	25
3. 2. 1. <i>Tempera</i>	25
3. 2. 1. <i>Opće karakteristike jajeta</i>	26
3. 2. 2. <i>Kemijska struktura jaja</i>	27
3. 2. 3. <i>Fizikalno-kemijska svojstva jaja</i>	28
3. 2. 4. <i>Upotreba jajčane tempere kroz povijest</i>	28
3. 3. Kazein – vezivo korišteno u umjetnosti u sastavu kazeinske tempere	33
3. 3. 1. Kemijska struktura kazeina	34
3. 3. 2. Fizikalno-kemijska svojstva kazeina	35
3. 3. 3. Dobivanje kazeina	37
3. 3. 4. Kazein u umjetnosti – kazeinska tempera	38

3. 4. Tutkalo; glutinsko, kolagensko ljepilo.....	40
3. 4. 1. <i>Kemijska struktura tutkala.....</i>	40
3. 4. 2. <i>Kolagen, fizikalno-kemijska svojstva</i>	41
3. 4. 3. <i>Proizvodnja tutkala</i>	43
3. 4. 4. <i>Upotreba tutkala u umjetnosti kroz povijest</i>	44
3. 5. Pigment – olovno bijela, $Pb(OH)_2 \times 2PbCO_3$	48
3. 5. 1. <i>Fizikalno-kemijska svojstva</i>	48
3. 5. 2. <i>Upotreba olovnog bjelila kroz povijest</i>	48
4. EKSPERIMENTALNI DIO	50
4. 1. Priprema veziva za zračenje.....	52
4. 2. Priprema slikanog sloja za zračenje – veziva + olovna bijela.....	56
5. SPONTANE KEMIJSKE PROMJENE PROTEINSKIH VEZIVA	60
5. 1. Sušenje veziva	61
5. 2. Interakcija proteina s oksidirajućim lipidima	62
6. REZULTATI I RASPRAVA	63
6.1. Metode korištene pri određivanju promjene boje veziva i slikanih slojeva.....	64
6. 1. 1. <i>Mjerenje boje veziva i slikanih slojeva kolorimetrijskim uređajem.....</i>	66
6. 2. Rezultati kolorimetrije arapske gume.....	69
6. 3. Rezultati kolorimetrije bjelanjka	75
6. 4. Rezultati kolorimetrije žumanjka	78
6. 5. Rezultati kolorimetrije cijelog jajeta.....	81
6. 6. Rezultati kolorimetrije kazeina	84
6. 7. Rezultati kolorimetrije tutkala	88
6. 8. Promjena boje slikanog sloja (olovno bijela + veziva) pod utjecajem zračenja ...	91
6. 8. 1. <i>Rezultati kolorimetrije slikanog sloja – arapska guma + olovno bijela.....</i>	92
6. 8. 2. <i>Rezultati kolorimetrije slikanog sloja – bjelanjak + olovno bijela.....</i>	95
6. 8. 3. <i>Rezultati kolorimetrije slikanog sloja – žumanjak+olovno bijela</i>	98

6. 8. 4. Rezultati kolorimetrije slikanog sloja – cijelo jaje + olovno bijela.....	101
6. 8. 5. Rezultati kolorimetrije slikanog sloja – kazein + olovno bijela	103
6. 8. 6. Rezultati kolorimetrije slikanog sloja – tutkalo+olovno bijela	106
6. 9. Rezultati mjerenja FTIR uređajem.....	109
6. 9. 1. Rezultati uzoraka arapske gume mjerene FTIR uređajem	112
6. 9. 2. Rezultati FTIR analize uzoraka proteinskih veziva.....	115
6. 10. Općenito o utjecaju zračenja na polisaharide	130
6. 11. Općenito o utjecaj zračenja na proteine.....	132
7. ZAKLJUČAK.....	134
8. POPIS LITERATURE	137
9. POPIS SLIKA.....	143
10. ŽIVOTOPIS.....	150
11. IZJAVA O AUTORSTVU.....	153
12. ZAHVALE	155

1. UVOD

Upotreba ionizirajućeg zračenja, u ovom slučaju gama zračenja radioaktivnog izotopa kobalta, ^{60}Co , putem tzv. radijacijske metode dezinfekcije, pokazala se kao iznimno dobrom metodom uklanjanja neželjenih nametnika i mikroorganizama nastanjenih na predmetima kulturne baštine. Biocidan efekt ove metode prvi puta je upotrebljen prilikom zahtijevne restauracije obavljene na mumiji Ramzesa II, 1977. godine.

Zbog velike prednosti i mogućnosti prodiranja gama zračenja u strukturu materijala, moguće je smanjiti brzinu propadanja predmeta kulturne baštine zbog čega sam tretman radijacijske metode dezinfekcije postaje sve češće korištena metoda na području konzervacije i restauracije. Važnu ulogu u odluci primjene ove metode, nose propisana etička načela koje je važno poštivati kako bi se tretirani predmet održao što bliže originalnom stanju.

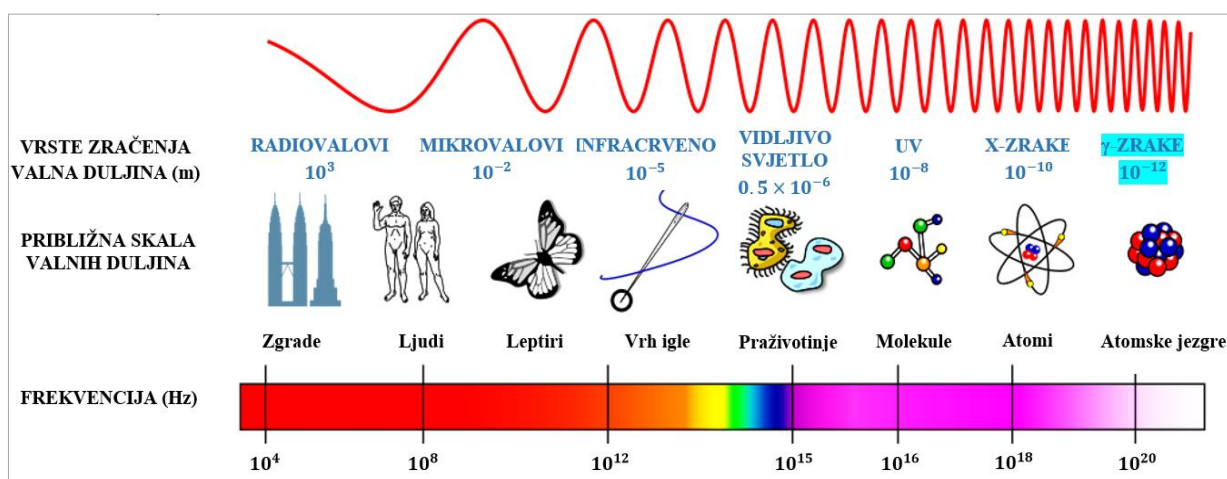
Osim vidljivih organskih materijala koji čine strukturu predmeta kulturne baštine, kao npr. platno, drvo, papir i sl., organski se materijali nalaze i u slikanom sloju, odnosno u organskim vezivima štafelajnih slika ili pak polikromiranih drvenih skulptura. Osim, već dovoljno istraženog, štetnog utjecaja gama zračenja na nametnike koji nastanjuju organske materijale, u ovom istraživanju, problematika je usmjerena na moguće štetne utjecaje gama zračenja na organska veziva, ali i slikani sloj sačinjen od organskih veziva.

Organska veziva korištena su u umjetnosti od davnina, a većina njih se koristi i danas. Tako je npr. arapska guma upotrebljavana još prije oko 4 000 godina u starom Egiptu, a kao vezivo se dodaje i danas u proizvodnji akvarelnih boja. Jajčana tempera se upotrebljava još od antičkog razdoblja dok se prema nekim mišljenjima kazein nalazi na spiljskim crtežima nastalim prije 9 000 godina. Upotreba tutkala također seže u razdoblje starog Egipta, točnije u razdoblje 2 000 god. pr. Kr. Prema tome, navedena veziva imaju dugu povijest upotrebe u umjetnosti i upravo su zbog toga odabrana kao predmet ovog istraživanja, a osim ispitanih veziva, pripremljeni su i slikani slojevi sastavljeni od olovnog bijelila pomiješanog sa svakim navedenim vezivom pojedinačno.

Utjecaj gama zračenja na veziva u slikanom sloju je slabo istražena tema te do sada nema objavljenih radova koji opisuju konkretne promjene veziva koje se pojavljuju kako u boji tako u molekularnoj strukturi, kao što su opisane u ovom radu. U objavljenim radovima, tek se sporadično opisuju tretmani gama zračenja provedeni nad vezivima ili pojedinim kemijskim sastavnicama koji čine veziva, dok su rezultati veoma šturi. Sve su to razlozi koji su utjecali na nastanak ovog istraživanja i rada koji je izveden u suradnji Odsjeka za konzerviranje i restauriranje umjetnina Akademije likovnih umjetnosti u Zagrebu s Institutom Ruđer Boškovića.

2. ZRAČENJE I ELEKTROMAGNETSKI SPEKTAR

Zračenje je energija koja dolazi iz izvora i putuje kroz prostor te može prodrijeti kroz različite materijale.¹ Najpoznatiji izvor zračenja predstavlja Sunce od kojeg dolazi svjetlost i toplina. Svjetlost je zapravo elektromagnetsko zračenje karakteristične dualne prirode. Dualna priroda elektromagnetskog zračenja utemeljena je na dvije teorije: 1. Newtonova teorija prema kojoj se svjetlost sastoji od čestica koje odbacuju svjetlosna tijela s ogromnim brzinama i 2. teorija Eulera i njegovih suradnika koji su objasnili svjetlost putem valnog gibanja.² Dakle, elektromagnetsko zračenje možemo predočiti kao roj čestica koje se nazivaju fotoni. Cjelokupni raspon zračenja koje nastaje u svemiru nazivamo elektromagnetski spektar (sl. 1.). Unutar spektra nalazi se vidljiv dio elektromagnetskog zračenja, tj. svjetlost, valnih duljina od 390 – 750 nm. Lijevo, od područja vidljive svjetlosti, se nalaze radiovalovi valnih duljina od nekoliko centimetara do više kilometara. S desne strane spektra smješteni su izuzetno kratki valovi i visokoenergetsko gama zračenje, čije valne duljine leže u području atomarnih veličina. Cijelo područje valnih duljina obuhvaća 22 reda veličine (od 10^{-15} m do 10^7 m).³



Sl. 1. Spektar elektromagnetskog zračenja sa istaknutim područjem gama zračenja (γ -zrake)

¹ HPS, Specialists in Radiation Protection, <http://hps.org/publicinformation/ate/faqs/whatisradiation.html>, pristupljeno 20. listopad 2018.

² STEINMETZ PROTEUS CHARLES, *Radiation, light and illumination. A series of engineering lectures delivered at Union College*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1948., str. 4.

³ DESNICA VLADAN, *Skripta Instrumentalna analiza, uz istoimeni nastavni kolegij na Odsjeku za restauriranje i konzerviranje umjetnina*, Akademija likovnih umjetnosti, Zagreb, 2012., str. 10.

Ovisno o količini energije koju nose, zračenja dijelimo na ionizirajuća i neionizirajuća.

Ionizirajuća zračenja posjeduju dovoljnu količinu energije za ionizaciju atoma. Takva zračenja su sposobna izbaciti elektrone iz njihovih orbita u neutralnim atomima zbog čega dolazi do poremećaja u ravnoteži između elektrona i protona i stvaranja atoma pozitivnog naboja. Takve električno nabijene molekule i atomi nazivaju se ioni. Ionizirajuće zračenje uključuje zračenje koje dolazi od prirodnih i umjetnih radioaktivnih materijala.⁴ U tu skupinu spada: kozmičko, gama i rendgensko (eventualno i dio UV), ali i sva čestična zračenja (protoni, neutroni, elektroni, ioni...)⁵

Neionizirajuća zračenja nemaju dovoljno energije za ionizaciju atoma i kidanje kemijskih veza preko netermičkih procesa. Primjeri neionizirajućeg zračenja su: vidljiva svjetlost, infracrveno zračenje, radiovalovi, mikrovalovi, sunčeva svjetlost⁶ i nižeenergetsko ultraljubičasto zračenje.⁷

2.1. Ionizirajuće zračenje

Ionizirajuće zračenje dolazi od jezgre atoma, osnovnih građevnih blokova materije. Većina atoma je stabilna, ali se određeni atomi mijenjaju ili dezintegriraju u potpuno nove atome i za njih se kaže da su "nestabilni" ili "radioaktivni". Nestabilni atom ima višak unutarnje energije, što rezultira spontanom promjenom jezgre, tzv. "radioaktivnim raspadom".⁸ Nestabilna jezgra emitira suvišnu energiju kao zračenje u obliku gama zračenja ili brzih subatomske čestice. Postoje emisije *alfa* (α), *beta* (β) i *gama* (γ) zračenja. Cijelo vrijeme, atom napreduje u jednom ili više koraka prema stabilnom stanju u kojem više nije radioaktivan.

Alfa-zračenje (α -zrake) je čestično ionizirajuće zračenje sastavljeno od roja α -čestica (brzine $1,6 \cdot 10^6$ m/s) izbačenih iz teških atomskih jezgara radioaktivnim α -raspadima. Alfa čestice su dvostruko nabijene čestice jer se sastoje od dva protona i dva neutrona, to su

⁴ CANADIAN NUCLEAR SAFETY COMMISSION (CNSC), *Introduction to Radiation*, 2012., <https://nuclearsafety.gc.ca/eng/pdfs/Reading-Room/radiation/Introduction-to-Radiation-eng.pdf>, str. 1.-36., pristupljeno: 18. studeni 2018.

⁵ DESNICA VLADAN, op.cit., str. 10.

⁶ CANADIAN NUCLEAR SAFETY COMMISSION (CNSC), op.cit., str. 1.-36.

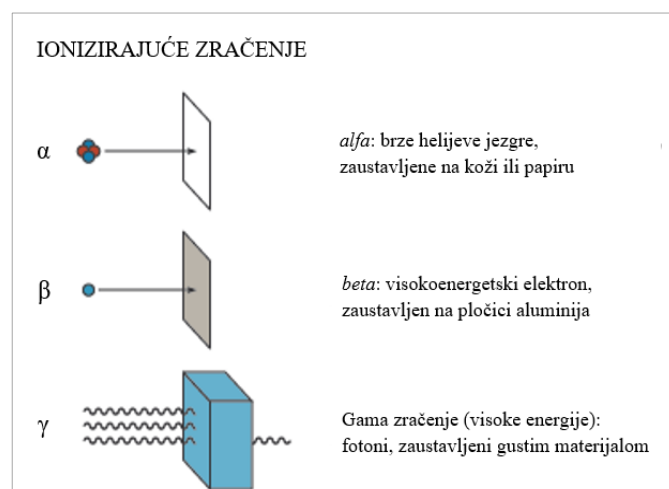
⁷ DESNICA VLADAN, op.cit., str. 1.

⁸ WORLD NUCLEAR ASSOCIATION, <http://www.world-nuclear.org/nuclear-basics/what-is-radiation.aspx>, pristupljeno: 18. studeni 2018.

zapravo ionizirane atomske jezgre helija-4.⁹ Ovakav naboj i relativno spora brzina te visoka masa alfa čestica znači da one lakše reagiraju s tvarima nego beta čestice ili gama zrake zbog čega brzo gube energiju. Stoga posjeduju manju moć prodiranja i mogu se zaustaviti na prvom slojem kože ili listu papira, ali unutar tijela mogu prouzročiti jače biološko oštećenje od drugih vrsta zračenja (sl. 2.).

Beta-zračenje (β -zrake) je također čestično ionizirajuće zračenje koje se sastoji od roja β -čestica, brzih elektrona ili pozitrona izbačenih iz teških atomskih jezgara. Beta čestice mogu biti negativnog naboja ukoliko nastaju raspadom jezgara s viškom neutrona ili pozitivnog naboja ako nastaju prilikom raspada nuklida s viškom protona. Lakše su i izbacuju se mnogo većom brzinom (0,5 do 0,9 brzine svjetlosti) nego alfa čestice (sl. 2.).^{10,11}

Gama-zračenje, γ -zrake, poput svjetla, predstavljaju energiju koja se prenosi u valu bez kretanja materijala.¹² To su elektromagnetski valovi vrlo visokih frekvencija i energije (od 10 keV do 17,6 MeV, što odgovara valnim duljinama od 10^{-9} do 10^{-12} cm), te velike prodorne moći (sl. 2.).



Sl. 2. Shematski prikaz α , β i γ zraka te mogućnost njihovog prodora kroz različite materijale

⁹ Encyclopaedia Britannica, <https://www.britannica.com/science/alpha-particle>, pristupljeno: 18. studeni 2018.

¹⁰ Propuštajući radioaktivno zračenje kroz tanke listiće aluminijske, Ernest Rutherford je 1898. utvrdio da se mogu razlikovati dvije vrste zračenja uranijevih spojeva. Zračenje koje nije moglo proći kroz aluminijsku pločicu debljine 0,02 mm nazvao je alfa-zračenjem, a zračenje koje je prolazilo i kroz deblje pločice nazvao je beta-zračenjem.

¹¹ WORLD NUCLEAR ASSOCIATION, <http://www.world-nuclear.org/nuclear-basics/what-is-radiation.aspx>, pristupljeno: 18. studeni 2018.

¹² Brzina svjetlosti, c , je brzina širenja elektromagnetskih valova; osnovna je prirodna konstanta koja u vakuumu iznosi: 299 792 458 m/s, izvor: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=9885>, 18. studeni 2018.

Gama zrake nastaju prilikom kvantnih prijelaza atomskih jezgri s pobuđenih stanja procesom kočnog zračenja brzih elektrona tijekom sudara s atomskim jezgrama te u procesima pretvorbi subatomskih čestica.¹³ Pri radioaktivnom raspadanju, npr. nakon alfa-zračenja ili beta-zračenja, jezgre često emitiraju gama-zračenje, koje se može znatno razlikovati po energiji.¹⁴

Gama zrake lako prolaze kroz materijale i imaju dovoljno energije da ioniziraju materiju i stoga mogu oštetiti žive stanice u svim fazama njihovog razvoja. Ionizirajuće zračenje ima sposobnost utjecaja na velike kemijske molekule od kojih su sastavljena sva živa bića te na taj način uzrokuje značajne biološke promjene. Velika prodornost osigurava efikasnost i pouzdanost biocidnog djelovanja. Šteta nastala u ćeliji ili tkivu proporcionalna je broju ionizirajućih putova proizvedenih u apsorbirajućem materijalu.¹⁵

Mnoge umjetnine građene od organskog materijala (slike, knjige, namještaj, predmeti od tekstila i kože, arhivski dokumenti itd.) predstavljaju hranu nametnicima koji ih ugrožavaju. Tako je npr. celuloza (komponenta drva, drvenih skulptura) hrana crvotočinama čije larve uništavaju drvo u kojem se zateknu. Uklanjanje nametnika vrlo je važan, ali ne i jednostavan postupak, a najefikasnijom metodom se pokazala radijacijska metoda dezinfekcije. To je fizikalna, nekontaktna metoda koja se zasniva na zračenju materijala visokoenergetskim fotonima elektromagnetskog zračenja, odn. γ -zrakama iz radioaktivnog kobalta-60.¹⁶ Energija gama zračenja cijepa kemijske veze, čime posebno narušava velike molekule DNA, stoga stanice ozračenog organizma gube sposobnost reprodukcije. Važno je ukloniti larve i crvotočine u razvoju jer tada provode najviše štete, dok odrasli organizmi, koji su otporniji, ako i prežive, gube sposobnost reprodukcije.

Radijacijska konzervacija kulturne baštine započeta je 60.-ih god. 20. st. Najpoznatiji primjer spašavanja je bila mumija Ramzesa II, zaražena mnogobrojnim raznovrsnim nametnicima. Ozračivanje je provedeno 1977. god. u sklopu njezine restauracije u Grenobleu u Francuskoj pod programom *Nucléart*.¹⁷

¹³ Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=21168>, pristupljeno: 18. studeni 2018.

¹⁴ ADROVIĆ FERIZ, *Gamma Radiation*, InTech, London, 2012., str. IX.

¹⁵ HOWARTH DANIELA, STALTER RICHARD, *Gamma Radiation*, u: Adrović Feriz (ur.), *Gamma Raditaion*, InTech, London, 2012.str. 43.-54.

¹⁶ KATUŠIN-RAŽEM B., RAŽEM D., *Kako radijacijska metoda konzerviranja predmeta kulturne baštine ispunjava etičke kriterije?*, Znanstvenostručniskup "Etički pristup umjetninama od tekstila", Hrvatski restauratorski zavod, Muzej Mimara, zagreb, 23.-25. 10. 2013., <http://www.h-r-z.hr/images/stories/novosti/tekstil/Katusin-Razem.pdf>, pristupljeno: 30. ožujka 2019.

¹⁷ Atelier de Recherche et de Conservation, <http://www.arc-nucleart.fr/Pages/Presentation/Historique.aspx>, pristupljeno: 30. ožujka 2019.

2.2. Ionizirajuće zračenje: izvor i proces



Sl. 3. Izvor zračenja,
Laboratorij za radijacijsku kemiju i
dozimetriju, Institut Ruđer Bošković

U Hrvatskoj postoji samo jedan višenamjenskim panoramski uređaj za ozračivanje gama zrakama ^{60}Co , a nalazi se u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju (LRKD) Instituta Ruđer Bošković (IRB).

Izvor zračenja (sl. 3.) se sastoji od 24 nosača sa šipkama unutar kojih se nalaze kapsule radioaktivnog izotopa kobalta, ^{60}Co . Šipke zauzimaju oblik cilindričnog kaveza (promjera 32 cm i visine 32 cm) i ovješene su na kablovima, svaka unutar svoje vodilne cijevi uz mogućnost pomicanja između sigurnosnog i radnog položaja.

Sigurnosni položaj se nalazi unutar suhog spremnika (obloženog pijeskom koji služi kao zaštita) na dnu

skladišnog otvora ukopanog u pod komore za ozračivanje. Izvor se iz svog sigurnog položaja iz podzemnog spremišta dovodi u radni položaj pomoću elektromotornog pogona, ali pri tom svaka sigurnosna šipka ostaje u svojoj vodećoj cijevi iz sigurnosnih razloga.¹⁸ Prostorija za ozračivanje je pravokutnog oblika, 4,9 m × 3,9 m × 3,5 m, tako da je istovremeno moguće obraditi 4 – 6 m³ materijala. Kada je izvor zračenja u radnom položaju, njegovo središte je na visini od 0,7 m iznad poda prostorije za ozračivanje. Dozimetrija komore za ozračivanje se provodi prilikom svake nadopune izvora novim ^{60}Co pomoću ionizacijske komore. Rutinska kontrola zračenja, odn. provjeravanje da je ispostavljena tražena doza zračenja se provodi pomoću etanol-klorbenzenskog dozimetrijskog sustava.

S obzirom da izvor zračenja ima oblik cilindra, tako i polje zračenja oko njega ima cilindričnu simetriju. Brzina doze zračenja u svim točkama na određenoj visini ovisi samo o udaljenosti od osi izvora; odnosno, u svim horizontalnim ravninama krivulje izodoze imaju oblik krugova. Tako u vertikalnim ravninama na bilo kojoj udaljenosti od osi izvora, brzina doze varira s visinom od poda komore, dostižući maksimum na visini središta cilindra, 0,7 m iznad poda. Maksimum je izraženiji ukoliko je vertikalna ravnina bliža osi izvora. U

¹⁸ KATUŠIN-RAŽEM B., BRAUN M., RAŽEM D., MIHALJEVIĆ B., PUCIĆ I., The State of the Art in Radiation Processing for Cultural Heritage in Croatia, u: MTCED-Editing Unit (ur.), *IAEA Radiation Technology Series. Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation*, br. 6., International Atomic Energy Agency, Beč, 2017., str. 207.-216.

horizontalnoj ravnini na 0,7 m iznad poda, doza se smanjuje obrnuto s r 1,96. Ako bi se sva radioaktivnost koncentrirala u središtu cilindra izvora, brzina doze bi se smanjila obrnuto proporcionalno kvadratu udaljenosti (tj. s r^2).

Ovi podaci o ozračivanju su bitni kako bi se osigurala ravnomjernija doza tijekom ozračivanja većih predmeta kulturne baštine. Generalno se veći objekti postavljaju dalje od osi izvora, gdje je zakrivljenost izodoze manja, dok se manji predmeti mogu smjestiti bliže i postaviti jedan na drugi (ako su upakirani u kutije), tako da ukupna visina ne prelazi 1,4 m (tj. $2 \times 0,7$ m). Nakon određenog propisanog vremena ozračivanja, predmete je potrebno rotirati oko okomite osi za 180° , a one iznad 0,7 m se moraju zamijeniti s onima ispod. U slučaju većih objekata, kao što su npr. skulpture, moguća je samo rotacija oko okomite osi za 180° . Oni dijelovi koji su na visini 0,7 m dobivaju najveću dozu dok dijelovi na dnu i oni pri vrhu primaju najmanju dozu. U tom slučaju je važno uzeti u obzir da je minimalna doza još uvijek dovoljna za postizanje željenog učinka.

Tako je, na primjer, preporučena doza za dezinfekciju kukaca u komori postavljena na 2 kGy, iako bi 0,5 kGy bilo dovoljno ako bi se ta doza homogeno raspodijelila.

2. 3. Dozimetrija

Dozimetrija (doza + -metrija) je mjerenje i računanje energije koju zračenje predaje tvari, proučavanje utjecaja različitih vrsta ionizirajućega zračenja na tvari, tkiva i organe i mjerenje brzine raspadanja radioaktivne tvari. Važne veličine kojima se povisuje izloženost tvari ionizirajućem zračenju i učinke uzrokovane energijom zračenja su npr. apsorbirana doza, efektivna i ekvivalentna doza, a brzinu raspadanja radioaktivne tvari opisuju aktivnost radioaktivnog izvora.¹⁹

Svrha dozimetrije je osigurati da isporučene doze koje se primjenjuju tijekom tretmana odgovaraju onima koje su potrebne za postizanje željenih kemijsko-fizičkih ili bioloških učinaka u ozračenim materijalima.

Apsorbirana doza, D , je dozimetrijska veličina koja opisuje povećanje unutrašnje energije (fizičke i kemijske učinke) u tvari izloženoj ionizirajućem zračenju.²⁰ Ona je navažniji parametar i o njoj ovise svi efekti zračenja. Označava energiju zračenja koju je

¹⁹ Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=16088>, pristupljeno 19. prosinca 2018.

²⁰ Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=3443>, pristupljeno 19. prosinca 2018.

primio ozračeni medij. Međunarodna komisija za radijacijske jedinice i mjerenja definirala je apsorbiranu dozu (D) kao "srednju energiju, $\bar{\epsilon}$, koju ionizirajuće zračenje daje materijalu u elementu volumena podijeljenom s masom, dm , tog elementa volumena": $D = \frac{d\bar{\epsilon}}{dm}$.²¹

Oznaka za apsorbiranu dozu prema SI (fra. *Système International d'Unités*) sustavu jedinica je grej, Gy (1 Gy = 1 J/kg).²² Jedinica apsorbirane doze grej (Gy=J/kg) definirana je dozom zračenja koje je tijelu mase 1kg predalo energiju jednog džula (J). Osnovni sastavni elementi, koji su potrebni za izračunavanje apsorbirane doze su: fizikalne osobine radionuklida, podatci o prostornoj raspodjeli, tj. biološkoj raspodjeli radionuklida koji je izvor zračenja te procjena doze.²³ Za bilo koji uvjet ozračivanja, potrebno je specificirati apsorbiranu dozu u određenom predmetnom materijalu jer različiti materijali (kao što su drvo, papir ili bilo koji prirodni ili umjetni / sintetički organski materijal) imaju različitu apsorpciju zračenja.²⁴ Ovisno o osjetljivosti materijala na zračenje, preporučene apsorpcijske doze za dezinfekciju kreću se od 0,5 kGy do 2 kGy, dok je za uklanjanje gljivica maksimalna apsorpcijska doza do 20 kGy.²⁵ Parametri koji utječu kod određivanja doze zračenja su: početna razina biološkog zagađenja, radioosjetljivost kontaminacijske flore, prihvatljiva redukcija nametnika ili zagađivača. Pri tome se mora voditi računa o minimalnom oštećenju ozračenog materijala.²⁶

Brzina apsorbirane doze, \dot{D} , je kvocijent povećanja apsorbirane doze i vremena u kojem je to povećanje nastalo: $\dot{D}[\text{Gy/s}] = D[\text{Gy}]/t[\text{s}]$.²⁷ Jedinica za brzinu apsorbirane doze je grej u sekundi (Gy/s). Brzina apsorbirane doze, ovisi o jačini polja zračenja, a polje zračenja ovisi o aktivnosti izvora, tj. broju raspada u vremenu. Jačina polja se smanjuje s kvadratom udaljenosti od izvora zračenja. Brzina doze može se smanjiti primjenom prema potrebi. Bira se najmanja doza koja ne proizvodi neželjene efekte, a osigurava željenu konzervaciju.²⁸

²¹ VASQUEZ P., Fundamentals of Radiation Processing Technology, u: MTCED-Editing Unit (ur.), IAEA Radiation Technology Series. Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation, br. 6., International Atomic Energy Agency, Beč, 2017., str. 43.-48.

²² PUCIĆ IRINA, Radijacijske metode u zaštiti kulturne baštine (seminar). Utjecaj gama zračenja na predmete kulturne baštine od organskih materijala, Laboratorij za radijacijsku kemiju i dozimetriju Institut Ruđer Bošković Zagreb, Hrvatska, https://bib.irb.hr/datoteka/548819.Utjecaj_gamma_zracenja_na_predmete_kulturne_bastine_od_organiskih_materijala_-_Pucic_-_IRB.pdf, pristupljeno 17. ožujka 2019.

²³ GRBAC MATEJA, Primjena ionizirajućeg zračenja za zaštitu predmeta kulturne baštine, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2015., str. 12.

²⁴ VASQUEZ P., op.cit., str. 43.-48.

²⁵ PUCIĆ IRINA, op.cit., pristupljeno 17. ožujka 2019.

²⁶ Ibid., pristupljeno 17. ožujka 2019.

²⁷ Ibid., pristupljeno 17. ožujka 2019.

²⁸ Ibid., pristupljeno 17. ožujka 2019.

2.4. Uređaji za zapažanje i mjerenje ionizirajućeg zračenja

Za zapažanja zračenja se koriste detektori zračenja, dok mjerni instrumenti, odnosno brojači, imaju širi spektar primijene jer osim zapažanja pojedinih čestica ili fotona, omogućavaju i njihovo brojanje. Mjerni instrumenti primjenjuju kvantitativno poznat odnos između nekog svojstva zračenja koje se mjeri i pojave koju je zračenje izazvalo. Postoje mnogi uređaji koji su napravljeni za zapažanje i mjerenje zračenja, a može ih se razvrstati u tri osnovne skupine, a to su: vizualizatori tragova, dozimetri i brojači. Osim ovih uređaja, postoje i razni uređaji posebnih namjena, npr. za razlučivanje pojedinih vrsta zračenja po energijama, masama čestica (analizatori, spektrometri), za promatranje slike prozračenih predmeta (fluorescentni zastori i elektronički pretvornici).²⁹

Vizualizatori tragova su uređaji pomoću kojih se na temelju nekog međudjelovanja mogu privremeno ili trajno vidjeti tragovi čestica ili fotona u tvari kao npr. radiografski sloj i Wilsonova maglena komora.³⁰ Ovi uređaji su se ranije često primjenjivali u znanstvenim istraživanjima, gdje se promatranjem i mjerenjem tragova čestica i fotona mogu saznati većina njihovih svojstava.³¹

Brojači ili detektori su uređaji pomoću kojih se registriraju i broje pojedine naelektrizirane čestice a i fotoni (npr. gama-zračenja). Primjeri takvih uređaja su Geiger-Müllerov brojač u kojemu čestice uzrokuju lančanu ionizaciju plina, scintilacijski brojač te mnogi suvremeni brojači koji brojači mjere istodobno s više detektora i više mjernih kanala, pa se prostorni raspored radioaktivne tvari u nekoj drugoj tvari može vrlo točno odrediti (gama kamere).³²

Dozimetri su uređaji pomoću kojih se mjeri energija (doza) koju je zračenje predalo tvari. Takvim uređajima pripada radiografski sloj u kojemu se mjeri zacrnjenje uzorkovano zračenjem, ionizacijske komore, luminiscentni slojevi i kemijski dozimetri.

Kemijski dozimetri pokazuju kemijske promjene izazvane apsorbiranom energijom ionizirajućeg zračenja dovedena odabranom sistemom u kojem izaziva kemijsku reakciju.

²⁹ JAKOBOVIĆ ZVONIMIR, *Čovjek i ionizirajuće zračenje*, Školska knjiga, Zagreb, 1991., str. 56.

³⁰ Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=66207>, pristupljeno 17. ožujka 2019.

³¹ JAKOBOVIĆ ZVONIMIR, op. cit., str. 56.

³² Ibid., str. 56.



Sl. 4. Etanol-klorbenzenski dozimetar, ECB

U Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju na Institutu Ruđer Bošković, gdje je provedeno ovo istraživanje, korišten je etanol-klorbenzenski dozimetar, ECB, (sl. 4.) pomoću kojeg se određuje apsorbirana doza zračenja.

Ovaj sustav je osmislio hrvatski znanstvenik i osnivač Laboratorija za radijacijsku kemiju i dozimetriju na IRB-u, dr. sc. Igor Dvornik, a temelji se na procesu utjecaja ionizirajućeg zračenja na radiolitičko formiranje klorovodične kiseline (HCl) u vodenoj otopini klorbenzena u etanolu. Kod otopine klorbenzena u etanolu u kojemu koncentracija nastalog HCl linearno raste s dozom namijenjen je dozimetriji visokih doza.³³

Ovaj sustav je zbog svoje jednostavnosti i pouzdanosti postao veoma popularan što potvrđuju i podaci Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA) prema kojima je ovaj sustav treći najrašireniji sustav u istraživačkim i industrijskim uređajima za ozračivanje diljem svijeta.³⁴

U rutinskoj kontroli pri očitavanju dozimetara se koristi oscilotitator zajedno ugrađen sa držačem ampula u čitač dozimetara. Ozračene ampule dozimetra se smještaju u držač ampula gdje se vrši visoko frekvencijsko konduktometrijsko očitavanje. Instrument prikazuje različite otklone na mjerilu zbog različitih koncentracija vodljivih vrsta u otopini uzrokovanih zračenjem. Na temelju koncentracija vodljivih vrsta namještaju se različiti rasponi osjetljivosti na oscilotitatoru. Ampule dozimetra se stavljaju u držač ampula te se zabilježi otklon instrumenta. Koristeći se kalibracijskim dijagramom izračuna se apsorbirana doza.³⁵

³³ GRBAC MATEJA, op. cit., str. 14.

³⁴ Ibid., str. 14.

³⁵ ASTM International, <https://www.astm.org/Standards/ISOASTM51538.htm>, pristupljeno 17. ožujka 2019.

3. OPĆI DIO: VEZIVA KORIŠTENA U RADU

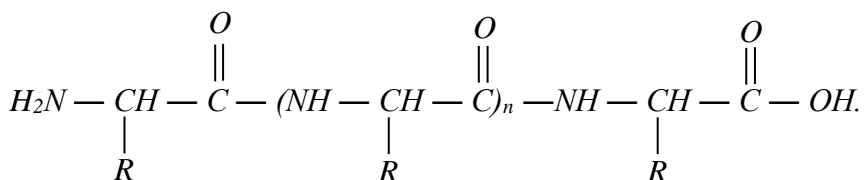
Vezivo je tvar koja međusobno povezuje čestice pigmenata te veže samu boju za preparaciju ili nosilac.³⁶ Vezivo zbog specifične refleksije svjetlosti utječe i na vizualan izgled boje (opširnije na str. 64., poglavlje 6.1.).³⁷

U ovome radu korišteno je šest različitih veziva koja su prema kemijskoj strukturi podijeljena u dvije grupe, na proteine prisutne u vezivima bjelanjka, žumanjka, cijelog jajeta, kazeina i tutkala te polisaharidi koje čine vezivo arapske gume.

Vezivni sistemi se mogu podijeliti i prema količini i funkciji pojedinih sastavnica na jednodjelne, dvodjelne i višedjelne vezivne sisteme.³⁸ Arapska guma spada u dvodjelne ili višedjelne vezivne sisteme koji predstavlja relativno dobar zaštitni koloid tempnim emulzijama. Bjelanjak spada u višedjelno vezivo jer već prirodno u svom sastavu ima i bjelačevinu i vodu i ulje. Žumanjak kao i cijelo jaje također su prirodna višedjelna veziva. Kazein pripremljen u umjetničke svrhe, predstavlja višedjelno vezivo jer sadrži bjelačevine, lužine i vodu. Tutkalo prema vezivnom sistemu spada u dvodjelno vezivo koje s vodom tvori "lažnu otopinu",³⁹ ali se u praksi koristi i kao komponenta višedjelnih vezivnih sistema.⁴⁰

3.1. Općenito o kemijskoj strukturi proteina

Proteini su sastavljeni od aminokiselinskih monomernih jedinica kovalentno povezanih u specifičnoj sekvenci preko peptidnih veza, što možemo smatrati kao osnovnom okosnicom:



³⁶ Artistsnetwork, <https://www.artistsnetwork.com/art-terms/binder-in-paint/>, pristupljeno 30. ožujka 2019.

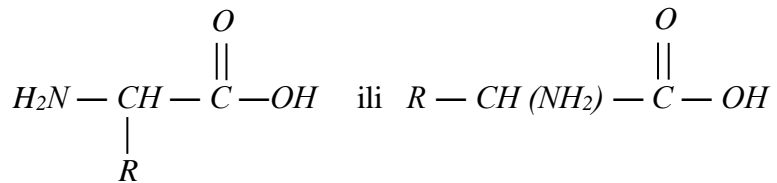
³⁷ KRAIGER-HOZO METKA, *Slikarstvo. Metode slikanja. Materijali.*, Svjetlost, Sarajevo, 1991., str. 331.

³⁸ Ibid., str. 332.-333.

³⁹ Lažna odopina je otopina kod koje se čestice mogu odvojiti filtriranjem za razliku od prave otopine koja je homogena smjesa tekućine i jednolično dispergiranih čestica., Ibid., str. 332.

⁴⁰ Ibid., str. 342.

Uobičajene aminokiseline koje tvore monomerne jedinice proteina su sve karboksilne organske kiseline, koje sadrže primarni amin (osim dva koji imaju vezan dušik u prstenu) na ugljiku pored karboksilnog ugljika. Opća struktura aminokiseline može se opisati kao:

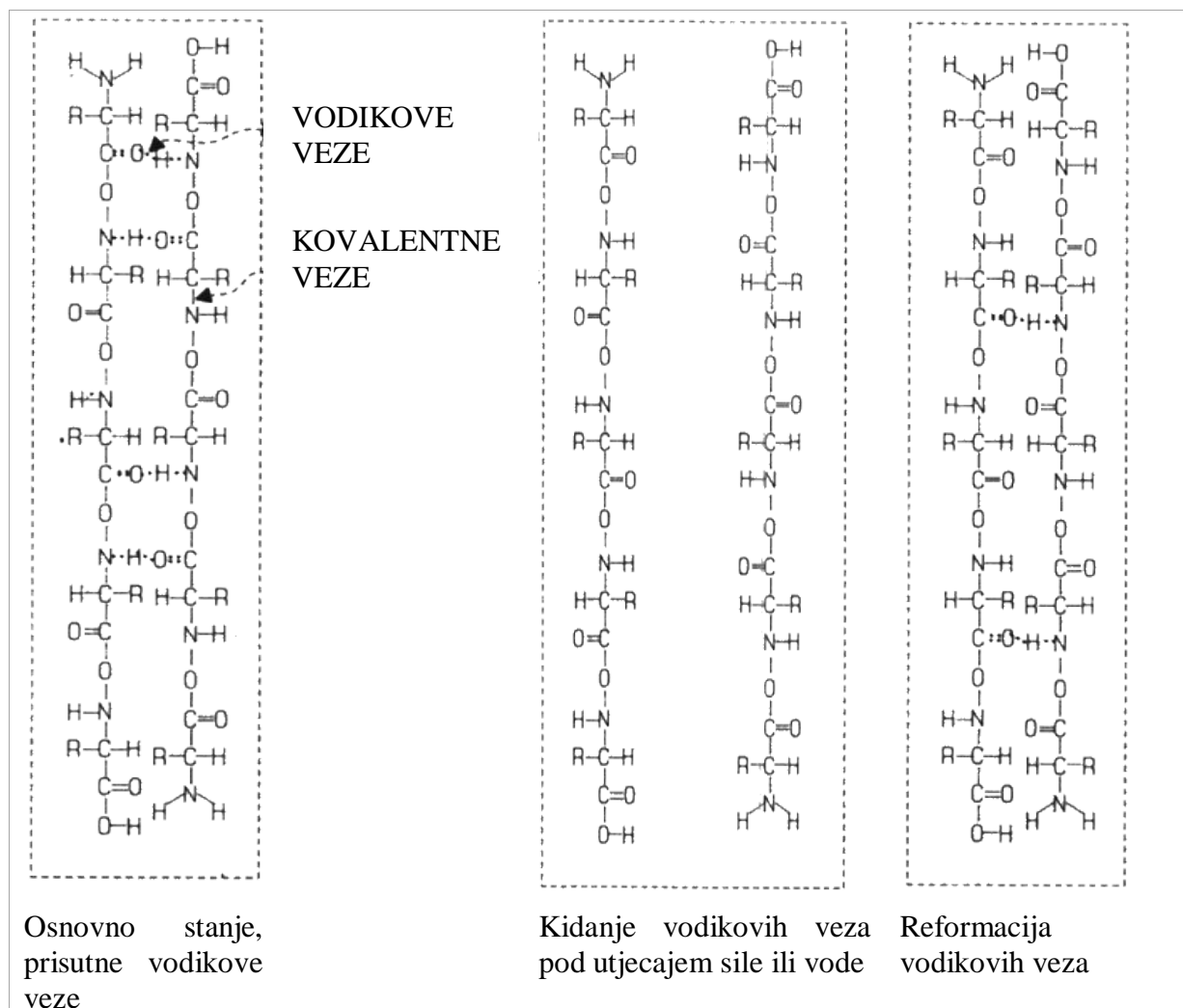


gdje "R" predstavlja niz atoma koji se mogu naći vezani za bazičnu strukturu, što dovodi do više od 20 pojedinačnih aminokiselina koje se mogu naći u prirodnom stanju (sl. 5.). Njihove strukture razlikuju se kao složene varijacije tematske karboksilne kiseline koja sadrži amin. Upravo te varijacije uzrokuju diferencijaciju između tipova proteina, a kombinacija amina i kiselina daje proteinskim ljepilima posebnu povezanost. U strukturama lanaca mogu biti različite skupine:

ALKILNE SKUPINE		AROMATIČNE SKUPINE	
	Glicin		Fenilalanin
	Alanin		Tirozin
	Valin	HETEROCIKLIČNE SKUPINE	
	Leucin		Prolin
	Izoleucin		Hidroksiprolin
HIDROKSIALKILNE SKUPINE			
	Serin		
	Treonin		Histidin
KISELINSKE SKUPINE			
	Asparaginska kiselina		Triptofan
	Glutaminska kiselina		
OSNOVNA STRANA LANCA		SUMPOR U STRUKTURI	
	Lizin		Cistein
	Hidroksilizin		Metionin
	Arginin		

Sl. 5. Vrste aminokiselina i njihovih strukturnih formula

Skupina -NH- u lancima obično ima slab pozitivni naboj, a skupine =O imaju tendenciju slabog negativnog naboja. Ako su te grupe jedna uz drugu, ili na istom lancu ili na različitim lancima, one će se povezati, formirajući vodikove veze, ali te se veze lako slome i reformiraju. Vodikove veze, iako slabe u usporedbi s kovalentnim vezama (veze koje drže atome zajedno u molekuli), još uvijek proizvode jake kohezivne sile između molekula. Vodikova veza omogućuje da molekule ljepljivo snažno reagiraju s odgovarajućim supstratima kao što je drvo i da djeluju kao snažna ljepljiva (sl. 6.).



Sl. 6. Shematski prikaz reformacije vodikovih veza pod utjecajem vanjske sile ili vode

3.2. Arapska guma ili gumi arabika

Arapska guma je dobila naziv zbog toga što se izvozila u Europu preko arapskih luka, a u srednjem vijeku je bila poznata i kao turska guma.⁴¹ Prema riječima sudanskih istraživača podrijetlo naziva arapske gume potječe od sudanskog plemena Bedža koji žive blizu Crvenog mora. Na bedžanskom jeziku "arapsko/arabic" znači "transparentno", tako da naziv arapska guma u prijevodu označava "transparentnu gumu vrhunske kvalitete oslođenu od kore".⁴²

Arapska guma je najstariji i najpoznatiji polisaharid dobiven od biljaka, a dobiva se zarezivanjem debla i grana stabala *Acaciae* (sl. 7.). Nastaje sušenjem eksudata⁴³ koji može biti raznih boja, ovisno o pokrajini i vrsti drveća (sl. 8.). Takva smolasta izlučevina koja se brzo stvrdne na zraku nakon ozljeđivanja kore stabla, predstavlja zaštitni mehanizam protiv kukaca, mikrobioloških kontaminacija, ali i mehaničkih ozljeda.⁴⁴ Najbolje vrste arapske gume dolaze pod imenom: *senegal*, *kordofan*, guma *albissimum*...⁴⁵ Glavni proizvođači arapske gume su Sudan, Čad, Nigerija i Senegal.



Sl. 7. Lučenje arapske gume zarezivanjem stabla



Sl. 8. Osušeni eksudat arapske gume

⁴¹ TURINSKI ŽIVOJIN, *Boje, veziva, tehnike slikanja*, Biblioteka Zodijak, Beograd, 1970., str. 880.

⁴² KENNEDY F. JOHN, PHILLIPS O. GLYN, WILLIAMS A. PETER, *Gum Arabic*, Royal Society of Chemistry, London, 2011., str. 3.

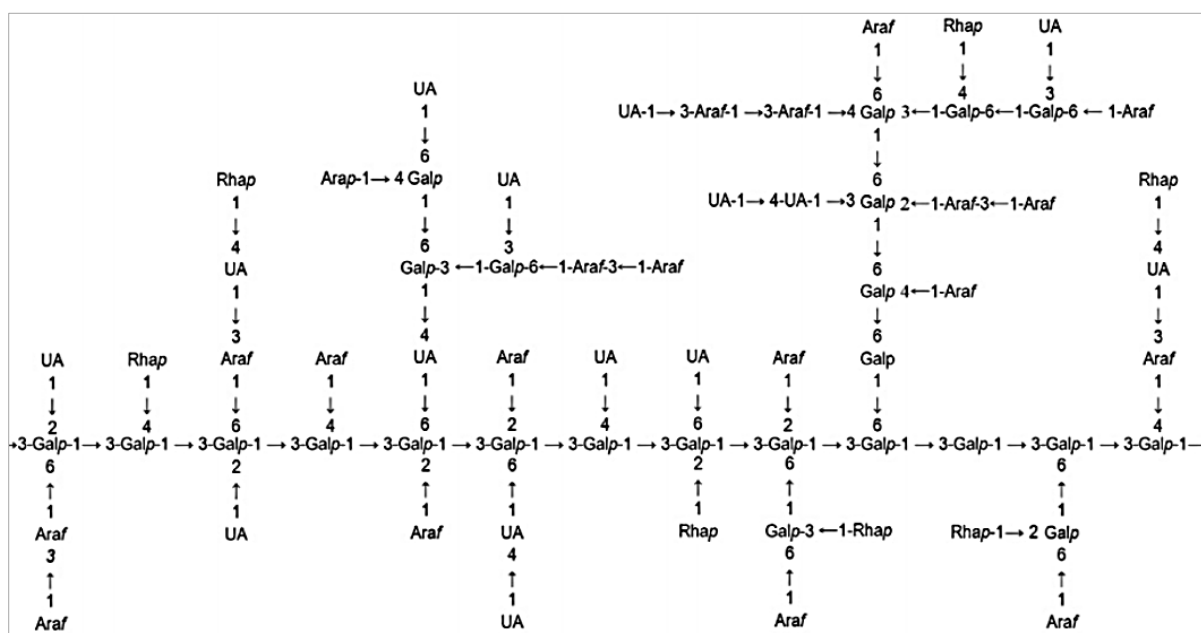
⁴³ Eksudat je smolasta prirodna sirovina koju biljka izlučuje spontano ili nakon ranjavanja, Struna, Hrvatsko strukovno nazivlje, <http://struna.ihji.hr/naziv/eksudat/11796/>, pristupljeno 9. veljače 2019.

⁴⁴ GRANZOTTO CLARA, SUTHERLAND KEN, ARSLANOGLU JULIE, FERGUSON A. GLEN, Discrimination of Acacia gums by MALDI-TOF MS: applications to micro-samples from works of art, *Microchemical Journal*, vol. 144, 2019., str. 229.-241.

⁴⁵ *Albissimum* guma koja je skoro potpuno bezbojna jer je pročišćena pomoću alkohola

3.1.1. Kemijska struktura arapske gume

Arapska gum je prirodni razgranati lanac, višenamjenski hidrokoloid⁴⁶ s neutralnim ili blago kiselim arabino-galaktan-protein kompleksom.⁴⁷ To je mješavina polielektrolita povezanih s kalcijevim, magnezijevim i kalijevim solima.⁴⁸ Ovaj hibridni polielektrolit sadrži i proteinske i polisaharidne podjedinice sastavljene od šest ugljikohidratnih dijelova: galaktopiranoza (Galp), arabinopiranoza (Arap), arabinofuranoza (Araf), ramnopiranoza (Rhap), glukuropiranozil uronske kiseline i 4-O metil glukuropiranozil uronske kiseline (vidi str. 20., tablica 1.). Također sadrži mali udio proteina s hidroksiprolinom, prolinom i serinom koji je ujedno glavna aminokiselina.⁴⁹ Glavni lanac je sastavljen od 1,3 povezanih β-galaktopiranozilnih jedinica (Galp), a te jedinice su sastavljene od bočnih lanaca povezanih s glavnim lancem pomoću 1,6-veza. I glavni i bočni lanci sadrže jedinice ugljikohidratnih dijelova, dok su uronske kiseline uglavnom krajnje jedinice (sl. 9.).⁵⁰



Sl. 9. Ilustracija predloženih struktura jezgre polisaharida arapske gume *Acacia senegal*

⁴⁶ Hidrokoloide su velika skupina prirodnih biljnih produkata koje imaju sposobnost da u vodi stvaraju gel-formu. Bubre velikom brzinom pri čemu povećavaju viskozitet tekućina.

Edinformatics, http://www.edinformatics.com/math_science/hydrocolloids.htm, pristupljeno 9. veljače 2019.

⁴⁷ ADBELKAREEM ABDALL AHMED, HUSSEIN MUSA TAHA, HUSSEIN MUSA HASSAN, Chemistry, Biological, and Pharmacological Properties of Gum Arabic, u: MÉRILLON J.-M., RAMAWAT K. G. (ur.), *Bioactive Molecules in Food*, Springer International Publishing, New York, 2018., str. 1.-18.

⁴⁸ ATGIE MARINA, *Composition and structure of gum Arabic in solution and at oil-water interfaces*, Doktorska teza, Université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), Toulouse, 2018., str.

⁴⁹ KENNEDY F. JOHN, PHILLIPS O. GLYN, WILLIAMS A. PETER....., op.cit., str. 179. – 180.

⁵⁰ GRANZOTTO CLARA i dr., op. cit., str. 229.-241.

Tablica 1. Naziv, kemijska struktura i udio pojedinih komponenti* u arapskoj gumi

NAZIV KOMPONENTE	KEMIJSKA STRUKTURA	UDIO (%)
GALAKTOZA		39 - 44
ARABINOZA		24 - 27
RAMNOZA		12 - 16
GLUKORONSKA KISELINA		15 - 16
4-O- METILGLUKORONSKA KISELINA		1.5
PROTEINI		1.5 - 2.4
VLAGA		12 - 16

*Udio komponenti varira ovisno o vrsti gume i mjestu na kojem raste.

Hidroliza mješavine polielektrolita povezanih s kalcijevim, magnezijevim i kalijevim solima daje tri glavne frakcije polisaharida i proteina – arabinogalaktan, arabinogalaktan protein i glikoprotein koji se međusobno razlikuju po molekularnoj težini i kemijskim sastavima.⁵¹

⁵¹ KENNEDY F. JOHN, PHILLIPS O. GLYN, WILLIAMS A. PETER, op.cit., str. 179. – 180.

3.1.2. Fizikalno-kemijska svojstva arapske gume

Fizikalna svojstva arapske gume ovise raznim tretmanima nakon skupljanja, kao što su pranje, sušenje, izbjeljivanje na suncu, ali i o uvjetima pohrane. Najkvalitetnija arapska guma je narančasto-smeđe boje, okruglog oblika ili u obliku suza. S obzirom da je guma netopiva u alkoholu, njegovim dodavanjem gustoj i filtriranoj otopini arapske gume, ona će se izlučiti te će se dobiti najfinija i najčišća arapska guma.⁵² Veoma važno svojstvo arapske gume je njezina mogućnost topljenja u vodi (konc. oko 50% w/v i više), dok je viskoznost relativno mala u usporedbi sa drugim gumama,⁵³ zbog čega se koristi za zgušnjavanje i sredstvo za vezanje.⁵⁴ Smatra se da je senegalska guma jedina vrsta gume koja bi se trebala koristiti u slikarstvu, a nakon otapanja u vodi ne bi trebala ostaviti nepotreban talog.⁵⁵

Važno svojstvo je također i otežana reaktivnost s drugim kemijskim spojevima, stoga se miješa sa svim pigmentima, a s uljanim vezivom tvori emulziju.⁵⁶ Tekuća otopina arapske gume je svijetlije boje, bez okusa i kiselog pH (pH ~ 4,5). Njezina viskoznost se može modificirati dodatkom kiselina ili baza, jer one mijenjaju elektrostatički naboj na makromolekulama.⁵⁷ U umjetnosti se kod pripreme najčešće dodavao boraks za neutralizaciju i 1% fenola ili *aqua calcarea*,⁵⁸ a ti su dodaci ujedno djelovali i kao konzervansi.⁵⁹ Guma također djeluje kao tenzid, tj. smanjuje površinsku napetost vode.⁶⁰

Kao što je već opisano u prethodnom poglavlju o kemijskoj strukturi, arapska guma je prirodna smjesa složenih hidrofilnih ugljikohidrata i hidrofobnih proteinskih sastojaka. Hidrofobna komponenta proteina funkcionira kao emulgator koji se adsorbira na površinu uljnih kapljica, dok hidrofilna ugljikohidratna komponenta inhibira flokulaciju⁶¹ i

⁵² KRAIGER-HOZO METKA, op.cit., str. 363.

⁵³ Ibid., str. 363.

⁵⁴ RAVINES PATRICK, Gum Arabic: A review of its physical properties and chemical compositions, *Studies in conservation*, vol. 43, 1998 - Issue sup2: Painting Techniques History, Materials and Studio Practice: Summaries of the Posters at the Dublin Congress, 7-11 September 1998

⁵⁵ GETTEN J. RUTHERFORD, STOUT L. GEORGE., *Painting Mterials, A Short Encyclopaedia*, Dover Publications, New York, 1966., str. 28.

⁵⁶ KRAIGER-HOZO METKA, op. cit., str. 363.

⁵⁷ MUSA HUSSEIN HASSAN i dr., op.cit., 2018., str. 1. – 18.

⁵⁸ *Aqua calcarea* je naziv za vapnenu vodu, odnosno vodenu otopinu kalcijevog hidroksida, Ca(OH)₂(aq). Izvor: Struna, Hrvatsko strukovno nazivlje, <http://struna.ihj.hr/naziv/kalcijev-hidroksid/35013/>, pristupljeno 1. travnja 2019.

⁵⁹ KRAIGER-HOZO METKA..., op. cit., str. 363.

⁶⁰ AIC, The Book and Paper Group of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, *Adhesives*, http://www.conservation-wiki.com/w/images/5/53/46_adhesives.pdf, 9. veljače 2019.

⁶¹ Flokulacija, srodna koagulaciji, u kojoj jednakim procesom umjesto grudica nastaju pahuljice i sl. rahle nakupine. Koagulacija i flokulacija tehnički su važni procesi, npr. u proizvodnji tinte, ljepila, u kozmetičkoj industriji i dr.,

koalescenciju⁶² molekula elektrostatičkim i steričkim odbijanjem u aditivima, npr. u hrani. Dakle, arapska guma ima mogućnost enkapsulacije⁶³ zbog jedinstvene strukture nalik na cvat⁶⁴ kod kojeg se hidrofobni peptidni lanac adsorbira na površini ulja, dok hidrofilne jedinice ugljikohidrata prodiru u vodenu otopinu, osiguravajući barijeru i sprječavajući agregaciju kapljica i koalescenciju. Osim toga, kada se arapska guma enkapsuliranog ulja osuši, izlaganje ulja zraku se minimalizira, čime se smanjuju bilo kakve degradacijske reakcije kao što je oksidacija. Sličan mehanizam se vjerojatno odvija u vezanju slikanog sloja u slučaju pigmentata, bojila i lake pigmentata.⁶⁵ U otopini se boje dispergiraju i onemogućena im je sedimentacija, agregiranje⁶⁶ i koalescencija. Sušenjem sustava *arapska guma-pigment*, smanjuje se kontakt sa zrakom i enkapsulirane arapske gume s određenim pigmentom ili bojom, te se na taj način minimaliziraju svi degradacijski procesi.⁶⁷

Emulzije napravljene od guma se razlikuju od smola po topljivosti u vodi i netopljivosti u masnim i esencijalnim masnim uljima. 50%-tna otopina arapske gume daje gustu tekućinu koja može biti emulgirana s masnim uljima na isti način kao i jajčana tempera (u tom slučaju moguće je dodati dvostruku količinu uljane komponente u odnosu na otopinu arapske gume). Sastav polisaharida utječe na topljivost arapske gume (postotak polisaharida u odnosu na udio polipeptidnih dijelova) i njegovu elektroforetsku pokretljivost (na koju najviše utječe udio glukuronske kiseline). Štoviše, postotak proteinskih dijelova predstavlja ključni parametar kod emulgiranja vodene otopine arapske gume s masnim uljima.⁶⁸

Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/trazi.aspx?t=flokulacija>,
<http://www.enciklopedija.hr/trazi.aspx?t=flokulacija>

⁶² Koalescencija je proces postajanja i srastanja dviju ili više tvari u jednu zajedničku tvar ili sustav., Cambridge dictionary, <https://dictionary.cambridge.org/dictionary/english/coalescence>, pristupljeno 20. veljače 2019.

⁶³ Enkapsulacija je obrada radi trajne izolacije otpada u metrijalima koji imaju nisku propusnost, Struna, Hrvatsko strukovno nazivlje, <http://struna.ihjj.hr/naziv/enkapsulacija/10981/>, pristupljeno 20. veljače 2019.

⁶⁴ Cvat (lat. *inflorescentia*), dio izdanka biljke koji na svojim ograncima nosi cvjetove, a najčešće se jasno ističe kao posebna cjelina.,

Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=13031>, pristupljeno 18. lipnja 2019.

⁶⁵ Lake pigments je pigment dobiven taloženjem boje s nekim inertnim vezivom, obično metalnom soli. Za razliku od vermilion, ultramarina i drugih pigmentata dobivenih od minerala zemlje, lake pigmenti su organski., izvor: HERBST WILLY, HUNGER KLAUS, Pigments, Organic., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.*, vol. 27., Frankfurt na Maini, 2000., str. 379.-424.

⁶⁶ Agregiranje (lat. *aggregare*: pridruživati), objedinjavanje, zbrajanje, spajanje dijelova u cjelinu., Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=861>, pristupljeno 20. veljače 2019.

⁶⁷ RAVINES PATRICK, *Gum Arabic...*op.cit., str. 1.

⁶⁸ ATGIE MARINA, op.cit., str. 17. – 18.

Emulzije guma su svijetle boje i daju pastelni izgled slikanom sloju te istovremenu kvalitetu nalik emajlu. Boje pomiješane s emulzijama gume su krtije i sklonije pucanju nego boje pomiješane s jajčanom temperom.⁶⁹

Sadržaj vlage olakšava topljivost ugljikohidrata i hidrofobnih proteina u arapskoj gumi. Hlapljiva tvar određuje prirodu i stupanj polimerizacije kompozicija sadržanih u šećeru (arabinoza, galaktoza i ramnoza) koje pokazuju jaka vezivna svojstva da djeluju kao emulzije i stabilizatori.

Glavni problem arapske gume kao veziva je što ono s vremenom postaje lomljivo i suho, pa je potrebno dodati med i/ili glicerin kako bi se povećala fleksibilnost veziva.⁷⁰ Spomenuti aditivi produljuju vrijeme sušenja veziva, a ponekad uzrokuju i dodatne probleme sušenja na slikama naslikanim akvarelnim bojama poput pucanja ili stvaranja kristala u filmovima boje. Vezivna snaga arapske gume znatno je manja od glutinskih i kazeinskih veziva.⁷¹

Količina topline koja se koristi u pripremi otopine može promijeniti topljivost gume. Grumeni arapske gume pripremljenih u vodi umjerene topline, rezultiraju stvaranju filmova koji su znatno više topivi u vodi nego oni pripremljeni u kipućoj vodi. PH vode je također važan faktor u topljivosti gume: nizak pH (uzrokovan ključanjem otopine) pogoduje netopljivosti.⁷²

3.1.3. Arapska guma kroz povijest i njezina primjena u umjetnosti

Kao što je već spomenuto u uvodnom dijelu da je arapska guma najstariji polisaharidni eksudat drveta akacije, njegov vezivni kapacitet su otkrili i stari Egipćani koji su gumu koristili još od drugog tisućljeća prije Krista kao ljepilo za omatanje mumija, kao veziva u mineralnim bojama pomoću kojih su pisali hijeroglif⁷³ te kao vezivo u akvarelnim bojama za slikanje na papirosu.⁷⁴ Kroz stoljeća se koristila kao medij za tinte i boje,⁷⁵ a od 17.

⁶⁹ DÖERNER MAX, *The Materials of the Artist and their use in paintings with notes and techniques of the old masters*, A Harvest Book, Harcourt INC., Orlando, Florida, 1984., str. 221.

⁷⁰ KRAIGER-HOZO METKA, op. cit., str. 363.

⁷¹ FRESSL IVO, *Slikarska tehnologija*, Orbis, Zagreb, 1966., str. 61.

⁷² American Institution for Conservation (AIC), http://www.conservation-wiki.com/wiki/Original_PCC, pristupljeno 22. veljače 2019.

⁷³ MUSA HUSSEIN HASSAN, AHMED ABDALLAH ABDELKAREEM, MUSA H. TAHA, Chemistry, Biological and Pharmacological Properties of Gum Arabic, u: Méryllon Jean Michel, Ramawat Kishan Gopal (ur.), *Bioactive Molecules in Food*, Springer International Publishing AG, Cham, 2019., str. 1.-18.

⁷⁴ FRESSL IVO, op.cit., str. 62.

⁷⁵ RAVINES PATRICK, op. cit., str. 1.

st.⁷⁶ pa sve do danas se koristi kao vezivo za akvarelne boje (sl. 10.)⁷⁷ i gvaš⁷⁸ te kao dodatak tempernim emulzijama.⁷⁹ Zanimljivo je da se arapska guma također koristila kao vezivo u razdoblja *Sentimentalni rezovi* (18. i 19. st.), koje se koristilo za pričvršćivanje pramenova kose na staklo (sl. 11).⁸⁰



Sl. 10. Abrecht Dürer, *Krilo plavog goluba*, 1500. ili 1512., studija, akvarel na pergamentu, 19.6 cm × 20 cm, Albertina, Beč



Sl. 11. Slika na staklu izrađena od kose pričvršćene arapskom gumom, 19.st.?, Arheološki muzej Istre, Pula

Prije se puno češće koristila u restauraciji kao prirodno ljepilo jer nisu postojala sintetska ljepila, dok je danas njezina upotreba u restauratorske svrhe nešto rjeđa.⁸¹ Arapska guma se u konz.-rest. zahvatima koristila kao konsolidant. Ukoliko se primjenjuje na površinu oljuštenog slikanog sloja, ljuštenje će se i dalje nastaviti zbog svoje sklonosti da postane krhka starenjem, arapska guma je problematična kao konsolidant u svrhu očuvanja.⁸² Neki su majstori nakon izrade kopija, unaprijed šelakiranu površinu slike, dodatno prelakirali otopinom arapske gume što bi rezultiralo pojavom krakelira i na taj način vizualno ostarilo tek izvedenu kopiju.⁸³

⁷⁶ GRANZOTTO CLARA i. dr., op cit., str. 229.-241.

⁷⁷ KRAAIJPOEL DIEDERIK, HERENIUS CHRIS, *Het kunstschilderboek — handboek voor materialen en technieken*, Tirion Art, Nizozemska, 2007., str. 183.

⁷⁸ KONDA-LABAŠ LUCIJA, *Skripta gvaš*, Autorizirana predavanja iz kolegija Slikarska tehnologija, Zagreb, 2016., str. 1. – 2.

⁷⁹ TURINSKI ŽIVOJIN, op.cit., str. 89.

⁸⁰ PETROVIĆ MONIKA, ZUBIN FERRI TEA, *Sentimentalni rezovi iz 19. stoljeća*, Restaurirana slika izrađena od kose na staklu, u: Gri Štorga Adriana (ur.), *Histria archaeologica: Bulletin of the Arheological Museum of Istria*, vol. 46., , Pula, 2016, str. 281.-296.

⁸¹ Art Upplies on web, http://www.artsuppliesonweb.com/index.php/restauratie-lijmen/restauratie/10390.html?_store=en&_from_store=de, pristupljeno 20. veljače 2019.

⁸² Ibid.

⁸³ McCLOUD KEVIN, *Kevin McCloud's Complete book of Paint and Decorative Techniques*, Simon&Schuster Editions, New York, 1997., str. 168.

3.2. Bjelanjak, žumanjak, cijelo jaje – veziva korištena u umjetnosti u receptima jajčanih tempera

3.2.1. *Tempera*

Riječ *tempera* dolazi od glagola "temper", što znači "dovesti do željene konzistencije"⁸⁴ ili "tempero" što znači "prava mjera, pravo miješanje, prava kakvoća".⁸⁵ Ako tempernu boju definiramo kao pigment vezan nekom vrstom emulzije, mogli bismo zaključiti da se ona upotrebljavala od samog početka potrebe čovjekovog izražavanja putem slike. Životinjska krv, koja se zbog magijskog vjerovanja često put upotrebljavala kao vezivo, je zapravo suspenzija koja u sebi sadrži i bjelančevine. Grumene zemlje vezane životinjskom ili ljudskom krvlju mogu se smatrati nekom vrstom tempere. Tako je i jaje imalo magijsko značenje i često se upotrebljavalo kao vezivo (ono je oduvijek bilo simbol «novog života»).

Često se kaže kako jajčana *tempera* potječe iz drevnog Egipta kada su Egipatski umjetnici *temperirali* pigmente s različitim vezivima na bazi vode: arapska guma, životinjsko ljepilo, kazein.⁸⁶ Tijekom rane renesanse veziva koja se također mogu miješati s vodom poput žumanjka, bjelanjaka ili cijelog jajeta smatraju se pravim temperama.^{87,88} Stoga muzejisti i konzervatori takav način slikanja zajedničkim nazivom nazivaju temperama pa se ne zna točno o kojoj se vrsti veziva radi.⁸⁹

⁸⁴ Encyclopaedia Britannica, <https://www.britannica.com/art/tempera-painting>, pristupljeno 5. ožujka 2019.

⁸⁵ VOJVODA MICHIELI LEILA, *Tempere*, Akademija likovnih umjetnosti, Zagreb, str. 4.

⁸⁶ SCHADLER KOO, *History of egg tempera painting*, 2017., <https://www.kooschadler.com/techniques/history-egg-tempera.pdf>, str. 1. – 5., pristupljeno 5. ožujka 2019.

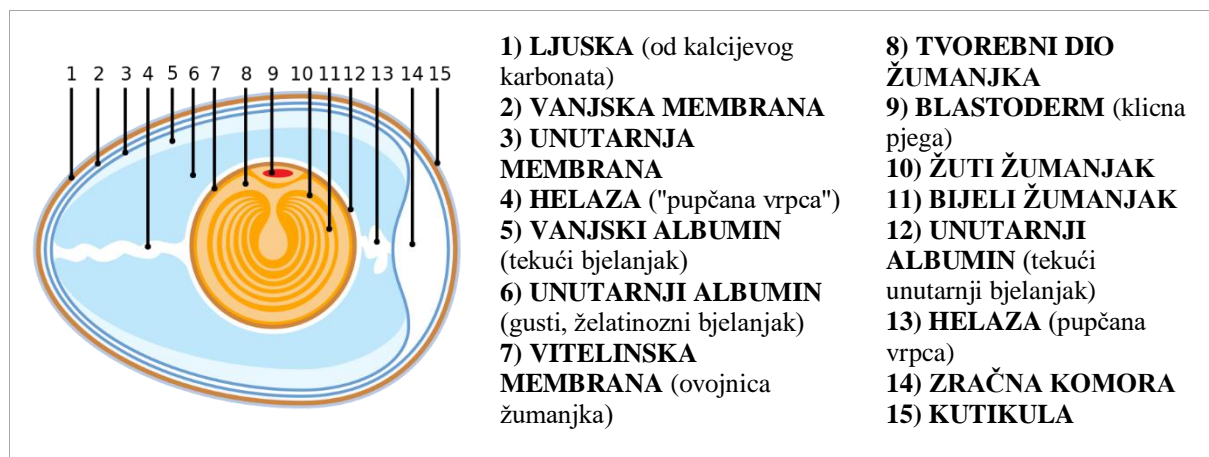
⁸⁷ ARTYFACTORY, http://www.artyfactory.com/art_appreciation/art_movements/italian-renaissance/italian-renaissance-art-tempera-painting.html, pristupljeno 5. ožujka 2019.

⁸⁸ Encyclopaedia Britannica, op. cit., pristupljeno 5. ožujka 2019.

⁸⁹ SCHADLER KOO, op. cit., pristupljeno 5. ožujka 2019.

3.2.1. Opće karakteristike jajeta

Jaje, korišteno kao vezivo u slikarstvu, sastavljeno je od proteina, lipida, polisaharida i anorganskih spojeva. Posjeduje emulgirajuća, gelirajuća, bojilačka, aromatična i antioksidativna svojstva.



Sl. 12. Grada jajeta

Slika 12. prikazuje sastavne dijelove jajeta: žumanjak, vitelinsku membranu, bjelanjak ili albumen, sustav vanjskih i unutarnjih membrana (membrane ljuske) i ljusku.⁹⁰ Bjelanjak čini oko 60% ukupne težine jaja i najčešće se pojavljuje u četiri sloja.⁹¹ Postotak ukupnog bjelanjka u svakom od četiri sloja (kao i ostalih sastavnica jaja) varira u ovisno o pojedinim faktorima kao što su genetsko podrijetlo i starost kokoši, starost i težina jaja i dr.⁹² Sljedeći slojevi jaja su unutarnje i vanjske membrane ispod ljuske (debljine oko 0,01–0,02 mm), slične su keratinu i štite jaje od bakterija. Ljuska jajeta je polupropusna i većinom sastavljena od kalcijevog karbonata (94%). Djelomično zatvorene pore propuštaju izlaz ugljičnog dioksida i vlage iz jajeta. Posljednji strukturni dio jajeta je zračna stanica koja se razvija kod odvajanja dviju ljuskastih membrana (obično na širem kraju jajeta) zbog smanjenja sadržaja jaja tijekom hlađenja. Zračna komora se širi gubitkom vlage i ugljičnog dioksida iz jajeta.⁹³ Zbog toga se tijekom jedne od provjera starosti jajeta, jaje stavlja u vodu, ukoliko se zračna komora u jajetu proširila, jaje će se dizati na površinu i na taj način se saznaje da je jaje prestaro za upotrebu.

⁹⁰ NYS Y., GUYOT N., Egg formation and chemistry, u: Nys Yves, Bain Maureen and Van Immerseel Filip (ur.), *Improving the safety and quality of eggs and egg products. Egg chemistry, production and consumption*, vol. 1., Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2011., str. 83.-126.

⁹¹ SUNWOO H. HOON, GUJRL NAIYANA, Chemical Composition of Eggs and Egg Products, u: Cheung C.K. Peter (ur.), *Handbook of Food Chemistry*, vol. 1., Springer-Verlag, Berlin, 2015., str. 331.-363.

⁹² NYS Y., GUYOT N., op.cit., str. 83.-126.

⁹³ SUNWOO H. HOON, GUJRL NAIYANA, op.cit., str. 331.-363.

3.2.2. Kemijska struktura jaja

U bjelanjku jaja je zastupljeno više od 40 vrsta proteina koji čine 11% cjelokupnog sastava. Bjelanjak se zapravo sastoji od otopine proteina u kojoj glavni proteini; ovalbumin (54%), ovotransferin i ovomukoid (11-12%), ovomucin te lizozim čine 83% ukupnih bjelančevina u bjelanjaku. Ostali proteini, <17%, u nižoj koncentraciji čine manje proteine bjelanjka:⁹⁴ tomucin, ovobolulin, ovoakroglobulin, ogriloprotein, avoprotein, ovoinhibitor, avidin i cistatin. Bjelanjak također sadrži enzime, kao što su lizozim, fosfataza i katalaza. Među tim enzimima, lizozimi čine oko 3,5%.⁹⁵ Proteini jajeta raspodijeljeni u žumanjku postoje kao lipoproteini niske i visoke gustoće. Lipoprotein niske gustoće je glavni protein i čini do 65% ukupnih proteina žumanjaka. Lipoprotein visoke gustoće postoji kao kompleks s fosfoproteinom poznatim kao "fosvitin".⁹⁶ Molekule riboflavina su karakteristične zbog visokog stupnja umrežavanja preko disulfidnih mostova. Glavne komponente žumanjaka (u krutom stanju) čine lipidi koji se sastoje od: 65% triglicerida, 28-30% fosfolipida i 4-5% kolesterola.⁹⁷ Glavne masne kiseline koje prevladavaju u jajima su palmitinske (C16:0) i stearinske (C18:0) zastupljene u jajetu u rasponu od 22% do 26%, odnosno od 8 do 10%. Zasićene masne kiseline mogu činiti 30–35% ukupnih masnih kiselina u žumanjku. Osim zasićenih masnih kiselina u jaju su prisutne i nezasićene monokiseline,⁹⁸ palmitoleinska (C 16:1) i oleinska (C 18:1), koja čini 42–46% ukupnih masnih kiselina. U lipidima žumanjka udio zasićenih masnih kiselina iznosi 38%, monozasićenih 42% i polinezasićenih 20%. Njihova svojstva sušenja nisu tako snažna i izražena kao kod ulja, ali podliježu istim reakcijama oksidativne polimerizacije koje se javljaju i u lanenom ulju. Glavna razlika je da žumanjak sadrži polimerni materijal (proteine) zbog čega se jaje smatra proteinskim materijalom, iako to nije u potpunosti točno. Zapravo, ovaj vezni medij, primjenom i starenjem postaje izrazito otporan zbog polimerizacije lipidne komponente. Lipidi iz žumanjka jajeta imaju ista svojstva kao i male molekule prisutne u sušivim uljima.⁹⁹

⁹⁴ NYS Y., GUYOT N., op. cit., str. str. 83.-126.

⁹⁵ SUNWOO H. HOON, GUJRL NAIYANA, op. cit., str. 331.-363.

⁹⁶ ARIHARA K., ISHIKAWA, ITOH M., I-S., TAMAKI S., Egg Yolk Protein and Egg Yolk Fosvitin Inhibit Calcium, Magnesium, and Iron Absorptions in Rats, *Journal of Food Science*, 72, 6, 2007., str. 412. – 419.

⁹⁷ Sastav lipida (kao i bjelanjaka) u žumanjku može biti promjenjiv ovisno o starost kokoši, genotip i promjene u prehrani kokoši itd.

⁹⁸ CASOLI ANTONELA, BERZIOLI MICHELA, CREMONESI PAOLO, The Chemistry of Egg Binding Medium and Its Interactions with Organic Solvents and Water, *Smithsonian Contributions to Museum Conservation*, vol. 3., 2012., str. 39.-44.

⁹⁹ CASOLI ANTONELA, BERZIOLI MICHELA, CREMONESI PAOLO, op. cit., str. 39.-44.

3.2.3. Fizikalno-kemijska svojstva jaja

Viskoznost albumina (bjelanjka) u jajetu ovisi o starosti, načinu miješanja, temperaturi i brzini smicanja. Albumen je po prirodi pseudoplastičan. PH bjelanjka iz svježeg jajeta je između 7,6 i 8,5. Tijekom skladištenja, pH albumena se povećava najviše do 9,7 ovisno o temperaturi i o gubitku ugljičnog dioksida kroz pore na ljusci. Općenito razina pH ovisi o ravnoteži između otopljenog ugljičnog dioksida, bikarbonatnih iona, karbonatnih iona i proteina. PH žumanjka u svježem jaju je općenito oko 6, ali tijekom skladištenja se također povećava pH na vrijednosti između 6,4 i 6,9.¹⁰⁰

Prirodni pigmenti prisutni u žumanjku jajeta su karotenoidi, konjugirani derivati izoprena. Među karotenoidima, lutein i zeaksantin ugrađeni su u većoj mjeri nego β -karoten i astaksantin. Veliki dio pigmenata žumanjaka transportira se kroz krv iz crijeva pomoću lipoproteina, koji se potom talože u žumanjku.¹⁰¹ Zbog toga boja žumanjka varira ovisno o prehranbenim navikama kokoši i količine prisutnih pigmenata u toj hrani.

3.2.4. Upotreba jajčane tempere kroz povijest

Jaje je u ovom radu promatrano kroz sustav jajčane tempere korištenoj u umjetnosti kroz povijest. Jajčana tempera je sustav koji se sastoji od veziva: žumanjka jajeta i destilirane vode te praškastog pigmenta. Dodavanjem vode pretvara boju u upotrebljiv pastozni oblik. Industrijski proizvedena jajčana tempera također uključuje gume koje djeluju kao raspršivači.¹⁰² Osim toga, u tradicionalnoj jajčanoj temperi kao vezivo se upotrebljavao: žumanjak i voda, samo žumanjak, samo bjelanjak i cijelo jaje ili žumanjak s voskom.¹⁰³

Postoji nekoliko vrsta jajčanih tempera korištenih kroz povijest ovisno o načinu njihove pripreme. To su: *stara jajčana tempera* (prema Cenniniju *tempera d'uovo*, 14. i 15. st.) – sadržavala je cijelo jaje i služila za slikanje na drvenoj ploči i zidu, *žumanjkasta tempera* – koriste je srednjevjekovni slikari za slikanje ikona, ali i u zdinom slikarstvu, *benediktinka* – upotrebljavali su je slikari redovnici benediktinskog samostana u Beuronu (zap. Njemačka) u zidnom slikarstvu naročito za dekorativne radove, *bijela tempera za podlaganje* – sadrži cijelo

¹⁰⁰ SUNWOO H. HOON, GUJRL NAIYANA, op.cit., str. 331.-363.

¹⁰¹ Ibid., str. 331.-363.

¹⁰² Pigments through the ages, <http://www.webexhibits.org/pigments/intro/tempera.html>, pristupljeno 5. ožujka 2019.

¹⁰³ RUSFIELD REBECA, STONER HILL JOYCE, *Conservation of easel paintings*, Routledge Taylor & Francis group, London, 2012., str. 656.

jaje pomiješano sa stand uljem uz dodatak cinkovog i titanovog bjelila, *žumanjkasta tempera* – žumanjak pomiješana s lanenim uljem i *jajčana tempera s voštanom pastom* – posebno pripravljeno cijelo jaje sa izbjeljenim pčelinjim voskom, *tempera od bjelanjka/glaire* – najčešće upotrebljena u srednjem vijeku za iluminiranje misala.¹⁰⁴

Posebnost jajčane tempere počiva na činjenici da je zapravo riječ o emulziji.¹⁰⁵ Umjetne emulzije¹⁰⁶ nisu toliko kvalitetne kao prirodne. Emulzije korištene u umjetničke svrhe moraju biti jednostavnog sastava: ulje, sa ili bez smola, pri čemu se samo određene komponente mogu pomiješati zajedno. Prirodne emulzije kao jaje, kazein, i skuta dobro se vežu i na posne i na masne podloge, pa čak i na vlažne uljane boje, dok se umjetne emulzije vežu samo na posne podloge (one koje ne sadrže uljanu komponentu). Prirodne emulzije s vremenom postaju netopive u vodi, one otvrdnu, za razliku od umjetnih emulzija koje ostaju trajno topive i uklonjive različitim otapalima.

Jajčana tempera je prirodna emulzija. Iz praktičnih razloga, za pripremu temperne emulzije koristi se cijelo jaje, ali ponekad se emulzija može dobiti samo pomoću žumanjka. Spomenuta nesusiva ulja (o. 30%) čine jaje trajno mekanim i savitljivim. Vitelin, albuminska komponenta koja se nalazi u bjelanjku i žumanjku, povećava sposobnost formiranja emulzije. Žumanjak može apsorbirati toliku količinu ulja koja je jednaka količini koju i sam po prirodi sadrži.¹⁰⁷ Svježina jajeta je bitna za kvalitetnu i postojanu emulziju. Jajčana emulzija sušenjem formira elastični sloj koji postaje vodootporan i neobično čvrst, otporniji nego sloj uljanih boja.

Upotreba jajčane tempere seže još u razdoblje antike. Armenini izvještava o antičkim slikama naslikanim upotrebom kombinacije gipsa i jajeta.¹⁰⁸ Ta stara tehnika upotrebe jajčane tempere, koja je prisutna na starijim ikonama, je s vremenom postala toliko postojana da se prilikom obnove može samo silom ukloniti.¹⁰⁹ Prema antičkom receptu slikalo se i žumanjkom u kombinaciji s vapnom.¹¹⁰ Žumanjak se koristio u srednjevjekovnim receptima, npr. Cennini ga je koristio samog ili razrijeđenog s vodom. Kao što je već navedeno, koristio

¹⁰⁴ DÖERNER MAX, op. cit., str. 217.

¹⁰⁵ Emulzija je disperzija jedne tekućine (kapljevine) u obliku vrlo sitnih kapljica (10 nm do 0,1 mm) u drugoj s kojom se ne miješa, a postiže se i stabilizira djelovanjem emulgatora. Moguća su dva tipa emulzija: tip U/V (ulje u vodi), tj. emulzija organske tekućine u vodi ili vodenoj otopini, i tip V/U (voda u ulju), tj. emulzija vode ili vodene otopine u organskoj tekućini. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=17864>

¹⁰⁶ Emulzije se također mogu dobiti saponifikacijom ulja, smola, masti i voskova pomoću alkala što rezultira nastankom sapuna.

¹⁰⁷ U svježoj formi također može postati vodootporan ukoliko se popraska 4%-tnom otopinom formalina te dodavanjem tanina ili alana (kem. kalijev aluminijev sulfat dodekahidrat, bezbojni oktaedarski kristal),.

¹⁰⁸ DÖERNER MAX, op. cit., str. 213.-217.

¹⁰⁹ Ibid., str. 213.-217.

¹¹⁰ Ibid., str. 300.

se za slikanje na prepariranim drvenim pločama i u zidnom slikarstvu.¹¹¹ Većina radova Arnolda Böcklina u Schack galeriji u Münchenu je naslikana korištenjem mješavine žumanjka s mastiksom.^{112,113} Također, jajčana tempera se koristila u *secco* tehnici u zidnom slikarstvu. Cennini navodi miješanje bijele San Giovanni tempere s jajem, kazeinom itd. Tempera je bila glavni medij u slikarstvu tijekom rane renesanse za slike manjih formata na drvenim nosiocima. Npr. Jajčanu temperu koristio je Sandro Botticelli u djelu: *Idealizirani portret dame* (sl. 13.), Duccio Boninsegna *Djevica s djetetom i svecima Dominikom i Aureom*, Michelangelo di Lodovico Buonarroti Simoni (Michelangelo) *Sveta obitelj*. Leonardo da Vinci je bio prvi umjetnik koji je kombinirao jajčanu temperu s uljem i nazvao ju je nazivao *tempera grassa* ili masna tempera. Mješajući žumanjak i ulje u omjeru 1:1, povećao intenzitet boja i produžio njihovo vrijeme sušenja što mu je pružilo priliku da stvori dramatičan *chiaroscuro* i suptilne prijelaze *sfumato* tonova koji karakteriziraju njegov rad. U takvoj je tehnici naslikao sliku *Portret glazbenika* (sl. 14.).¹¹⁴



Sl. 13. Sandro Botticelli, *Idealizirani portret dame*, 1480. -1485. tempera na drvu, 82x54 cm, muzej Städel, Frankfurt



Sl. 14. Leonardo da Vinci, *Portret glazbenika*, 1490., jajčana tempera i ulje na drvu, 45x32 cm, knjižnica Ambrosiana, Milano

¹¹¹ DÖERNER MAX, op. cit., str. 213.-217.

¹¹² Mastiks je smola od balzama mediteranskoga drveta *Pistacia lentiscus* var. *Chia.*, Izvor: UKRAINČIK TAMARA, Lakovi u restauriranju štafelajnih slika, Akademija likovnih umjetnosti, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2018., str. 4.

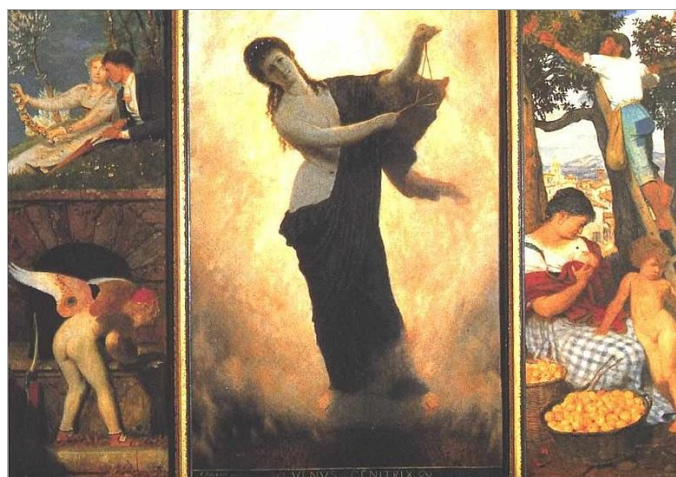
¹¹³ DÖERNER MAX, op. cit., str. 213.-217.

¹¹⁴ ARTYFACTORY, http://www.artyfactory.com/art_appreciation/art_movements/italian-renaissance/italian-renaissance-art-tempera-painting.html, pristupljeno 5. ožujka 2019.

Jajčana tempera se koristi i danas, a vezivna moć se povećava dodavanjem uljane komponente.¹¹⁵

Važno je još spomenuti bjelanjak kao posebno korišteno sredstvo koji je u upotrebi u umjetnosti od davnina kao vezivo za pigmente, za pripremu lakova i kasnije u konzervatorsko-restauratorskim tretmanima.

U Egiptu su u posudama smrvljene mineralne pigmente pomiješali s vodom i zatim dodali bjelanjak kao vezivo.¹¹⁶ Bjelanjak se u kombinaciji s medovinom i arapskom gumom koristio u srednjem vijeku za iluminiranje manuskripta.¹¹⁷ Neki izvori spominju korištenje bjelanjka za preparaciju prije slikanja na staklu.¹¹⁸ Prema Teophilu, za dobivanje tempere od bjelanjka potrebno je utući bjelanjak i dobivenu pjenu postaviti na kosu podlogu.¹¹⁹ Tekućina koja se cijedi s takve ploče dobre je fluidnosti, stoga se koristila kao vezivo za pigmente.¹²⁰ Na takav je način Arnold Böcklin pripremio plavu boju kojom je naslikao nebo na odvojenoj kompoziciji koja se nalazi na lijevoj gornjoj strani slike *Venera Genetrix* (sl. 15.).¹²¹



Sl. 15. Arnold Böcklin, *Venera Genetrix*, 1895., kombinacija ulja i jajčane tempere, 105x150 cm, Kunsthaus Zürich

Nakon četrnaestog stoljeća, sve se više kao vezivo umjesto bjelanjka počela koristiti arapska guma zbog boljih svojstava.¹²²

¹¹⁵ DÖERNER MAX, op. cit., str. 213.-217.

¹¹⁶ AUSTRALIAN MUSEUM, *The Painter in Ancient Egypt*, <https://australianmuseum.net.au/learn/cultures/international-collection/ancient-egyptian/the-painter-in-ancient-egypt/>, pristupljeno 5. ožujka 2019.

¹¹⁷ DÖERNER MAX, op.cit., str. 217.

¹¹⁸ Ibid., str. 112.

¹¹⁹ DOERNER MAX, op.cit., str. 217.

¹²⁰ COLE BRUCE, *The Renaissance Artist At Work: From Pisano To Titian*, Routledge, London, 2018., str. 154.

¹²¹ DÖERNER MAX, op.cit., str. 217

¹²² COLE BRUCE, op.cit., str. 154.

Zbog nedostatka dokaza, rana povijest lakiranja ostaje nejasna, iako je sigurno da je lakiranje vršeno od ranog srednjeg vijeka. Od ranog srednjeg vijeka do kraja petnaestog ili početka šesnaestog stoljeća, većina lakova koji se nanosila na slike pripremali su se ili od bjelanjaka ili ulja i/ili smole što se obično naziva *vernice liquida* ili zajednički lak (*vernice commune*).¹²³ U 19. st. u Velikoj Britaniji, bjelanjak pomiješan s vodom se koristio kao najčešći materijal za lakiranje i premazivanje umjetnina, ali ga je bilo potrebno zamijeniti svaka 2-3 tjedna, jer je u tom periodu još reverzibilan. Bjelanjak se otapa u vodi, krt je i lako se oljušti, poput ljepila, stoga se ne može nanositi u više slojeva ili koristiti u pripremi osnove ispod slikanog sloja. Ponekad su dodavani i šećeri te drugi materijali kao na primjer vodotopive gume (arapska, tragant i trešnjina guma) te životinjska ljepila, odnosno tutkala.¹²⁴

¹²³ RUSFIELD REBECA, STONER HILL JOYCE, op.cit., str. 254

¹²⁴ Ibid., str. 253.

3.3. Kazein – vezivo korišteno u umjetnosti u sastavu kazeinske tempere

Naziv kazein potječe od latinske riječi *caseus* što znači sir,¹²⁵ jer je on supstanca čijim se zgrušavanjem omogućava proizvodnja sira. Kazein je bjelančevina, fosfoprotein, s obranoga mlijeka nataložena djelovanjem sirišne ili razrijeđene kiseline.¹²⁶ Kazein je odgovoran za bijeli, neprozirni izgled mlijeka.¹²⁷ Mlijeko je emulzija ulja u vodi, blijedožućkaste boje i slatkastog okusa koju proizvode mliječne žlijezde ženki više od 4000 vrsta sisavaca. Osim kazeina (o. 80% od ukupne količine proteina) u mlijeku se nalaze i sirutkine bjelačevine (o. 20% od ukupne količine proteina: α -laktalbumin i β -laktoglobulin), mliječni šećer ili laktoza (o. 4.5 – 4.8% od ukupne količine proteina, jedini disaharid u mlijeku) te glukoza i galaktoza (monosaharidi). Kazein je u mlijeku oblikovan u vrlo složene koloidne čestice, tj. micelle kazeina, a α -laktalbumin i β -laktoglobulin otopljeni su u vodenoj fazi mlijeka.

Tablica 2.: Udjeli pojedinih komponenti u mlijeku¹²⁸

SADRŽAJ	UDIO (%)	SREDNJA VRIJEDNOST
Voda	85.5 – 89.5	87.5
Ukupne krutine*	10.5 – 14.5	13.0
Mast	2.5 – 6.0	3.9
Proteini	2.9 – 5.0	3.4
Laktoza	3.6 – 5.5	4.8
Minerali	0.6 – 0.9	0.8

*Ukupna krutina označava sumu otopljenih krutih i dispergiranih tvari u mlijeku.

¹²⁵ Webster's New World College Dictionary, Peto izdanje, Houghton Mifflin Harcourt Publishing Company, 2014.

¹²⁶ Hrvatsko strukovno nazivlje, struna, <http://struna.ihj.hr/naziv/kazein/6690/>, pristupljeno 22. travnja 2019.

¹²⁷ SAREODE RANGRAO ANAND, SAWALE D. PRAVIN, KHEDKAR D. CHANDRAPRAKASH, KALYANKAR D. SHRIKANT, Casein and Caseinate: Methods of Manufacture, *Encyclopaedia of Food and Health*, Oxford, Academic Press, London, 2016., str. 676.-682.

¹²⁸ DIARY PROCESSING HANDBOOK, <https://dairyprocessinghandbook.com/chapter/chemistry-milk>, pristupljeno 31. svibnja 2019.

3.3.1. Kemijska struktura kazeina

Kazein je globularni protein u čijim se micelama¹²⁹ nalaze četiri glavne vrste kazeinskih proteina koje približno čine oko 80% ukupnih bjelačevina, a dijele se na proteine osjetljive na kalcij (što uključuje tri podtipa α_{s1} -, α_{s2} - i β -kazein) i na proteine neosjetljive na kalcij (κ -kazein).¹³⁰ Spomenute kazeinske micelle se sastoje od brojnih, slobodno upakirani složenih jedinica kalcijevog kazeinata spojenih s kombinacijom kalcijevog i koloidnog kalcijevog fosfata sa citratnim vezama između kazeina fosfoserina i karboksilnih skupina. Hidrofobne veze i mostovi kalcijevog kazeinata stabiliziraju submicelle, dok koloidni kalcijev fosfat pomaže agregiranju submicela u micelarnu strukturu. Svaka od tih složenih jedinica kalcijevog kazeinata vjerojatno je sastavljena od unutarnje jezgre koja se sastoji od α_{s1} - i β -kazeina, obavijenom vanjskim slojem bogatim α_{s1} - i κ -kazeinom. Kod ove četiri vrste proteina, primarni slijed aminokiselina se razlikuje od drugih te zauzimaju različite položaje u micelama i obavljaju specifične funkcije.¹³¹

α_{s1} -kazein posjeduje antioksidativna svojstva i mogućnost vezanja slobodnih radikala.¹³² α_{s2} -kazein je važan zbog proteolitičkih fragmenata koji pokazuju antibakterijsko djelovanje.^{133,134}

β -kazein i njegovi fragmenti su važni za brojne biološke funkcije. Stabilnost kazeinske micelle ovisi o prisutnosti κ -kazeina (*kapa-kazein*)¹³⁵ koji se nalazi na površini micelle gdje djeluje kao međuprostor između hidrofobnih unutarnjih kazeina i vodene sredine (sl. 16.). Tijekom zgrušavanja mlijeka, hidroliza kimoza ili renina² otpušta fragment koji je topiv u vodi, tj. para- κ -kazein i hidrofilni kazeinomakropeptid. κ -kazein je također uključen u

¹²⁹ Izraz "micelle" kazeina odnose se na dispergiranu fazu mlijeka, odnosno kazein-protein kompleks.

¹³⁰ INTERNATIONAL MILK GENOMICS CONSORTIUM, <http://milkgenomics.org/article/milk-casein-proteins-ancient-diverse-essential/>, pristupljeno 30. svibnja 2019.

¹³¹ BHAT YOUNUS MOHD, DAR ALI TAANVER, SINGH RAJENDRAJUMAR LAISHRAM, Casein Proteins: Structural and Functional Aspects, u: Gigli Isabel (ur.), Milk Proteins - From Structure to Biological Properties and Health Aspects, INTECH, London, 2016., str. 3.-18.

¹³² CHANAT ERIC, MARTIN PATRICE, OLIVER-BASQUET MICHÈLE, α_{s1} -casein is required for the efficient transport of β - and κ -casein from the endoplasmic reticulum to the Golgi apparatus of mammary epithelial cells, *Journal of Cell Science*, vol. 112, 1999., str. 3399.-3412.,

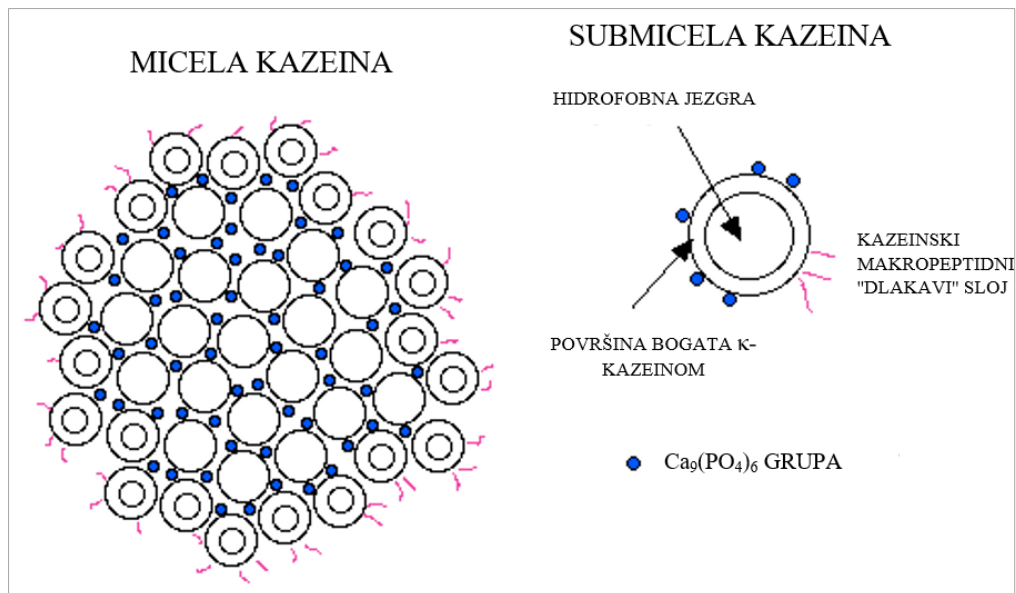
¹³³ Inhibiraju rast bakterija *Escherichia coli* i *Staphylococcus carnosus*.

¹³⁴ ZUCHT HD, RAIDA M, ADERMANN K., MÄGERT HJ, FORSSMANN WG., Casocidin-I: a casein-alpha s2 derived peptide exhibits antibacterial activity, *FEBS Letters*, 372, vol. 2-3, Hannover, 1995., str. 185.-188.

¹³⁵ κ -kazein ili kapa-kazein je protein koji nije osjetljiv na kalcij i koji tvori zaštitni sloj oko kazeina osjetljivih na kalcij (α_{s1} -, α_{s2} -, β - i γ -), što rezultira stabilnim micelama kazeina., izvor: Science Direct, <https://www.sciencedirect.com/topics/food-science/kappa-casein>, pristupljeno 22. travnja 2019.

reakcije izmjene disulfidnih kataliziranih tiola s proteinima sirutke tijekom toplinskih tretmana i sudjeluje u olakšavanju koagulacije micela.¹³⁶

Prva tri proteina kazeina osjetljiva na kalcij su odgovorna za vezanje kalcija i fosfora, dok je κ -kazein odgovoran za stabilizaciju strukture.¹³⁷



Sl. 16. Građa kazeinske micelle

Preostale proteinske komponente nazivaju se proteini sirutke. U mlijeku postoje i kazeini kao kalcijeva sol raspoređena u micelarne čestice okružene topljivim κ -kazeinom. Sadržaj najzastupljenijih elemenata u proteinima mlijeka su: ugljik 52,5%, kisik 22,3%, dušik 15,6%, vodik 7,1%, fosfor 0,8%, sumpor 0,7%.¹³⁸

3.3.2. Fizikalno-kemijska svojstva kazeina

Kazeinska komponenta mlijeka je relativno toplinski stabilna na temperaturi od 62 do 71 °C. Suprotno tome, kod komponenta proteina sirutke, na toj temperaturi dolazi do denaturacije.

¹³⁶ CREAMER K. LAWRENCE, PLOWMAN E. JEFFREY i dr., Micelle Stability: κ -Casein Structure and Function, *Journal of Dairy Science*, vol. 81., br. 11., 1998., str. 3004.-3012.

¹³⁷ INTERNATIONAL MILK GENOMICS CONSORTIUM, <http://milkgenomics.org/article/milk-casein-proteins-ancient-diverse-essential/>, pristupljeno 30. svibnja 2019.

¹³⁸ MARTINOVIĆ SLAVIŠA, *Primjena mliječnih proteina u prehrambenoj industriji*, Završni rad, Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera, Osijek 2016., str. 2.

Općenito, kazeini imaju ograničenu α -zavojnica (eng. *α -helix*) i β -list (eng. *β -sheet*) sekundarnu strukturu. Topljivost kazeina ovisi o pH, jačini ionskih veza ali i samom sastavu kazeina.¹³⁹

Industrijski proizveden kazein u kontroliranim uvjetima dolazi na tržište u obliku zrnastog praha karakterističnog mirisa na sir, žućkasto bijele boje (sl. 17.). Dobiva se umjetnim sušenjem i mljevenjem skute¹⁴⁰ ili dehidratacijom parakazeina ili kiselinskog kazeina.¹⁴¹ Kazein u vodi nabubri, a otapa se u vrućoj otopini uz dodatak lužina (vodena otopina boraksa, natrijev karbonat, amonijak ili miješanjem s vapnom).



Sl. 17. Industrijski proizveden kazein tvrtke KREMER

Topivost industrijskog kazeina u prahu ovisi o sadržaju masnoće, sitnoće zrna te o kiselinskom broju.¹⁴² Sklon je razgrađivanju pa se u njega dodaju konzervansi kao što su npr. natrijev-ortofenil-fenat.¹⁴³ Viskoznost kazeina ovisi o temperaturi; niža viskoznost na višim temperaturama (65 °C). Kazein je najjače prirodno ljepilo, ali zato ima najveću napetost prilikom sušenja.¹⁴⁴

U štafelajnom slikarstvu je bolje koristiti tehnički čisti, odnosno industrijski kazein, netopiv u vodi, ali topiv u amonijaku¹⁴⁵ ili boraksu.¹⁴⁶ Dodatak amonijaka kazeinu u vodi uzorkuje pojavu mjehurića zbog naglog isparavanja ugljičnog dioksida. Nakon isparavanja ugljičnog dioksida, otopina je spremna za upotrebu.¹⁴⁷ Kazein je u štafelajnom slikarstvu odličan za preparaciju tankih nosioca. Vezivna snaga kazeina pripremljenog za

¹³⁹ SIGMA-ALDRICH, <https://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/enzyme-explorer/enzyme-reagents/casein.html>, pristupljeno 22. travnja 2019.

¹⁴⁰ DOERNER MAX, op. cit..., str. 218. – 219.

¹⁴¹ KRIGHER-HOZO METKA, op.cit..., str. 353.

¹⁴² Ibid., str. 353.

¹⁴³ TURINSKI ŽIVOJIN, op.cit...,str. 78. – 79.

¹⁴⁴ KRIGHER-HOZO METKA, op.cit..., str. 353.

¹⁴⁵ DÖERNER MAX, op. cit... str. 219.

¹⁴⁶ KRIGHER-HOZO METKA, op.cit..., str. 124.

¹⁴⁷ GETTENS J. RUTHERFORD, STOUT L. GEORGE, *Painting...*op.cit..., str. 8. – 9.

štafelajno slikarstvo (otopljenog lužinom, npr. amonijak, boraks) je slabija od onog koji se pripremao za korištenje u zidnom slikarstvu (vapneni kazeinat).¹⁴⁸

Emulgiranje kazeina masnim kiselinama uzrokuje požućenje i brzo kvarenje. Kazein je moguće miješati sa smolnim lakovima, voštanim sapunima, jajem, svijetlim stand uljem, svijetlim makovim uljem, uljem lavande...¹⁴⁹ Važno je kazein, koji je otopljen posredstvom lužina, ne miješati s pigmentima osjetljivim na lužine, npr. bakreni pigmenti u lužnatoj sredini poplave.¹⁵⁰

Kazein se najviše koristi kao vezivo za boje na tvrdim osnovama. Iako je nevodotopiv, vlaga može izazvati promjene na slikanom sloju. Slikani sloj izveden kazeinom je veoma stabilan.

3.3.3. Dobivanje kazeina

Postoje tri načina dobivanja kazeina:

1. izlučivanjem mladog sira djelovanjem bakterija koje mliječni šećer pretvaraju u mliječnu kiselinu i time izlučuju (kiselinski) kazein iz ukiseljenog mlijeka
Djelovanjem bakterija mliječni se šećer pretvara u mliječnu kiselinu. Ona se veže s kalcijem tako da se sirasti materijal izluči, jer je on netopiv u vodi. Budući da mliječna kiselina potiskuje kazein iz njegovog spoja (sira), najveći dio kazeina se izdvaja iz dobro odabranog mlijeka u obliku sirutke.¹⁵¹
2. dodavanjem male količine octene ili solne kiseline odmašćenom mlijeku dobiva se tehnički ili kiselinski kazein
3. dodavanjem sirila¹⁵² zagrijanom mlijeku – slatki, fermentni kazein¹⁵³ ili parakazein¹⁵⁴

U slikarske svrhe se koristi kiselinski kazein i suhi kazein dobiven od svježeg odmašćenog sira jer je topiv u vodi pomoću slabih lužina, dok se svježi sir koristi u zidnom slikarstvu.¹⁵⁵

¹⁴⁸ GETTENS J. RUTHERFORD, STOUT L. GEORGE, .op.cit..., str. 9.

¹⁴⁹ DÖERNER MAX, op. cit... str. 219.

¹⁵⁰ Ibid., str. 220.

¹⁵¹ FRESSL IVO, op.cit..., str. 48.

¹⁵² Sirilo, pripravak enzima životinjskog (kimozin) ili mikrobnog podrijetla (proteinaze izolirane od nekih plijesni, kvasacac ili bakterija) koji se rabe u proizvodnji za grušanje (koagulaciju) kazeina iz mlijeka. Kimozin ili renin je ekstrakt enzima dobiven iz želudaca mladih sisavaca (najčešće teladi i janjadi starih 10 do 30 dana)., izvor: Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=56217>, pristupljeno 22. travnja 2019.

¹⁵³ VOJVODA MICHIELI LEILA, *Tempere*, op. cit., 2008., str. 24. – 25.

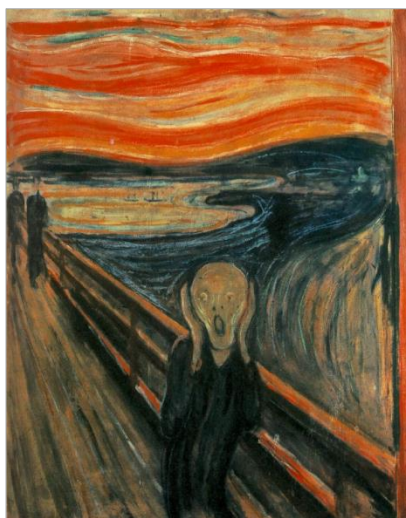
¹⁵⁴ KRIGHER-HOZO METKA, op.cit..., str. 353.

3.3.4. Kazein u umjetnosti – kazeinska tempera

Važna svojstva kazeina za umjetničke svrhe su da ono spada u hidrofilno vezivo koje i bez dodatka lipofilnog emulzoida zadržava karakter prave tempere, odnosno da je to vezivo koje se prilikom rada miješa s vodom, ali nakon sušenja postaje nevodotopivo.¹⁵⁶

Korištenje kazeina datira 9000 godina unatrag, u prapovijesna vremena. Prema nekim mišljenjima, već se u pećinskim crtežima koristilo mlijeko (možda i ljudsko) kao vezivni medij za pigmente.¹⁵⁷ Smatra se da su ga koristili majstori drevnog Egipta, Grčke, Rima i Kine.¹⁵⁸ Pripremu vapnenog kazeinata korištenog u zidnom slikarstvu opisuje Theophilus, u 11.-om st., koaguliranjem mlijeka.¹⁵⁹ Theophilus spominje i kit kojim se premazivala drvena ploča prije slikanja. Adolf von Menzel (12. st.) spominje fiksativ pripremljen kazeinom. Michelangelo je pomiješao emulziju ukiseljenog mlijeka i ulja s pigmentima kako bi istaknuo posebne akcente na svojim zidnim slikama.¹⁶⁰

Kazein je upotrijebio i Edvard Munch prilikom slikanja jedne od najpoznatijih ekspresionističkih slika *Krik* (sl. 18.).¹⁶¹



**Sl. 18. Edvard Munch, *Krik*, 1893.,
uljane paste i kazein na kartonu,
91x73,5 cm, Nacionalna galerija,
Oslo**

¹⁵⁵ KRIGHER-HOZO METKA, op. cit., str. 353.

¹⁵⁶ Ibid., str. 124.

¹⁵⁷ ARTISTS NETWORK, <https://www.artistsnetwork.com/art-mediums/oil-painting/krieger-casein/>, pristupljeno 31. svibnja 2019.

¹⁵⁸ GETTENS RUTHEFORD J., STOUT L. George,...op.cit., str. 8

¹⁵⁹ TURINSKI ŽIVOJIN, op.cit...,str. 78. – 79.

¹⁶⁰ SUTERMEISTER EDWIN, *Casein and Its Industrial Applications*, The Chemical Catalogue Co., New York, 1927., str. 105.

¹⁶¹ SINGER B., ASLAKSBY TROND E., TOPALOVA-CASADIEGEO B., TVEIT EVA S., Investigation od Materials Used by Edvard Munch, *Studies in Conservation*, vol. 55, br. 4, 2010., str. 274.-292.

U 19.-om st. se počeo proizvoditi tehnički kazein, koji je prvobitno zbog jednostavne primjene u potpunosti zamijenio tutkalo.¹⁶² Tako je francuski slikar Jehan Georges Vibert pravio preparacije tehničkim kazeinom i cinkovim bjelilom uz dodatak glicerina. Najveće zlo kazeina primjećeno je tek 15-20 godina kasnije nakon primjene, a odnosi se na već spomenuto svojstvo razgradnje (osim vapnenog kazeinata jer dolazi do površinske karbonatizacije).

Kazeinsko vezivno također se koristilo i kao vezivo dekorativnih poster boja. Postao je vrlo popularan medij tijekom 1940-ih i 50-ih godina u već proizvedenim tuba-bojama koje su se razvile u 1930-ima. Kazein je korišten i tijekom Drugog svjetskog rata u bojama za kamuflažu vojnika.¹⁶³

¹⁶² KRIGHER-HOZO METKA, op.cit..., str. 354.

¹⁶³ Costanzo S. Davind, Fine artist, <http://www.davidcostanzoart.com/paintings-in-casein.html>, pristupljeno: 26. veljače 2019.

3.4. Tutkalo; glutinsko, kolagensko ljepilo

Prema klasifikaciji tutkalo spada u hidrofilno vezivo životinjskog porijekla.¹⁶⁴ Ono se dobiva od bjelančevina otpadnih kostiju, hrskavica, tetiva i sirove kože. Kemijskim postupcima iz sirovina se izlučuje glutin koji ima veliku moć ljepljenja.¹⁶⁵

U Hrvatskom jeziku riječ tutkalo potječe od turske riječi *tutkal*, dok pravi naziv dolazi od grč. riječi *glykys* = sladak, pa iz toga zaključujemo kako je riječ o slatkoj tvari. No, stariji naziv za glicin, glikokol (grč. *glykys* + *kolla* = tutkalo) govori nam da se dobiva iz tutkala, hidrolizom želatine. Stoga trivijalno ime najjednostavnije aminokiseline otkriva svoje proteinsko podrijetlo te ukazuje na činjenicu da se od drugih aminokiselina razlikuje slatkim okusom.¹⁶⁶

Tutkalo se još naziva kolagensko¹⁶⁷ i glutinsko vezivo, a glutin (lat. *gluten* = ljepilo) je djelomično razgrađena bjelančevina životinjskog vezivnog tkiva (kolagena).¹⁶⁸ Također, tutkalo prema vezivnom sistemu spada u dvodjelno vezivo, a s vodom daje "lažne otopine". U praksi se često koristi i kao komponenta višedjelnih sistema emulzionog karaktera.¹⁶⁹

3.4.1. Kemijska struktura tutkala

Životinjska ljepila (kožno ljepilo) koja se koriste u umjetnosti (npr. tijekom pozlate) formirani su iz proteina koji sadrže polarne i ionizirajuće kemijske skupine. Te skupine povezuju molekulu ljepila sa supstratom i samim sobom, tvoreći na taj način povezanu mrežu koja ima svojstva zajednička mnogim umreženim polimerima; blago je elastična i može raspodijeliti stres kroz svoju matricu.

Tvar koja je odgovorna za ljepljiva svojstva ljepila je kolagen, primarni strukturni protein životinja. Kolagen je duga vlaknasta polimerna molekula sastavljena od aminokiselina u složenoj, uređenoj konfiguraciji. Polimerni lanac ima karakteristično uređenu i jedinstvenu strukturu te određene prednosti u odnosu na ekvivalentne monomere. Ako se povuče jedna veza lanca, ostatak lanca se pomiče ili rasteže dok gomila odvojenih veza neće biti

¹⁶⁴ KRIGHER-HOZO METKA, op.cit..., str. 342.

¹⁶⁵ Proleksis enciklopedija, <http://proleksis.lzmk.hr/49460/>, pristupljeno 17. svibnja 2019.

¹⁶⁶ U razdoblju davanja trivijalnih imena spojevima (u ovom slučaju 19.st.) kušanje pripravaka bila je legitimna analitička metoda., Izvor: RAOS NENAD, Etimološki pristup učenju kemije, *Kemija u industriji*, vol. 67, br. 1-2, Zagreb, 2018., str. 67.-71.

¹⁶⁷ DÖERNER MAX, op.cit..., str. 224.

¹⁶⁸ KRAIGHER-HOZO METKA...op.cit, str. 340.

¹⁶⁹ Ibid., str. 342.

promijenjene ako se premjesti jedna od njih. Isto tako, ako je lanac potresen, on će se držati zajedno, kretati se unutar ograničenog područja i možda će se zapetljati. Gomila odvojenih veza raspršit će se pri trešenju, a veze će se i dalje pomicati, bez međusobne povezanosti. Prema tome, polimeri su općenito fleksibilniji i kohezivniji od istovjetnih monomera.

3.4.2. Kolagen, fizikalno-kemijska svojstva

Kolagen je osnovni "građevni blok" u izgradnji životinja stoga se naziva strukturni protein. Čini glavnu komponentu vezivnog tkiva koje oblaže mišiće i veže ih na kosti kroz tetive ili koje povezuju skeletne elemente kroz hrskavicu. Kolagen također čini glavninu bjelančevinu koje se nalaze u koži. Kada se ekstrahira iz kože, tetiva, hrskavice i kostiju, postaje primarna komponenta ljepila. Po prirodi je vlaknast, a vlaknasti proteini su prikladni za povezivanje i održavanje strukture. Oni su formirani od vrlo dugih, tankih vlakana aminokiselina kovalentno vezanih u specifičnom nizu. Ovaj slijed daje kolagenu specifičan oblik i čvrstoću koja je posljedica intramolekularnog vodikovog spoja.

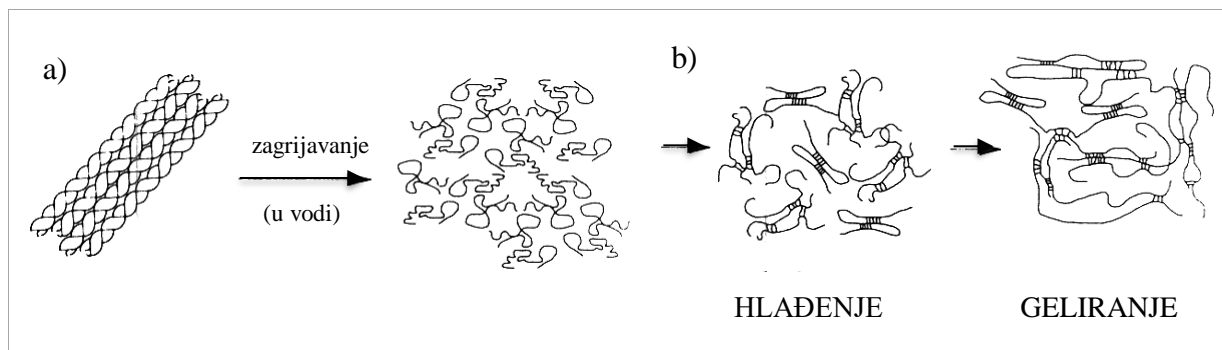
Gotovo polovicu aminokiselina kolagena čine glicin i alanin koje su najmanje aminokiseline. One su zaslužne da se molekula kolagena namota na takav način u kojem se male aminokiseline nalaze u središtu "svitka", dok su one veće i manje pokretne (npr. hidroksiprolin) izvane. Kruta struktura hidroksiprolina uzrokuje uvrtanje strukture nalik svitku, gdje god se pojavi. Skupine $-NH-$ i $=O$ glicina i alanina iz jedne zavojnice tada će se povezati vodikovom vezom sa sličnim mjestima na drugim zavojnicama. Molekule se spajaju u skupine po tri, tvoreći veći "svitak" koji daje kolagenskim vlaknima njihovu snagu u živom tkivu. Kolagen (kao i kazein) u hladnoj vodi nabubri, ali se ne topi.¹⁷⁰ Zagrijavanjem vode dolazi do denaturacije, odnosno odvajanja pojedinačnih zavojnica u strukturi kolagena, formirajući otopinu (sl. 19. a). Temperatura na kojoj dolazi do denaturacije (T_d) kolagena, ovisi o kemijskoj strukturi proteina. Kolagen kod sisavaca ima veći T_d , oko 40-41°C, za razliku od određenih morskih vrsta čiji kolagen gelira pri mnogo nižim temperaturama.¹⁷¹ Denaturacija kolagena od ribljeg mjehura jesetre (najkvalitetnije), koja obitava u toplijim vodama (koriste se i u proizvodnji alkoholnih pića), se odvija na temperaturi od 29 °C.¹⁷²

¹⁷⁰ KRAIGHER-HOZO METKA...op.cit, str. 341.

¹⁷¹ BRETSCHER L.E., HOLMAGREN S. K., TAYLOR K.M., Code for collagen's stability deciphered, *Nature*, vol. 6677, br. 392, 1998., str. 666-667.

¹⁷² SCHELLMANN NANKE, Animal glues – their adhesives properties, longevity and suggested use for repairing taxyidermy specimens, *Natural Science Collections Association (NatSCA)*, 16, London, 2009., str. 36.-40.

Kako se otopina hladi, lanci kolagena pokušavaju reformirati tercijarnu strukturu zavojnice, ali se, poput pogrešno postavljenog patentnog zatvarača, mogu poravnati samo u sekcijama. Neporavnani dijelovi zavojnica zatim se poravnavaju s dijelovima drugih zavojnica (sl. 19. b).¹⁷³



Sl. 19. Shematski prikaz strukture kolagena nakon njegovog zagrijavanja i hlađenja u vodi

Djelomičnom razgradnjom kolagena dobiva se sklero-protein glutin, amorfna masa, bez mirisa i okusa, građena većinom od glikokola i aminooctene kiseline.¹⁷⁴

Molekularna težina proteinskih lanaca je jedno od najvažnijih svojstava ljepila na bazi želatine jer utječe na mnoge od njegovih adhezivnih svojstava. Općenito, što je proces ekstrakcije ljepila ekstremniji tijekom proizvodnje (tj. što je pH tijekom prethodne obrade veći, što je dulji tretman i što je temperatura pri ekstrakciji viša), to se dulji proteinski lanci sve više lome, što dovodi do toga da se duži lanci proteina razlažu.¹⁷⁵ Ukoliko se glutin zagrijava duže vrijeme na temperaturi većoj od 60° C, gubi svoju vezivnu snagu, elastičnost, ali i svojstvo geliranja.¹⁷⁶ Stoga i vezivna snaga pripremljenog ljepila ovisi o temperaturi na kojoj se kuha (snaga raste na temperaturi do 45° C, zatim opada).¹⁷⁷

Konfiguracija je jedinstvena za kolagen, jer većina drugih proteina - na primjer, albumin i kazein – ne postoje kao vlakna. Ovi drugi proteini nemaju velike količine aminokiseline koje proizvode dvostruke zavojnice; njihove značajne količine glutaminske kiseline i asparaginske kiseline stvaraju jake vodikove veze među molekulama, ali ne

¹⁷³ KOZLOV P.V., BURDYGINA G.I., The structure and properties of solid gelatin and the principles of their modification, *Polymer Reviews*, 24, 1983., str. 651.-666.

¹⁷⁴ KRAIGHER-HOZO METKA...op.cit, str. 340.

¹⁷⁵ HICKMAN D., SIMS T.J., MILLES C.A., i dr., Isinglass/collagen: denaturation and functionality, *Journal of Biotechnology*, 79, 2000., str. 245.-257.;

¹⁷⁶ HAUPT T., Zubereitung von Störleim - Auswirkungen der Zubereitungstemperatur und -zeit auf Viskosität, Gelierverhalten und Molekulargewicht, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 18, 2, 2004., str. 318.-328.

¹⁷⁷ KRAIGHER-HOZO METKA, op.cit, str. 341.

proizvode nikakve preokrete ili zavojnice u lancu. Stoga kazein i albumin proizvode ljepila koja će se snažno vezati za mnoge supstrate, ali sušenjem postaju krta jer im nedostaje "opruga" zavojnice koju sadržavaju životinjska ljepila. Ljepila koja sadrže kolagen tvore blago elastičnu mrežu velikih molekula koje su povezane vodikovim vezama. Vodikove veze se mogu poremetiti izlaganjem ljepila vlažnoj okolini; molekule vode će se vezati za mjesta koja bi i inače bila međusobno povezana, a mreža se može lakše razdvojiti. To uzrokuje širenje materijala. Kada voda ispari, mjesta se pokušavaju ponovno uskladiti s vodikovom vezom, uzrokujući skupljanje rasutog materijala.

Prozirnost tutkalne otopine ("lažna otopina")¹⁷⁸ je relativno dobra. Sve vrste zadržavaju karakterističnu mutnoću koja zbog svojstva da prodire u međusprostore između čestica punila i pigmenata i time povećava apsorpciju svjetlosti u slikanom sloju.¹⁷⁹

Tutkalo je kompatibilno sa svim pigmentima, kao i drugim hidrofilnim ljepilima, emulzijama i većinom disperzija umjetnih smola, a u kombinaciji s uljem stvara emulzije. Kompatibilnost tutkala i pigmenata ovisi o pH vrijednosti samog tutkala, stoga kisela tutkala utječu na pigmente osjetljive na kisele medije (npr. ultramarin).¹⁸⁰ Tutkalo se najčešće upotrebljava u kombinaciji s *gessom*, u poluuljanim osnovama kod preparacije platna, u kredno-tutkalnoj osnovi kod pozlate...itd... Međupovezanost mreže razlikuje se ovisno polimernom tipom. U ljepilu proteina, "poprečne veze" su rezultat vodikovih veza. Životinjsko ljepilo može se, s određenim poteškoćama, izvući dovoljno da se vodikove veze razbiju (ili mogu biti poremećene vlagom ili toplinom), ali će se formirati više veza. Ta svojstva su dobro poznata, ali uvođenje punila će uzrokovati promjene u svojstvima tzv. "samoobnove" kao i čvrstoću i elastičnost životinjskih ljepila.¹⁸¹

3.4.3. Proizvodnja tutkala

Proces proizvodnje tutkala se sastoji od uklanjanja masnoća i albumina iz sirovina koje se potom prokuhavaju da bi u konačnici dale ljepilo. Tako dobiveno tutkalo se filtrira i suši.¹⁸² Postoje različite vrste tutkala, a proces njihove proizvodnje ovisi o sirovini koje mogu biti: sirove (neštavljene) kože, riblji mjehuri, štavljene kože (anorganskim štavom), kosti (prije kuhanja, brušene i mljevene, ponekad tretirane kiselinama za uklanjanje kalcija).

¹⁷⁸ KRAIGHER-HOZO METKA...op.cit, str. 332.

¹⁷⁹ Ibid., str. 341.

¹⁸⁰ Ibid., str. 341.

¹⁸¹ Albumen, <http://albumen.conservation-us.org/library/c20/vonendt1991.html>, pristupljeno 13. srpnja 2019.

¹⁸² TURINSKI ŽIVOJIN,op.cit., str. 80.

Moderan proces proizvodnje se sastoji od: uklanjanja masnoća i albumina (vapnenim mlijekom), indirektno prokuhavajne vodenom parom i frakcijsko odvajanje (u slikarske svrhe, za preparacije, je najbolji glutin koji se odvaja na temperaturi od 50°C do 62 °C), nakon toga slijedi filtriranje i na kraju, sušenje u različitim oblicima – ploče tankog i debelog reza (osušene sadrže 14-17% vode), u granulama (sipanjem u benzin; sadrži 10% vode), u ljuskama i prahu (sadrži 8% vode).¹⁸³

Najčišći oblik tutkala se zove želatina. To je hidrokolid, potpuno svijetle, prozirne boje, idealno proizveden jer odgovara prehranbenim normama.¹⁸⁴

3.4.4. Upotreba tutkala u umjetnosti kroz povijest

Prva potvrđena upotreba tutkalnog ljepila potječe iz Egipta, oko 2000 god. prije Krista, a¹⁸⁵ u upotrebi je sve do 20. st. u Francuskoj. Općenito se kroz povijest koristilo kao slikarski medij, u pripremi slikarskih osnova i završnih slojeva, kod tradicionalne pripreme pergamenta za manuskripte, kod pozlate iluminiranih rukopisa, kao konsolidant za stabilizaciju oštećenih listova pergamenta,¹⁸⁶ kao fiksativ za pastele.

Kemičar i suradnik *Howard Carter* tijekom istraživanja Tut-Ench-Amun grobnice, A. Lucas, naišao je na stari komad Egipatskog tutkala koji je sličan današnjem, a potječe iz XVIII. dinastije (tisuću godina prije Krista).¹⁸⁷ U razdoblju uspona grčkih i rimskih carstava, spominje se korištenje životinjskih ljepila u svakodnevnim životnim situacijama kao što su npr. furniranje drva, intarzija drva, fiksiranje lomljene keramike. Prema rimskom znanstveniku Pliniju, 1. st., saznajemo da su u antici korištene dvije vrste ljepila: životinjsko ljepilo (*taurokolla* na grčkom jeziku, *gluten taurinum* na latinskom), dobiveno od kože bikova, te riblje ljepilo (*ichtyokolla*) od nekih dijelova riba. U literaturi vezanoj za ljepilo koje su koristili stari obrtnici navode se oba pojma *xylokolla* (na grčkom) i *gluten fabrile* (na latinskom); međutim, nije jasno na koju se vrstu ljepila odnose ti pojmovi.¹⁸⁸

¹⁸³ KRAIGHER-HOZO METKA...op. cit, str. 340. – 341.

¹⁸⁴ TURINSKI ŽIVOJIN, op .cit.,str. 80.

¹⁸⁵ HISTORY OF GLUE, <http://www.gluehistory.com/glue-origin/history-of-animal-glue/>, pristupljeno 13. lipnja 2019.

¹⁸⁶ THOMPSON DANIEL VARNEY, *The materials and techniques of medieval painting*, Dover Publication, New York, 1956., str. 59.

¹⁸⁷ KRAIGHER-HOZO METKA...op.cit, str. 343.

¹⁸⁸ GUG RÉMY, Medieval glues...sounded well!, *The Fellowship of Makers and Restorers of Historical Instruments 1*, 1975., str. 36.-43.

Istovremeno su kineski izumitelji i kemičari eksperimentirali sa životinjskim ljepilima pripremljenih od riba, volova i jelenskih rogova. Takva su ljepila koristili u različite svrhe: za stolariju, u medicini, ali i za zaštitu slika.¹⁸⁹

U manuskriptu iz Luce, 8. st., riblje ljepilo je zabilježeno kao materijal korišten za slikanje i za iluminiranje rukopisa.¹⁹⁰ Široko je korišten u slikarske svrhe tijekom srednjeg vijeka o čemu svjedoče mnoge recepture za njegovu pripremu od Pliniususa i kasnijim srednjovjekovnim manuskriptima. Njegovu pripremu opisuje i Cennino Cennini u kojoj preporučuje prokuhavanje otpadaka pergamenta. On u svojoj knjizi *Il Libro dell'Arte* spominje dvije vrste tutkala: *colla magra* – posno tutkalo, vjerojatno od pergamenta, bolje za miješanje boja i *colla grassetta*¹⁹¹ – masno tutkalo koje sadržava manju količinu prirodne masnoće zbog čega se povećava elastičnost, higroskopično, te omogućuje lakše poliranje pozlate. *Colla di ritaglio* je ljepilo od pergamenta koje se dobivalo kuhanjem ostataka koža janjadi i mladih koza, a koristili su ga umjetnici za slikanje minijatura.¹⁹² Prema jednoj starijoj recepturi tutkalo se pripremalo na sljedeći način: "...*Kože, kosti i hrskavični dijelovi domaćih životinja stavljani su u sviježe gašeno vapno, da se oslobode od dlake i ostataka krvi i mesa, zatim su se ispirali čistom vodom, a potom sjekli na komade i kuhali dok se sok ne zgusne. Ovaj se sok zatim procijeđivao, razlijevao u plitke posude i stavljao na hladno mjesto da želira...*"¹⁹³

Ikonopisci su najviše cijenili tutkalo od ribljeg mjehura zbog odlične elastičnosti, čistoće i lake primjene.¹⁹⁴ Nasuprot tome, de Mayern u svom rukopisu navodi nezadovoljstvo Van Dycka primjenom ribljeg tutkala (dobivenog kuhanjem ribljeg mjehura jestre) zbog prevelike higroskopičnosti.¹⁹⁵ Leonardo da Vinci u svojoj recepturi spominje tutkalo za preparaciju slikarskog platna. Na tako pripremljenu osnovu slikalo bi se bojama dobivenih miješanjem pigmenata s čistom vodom.¹⁹⁶ U ranom nizozemskom slikarstvu 15.-og st., *vezanje (životinjskim) ljepilom* bila je omiljena slikarska tehnika korištena kao jeftina zamjena za ulje. Zbog loših svojstava, ova se tehnika naziva distemperiranje (distemper = loša

¹⁸⁹ HISTORY OF ANIMAL GLUE, <http://www.gluehistory.com/glue-origin/history-of-animal-glue/>, pristupljeno 27. travnja 2019.

¹⁹⁰ LAURIE A.P., *The materials of the painter's craft in Europe and Egypt from earliest times to the end of the XVII th. century, with some account on their preparation and use*, Andesite Press (Internet Archive), 1910., str. 167.

¹⁹¹ CENNINO CENNINI, *Il Libro dell'Arte/Knjiga o Umjetnosti*, Institut za povijest umjetnosti, Zagreb, 2007., str. 224.

¹⁹² DÖERNER MAX, op.cit..., str. 224.

¹⁹³ KRAIGHER-HOZO METKA...op.cit, str. 343.

¹⁹⁴ Ibid., str. 343.

¹⁹⁵ DÖERNER MAX, op.cit..., str. 224. – 225.

¹⁹⁶ Ibid, str. 224.

tempera), od lat. *distemperare* što znači pomiješano u lošim omjerima. Primijenom te tehnike, platno (najčešće laneno) bi se životinjskim ljeplom ljeplilo na drvenu ploču, zatim bi se tim istim ljeplom premazala površina platna. Ljepilo je ujedno djelovalo kao vezivo za pigmente kod oslikavanja platnene površine, a slika se po završetku nije lakirala.¹⁹⁷ Iako je veliki broj slika naslikan ovom tehnikom, do danas ih je očuvano samo nekoliko zbog oslabljivanja vezivne moći tutkala od visoke koncentracije vlage u sjevernim krajevima i zbog njegove brze kvarljivosti. Vrlo rijetka, poznata i dobro očuvana djela (usprkos oštećenjima) nastala ovom tehnikom su *Djevica i Dijete sa Svecicama Barbarom i Katarinom* (sl. 20.) i *Polaganje Krista u grob* (sl. 21.).¹⁹⁸



Sl. 20. Quentin Matsys: *Djevica i Djeca sa Svecicama Barbarom i Katarinom*, oko 1515-25., pigmenti pomiješani s tutkalom na platnu, Nacionalna galerija, London



Sl. 21. Dirk Bouts, *Polaganje Krista u grob*, oko 1450., pigmenti pomiješani s tutkalom na platnu, 87,5 x 73,6 cm, Nacionalna galerija, London

U 16. st. kada su neki dijelovi Europe bili u razdoblju visoke renesanse, životinjsko ljepilo je našlo široku primjenu u stolarskim radionicama. Drvenu građu (koja je naravno uključivala i izradu svih vrsta gudačkih drvenih instrumenata), renesansni "proizvođači knjiga" i slikari koristili su ljepila za učvršćivanje slika i iluminiranje rukopisa.

Dolaskom industrijske revolucije, proizvodnja ljepila postala je sve raširenija. U 1930.-ima sintetska ljepila gotovo u potpunosti mijenjaju životinjska ljepila na tržištu.¹⁹⁹

¹⁹⁷ The National Gallery, <https://www.nationalgallery.org.uk/paintings/glossary/glue-size-painting>, pristupljeno 6. lipnja 2019.

¹⁹⁸ The National Gallery, <https://www.nationalgallery.org.uk/artists/dirk-bouts>, pristupljeno 6. lipnja 2019.

¹⁹⁹ HISTORY OF ANIMAL GLUE, <http://www.gluehistory.com/glue-origin/history-of-animal-glue/>, pristupljeno 27. travnja 2019.

Danas se životinjsko ljepilo proizvodi samo u specifične svrhe, npr. za primjenu u konzervaciji i restauraciji, ili želatina koja se i danas koristi u mnogim prehrambenim proizvodima.

3.5. Pigment – olovno bijela, $\text{Pb(OH)}_2 \times 2\text{PbCO}_3$

Olovno bjelilo je jedan od najstarijih sintetskih pigmenata.²⁰⁰ Naziva se još kremška bijela prema austrijskom gradu Krems.

3.5.1. Fizikalno-kemijska svojstva

Olovno bjelilo je po kemijskom sastavu olovni bazični karbonat, smjesa olovnoga karbonata i hidroksida. Proces proizvodnje se sastoji od različitih metoda. Jedna od novijih metoda se sastoji od djelovanja ugljičnog dioksida, para octene kiseline i vodene pare na olovo pri temperaturi od 70°C. Dobiva se također i elektrolizom olovnih soli.²⁰¹ Pigment je trajan i neosjetljiv na svjetlost, i lužine,²⁰² ali je osjetljiv na kiseline i reagira sa sumporovodikom prisutnim u zraku.²⁰³ Ukoliko je dobiven na umjetni način, daje bijeli prašak velike specifične težine i odlične pokrivne moći.²⁰⁴ Olovna bijela pomiješana s uljem se najbrže suši od svih bijelih pigmenata što je veoma važno za slikare koji slikaju tehnikom *alla prima* ili stilom koji podrazumijeva brzo sušenje slikanog sloja.²⁰⁵

Pigment je veoma otrovan i uzorkuje tzv. saturnizam, tj. trovanje olovom koje dovodi do upale sluznice, bolova u trbuhu i zglobovima.

3.5.2. Upotreba olovnog bjelila kroz povijest

Razna istraživanja su pokazala da se ovaj pigment koristio još prije nove ere u dinastiji Tang u Kini.²⁰⁶ Koristili su ga Egipćani, a spominje ga Plinije i Vitruvije koji opisuju njegovu pripremu iz metalnog olova i octa.²⁰⁷ Cennini navodi kako se pigment podnosi sa svim vezivima te može poslužiti za posvijetljenje svih boja na dasci, ali da se mora izbjegavati jer s

²⁰⁰ Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=45073>, pristupljeno 21. travnja 2019.

²⁰¹ KRAIGHER-HOZO METKA...op.cit, str. 284.

²⁰² FRESSL IVO, op.cit., str. 144.

²⁰³ Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=45073>, pristupljeno 21. travnja 2019.

²⁰⁴ FRESSL IVO, op.cit., str. 144.

²⁰⁵ Pigments thorough the Ages, <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/history/leadwhite.html>, pristupljeno 20. lipnja 2019.

²⁰⁶ KRAIGHER-HOZO METKA...op.cit, str. 284.

²⁰⁷ Pigments thorough the Ages, <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/history/leadwhite.html>, pristupljeno 20. lipnja 2019.

vremenom pocrni.²⁰⁸ Olovno bijelilo je korišteno sve do 19. st. u štafelajnom slikarstvu,²⁰⁹ a daljnja upotreba je ograničena zbog otrovnih svojstava.

Olovna bijela pomiješana s crvenim pigmentom korištena je kod oslikavanja lica anđela u Bizantskom manuskriptu iz 1200. god. Zanimljiv primjer korištenja olovne bijele vezan je uz manuskript koji je od ranog 19.-og st. manuskript (sl. 22.) pohranjen u Londonskoj knjižnici. Otkriveno je da je preko 60 bogato oslikanih površina, na kojima je korištena olovna bijela, pocnilo. Razlog tamnjenu obojenih površina je nastajanje crnog olovnog (II) sulfida uslijed reakcije pigmenta olovne bijele i vodikovog sulfida kojeg su emitirale plinske lampe korištene u knjižnici u viktorijansko doba.²¹⁰



Sl. 22. Iluminirani Bizantski manuskript, čitanja utemeljena na Evandelju, olovni (II) sulfid na licima anđela i svetaca, 1200. god., Britanska knjižnica, London

²⁰⁸ CENNINO CENNINI, op. cit., str. 62.

²⁰⁹ Pigments through the Ages, <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/history/leadwhite.html>, pristupljeno 20. lipnja 2019.

²¹⁰ Ibid., pristupljeno 20. lipnja 2019.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu istražen je utjecaj zračenja na šest različitih, prethodno opisanih, veziva koja su se povijesno koristila i još uvijek se koriste tijekom izrade umjetničkih djela. Veziva su pripremljena prema recepturama starih majstora te su kistom nanešena na bijele, okrugle, glatke polietilenske podloge, koje pod utjecajem zračenja ne mijenjaju boju. Podloge su se prije svakog nanošenja veziva morale zagrijati čime je omogućeno prijanjanje veziva na površinu. Veziva su podijeljena u dvije grupe ovisno o brzini doze zračenja i ozračena pri sobnoj temperaturi u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju na Institutu Ruđer Bošković. Svako vezivo nanešeno je na posebnu podlogu, koja nije izložena zračenju kako bi se uzela kao referentni uzorak. Prva grupa veziva je ozračena s maksimalnom brzinom doze zračenja, \dot{D}_{\max} , koja je u to vrijeme iznosila 7,695 Gy/s, dok je druga grupa veziva ozračena na udaljenosti od izvora brzinom doze od $\dot{D} = 69,98$ mGy/s. Obje grupe ozračene su s pet različitih doza od 2kGy, 7 kGy, 10 kGy, 25kGy i 100kGy. Osim veziva, jednak utjecaj zračenja ispitan je i na pigmentu olovne bijele ($\text{Pb}(\text{OH})_2 \times 2\text{PbCO}_3$) koji je u umjetnosti korišten od davnina. Olovno bjelilo pomješano je sa svih šest prethodno ispitanih veziva i ozračeno na jednak način kao i sama veziva.

Nakon zračenja je izmjerena promjena boje veziva te sustava veziva i pigmenta spektrofotometrom (sl. 23.) (*SPECTROPHOTOMETER CM-2600d, Ver 1.42, (c) 2000-2013 KONICA MINOLTA, INC.*). Rezultati su obrađeni u Microsoft Excel programu i interpretirani pomoću posebno dizajniranih autoCAD 3-D grafova te pomoću jednostavnijih grafova nacrtanih također u Microsoft Excel programu. Promjene u molekularnoj strukturi veziva ispitane su FTIR (Fourierova transformacija infracrvene spektroskopije) uređajem (sl. 24.) (Perkin Elmer).



Sl. 23. Spektrofotometar
(*SPECTROPHOTOMETER CM-2600d, Ver 1.42,*
(*c) 2000-2013 KONICA MINOLTA, INC.*)



Sl. 24. FTIR uređaj spojen s računalom
(Perkin Elmer Spectrum Two FTIR)

4.1. Priprema veziva za zračenje

U svrhu ispitivanja utjecaja zračenja na arapsku gumu, pripravljena je otopina veće koncentracije, tj. 50%-tna otopina arapske gume: 50 g arapske gume (sl. 25.) otopljeno je u 100 ml hladne destilirane vode uz povremeno mješanje (sl. 26.). Nakon otapanja, otopina se procijedi, a talog baci. Hladno otapanje gume traje dva do tri dana dok otapanje u toploj vodi traje nešto kraće, ali ono negativno utječa na kvalitetu i boju veziva.

Nakon otapanja, vezivo je ravnomjerno nanešeno na podloge koje su prethodno zagrijane u destiliranoj vodi na približno 80 °C (sl. 27.).



Sl. 25. Vaganje arapske gume



Sl. 26. Otapanje arapske gume



Sl. 27. Nanošenje otopine arapske gume na zagrijane polietilenske podloge

Za pripremu tutkala, korištena je 10%-tna otopina zečjeg tutkala. U 100 ml destilirane vode dodano je 10g zečjeg tutkala u granulama i ostavljeno preko noći da nabubri. Sljedeći dan je zagrijano na temperaturi do 45 °C i kistom nanešeno na također, prethodno zagrijane polietilenske podloge.

Bjelanjak je pripremljen prema opisanoj recepturi Maxa Dörnera: bjelanjak se odvoji od žumanjka i procijedi. Električnom mješalicom (na najmanjoj brzini) je utučen u snijeg i ostavljen nekoliko minuta da se slegne, ponovno je procijeđen i kistom nanešen na podloge (sl. 28.).



Sl. 28. Priprema bjelanjka prema recepturi Maxa Dörnera

Žumanjak je također odvojen od bjelanjka, probušen skalpelom (sl. 29.) kako bi se uklonila vitelinska membrana (vidi str. 26., sl. 12.) i nanešen na podloge (sl. 30.).



Sl. 29. Bušenje žumanjka i uklanjanje vitelinske membrane



Sl. 30. Sloj žumanjka na zagrijanoj polietilenskoj podlozi

Korišteno je također i cijelo jajce, bez posebnih priprema ili dodataka. Žumanjak i bjelanjak su pomiješani mućkanjem u zatvorenoj staklenci i nanešeni na podloge.

Za pripremu jajeta i njegovih dijelova za veziva korišteno je domaće jajce mlađih kokoši. Usporedbe radi, na slici 31. je prikazana razlika u ravnomjernosti nanešenog sloja veziva na hladnu (lijevo) i zagrijanu podlogu (desno).



Sl. 31. Sloj cijelog jajeta nanešen na podloge; lijevo: jajce nanešeno na hladnu podlogu – skupljanje veziva, desno: jajce nanešeno na toplu podlogu – postignuta veća ravnomjernost

Kazein, korišten kao vezivo, je pripremljen prema receptu Sige Summereckera:

- 1) 50g kiselinskog kazeina moči se u 400 ml destilirane vode preko cijelog dana (sl. 32.);
- 2) idući dan se namočeni kazein ispiru toplom destiliranom vodom (3 – 5 puta), a staklenka se zagrijava u vodenoj kupelji od 50°C;
- 3) u drugoj staklenci je potrebno otopiti 10g boraksa ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) u 100 ml dest. vode, a postupak se odvija u vodenoj kupelji koja se zagrijava do vrenja kako bi otapanje bilo potpuno;
- 4) prvo se boraks mora hladiti, ali dok je otopina još topla, ona se postepeno ulijeva u staklenku s nabubrenim kazeinom. Vodena kupelj u kojoj se nalazi staklenka, zagrijava se sat vremena na 60 °C, a prilikom grijanja sadržaj je potrebno miješati;
- 5) nakon sat vremena, staklenka se zatvara i sklanja kako bi se preko noći postepeno ohladila;
- 6) idući dan se staklenka ponovno stavlja u kupelj gdje se 20 min zagrijava i miješa na temp. od 65 °C. Tim postupkom će biti razloženi enzimi koji su uzročnici razlaganja kazeinskog filma.

Topla otopina kazeina nanešena je na ugrijane podloge (sl. 33.) jer kazein brzo otvrdnjava, a viskoznost se smanjuje s porastom temp. Manji problem je što vezivo sušenjem postane krto i odvoji se od podloge (sl. 34.).



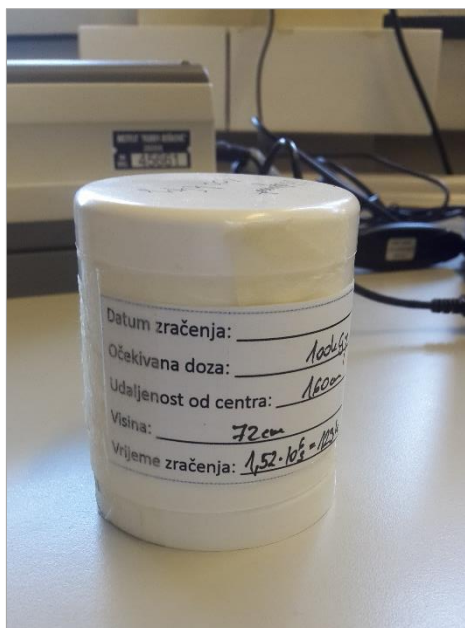
Sl. 32. Močenje kazeina u destiliranoj vodi



Sl. 33. Nanošenje pripremljenog kazeina na zagrijane polietilenske podloge



Sl. 34. Osušeno vezivo kazeina



Sl. 35. Uzorci pripremljeni za zračenje

S obzirom da su se veziva sušenjem odvojila od podloge, prije zračenja bilo ih je potrebno zaštititi. Stoga su uzorci naslagani jedan na drugi i pričvršćeni ljepljivom trakom (sl. 35.). Na jednak način su bile pripremljeni i uzorci u slučaju pripreme slikanih slojeva.

4. 2. Priprema slikanog sloja za zračenje – veziva + olovna bijela

Pigment olovne bijele pomiješan je sa svih šest veziva u tarioniku s tučkom kako bi se čestice pigmenta što više usitnile u svrhu dobivanja jednoličnijeg i pokrivnijeg sloja (sl. 36.). Svi uzorci su podijeljeni u dvije grupe i zračeni maksimalnom brzinom doze zračenja, $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, u centru i manjom brzinom doze zračenja, $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$, na udaljenosti od izvora. Kao i u prethodnom slučaju primijenjeno je pet različitih doza: 2 kGy, 7 kGy, 10 kGy, 25 kGy i 100 kGy. Svako grupa veziva pomiješana s vezivom sadrži i referentni uzorak.



Sl. 36. materijali korišteni tijekom pripreme slikanog sloja za zračenje
(na slici prikazana arapska guma kao vezivo)

Sva su veziva pripremljena na jednak način kada su se ispitivala i samostalno, tj. bez pigmenta (vidi poglavlje 4.1.).

1) Olovna bijela + arapska guma

Pripremanje slikanog sloja arapske gume i olovne bijele sastojalo se od dodavanja arapske gume pigmentu (sl. 37.), miješanje a. gume s pigmentom (sl. 38.) i njihovo nanošenje (sl. 39.)



Sl. 37. Dodavanje arapske gume praškastom pigmentu olovne bijele



Sl. 38. Miješanje arapske gume s pigmentom



Sl. 39. Nanošenje slikanog sloja na podlogu

2) Olovna bijela + bjelanjak

Slike 40., 41. i 42. pokazuju dodavanje i miješanje bjelanjka s olovnom bijelom te nanošenje na podlogu tako dobivenog slikanog sloja.



Sl. 40. Dodavanje bjelanjka pigmentu olovne bijele



Sl. 41. Miješanje bjelanjka s pigmentom olovne bijele



Sl. 42. Miješanje slikanog sloja (bjelanjak + olovno bjelilo)

3) Olovna bijela + žumanjak

Slike 43., 44. i 45. prikazuju pripremu slikanog sloja sastavljenog od žumanjka pomiješanog s olovnom bijelom.



Sl. 43. Dodavanje žumanjaka pigmentu olovne bijele



Sl. 44. Miješanje žumanjka s pigmentom



Sl. 45. Nanošenje slikanog sloja na podlogu

4) Olovna bijela + cijelo jaje

Jednak način pripreme slikanog sloja sastavljenog od cijelog jajeta i olovne bijele vidljiva je i na slikama 46., 47. i 48.



Sl. 46. Dodavanje cijelog jajeta pigmentu olovne bijele



Sl. 47. Miješanje cijelog jajeta s pigmentom



Sl. 48. Nanošenje slikanog sloja na podlogu

5) Olovna bijela + tutkalo

Slike 49., 50. i 51. prikazuju korake u izradi slikanog sloja od tutkala pomiješanog s olovnim bjelilom.



Sl. 49. Dodavanje tutkala pigmentu olovne bijele



Sl. 50. Miješanje tutkala s pigmentom



Sl. 51. Nanošenje slikanog sloja (tutkalo + olovno bjelilo)

6) Olovno bijela + kazein

Način izrade slikanog sloja od kazeina i olovnog bjelila prikazan je na slikama 52. i 53., dok slika 54. prikazuje njegov konačan, osušen izgled.



Sl. 52. Dodavanje kazina pigmentu olovne bijele



Sl. 53. Miješanje kazeina s pigmentom



Sl. 54. Osušeni slikani sloj (kazein + olovno bjelilo) pripremljen za zračenje

Prilikom pripreme slikanog sloja od kazeina i olovne bijele, tarionik je bilo potrebno zagrijavati jer se boja prebrzo sušila, budući da kazein brzo otvrdnjava, a pigment pospješuje sušenje zbog sikativnih svojstava.

5. SPONTANE KEMIJSKE PROMJENE PROTEINSKIH VEZIVA

5.1. Sušenje veziva

Pravilna upotreba opisanih veziva garantira stabilnost u mnogim atmosferskim uvjetima. Međutim, njihova interakcija sa svjetlom, kisikom, vlagom, toplinom i raznim tretmanima uključujući i ionizirajuće zračenje, nije dovoljno poznata. Proteini predstavljaju važnu komponentu jer se uglavnom nalaze na svim umjetničkim predmetima. Struktura proteina i polisaharida se počinje mijenjati već tijekom same pripreme kao npr. u slučaju dodavanja lužina kazeinu, ili pak kod miješanje bjelanjka. Daljnje promjene događaju se prilikom miješanjem pigmenata s proteinima (vezivima) i na kraju, njihovim sušenjem.

Proteini u svojoj strukturi sadrže aminokiseline (vidi poglavlje 3.1..) spojene peptidnim vezama formirajući lančane ili globularne strukture (u slučaju kazeina).

Razlike u kemijskim i fizikalnim svojstvima proteina uzrokovane su redoslijedom aminokiselina u lancu i trodimenzionalnom strukturom samog lanca.

Heliks proteinskih lanaca presavijene su u mnogim dijelovima tvoreći karakteristične heliks zavojnice za različite proteine i stabilizirane vezama između skupina aminokiselina bočnih lanaca pomoću vodikovih veza, disulfidnih veza, te hidrofilnih i elektrostatičkih interakcija. U vodenim otopinama, kod aminokiselina s hidrofobnim bočnim skupinama dolazi do presavijanja u unutrašnjost proteinske molekule, a većina polarnih ili hidrofilnih skupina je na površini gdje postaju visoko hidrirane.²¹¹

Svježe pripremljeno vezivo ili boja sadrži velike količine vode koja nakon nanošenja brzo isparava. Tijekom sušenja protein kontinuirano gubi vodu kako bi postigao ravnotežu s vlagom okolnog zraka. Svaku skupinu bočnih lanaca hidrira određeni broj molekula vode.²¹²

Prazni prostori između molekula, nastali smanjenjem sadržaja vode, se popunjavaju pri čemu dolazi do preuređenja strukture. Dijelovi peptidnih lanaca gube uređeno stanje, razvlače se i odmataju i tako dolazi do promjena u strukturi proteina pri čemu se denaturiraju dehidrirani proteini, a njegove intramolekularne nekovalentne veze se djelomično prekidaju i preuređuju.²¹³ Dio funkcionalnih skupina bočnih lanaca, obično skrivenih unutar presavijene molekule u izvornom stanju mijenjaju položaj i postaju dostupne, a dehidrirani protein pojačano kemijski djeluje zbog izloženih funkcionalnih skupina odgovornih za reaktivnost proteinskih molekula.

²¹¹ ANGLEMIE A. F., MONTGOMERY M. W., Amino Acids, Peptides, and Proteins, *Food Science*, vol. 4., 1976., str. 205.-284.

²¹² KUNTZ J.R., I. D., KAUZMANN W., Hydration of Proteins and Polypeptides, *Advances in Protein Chemistry*, vol. 28., 1974., str. 239.-345.

²¹³ Ibid., str. 239.-345.

Nakon postizanja konačne strukture, osušena vezna tvar poprima nova fizička svojstva (npr., smanjena vodotopljivost). Stupanj denaturacije u sušenim proteinima očito je teško predvidljiv i uzrokovan je brzinom isparavanja vode, relativnom vlagom, temperaturi i vrstom dehidriranog proteina. Tako na primjer konačna struktura tutkala i sadržaj vode u njemu je neusporediv s konačnom strukturom i sadržajem vode bjelanjka i žumanjka. Daljnje fluktuacije vlage i temperature dovode do naknadnih promjena u strukturi proteina.

5.2. Interakcija proteina s oksidirajućim lipidima

Interakcija proteina s oksidirajućim lipidima prisutna je u žumanjku²¹⁴ tvoreći lipidno-proteinski sustav. Procesom oksidacije lipida stvaraju se slobodni peroksi- (LOO·), alkoksi (LO·) i lipidni radikali (L·). Slobodni radikali prisutni u dehidriranim lipidno-proteinskim sustavima²¹⁵ uzrokuju razgradnju proteina. Izloženost proteina peroksidacijskim lipidima slična je reakcijama u proteinima izloženim ionizirajućem zračenju.²¹⁶ Sadržaj vode u sušenom lipidno-proteinskom sustavu žumanjka glavni je faktor koji usporava brzinu oksidacije lipida. U slučaju slojeva tempere od žumanjka pri relativnoj vlažnosti, voda ima nekoliko funkcija: vezivanje hidroperoksida da ometa njihovo razgradnju, hidratacija metala u tragovima koji služe kao katalizatori oksidacije lipida, a važna je zbog otopine i difuzije antioksidansa (tj. lecitina u žumanjku) do molekula lipida.

Osim razgradnje proteina, slobodni radikali mogu biti zaslužni i za polimerizaciju proteina²¹⁷ ili umrežavanje peptidnih lanaca ako su uključeni sumporni radikali.²¹⁸

²¹⁴ Lipidno-proteinski sustavi moguće je pronaći i u drugim slikarskim emulzijama koje čine kombinacije žumanjka s uljem, tutkala s uljem, kazeina s uljem...; Izvor: KARPOWICZ ADAM, Ageing and Deterioration of Proteinaceous Media, *Studies in Conservation*, vol. 26., 1981., str. 153.-160.

²¹⁵ ROUBAL, W. T., Trapped Radicals in Dry Lipid-Protein Systems Undergoing Oxidation, *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 47., 1970., 141.-144.

²¹⁶ KAREL MARCUS, KAREL MARCUS, Free Radicals in Low Moisture Systems. Non-enzymic Chemical Changes at Low and Intermediate Moisture Contents, u: Duckworth R. B. (ur.) *Water Relation of Foods*, Academic Press, London, 1975., str. 435.-453.

²¹⁷ ROUBAL W. T., TAPPEL A. L., Polymerization of Proteins Induced by Free-Radical Lipid Peroxidation, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, vol. 113., 1966, str. 150.-155.

²¹⁸ KARPOWICZ ADAM, op. cit., str. 153. – 160.

6. REZULTATI I RASPRAVA

6.1. Metode korištene pri određivanju promjene boje veziva i slikanih slojeva

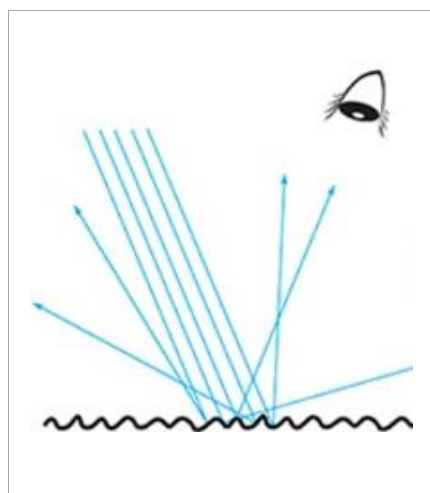
Naše oko opaža boju zbog refleksije svjetla na površini obojanog objekta. Svjetlosne zrake koje dopiru do našeg oka poprimaju izgled čunjeva, koji se putem živčanih impulsa šalju u naš mozak gdje se prevode u nama poznatu boju. Postoje dva načina kako se svjetlost odbija od objekta i oni se nazivaju zrcalnom i difuznom refleksijom.

Zrcalna refleksija se događa kada se svjetlost reflektira pod jednakim, ali suprotnim kutom od izvora svjetlosti, odnosno kut što ga zatvara upadna zraka svjetlosti s plohom jednak je kutu reflektirane, tj. odbijene zrake. Sve odbijene zrake su međusobno paralelne. Taj se odraz snažno pojavljuje na predmetima sjajnih i glatkih površina (sl. 55.).

Kada je reflektirana svjetlost raspršena u mnogim smjerovima, ona se naziva difuznom refleksijom i taj se odraz pojavljuje na objektima s nepravilnim ili mat površinama (sl. 56.).



Sl. 55. Zrcalna refleksija na glatkim i sjajnim površinama

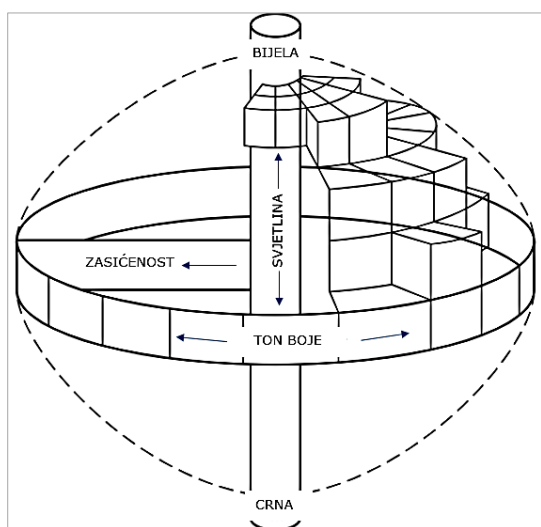


Sl. 56. Difuzna refleksija na nepravilnim, mat površinama

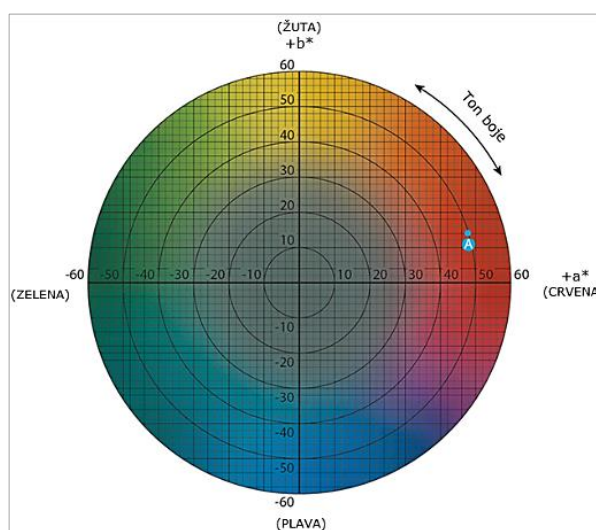
Ljudsko oko ne može uočiti male razlike u promjenama boje stoga se za lakše razumijevanje koristi spektrofotometar, tj. uređaj koji brojčano određuje vrijednost boje čiju je promjenu lakše razumijeti. Također, uređaj mjeri boju na dva načina ovisno o površini objekta, tj. refleksiji svjetlosti s površine. Za mjerenje prave boje objekta, bez utjecaja uvjeta površine, poželjna je upotreba načina mjerenja s uključenom spekularnom, odnosno zrcalnom komponentom – *Specular Component Included* (SCI). SCI način rada uključuje i reflektirajuće i difuzno reflektirano svjetlo te je idealan za usklađivanje boja računala i praćenje kvalitete boje.

Način mjerenja sa isključenom spekularnom komponentom – *Specular Component Excluded (SCE)*, koji isključuje spekularno reflektirajuće svjetlo, koristi se za procjenu boje objekta povezanom s vizualnom percepcijom. Pomoću *SCE* načina, sjajna površina obično se mjeri kao da je tamnija od mat površine iste boje; na sličan način kako i mi vidimo boju. Ovaj način se obično koristi tijekom procjene kontrole kvalitete kako bi se osiguralo da boja odgovara vizualnom pregledu standarda boje.

Prije samog određivanja boje važno je znati tri karakteristike kojima se boja opisuje, a to su: ton boje, svjetlina i zasićenost. Ova se tri termina mogu shematski prikazati u 3-D modelu (sl. 57.).²¹⁹ Ton boje se nalazi na vanjskom rubu shematskog prikaza. Centralna os označava svjetlinu, a zasićenost se prostire na horizontalnim pravcima od središnje osi prema vanjskom rubu. Svaku od ovih karakteristika spektrofotometar opisuje pomoću određenih parametara unutar $L^*a^*b^*$ sustava prostora boja ($L^*a^*b^*$ color space) ili samo CIE²²⁰ 1976 $L^* a^* b^*$ sustava. Središnja os, odnosno svjetlina označava se s parametrom L^* čije se vrijednosti kreću od 0 (bijela) do 100 (crna), dok je kromatičnost boje prikazana parametrom a^* koji određuje odnos zelene (negativne) prema crvenoj (pozitivnoj) te parametrom b^* koji određuje odnos plave (negativne) prema žutoj (pozitivnoj) (sl. 58.).²²¹



Sl. 57. 3-D prikaz svjetline, zasićenosti i tona boje (karakteristike boje)



Sl. 58. $L^* a^* b^*$ dijagram kromatičnosti boje (ton boje i zasićenost) u prostoru

²¹⁹ KONICA MINOLTA, Precise color communication, color control from perception to instrument, https://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/pdf/color_communication.pdf, str. 14.

²²⁰ CIE Lab je sustav specifikacije boja za kvantitativnu interpretaciju boje koju je razvio Commission Internationale de l'Eclairage (CIE),

Izvor: MARUŠIĆ KATARINA, PUCIĆ IRINA, DESNICA VLADAN, Ornaments in radiation treatment of cultural heritage: Color and Uv-vis spectral changes in irradiated naces, *Radiation Physics and Chemistry*, 124, 2016., str. 62.-67.

²²¹ KONICA MINOLTA, Precise color communication, color control from perception to instrument, https://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/pdf/color_communication.pdf, str. 18.

Nadalje, promjene navedenih L^* , a^* , b^* parametara prikazane su putem ΔL^* , Δa^* , Δb^* parametara. Osim promjene boje vidljive u svakom pojedinačnom ΔL^* , Δa^* , Δb^* parametru, promjena se može izraziti pomoću jedne brojske vrijednosti (ΔE^*_{ab}) koja pokazuje sveukupnost razlike u boji, ali ne i način na koji je boja promjenjena. ΔE^*_{ab} je definiran pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

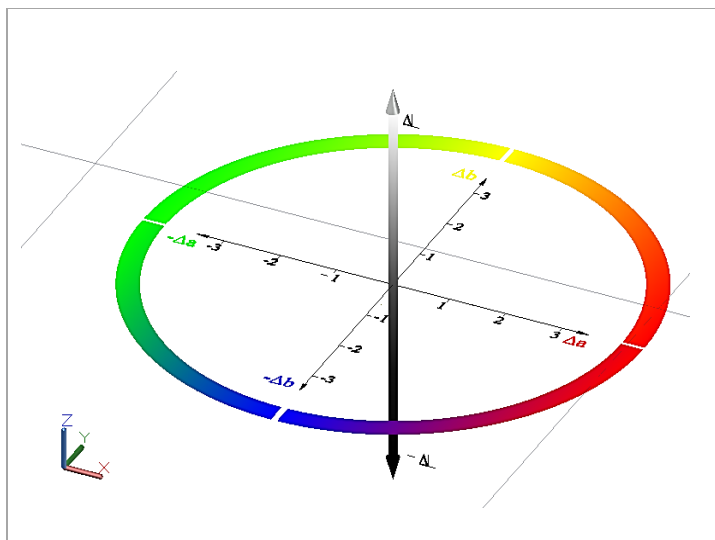
6.1.1. Mjerenje boje veziva i slikanih slojeva kolorimetrijskim uređajem

U ovom radu je korišten opisani CIE L^* , a^* , b^* sustav za praćenje promjene boje izazvane zračenjem na vezivima i slikanim slojevima. Promjene u boji izazvane zračenjem, u odnosu na referentni uzorak, izražene su ΔL^* , Δa^* , Δb^* vrijednostima dobivenih računanjem u Microsoft Excel programu korištenjem L^* , a^* , b^* vrijednosti detektiranih spektrofotometrom.

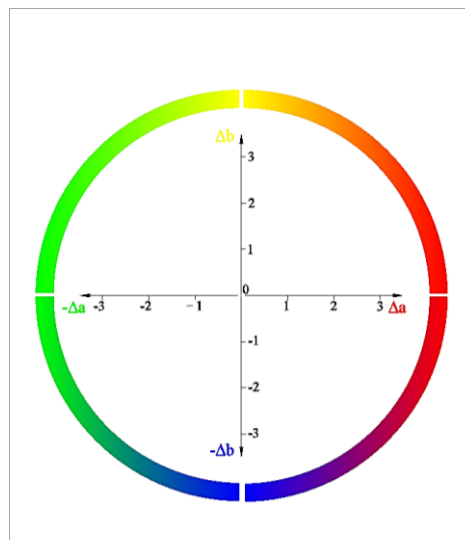
Spektrofotometrijski uređaj (korišten u ovom radu, *SPECTROPHOTOMETER CM-2600d, Ver 1.42, (c) 2000-2013 KONICA MINOLTA, INC.*) je potrebno povezati s računalom i kalibrirati. Nakon toga, mjerna točka instrumenta je postavljena na ispitivani uzorak s kojim instrument mora biti u ravnini. Na površini uzorka se nasumično odabralo pet različitih točaka.

Instrument snima svaku odabranu točku četiri puta, izračna srednju vrijednost i rezultate šalje u računalu. Rezultati koji uključuju promjenu boje u pojedinačnim parametrima ΔL^* , Δa^* , Δb^* , prikazani su pomoću 3-D grafova dizajniranih u autoCAD programu, dok su rezultati ΔE^*_{ab} prikazani pomoću grafova izrađenih u Microsoft Excel programu.

3-D grafovi (sl. 59., 60.) dizajnirani su poštvajući opisani izgled CIELab sustava (ΔL^* - svjetlina, Δa^* , Δb^* - kromatske koordinate).



Sl. 59. 3-D graf dizajniran u autoCAD-u sadrži ΔL^* , Δa^* i Δb^* poštvajući CIELab sustav
Pogled sa strane



Sl. 60. 3-D graf dizajniran u autoCAD-u, prikaz Δa^* i Δb^* kromatskih koordinata,
Pogled odozgo

Apsorbirane doze zračenja vizualno su prezentirane pomoću točaka, tako da su neozračeni uzorci prikazani najmanjom zelenom točkom, dok su uzorci ozračeni sa 100 kGy prezentirani najvećim točkama. Točke su spojene linijama koje prikazuju u kojem se smijeru boja mijenja s obzirom na povećanje doze zračenja.

Također, na jednom grafu je moguće istovremeno pratiti promjenu boje uzoraka ozračenih maksimalnom brzinom doze ($\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$) i onih ozračenih manjom brzinom doze ($\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$) što omogućuje njihovu međusobnu usporedbu. Mjerenja su na svim uzorcima izvedena ondmah nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, no u nekim slučajevima nije bilo potrebe prikazivati sve rezultate jer su većinom vrijednosti veoma slične ili se minimalno razlikuju bez obzira na vrijeme mjerenja. Na grafovima je prikazana promjena boje referentnog uzorka izmjenjenog pet mjeseci kasnije kako bi se uočilo da li se neke promjene odvijaju prirodnim putem ili su nastale pod utjecajem zračenja. Na takvim konstruiranim grafovima je lakše istovremeno pratiti promjenu u tonu boje, svjetlini i zasićenosti ispitivanih referentnih uzoraka kao i uzoraka na kojima je primjenjeno svih pet doza zračenja (2, 7, 10, 25 i 100 kGy) i dvije brzine doze zračenja, ($\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$).

Kao što je već spomenuto, spektrofotometar očitava dvije vrijednosti boje ovisno o površini uzorka, odnosno uključenosti (SCI) ili isključenosti zrcalne refleksije (SCE). Iz dobivenih rezultata je vidljivo da nema velikih razlika između ta dva parametra. Ipak, u 3-D grafovima su prikazane SCE vrijednosti (koje isključuju spekularno reflektirajuće svjetlo) jer se one koriste za procjenu boje objekta koja je povezana s vizualnom percepcijom.

U dvodimenzionalnim grafovima izvedenim u Microsoft Excel programu su prikazane ΔE^*_{ab} vrijednosti pojedinih veziva i slikanih slojeva u odnosu na jačinu doze zračenja. Kako bi procijenili da li su rezultati unutar prihvatljivih granica vrijednosti korišten je Hardebergov sustav koji ugrubo navodi:

- ako je $\Delta E^*_{ab} < 3$, promjena boje je jedva uočljiva,
- ako je $3 < \Delta E^*_{ab} < 6$ promjena boje je uočljiva, ali prihvatljiva
- ako je $\Delta E^*_{ab} > 6$ promjena boje nije prihvatljiva.²²²

Prema vrijednostima, posebno prilagođenih ljudskom oku, za $\Delta E^*_{a,b}$ parametar vrijedi:

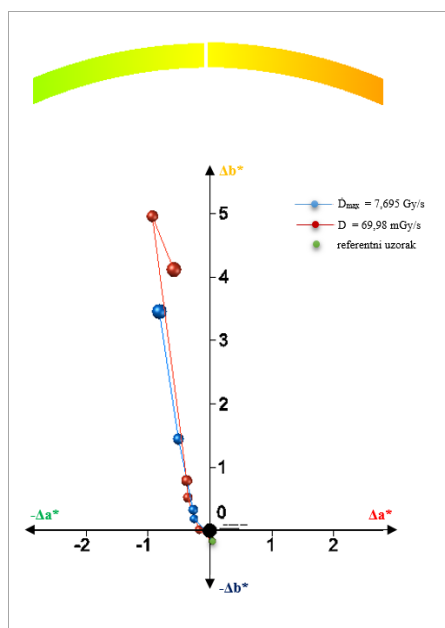
- 0 - 1 nevidljiva razlika
- 1 - 2 vrlo mala razlika, samo trenirano oko vidi razliku
- 2 - 3,5 srednja razlika, vidljivo i netreniranom oku
- 3,5 - 5 očigledna razlika
- > 6 vrlo očita razlika, ljudsko oko vidi dvije različite boje²²³

²²² MARUŠIĆ KATARINA i dr., op.cit., str. 62.-67.

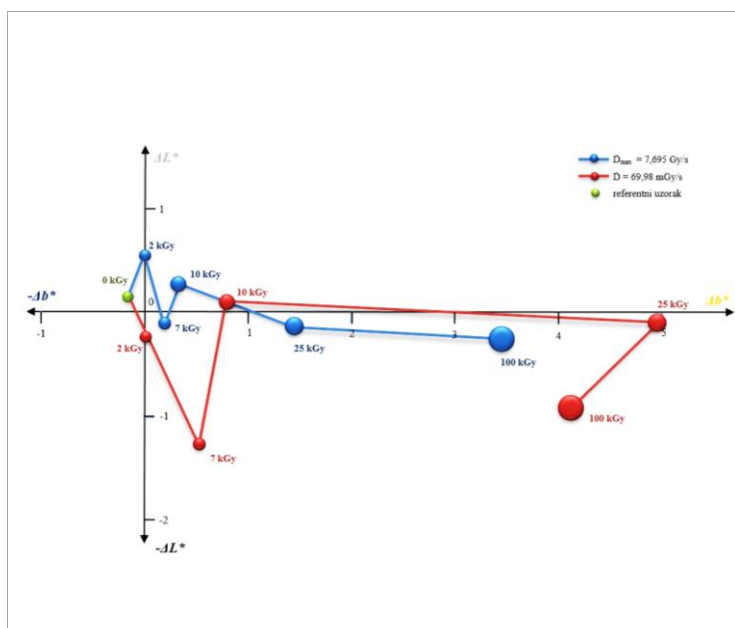
²²³ Knowledgebase, http://help.efi.com/fieryxf/KnowledgeBase/color/Delta%20E_H_T.pdf, pristupljeno 17. lipanj 2019.

6.2. Rezultati kolorimetrije arapske gume

Nakon zračenja arapske gume s pet različitih doza od 2, 7, 10, 25 i 100 kGy i s dvije različite brzine doze zračenja – maksimalnom brzinom, $\dot{D}_{\max} = 7,695$ Gy/s (plava boja) i manjom brzinom doze od $\dot{D} = 69,98$ mGy/s (crvena boja), izmjerena je promjena boje na svim uzorcima neposredno nakon zračenja (sl. 61., 62.), te mjesec dana nakon zračenja (sl. 63., 64.). Sveukupne promjene vidljive u ΔL^* , Δa^* , Δb^* parametrima prikazani su u grafovima na slikama 66., 67. i 68.



Sl. 61. Prikaz promjene boje arapske gume ozračene s dvije različite brzine, neposredno nakon zračenja
Pogled odozgo



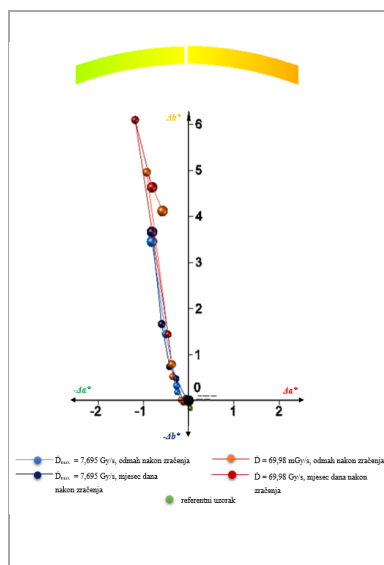
Sl. 62. Prikaz promjene boje arapske gume ozračene različitim brzinama doza i različitim dozama, neposredno nakon zračenja
Pogled sa strane

Uzorci izmjereni neposredno nakon zračenja primjenom maksimalne brzine doze prikazani na slikama 61. i 62. pokazuju najveću promjenu u smjeru +b što ukazuje da je vezivo požutilo, dok je manja promjena u smjeru -a, što znači da je pozelenilo, a parametar L se ne mijenja.

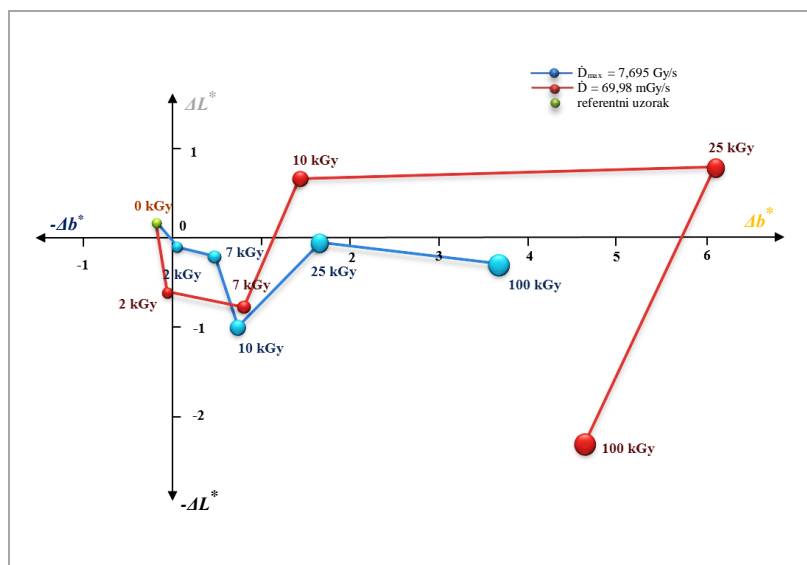
Za uzorke ozračene manjim brzinom doze, $\dot{D} = 69,98$ mGy/s, detektirane su malo veće promjene u tamnjenju kod zračenja dozom od 7 kGy ($\Delta L^* = -1,274$) i 100 kGy ($\Delta L^* = -0,926$). Značajnija promjena u kromatskoj vrijednosti, odnosno prema Δb^* parametru vidljiva je na uzorku ozračenom s 25 kGy, na udaljenosti od izvora, gdje je zabilježeno žućenje veziva

($\Delta b^* = 4,956$), ali još uvijek unutar prihvatljivih granica. Parametar Δa^* u oba slučaja ima negativan predznak, i manjih je vrijednosti u odnosu na parametre ΔL^* i Δb^* .

Iz ovih podataka je moguće zaključiti da arapska guma ozračena maksimalnom brzinom doze zračenja pokazuje manje promjene boje u odnosu na a. gumu ozračenu manjom brzinom doze. Također, promjene uzorkovane manjom brzinom doze ukazuju na tamnjenje i žućenje veziva s povećanjem doze zračenja.



Sl. 63. Prikaz promjene boje arapske gume ozračene s dvije različite brzine, mjesec dana nakon zračenja
Pogled odozgo

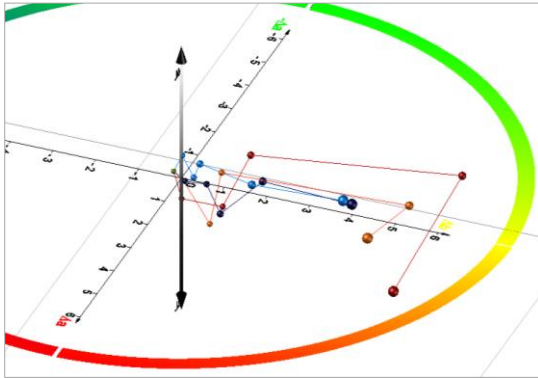


Sl. 64. Prikaz promjene boje arapske gume ozračene odabranim dozama i različitim brzinama doza
Pogled sa strane

Na slici 64. vidljiva je promjena boje svih ozračenih uzoraka arapske gume snimljena u različitim vremenskim razmacima. Parametar L^* se u ovom slučaju nije značajno promijenio jer, ukoliko uzmemo u obzir da su vrijednosti malene, vidljivo je kako su razlike u odstupanju od mjerenja do mjerenja.

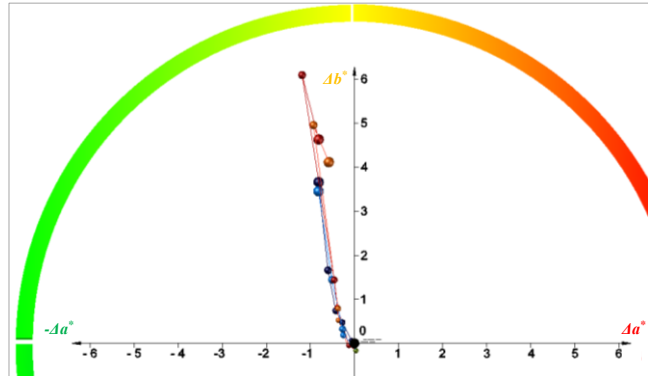
Također, ponovljeno mjerenje arapske gume pokazuje da s vremenom dolazi do određenih promjena ozračenih uzoraka, ali ne uvijek u negativnom smislu, npr. uzorak ozračen sa 7 kGy brzinom doze od $\dot{D} = 69,98$ mGy/s s vremenom posvijetli, dok uzorak ozračen s 25 kGy još više požuti, odnosno vrijednost parametra Δb^* raste ($\Delta b^* = 6,092$).

Ako bi sljedeće grafove (sl. 65. i 66.) zamislili kao kuglu koja sadrži sve boje te dobivene izmjerene vrijednosti uzoraka u obliku točaka smjestili unutar nje, dobili bismo pravu boju koja je nastala s vremenom na referentnom uzorku te na ozračenim uzorcima. Tu je jasnije vidljivo kako svi ozračeni uzorci arapske gume povišenjem doze zračenja mijenjaju boju prema Δb^* i $-\Delta a^*$ vrijednostima.



Sl. 65. Prikaz promjene boje veziva arapske gume u prostoru; ozračene s dvije različite brzine, mjerene u različitim vremenskim razmacima

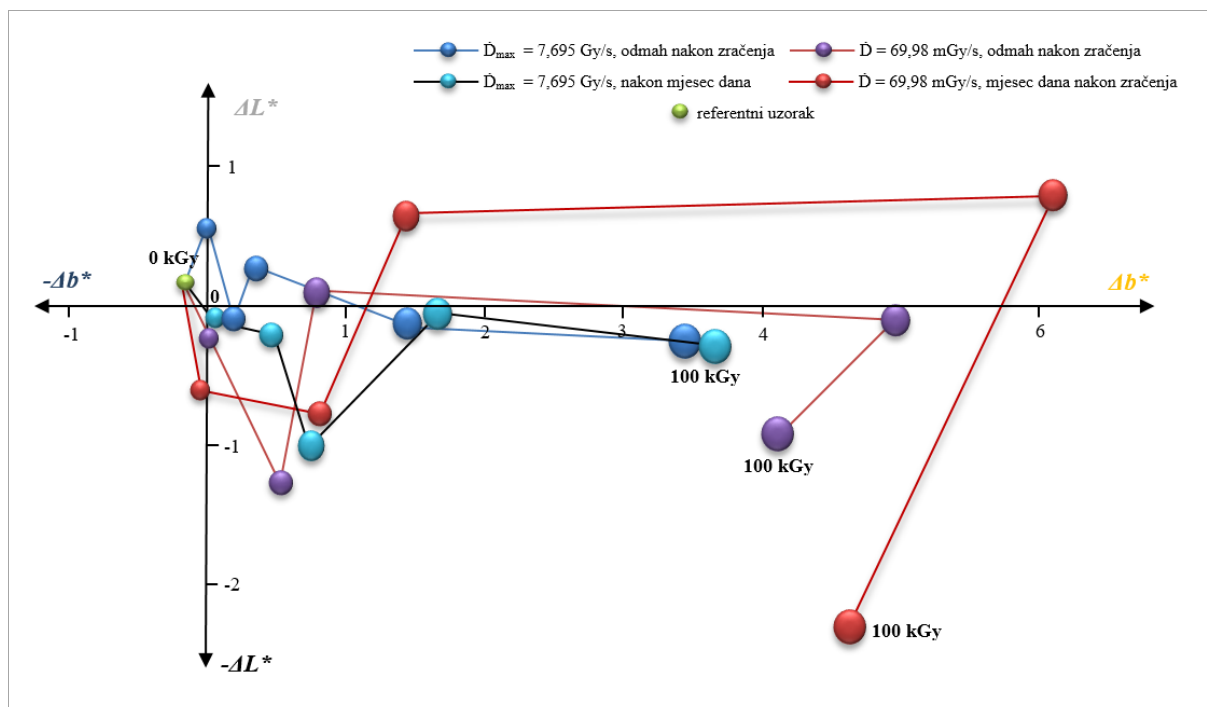
Pogled na graf s bočne strane



Sl. 66. Prikaz promjene boje arapske gume ozračene s dvije različite brzine, mjerene u različitim vremenskim razmacima

Pogled odozgo

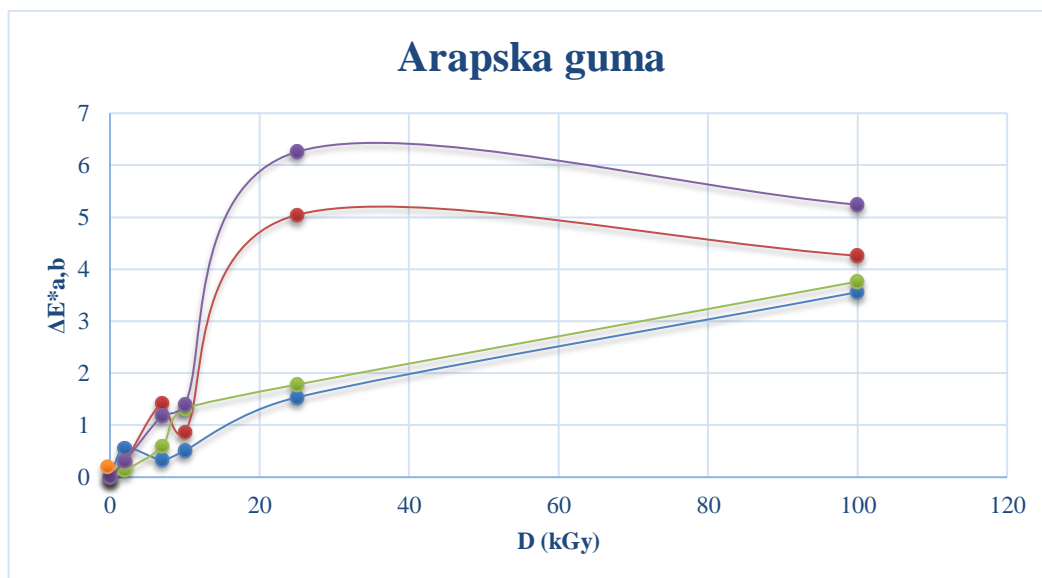
Na slici 67. je jasnije vidljiva promjena boje koja se događa i s vremenom. Kod povećanja doze zračenja u slučaju uzoraka ozračnih manjom brzinom doze i izmjerenih mjesec dana nakon zračenja vidljivo je da uzorci ozračeni do 25 kGy najviše požute, a daljnjim povišenjem doze počinju tamniti.²²⁴ Uzorci ozračeni maksimalnom brzinom doze su uglavnom pokazali slične rezultate.



Sl. 67. Prikaz promjene boje arapske gume ozračene s dvije različite brzine, mjerenje u različitim vremenskim razmacima
Pogled sa strane

²²⁴ ZAIED FARAG, S., YOUSSEF MOHAMED, B., DESOUKY, O., SALAH EL DIEN, M., Decontamination of gum arabic with gamma-rays or electron beams and effects of these treatments on the material, *Applied Radiation and Isotopes*, 65, 1, 2007., str. 26.–31.

Na slici 68. nalazi se graf koji prikazuje intenzitet razlike u boji, odnosno ΔE^*_{ab} parametar u slučaju zračenja arapske gume maksimalnom brzinom doze, plava krivulja (mjerjenje nakon mjesec dana) i manjom brzinom doze, crvena krivulja (mjerjenje mjesec dana nakon zračenja) i zelena krivulja (mjerjenje neposredno nakon zračenja).²²⁵ Značajnija promjena pojavljuje se na uzorku ozračenom s 25kGy, manjom brzinom doze ($\dot{D} = 69,98$ mGy/s), gdje je instrument detektirao brojčanu vrijednost promjene boje za 6,256. To je vrijednost koja ukazuje na promjenu boje vidljivu golim okom. S druge strane, pri zračenju većom brzinom doze kod 25 kGy je vrijednost 1, 534 koja ukazuje na promjenu boje koja nije vidljiva golim okom.



Sl. 68. Prikaz razlike u intenzitetu boje (ΔE^*_{ab}) arapske gume nakon zračenja različitim brzinama doza i različitim jačinama doza

neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s, —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695$ Gy/s

nakon 1 mjeseca:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s

nakon 5 mjeseci:

● referentni uzorak

Važno je naglasiti da su promjene kod manjih brzina doza zračenja, to jest kod doza koje se koriste za tretiranje kulturne baštine (2,5 kGy za dezinfekciju i 8-10 kGy za dezinfekciju) nevidljive golom oku.

²²⁵ U ovom slučaju uzete su vrijednosti izmjerene odmah nakon zračenja za uzorke ozračene maksimalnom brzinom doze zračenja (jer tu vremenska razlika ne utječe na promjene boje) te vrijednosti izmjerene mjesec danan nakon zračenja jer su tu vidljive veće promjene nakon izvjesnog vremena).

Sakr i dr. proveli su istraživanje gama zračenjem nad vezivom arapske gume pri prosječnoj brzini od 1.4Gy/s putem kojeg su dokazali vizualnu nepromjenjenost i stabilnosti boje same gume nakon zračenja i do 25kGy.²²⁶ U ovom slučaju je dokazana stabilnost arapske gume i nakon zračenja sa dozom od 100 kGy.

Slika 69. prikazuje stvarnu razliku u promjeni boje između uzorka ozračenih s 25 kGy. Na lijevoj strani nalazi se uzorak ozračen manjom brzinom doze gdje je vidljivo je žućenje i tamnjenje veziva (prethodno prikazano grafovima), dok se na desnoj strani nalazi uzorak ozračen maksimalnom brzinom doze.



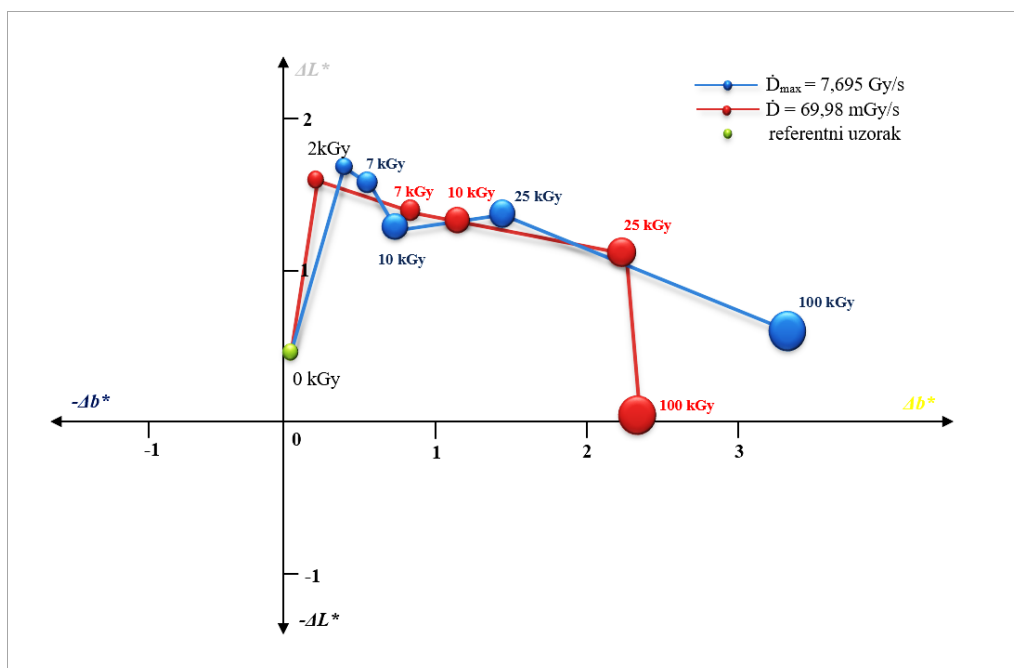
Sl. 69. uzorci arapske gume ozračeni dozom od 25 kGy, lijevo – zračenje manjom brzinom doze zračenja ($\dot{D} = 69,98$ mGy/s), desno – zračenje maksimalnom brzinom doze zračenja ($\dot{D}_{\max} = 7,695$ Gy/s)

²²⁶ SAKR AKMAL ALI, ALI MONA FOAD, GHALY MOHAMED FAROUK, Efficiency of antibiotics and gamma irradiation in eliminating *Streptomyces* strains isolated from paintings of ancient Egyptian tombs, *Journal of Cultural Heritage* 14, 2013, str. 45.-50.

6.3. Rezultati kolorimetrije bjelanjka

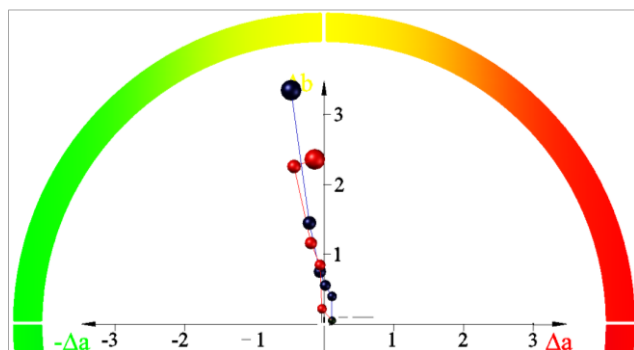
Bjelanjak se pokazao kao stabilno vezivo pod utjecajem zračenja dozom i do 100 kGy. Znanstveno manje, instrumentom detektirane promjene, prikazuju blaga odstupanja uslijed nehomogenosti uzoraka.

U ovom slučaju su na grafovima prikazane vrijednosti izmjerene odmah nakon zračenja. Uzorci ozračeni manjom brzinom doze uglavnom pokazuju veće promjene u rezultatim dobivenih neposredno nakon zračenja. Kod uzoraka ozračenih u centru (sl. 70.) maksimalnom brzinom doze zračenja (plava linija) vidljivo je kako vezivo ozračeno dozom od 2 kGy posvijetli, zatim, s povećanjem doze počinje tamniti, s time da je vrijednost ΔL^* kod najveće doze zračenja od 100 kGy pozitivan i iznosi 0,584.

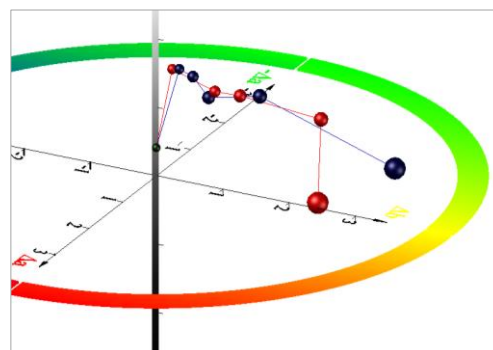


Sl. 70. Prikaz promjene boje bjelanjka ozračenog različitim brzinama doza i različitim dozama
Prikazani ΔL^* i Δb^* parametri

Od promjene u kromatskim parametrima, uređaj detektira negativan Δa^* povećanjem doze zračenja koji je također najizraženiji na uzorku ozračenom sa 100 kGy ($\Delta a^* = -0,474$) (sl. 71.). No, promjena boje veziva s porastom zračenja se kreće više u korist Δb^* parametra, odnosno prema žutoj boji. Najveću vrijednost postiže uzorak ozračen sa 100 kGy, maksimalnom brzinom doze zračenja ($\Delta b^* = 3,35$) (vidi sl. 70., sl. 72.), dok isti taj uzorak izmjeren mjesec dana kasnije pokazuje promjenu veću za 0,056 ($\Delta b^* = 3,406$).



Sl. 71. Prikaz promjene boje bjelanjka ozračenog s dvije različite brzine doze zračenja
Prikazane promjene u parametrima Δa^* i Δb^*



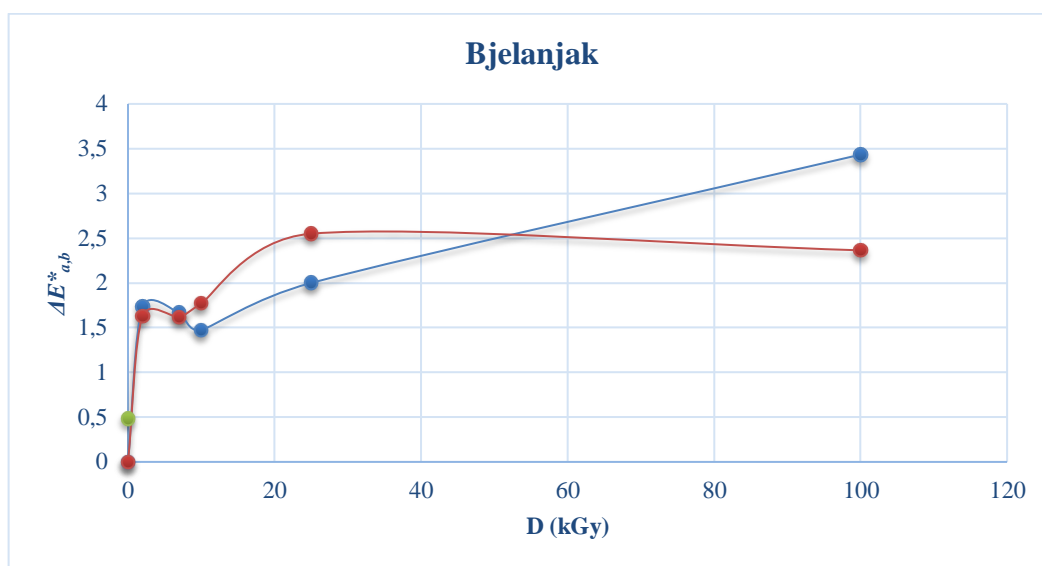
Sl. 72. Prikaz promjene boje bjelanjka u prostoru nakon zračenja s dvije različite brzine doze

Iz navedenog, moguće je zaključiti da se boja bjelanjka povećanjem doze zračenja, pri maksimalnoj brzini zračenja, mijenja prema žutom i zelenom području s minimalnim tamnjenjem (sl. 70.). Ovakve promjene u odnosu na referentni uzorak pokazatelji su stabilnosti veziva pri zračenja i do 100 kGy.

Kod zračenja uzorka na udaljenosti (nižom brzinom doze, $\dot{D} = 69,98$ mGy/s) situacija je veoma slična, zapravo i bolja jer su razlike u boji mjestimično i manje (sl. 70.). Vezivo također povećanjem doze zračenja potamni. U ovom slučaju je razlika u tamnjenju kod uzorka ozračenog s 25 kGy nešto veća nego kod uzorka ozračenog istom dozom i maksimalnom brzinom doze zračenja. Uzorak ozračen s 100 kGy manjom brzinom doze pokazuje izrazito malu promjenu u tamnjenju, a ΔL^* je još uvijek pozitivan. Bjelanjak u ovom slučaju više požuti kada je ozračen dozom od 25 kGy, nego kada je tom istom dozom ozračen u centru, maksimalnom brzinom doze zračenja. Uzorak ozračen sa 100 kGy pokazuje minimalnu promjenu u vidu žućenja ($\Delta b^* = 2,36$) s obzirom na uzorak ozračen s 25 kGy ($\Delta b^* = 2,26$). Ponovljeno mjerenje pokazuje da je promjena boje u Δb^* parametru veća za razliku od mjerenja izvedenog neposredno nakon zračenja jedino kod uzorka ozračenog s 25 kGy:

$\Delta b^* = 2, 258$, vrijednost uzorka izmjenog neposredno nakon zračenja; $\Delta b^* = 2, 722$, vrijednost uzorka izmjenog mjesec dana kasnije.

Potpuna promjena u boji prikazana $\Delta E^*_{a,b}$ parametrom na slici 73. prikazuje vrijednosti koje su prema Hardebergu unutar prihvatljivih granica. Uzorci veziva ozračeni maksimalnom brzinom doze, pokazuju najveću promjenu na 100 kGy ($\Delta E^*_{a,b} = 3,277$) što je ujedno i najveća promjena na vezivu koja je prema Hardebergu uočljiva, ali prihvatljiva.²²⁷ Uzorci uzračeni manjom drzinom doze pokazuju najveće promjene nakon zračenja dozom od 25kGy.



Sl. 73. Prikaz razlike u intenzitetu boje (ΔE^*_{ab}) bjelanjka ozračenog s pet različitih doza i s dvije različite brzine doze zračenja

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,
● referentni uzorak (nakon 5 mjeseci)

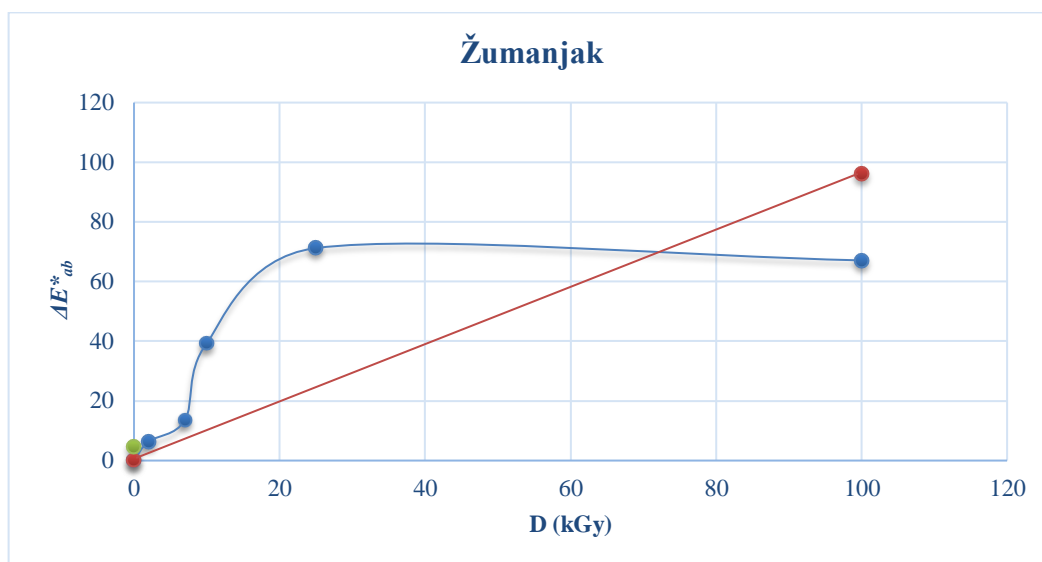
Ovime je dokazano da bjelanjak pripremljen kao vezivo ozračen s različitim brzinama doza zračenja ($\dot{D}_{max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$), odnosno na različitoj udaljenosti i s različitim jačinama doza (2, 7, 10, 25, 100 kGy) ne pokazuje značajne promjene u boji te da tretmani zračenja umjetnina, koji sadrže bjelanjak kao vezivo, neće bitno utjecati na njegovu promjenu boje.

²²⁷ MARUŠIĆ KATARINA i dr., op.cit., str. 62.-67.

6.4. Rezultati kolorimetrije žumanjka

Žumanjak je po prirodi fotoosjetljiv i stajanjem na dnevnoj svjetlosti, stoga prirodnim putem mijenja boju što je vidljivo po referentnom uzorku izmjenom pet mjeseci nakon pripreme kod kojeg vrijednost $\Delta E^*_{a,b}$, parametra iznosila 4,539. Primijenjenim zračenjem se boja dodatno promijenila.

S obzirom da su promjene velike, uzorci su ozračeni u centru s maksimalnom brzinom doze te je samo jedan uzorak ozračen na udaljenosti s dozom od 100 kGy. Graf (sl. 74.) prikazuje kako primijena doze od 25 kGy na uzorku ozračenom maksimalnom brzinom doze, pokazuje najveću promjenu te da daljnjim povišenjem doze (i do 100 kGy), zračenje više ne utječe na promjenu boje veziva.



Sl. 74. Prikaz razlike u intenzitetu boje (ΔE^*_{ab}) žumanjka nakon zračenja

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,
● referentni uzorak (nakon 5 mjeseci)

Slika 75. prikazuje izgled boje žumanjka prije zračenja, nakon zračenja maksimalnom brzinom doze s povećanjem doza zračenja ($2 \rightarrow 7 \rightarrow 10 \rightarrow 25 \rightarrow 100$ kGy) te stvaran izgled boje izmjerene spektrofotometrom i izračunatom u programu *Digital colour atlas 5.0*.

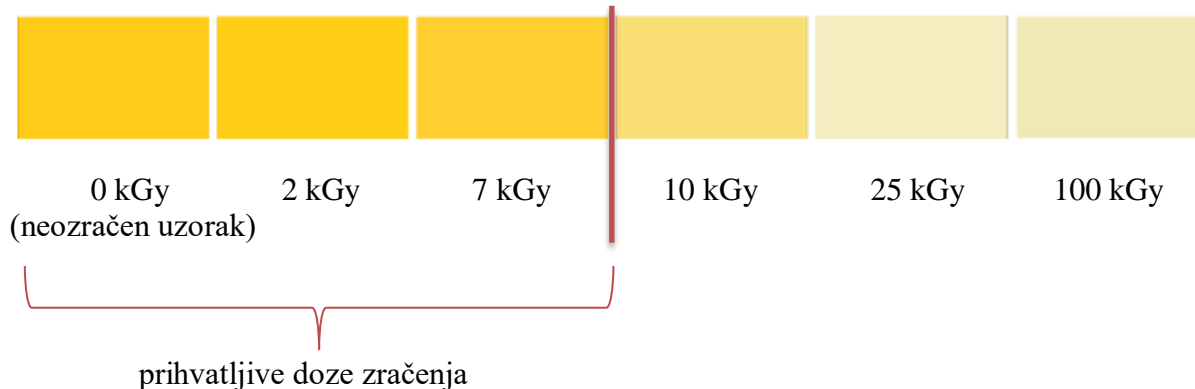
Uzorci žumanjka prije zračenja



Uzorci žumanjka ozračeni maksimalnom brzinom doze zračenja ($\dot{D}_{\max} = 7,695$ Gy/s)



Stvarna boja žumanjka nakon zračenja izmjerena kolorimetrom



Sl. 75. Prikaz boje žumanjka prije i poslije zračenja (korištenjem pet apsorbiranih doza i maskimalna brzina doze zračenja), stvaran izgled boje izmjerene kolorimetrom te prihvatljive doze zračenja

Uočljivo je kako kod zračenja umjetnina koje sadrže ovo vezivo, nije preporučljivo koristiti dozu zračenja veću od 7 kGy, jer je do te razine zračenja promjena boje prihvatljiva. Doza od 7 kGy efikasna je u suzbijanje štetocina, a boja veziva se neće promijeniti.

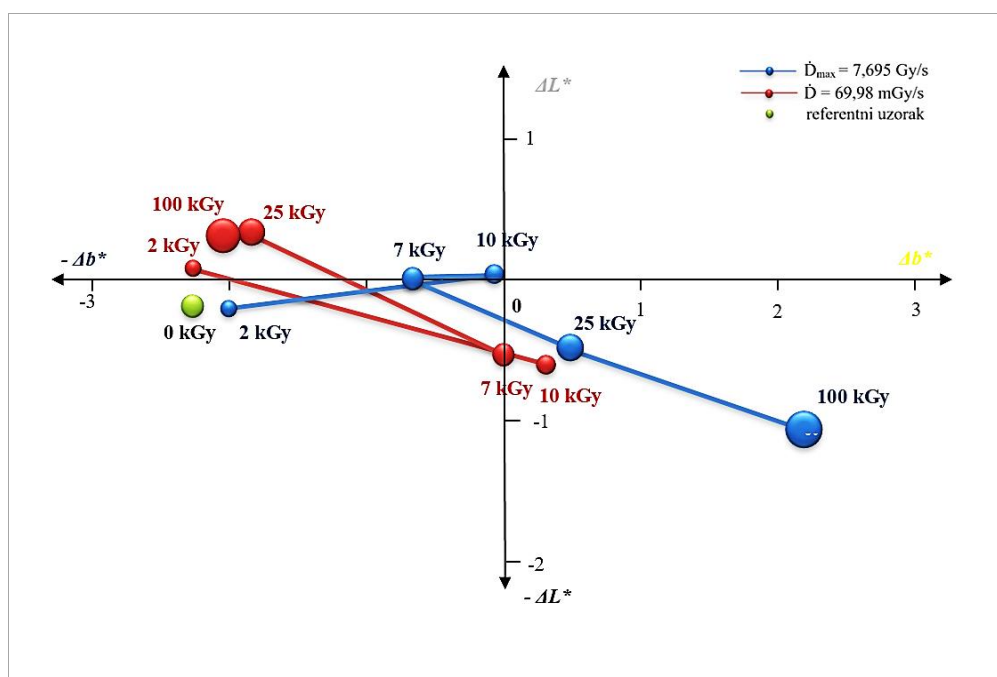
Međutim, s obzirom na osjetljivost karotenoida iz jajeta²²⁸ moguće je pretpostaviti da gama zračenje samo ubrza istu reakciju koja bi se dogodila otprilike nakon godine dana kada bi žumanjak stajao na suncu po čemu je vidljivo da gama zračenje, samo po sebi, nema značajnijeg utjecaja na promjenu boje žumanjka.

²²⁸ KATUŠIN-RAŽEM BRANKA, RAŽEM DUŠAN, MATIĆ STJEPAN, MIHOKOVIĆ VLADO, KOSTROMIN-SOOS NADA, MILANOVIĆ NADA, Chemical and Organoleptic Properties of Irradiated Dried Whole Egg and Egg Yolk, *Journal of Food Protection*, Vol. 52., br. 11., 1989., str.781.-786.

6.5. Rezultati kolorimetrije cijelog jajeta

Jaje je, kao i žumanjak, pokazalo veću fotoosjetljivost u odnosu na druga veziva. Neozračen, referentni uzorak pokazuje da se intenzitet u promjeni boje uglavnom promjenio s vremenom (referentni uzorak izmjeren pet mjeseci nakon pripreme, $\Delta E^*_{a,b} = 2, 503$).

Mjerenja izvedena nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja pokazuju zadovoljavajuće rezultate, što znači da se svaka promjena boje u bilo kojem od parametara ΔL^* , Δa^* i Δb^* nalazi unutar granica prihvatljivih vrijednosti. Zbog preglednosti, na grafu (sl. 76.) su prikazana mjerenja izvedena odmah nakon zračenja za uzorke ozračene maksimalnom brzinom doze ($\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$) i mjesec dana nakon zračenja ($\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$) za uzorke ozračene manjom brzinom doze. Na grafu se nalazi i referentni uzorak na kojem su mjerenja izvedena pet mjeseci nakon pripreme te on prikazuje promjenu boje koja se pojavila starenjem veziva.



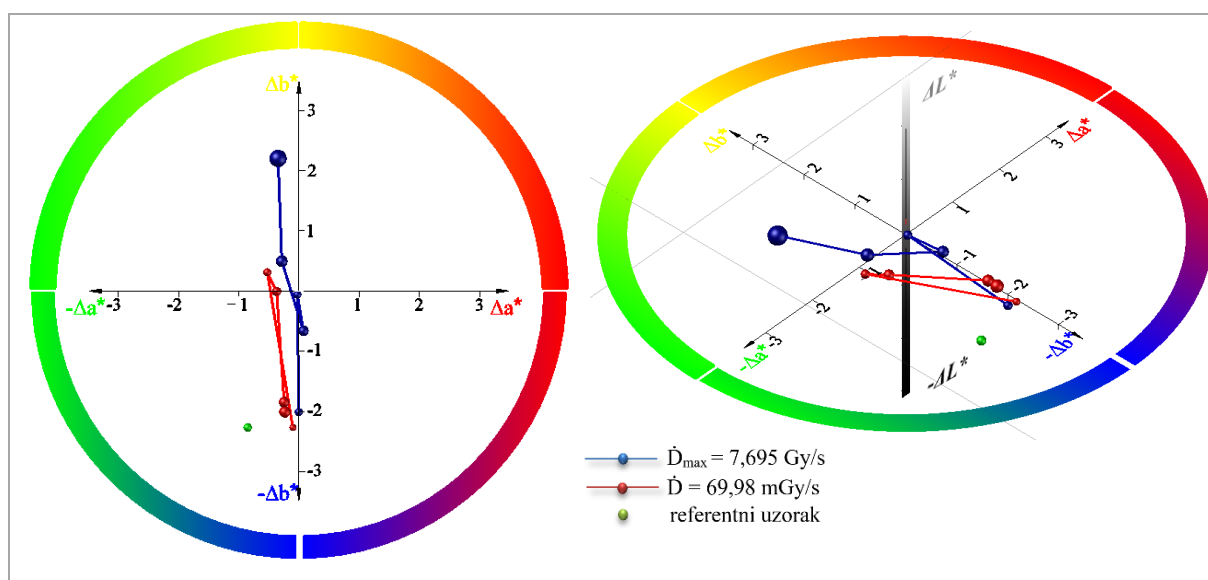
Sl. 76. Prikaz promjene boje cijelog jajeta nakon zračenja u odnosu na referentni uzorak

Prikazani ΔL^* i Δb^* parametri

Uzorci ozračeni maksimalnom brzinom doze (plava linija), pokazuju da boja potamni porastom doze zračenja, tj. ΔL^* postaje negativan, a naizraženiji je kod uzorka ozračenog dozom od 100 kGy iznosi te iznosi $-1,05$.

Kod promjene kromatskih vrijednosti, boja uzoraka iz područja negativnog Δb^* (plava boja) prelazi u područje pozitivnog Δb^* (žuta boja). Promjene u Δa^* parametru vidljive na slici 75. su zanemarive u odnosu na druge vrijednosti, osim kod referentnog uzorka, koji pokazuje najveću promjenu u tom parametru ($\Delta a^* = -0,852$) te se nalazi. Dakle, boja cijelog jajeta pripremljenog kao vezivo, ozračenog u centru s maksimalnom brzinom doze, i s porastom doze zračenja postaje tamnija i požuti,

Uzorci ozračeni nižom brzinom doze otkrivaju zanimljive rezultate. U ovom slučaju, uzorci su s povećanjem doze zračenja posvijetlili (vidi sl. 76.) te pokazuju minimalne promjene u odnosu na referentni uzorak (posebno uzorci ozračeni s 25 i 100 kGy) (sl. 77.). Ovdje je vidljivo da referentni uzorak pokazuje promjenu boje koja je, s obzirom na Δa^* i Δb^* parametre, veća u odnosu na ozračene uzorke (sl. 77.). Moguće je zaključiti da zračenje nižom brzinom doze u ovom slučaju nije imalo utjecaja na promjenu boje.



Sl. 77. promjena boje uzoraka nakon zračenja u odnosu na referentni uzorak

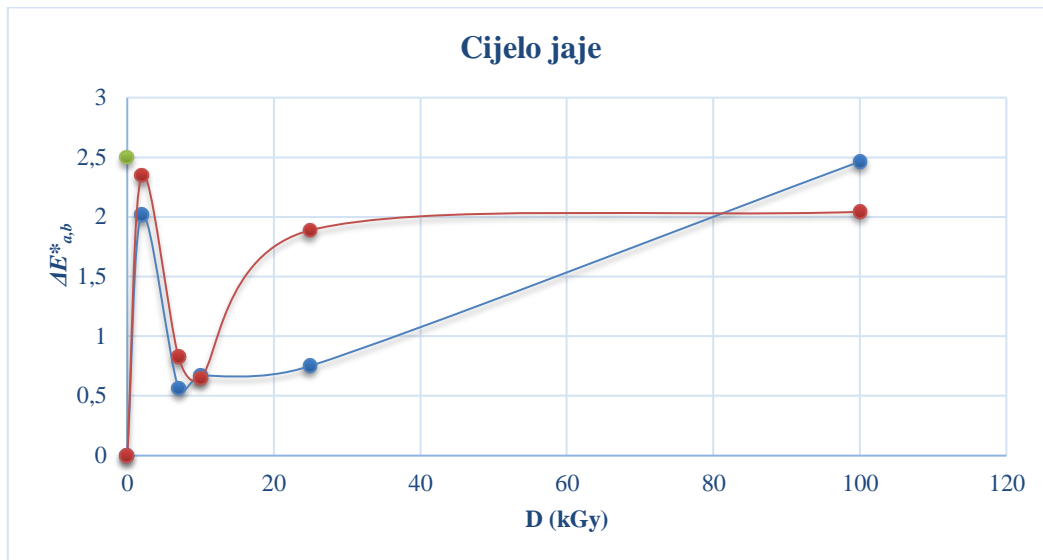
Lijevo – prikazane promjene u parametrima Δa^* i Δb^*

Desno – prikaz 3-D grafa sastrane prikazuje sve parametre i jasnije je vidljiv stvaran položaj referentnog uzorka

Potpuna promjena boje na grafu (sl. 78.) prikazana pomoću $\Delta E^*_{a,b}$ pokazuje najveću promjenu boje kod referentnog uzorka što ukazuje na vezivo spontano mijenja boju starenjem ($\Delta E^*_{a,b} = 2,503$). U oba slučaja je promjena boje manja kod uzoraka ozračenih dozama od 7, 10 i 25 kGy nego kod uzoraka ozračenih dozama od 2 i 100 kGy.

Uzorak ozračen sa 100kGy nižom brzinom doze ne pokazuje veliku promjenu u odnosu na uzorak ozračen s 25 kGy.

Prema položaju referentnog uzorka u grafu, moguće je zaključiti kako zračenje nema značajnijeg utjecaja na promjenu boje jajčanog veziva.



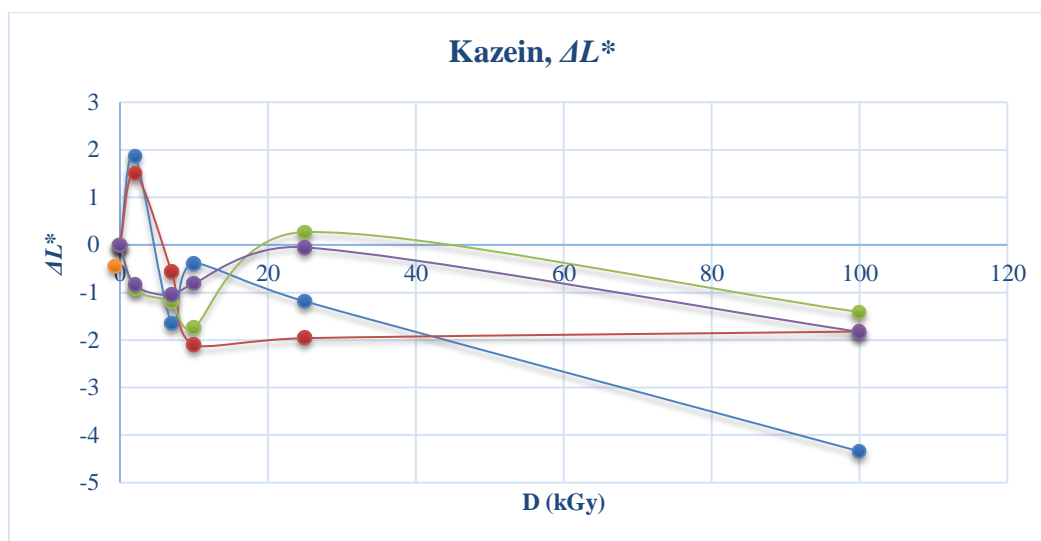
Sl. 78. Prikaz razlike u intenzitetu boje (ΔE^*_{ab}) cijelog jajeta nakon zračenja i referentnog uzorka

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,
 ● referentni uzorak (nakon 5 mjeseci)

6. 6. Rezultati kolorimetrije kazeina

Kazein je pokazao rezultate koje je bilo teško interpretirati pomoću 3-D grafa zbog nepreglednosti, stoga je vjerojatno riječ o nestabilnosti boje koje se mijenjala i bez utjecaja zračenja. Promjene u određenim parametrima prelaze granice prihvatljivih vrijednosti pa su na grafovima prikazane vrijednosti pojedinačnih parametara izmjerenih odmah nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja kako bi se moglo usporediti koje su se promjene dogodila s vremenom, a koje su nastale pod utjecajem zračenja.

Rezultati uzoraka ozračenih maksimalnom brzinom doze ne pokazuju značajne promjene u ΔL^* parametru jer su uočljiva odstupanja svojstvena svakom ozračenom uzorku. S vremenom se mogu uočiti manje promjene, tako npr. mjerenje nakon mjesec dana pokazuje da uzorak ozračen dozom od 2 kGy još uvijek ima najveće vrijednosti u pozitivnom ΔL^* parametru ($\Delta L^* = 1,866$) te da povećanjem doze zračenja boja postaje tamnija, odnosno ΔL^* postaje negativan, s time da je sad uzorak ozračen sa 100 kGy svijetliji u odnosu na stanje u kakvom je bio odmah nakon mjerenja.



Sl. 79. Prikaz razlike u intenzitetu boje ΔL^* parametra kazeina ovisno o jačini apsorbirane doze zračenja

neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,

nakon 1. mjeseca:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$

nakon 5 mjeseci:

● referentni uzorak

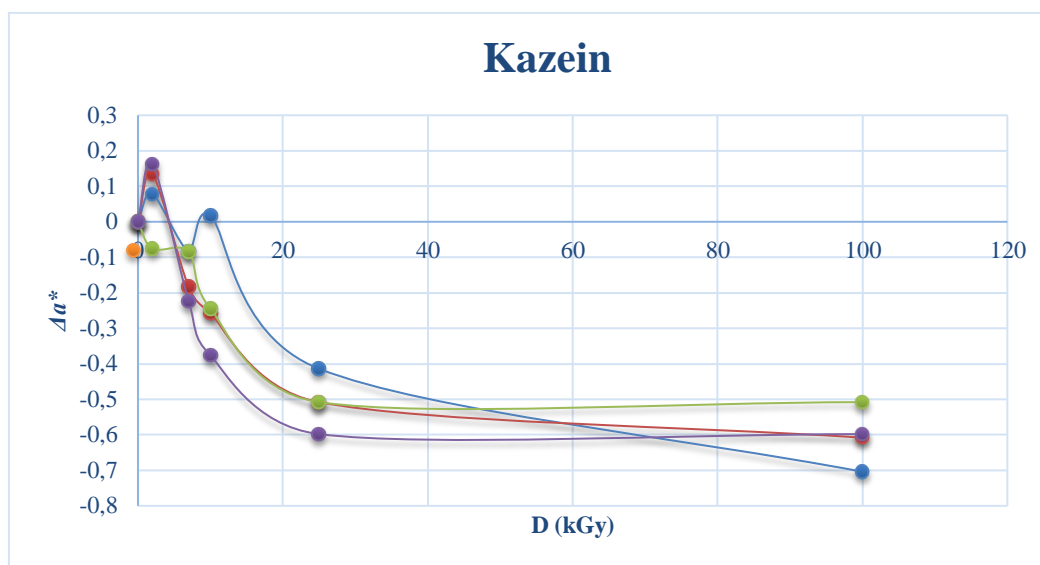
Uzorci ozračeni manjom brzinom doze (sl. 79.) također ne pokazuju kontinuitet u promjeni ΔL^* parametra s porastom doze zračenja, a razlike u mjerenju s vremenski razmakom nisu toliko velike kao u prvom slučaju. Primijenom nižih doza zračenja (2, 7 i 10

kGy) boja kazeina potamni, a kod viših doza zračenja (25 i 100 kGy) posvijetli. Uzorci izmjereni nakon mjesec dana pokazuju blaže promjene. Referentni uzorak izmjerena pet mjeseci kasnije posvijetli, a vrijednost ΔL^* parametra mu iznosi 0,542.

Parametar Δa^* pokazuje najmanje promjene u boji koje se od svih uzoraka kreću od 0,0175 do -0,608 (sl. 80.). Uzorci ozračeni maksimalnom brzinom doze i izmjereni neposredno nakon zračenja pokazuju rezultate koje je teže interpretirati što predstavlja još jedan razlog za ponavljanjem mjerenja. U ponovljenom mjerenju, nakon mjesec dana, je vidljivo kako je jedino kod uzorka ozračenog s 2 kGy, Δa^* pozitivan (boja uzorka je pocrvenila), dok s povećanjem doze Δa^* postaje negativan (boja uzorka pozeleni).

Svi uzorci ozračeni manjom brzinom doze i izmjereni odmah nakon zračenja pokazuju negativan Δa^* . Jedina razlika je također, kao i u prethodnom slučaju, u uzorku ozračenom s 2 kGy izmjerenom mjesec dana kasnije kod kojeg je Δa^* pozitivan.

Na temelju ovog grafa, moguće je zaključiti kako se promjene u boji događaju do zračenja dozom od 25 kGy, nakon toga zračenje ne utječe značajnije na promjenu boje.



Sl. 80. Prikaz razlike u intenzitetu boje Δa^* parametra kazeina ovisno o jačini apsorbirane doze zračenja

Uzorci izmjereni odmah nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s,

nakon 1. mjeseca:

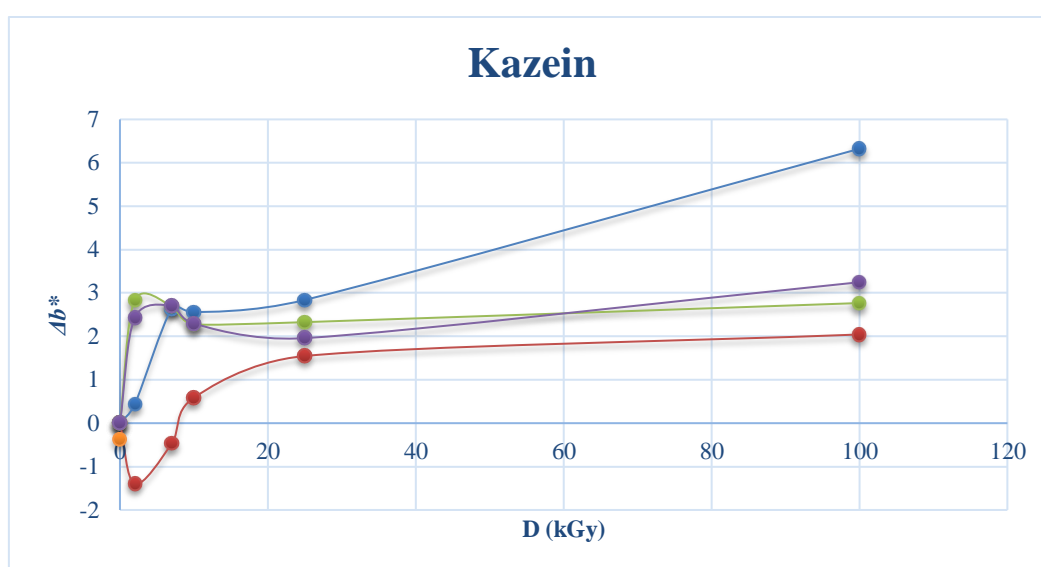
—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s

nakon 5 mjeseci:

● referentni uzorak

Boja kazeina se nakon zračenja najviše promijenila u korist Δb^* parametra (sl. 81.) posebno kod uzoraka ozračenih maksimalnom brzinom doze i izmjerenih odmah nakon zračenja. Uzorak ozračen dozom od 100 kGy pokazuje vrijednosti koje su jasno vidljive golim okom ($\Delta b^* = 6,324$), ali ponovljeno mjerenje istog uzorka nakon mjesec dana pokazuje prihvatljive vrijednosti koje su ujedno i najniže u ovom mjerenju ($\Delta b^* = 2,044$). Vidljivo je da zračenje nije utjecalo na trajnu promjenu boje.

Uzorci ozračeni manjom brzinom doze pokazuju uglavnom manje promjene u mjerenju izvedenom mjesec dana nakon zračenja, a sve vrijednosti iz ove skupine su prihvatljive i manje od 4. Boja kazeina zračenjem postaje žuća.



Sl. 81. Prikaz razlike u intenzitetu boje Δb^* parametra kazeina ovisno o jačini apsorbirane doze zračenja

Uzorci izmjereni odmah nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,

nakon 1. mjeseca:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$

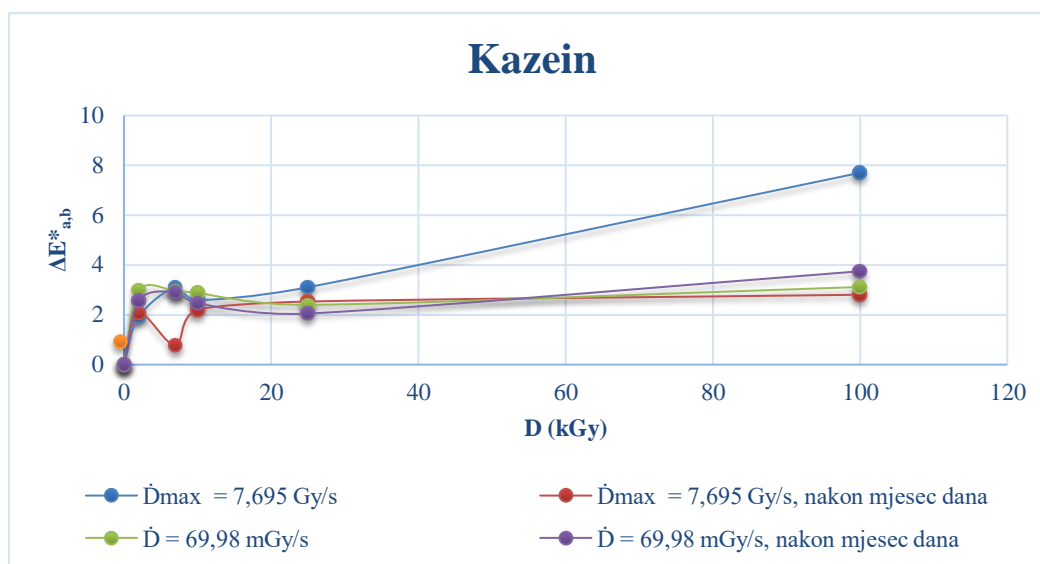
nakon 5 mjeseci:

● referentni uzorak

Referentni uzorak, izmjeren nakon pet mjeseci, pokazuje manju promjenu u Δb^* parametru prema negativnom smjeru, a iznosi $-0,562$.

Sveukupna promjena intenziteta boje iskazana parametrom $\Delta E^*_{a,b}$ (sl. 82.) pokazuje najveću vrijednost kod uzorka ozračenog dozom od 100 kGy i primjenom maksimalne brzine doze. Ponovljeno mjerenje, nakon mjesec dana, u slučaju tog istog uzorka pokazuje prihvatljivu promjenu čija matematička vrijednost iznosi 2,804.

Ova mjerenja potvrđuju stabilnost kazeina kao veziva pripremljenog u umjetničke svrhe primjenom ionizirajućeg gama zračenja i do 100 kGy.



Sl. 82. Prikaz razlike u intenzitetu boje $\Delta E^*_{a,b}$ parametra kazeina u odnosu na apsorbirane doze zračenja

Uzorci izmjereni odmah nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,

nakon 1. mjeseca:

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$

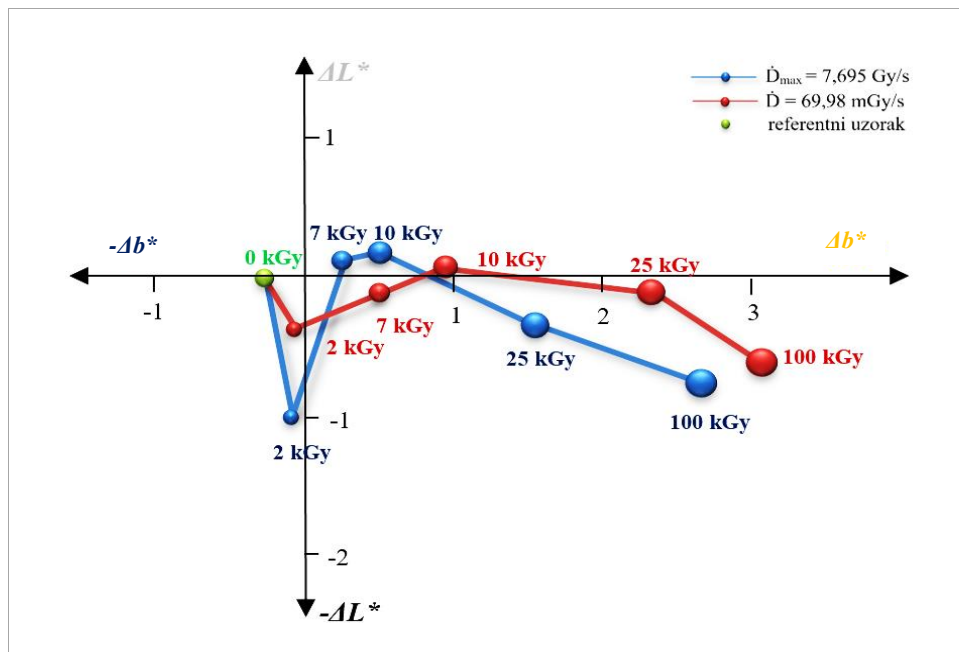
nakon 5 mjeseci:

● referentni uzorak

6.7. Rezultati kolorimetrije tutkala

Rezultati dobiveni mjerenjem tutkala odmah nakon zračenja i oni izmjereni mjesec dana kasnije uglavnom pokazuju podudarnosti stoga su zbog preglednosti za izradu 3-D i $\Delta E^*_{a,b}$ grafa uzete vrijednosti izmjerene mjesec dana kasnije na svim uzorcima neovisno o brzini doze zračenja. Referentni uzorak izmjeran je pet mjeseci kasnije i pokazuje najmanju promjenu boje u odnosu na izgled prvobitnog uzorka. Prema njemu se mogu razlikovati promjene nastale pod utjecajem zračenja.

Slika 83. prikazuje izgled 3-D grafa s bočne strane i na njemu su vidljive ΔL^* i Δb^* vrijednosti svih ozračenih uzoraka koje nam govore da li je boja veziva potamnila ili posvijetlila, odnosno poplavila ili požutila ovisno o načinu zračenja.



Sl. 83. Prikaz razlike u intenzitetu boje ΔL^* i Δb^* parametra tutkala u odnosu na apsorbirane doze zračenja

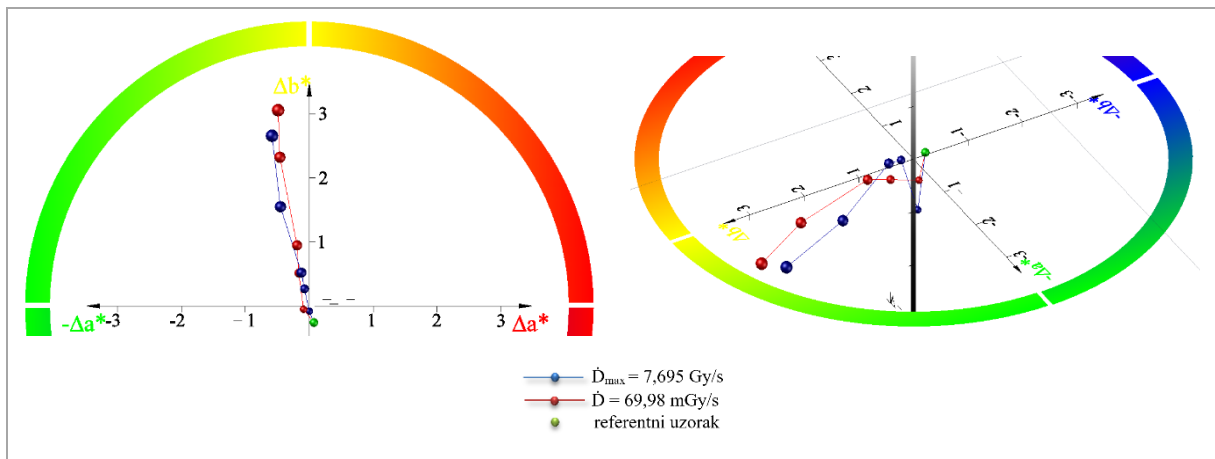
Prikazane vrijednosti uzoraka izmjenjenih mjesec dana nakon zračenja i referentnog uzorak izmjenjenog pet mjeseci kasnije

Rezultati uzoraka ozračenih maksimalnom brzinom doze također pokazuju odstupanja od samih uzoraka što znači da gama zračenje nema znantnijeg utjecaja na promjenu boje kazeina.

Uzorci ozračeni manjom brzinom doze pokazuju jednak tijek promjene s povećanjem doze, ali manjeg intenziteta. Vidljivo je da svi uzorci požute s povećanjem doze zračenja, a

najveća promjena zabilježena je kod uzorka ozračenog manjom brzinom doze sa 100 kGy ($\Delta b^* = 3,006$).

Promjene boje u Δa^* parametru su također, kao i u prethodnim vezivima, minimalne. Kod svih uzoraka Δa^* parametar je negativan, a njegova vrijednost, u oba slučaja, značajnije raste do zračenja dozom od 25 kGy (sl. 84.). Uzorci ozračeni maksimalnom brzinom doze pokazuju veću promjenu u Δa^* parametru od uzoraka ozračenih manjom brzinom doze zračenja.

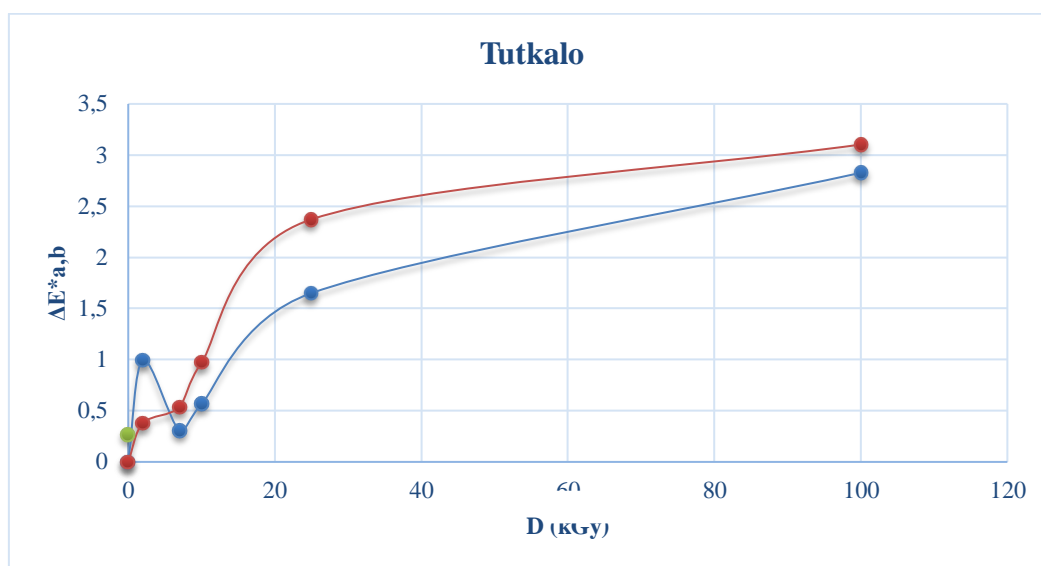


Sl. 84. Prikaz razlike u intenzitetu boje Δa^* i Δb^* parametara tutkala izmjerenih mjesec dana nakon zračenja;

lijevo: 3-D graf – pogled odozgo, desno: prostorni prikaz smještaja promjene boje unutar grafa (uključena sva tri parametra, ΔL^* , Δa^* i Δb^*) s obzirom na jačine apsorbiranih doza

Graf $\Delta E^*_{a,b}$ prikazuje sveukupnu promjenu boje tutkala nakon odabranog zračenja (sl. 85.). Veća promjena je vidljiva kod uzoraka ozračenih manjom brzinom doze, $\dot{D} = 69,98$ mGy/s. Uzorci ozračeni maksimalnom brzinom doze zračenja pokazuju veću promjenu kod zračenja s 2 kGy nego kod zračenja sa 7 i 10 kGy, dok daljnim povišenjem doze, vrijednost parametra $\Delta E^*_{a,b}$ ponovno raste.

Dobiveni rezultati pokazuju i potvrđuju stabilnost tutkala pripremljenog kao vezivo u umjetničke svrhe. Vezivo minimalno mijenja boju i pod utjecajem visokih doza zračenja (do 100 kGy), a te promjene su zadovoljavajuće. Prema literaturi, promjene izazvane zračenjem dozom od 25 kGy nisu vidljive golim okom.²²⁹



Sl. 85. Prikaz razlike u intenzitetu boje $\Delta E^*_{a,b}$ parametra tutkala u odnosu na apsorbirane doze zračenja

Prikazane vrijednosti uzoraka izmjerenih mjesec dana nakon zračenja

- $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s,
- referentni uzorak (nakon 5 mjeseci)

²²⁹ SAKR AKMAL i dr., op. cit., str. 45. – 50.

6.8. Promjena boje slikanog sloja (olovno bijela + veziva) pod utjecajem zračenja

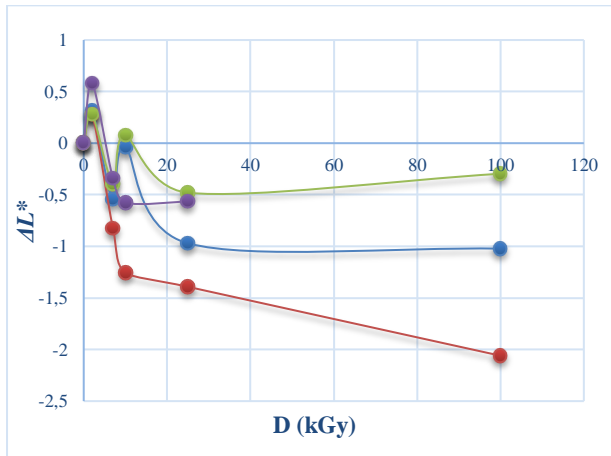
Nakon zračenja uzoraka olovne bijele pomiješane sa svim vezivima, izvedena su mjerenja odmah nakon zračenja i mjeseca dana nakon zračenja. Isto je učinjeno i za referentni uzorak kako bi se uočile promjene nastale starenjem slikanog sloja.

Rezultati, tj. promjenjene vrijednosti su prikazane pomoću jednostavnijih 2D grafova za svaki ΔL^* , Δa^* i Δb^* parametar pojedinačno zbog preglednosti u prezentiranju svih izmjerenih vrijednosti.

Uzorci ozračeni manjom brzinom doze zračenja pri dozi od 100 kGy su na grafovima prezentirani samo s rezultatima izmjerenih "neposredno nakon zračenja", dok će se naknadno mjerenje tek ponoviti.

6.8.1. Rezultati kolorimetrije slikanog sloja – arapska guma + olovno bijela

Rezultati pokazuju tamnjenje slikanog sloj arapske gume i olovne bijele neposredno nakon zračenja, a vrijednosti se s vremenom mijenjaju, odnosno smanjuju (sl. 86.).



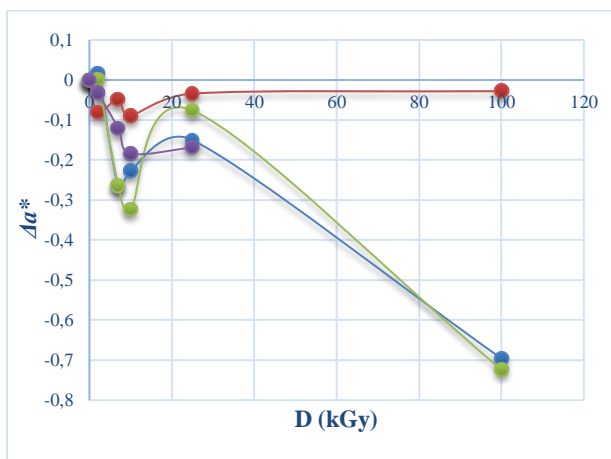
Sl. 86. Promjena kolorimetrijskog ΔL^* parametra uzoraka (arapska guma + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,

nakon 1 mjeseca:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$



Sl. 87. Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (arapska guma + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

neposredno nakon zračenja:

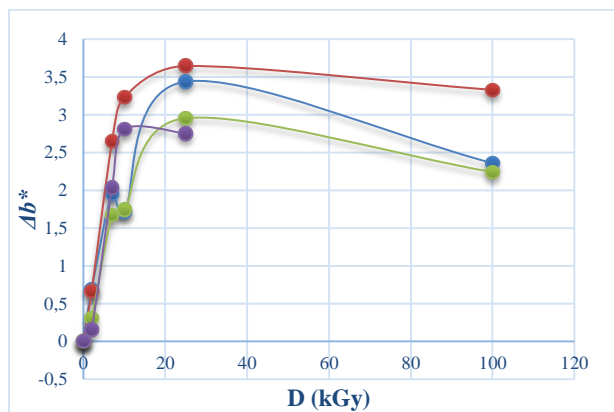
—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,

nakon 1 mjeseca:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$

Uzorci ozračeni maksimalnom brzinom doze pokazuju manje promjene od uzoraka ozračeni nižom brzinom doze. Najtamniji je uzorak na kojem je mjerenje provedeno neposredno nakon zračenja, a koji je zaprimio dozu zračenja od 100 kGy na udaljenosti od izvora, ($\Delta L^* = -2,06$). Uglavnom je ΔL^* parametar negativan, jedino je kod zračenja dozom od 2 kGy pozitivan te u slučaju uzorka izmjenjenog u centru, dozom od 7 kGy (mjerenje neposredno nakon zračenja).

Najmanje promjene vidljive su u Δa^* parametru (sl. 87.), koji je uglavnom negativan Δa^* što znači da se promjena boje kretala prema zelenoj. Uzorci ozračeni u centru, maksimalnom brzinom doze zračenja pokazuju veće promjene od uzorka ozračenih manjom brzinom doze te je najveća promjena vidljiva na uzorku ozračenom u centru, $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, s dozom od 100 kGy ($\Delta a^* = -0,724$), dok su vrijednosti Δa^* svih drugih uzoraka niže. Također je vidljiva minimalna promjena boje u Δa^* nakon vremenskog razmaka od jednog mjeseca.



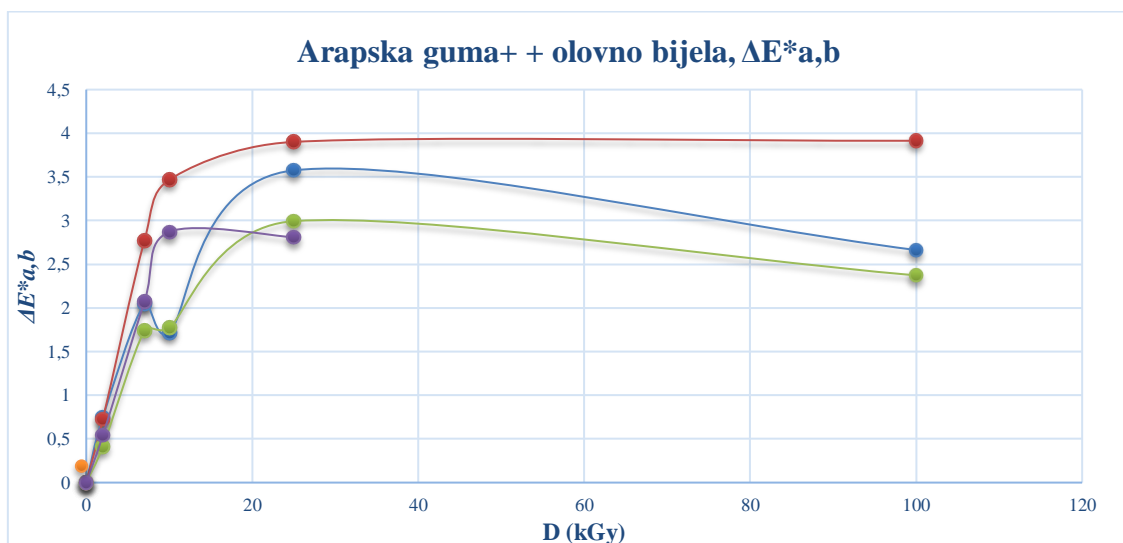
Sl. 88. Promjena kolorimetrijskog Δb^* parametra uzoraka (arapska guma + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$
nakon 1. mjeseca:

Sveukupno, od svih parametara, najveće promjene su zabilježene u Δb^* parametru koji je kod svih uzoraka pozitivan (sl. 88.). Također, najveće promjene boje u ovom slučaju vidljive su na uzorcima ozračenim manjom brzinom doze i izmjerenih neposredno nakon zračenja, tako da je najveća promjena izmjerena na uzorku ozračenom dozom od 25 kGy ($\Delta b^* = 3,644$) dok se s porastom doze do 100 kGy vrijednost ovog parametra smanjuje ($\Delta b^* = 3,328$).

Rezultati priloženih grafova pokazuju da uzorci ozračeni maksimalnom brzinom zračenja variraju u promjeni svjetline s povećanjem doze zračenja. Najviše požuti uzorak ozračen dozom od 25 kGy, a najviše pozeleni uzorak ozračen dozom od 100 kGy. Općenito, najviše je potamnio i požutio uzorak, izmjeren neposredno nakon zračenja, ozračen dozom od 100 kGy primjenom manje brzine doze zračenja, $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$.

Ukupan intenzitet promjene boje u $\Delta E^*_{a,b}$ parametru (sl. 89.) svih ozračenih uzoraka najveću promjenu pokazuje uzork ozračen sa 100 kGy na udaljenosti od izvora, $\dot{D} = 69,98$ mGy/s, i izmjeren odmah nakon zračenja. Referentni uzorak pokazuje najmanju promjenu, što znači da je zračenje ipak imalo utjecaja na promjenu boje slikanog sloja, no prikazane vrijednosti su zadovoljavajuće i prihvatljive ($\Delta E^*_{a,b} > 6$). Ovim putem je, u vizualnom smislu, potvrđena postojanosti i neštetnost zračenja slikanog sloja sastavljenog od arapske gume i olovne bijele dozom i do 100 kGy.²³⁰

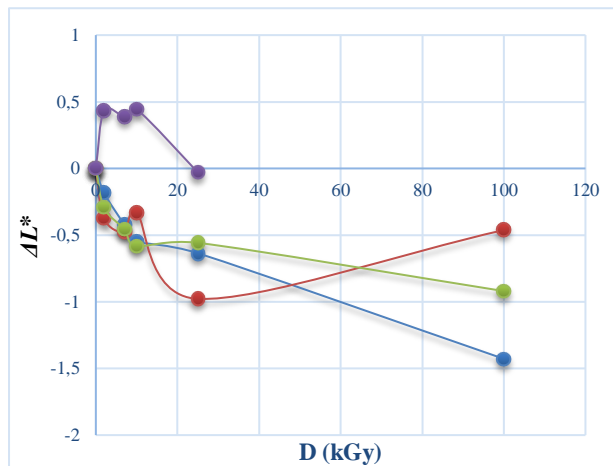


Sl. 89. Promjena kolorimetrijskog $\Delta E^*_{a,b}$ parametra uzoraka (arapska guma + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

neposredno nakon zračenja:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s,
nakon 1 mjeseca:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s, ● referentni uzorak

²³⁰ SAKR AKMAL i dr., str. 45. – 50.

6.8.2. Rezultati kolorimetrije slikanog sloja – bjelanjak + olovno bijela



Sl. 90. Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (bjelanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

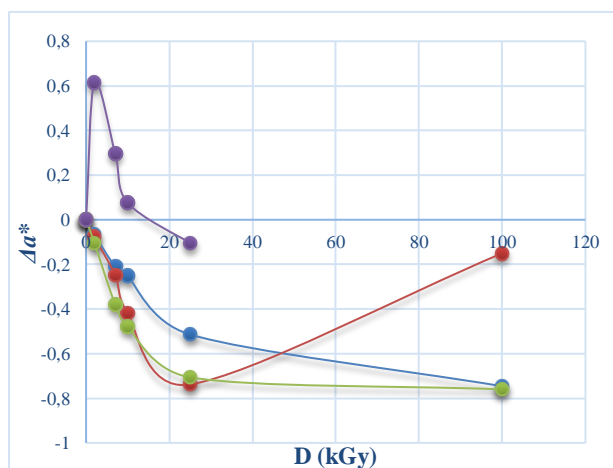
neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,

nakon 1 mjeseca:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$

Svi ozračeni uzorci pokazuju manje promjene u svjetlini, odnosno ΔL^* parametru, s obzirom na povećanje doze zračenja (sl. 90.). Na svim uzorcima je ΔL^* negativan osim kod uzoraka ozračenih manjom brzinom doze ($\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$) i izmjerenih mjesec dana nakon zračenja.



Sl. 91. Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (bjelanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

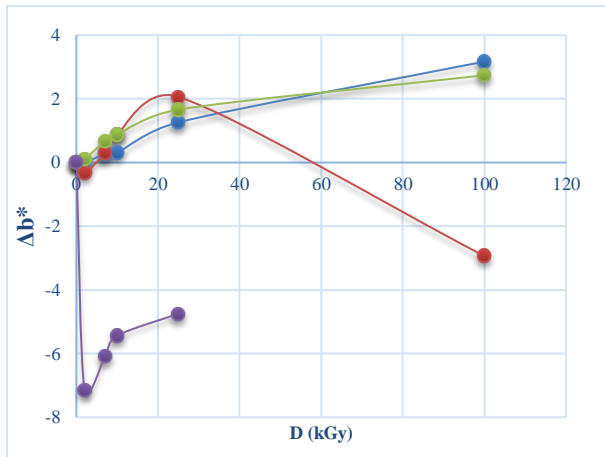
neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,

nakon 1 mjeseca:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,

Prikazane vrijednosti Δa^* parametra kao i kod ΔL^* parametra, pokazuju negativne vrijednosti osim u slučaju uzoraka ozračenih manjom brzinom doze i izmjerenih neposredno nakon zračenja (sl. 91.). Sve vrijednosti su minimalne, odnosno > 1 bez obzira na količinu apsorbirane doze zračenja i primjenjenu brzinu doze zračenja.



Sl. 92. Promjena kolorimetrijskog Δb^* parametra uzoraka (bjelanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,
nakon 1 mjeseca:

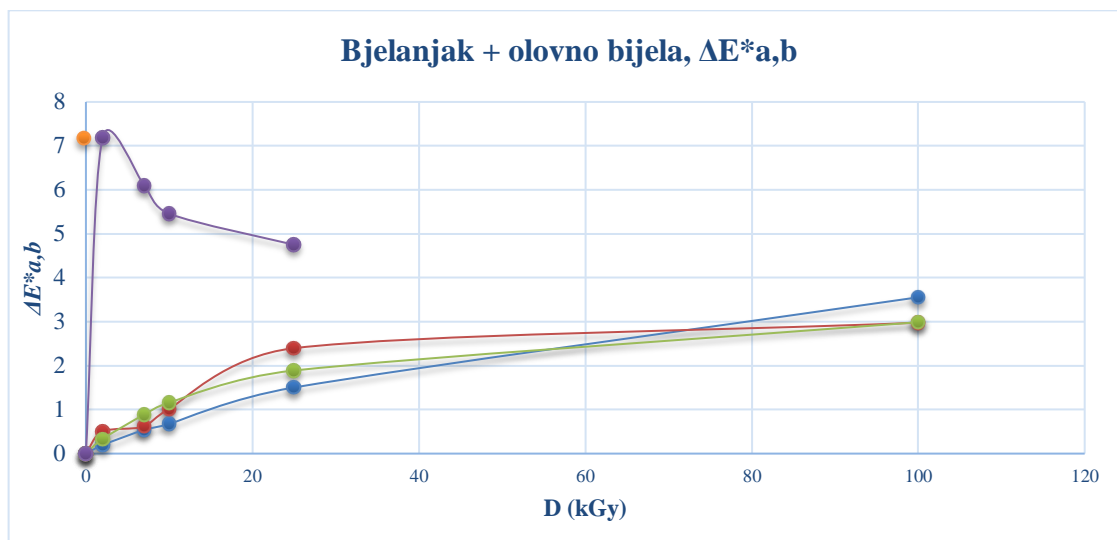
—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$

Uzorci ozračeni maksimalnom brzinom doze pokazuju približne rezultate neovisno o vremenu mjerenja. S povećanjem doze zračenja, povećava se i vrijednost Δb^* parametra, stoga je najveća promjena izmjerena na uzorku ozračenom u centru sa 100 kGy i izmjenom odmah nakon zračenja u pozitivnom Δb^* smjeru te iznosi 3, 17 (sl. 92.).

Kod uzoraka ozračenih manjom brzinom doze, izmjerene su veće promjene. Zanimljive rezultate daju uzorci izmjereni mjesec dana nakon zračenja, a koji su bili ozračeni manjom brzinom doze.

Prema grafu, s povećanjem doze zračenja, promjena u Δb^* parametru se smanjuje, tako je sveukupno najveća promjena u Δb^* parametru kod uzorka ozračenom manjom brzinom zračenja, s dozom od 2 kGy, a iznosi - 7, 144, dok kod uzorka ozračenog istom brzinom doze, s 25 kGy iznosi - 4, 75.

Graf sveukupne promjene intenziteta boje (sl. 93.) pokazuje da je skoro najveću promjenu pokazao referentni uzorak izmjeren nakon mjesec dana, po čemu je moguće zaključiti da zračenje u ovom slučaju ne utječe na promjenu boje, čak štoviše, smanjuje promjenu s povećanjem doze zračenja. Rezultati dobiveni nakon zračenja uzoraka su prihvatljivi i dokazuju neštetnost zračenja na slikani sloj sačinjenog od bjelanjka pomiješanog s olovnom bijelom.

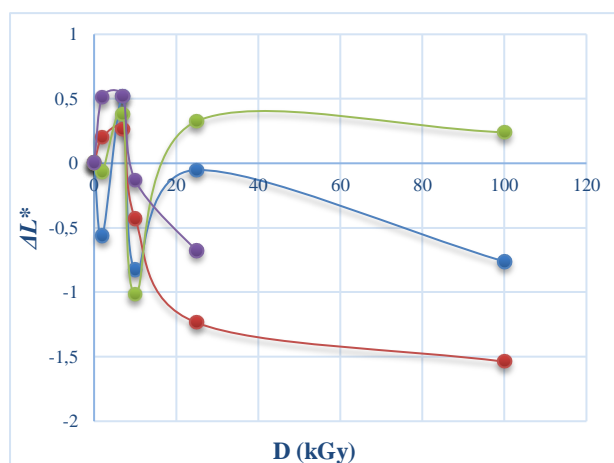


Sl. 93. Promjena kolorimetrijskog $\Delta E^*_{a,b}$ parametra uzoraka (bjelanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

neposredno nakon zračenja:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,
nakon 1 mjeseca:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$, ● referentni uzorak

6.8.3. Rezultati kolorimetrije slikanog sloja – žumanjak+olovno bijela

Žumanjak, ispitivan samostalno, nije pokazivao reprezentativne rezultate zbog promjenjivosti boje i bez utjecaja zračenja. Kada je pomiješan s olovnom bijelom, također pokazuje rezultate koje je teško interpretirati.

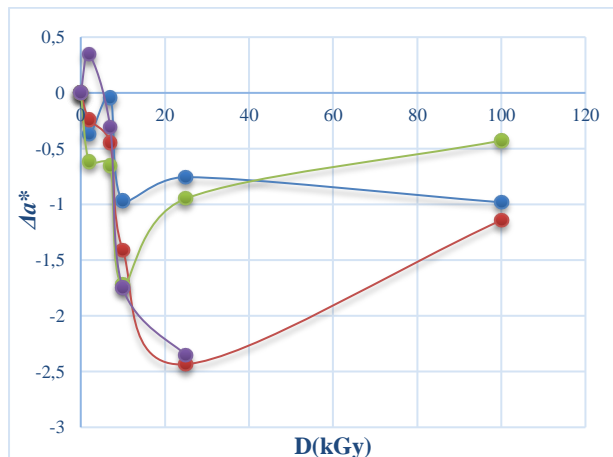


Sl. 94. Promjena kolorimetrijskog ΔL^* parametra uzoraka (žumanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, neposredno nakon zračenja:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,
nakon 1 mjeseca:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,

Prema priloženom grafu koji prikazuje ΔL^* parametar (sl. 94.) vidljivo je kako uzorci ozračeni maksimalnom brzinom doze ne pokazuju neke veće promjene ovisno o vremenu mjerenja. U oba slučaja, uzorak ozračen s 2 kGy pokazuje negativan ΔL^* , da bi uzorak ozračen sa 7 kGy pokazivao pozitivan ΔL^* koji ponovno raste zračenjem s 25 kGy i zatim malo pada kod zračenja sa 100 kGy.

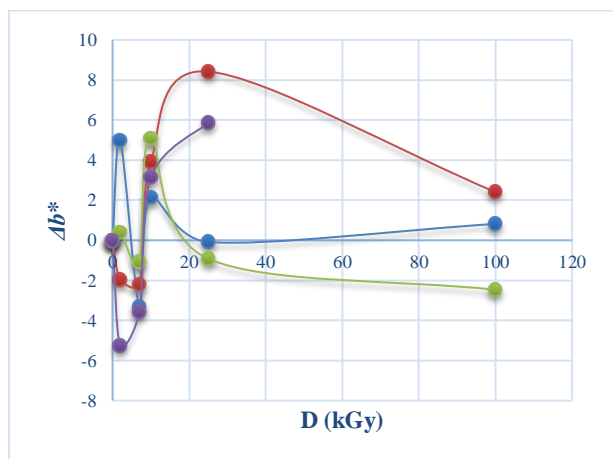
Krivulje dobivene iz rezultata mjerenjem uzoraka ozračenih manjom brzinom doze, također prate jednak put neovisno o vremenu mjerenja. Uzorci na 2 i 7 kGy posvijetle, odnosno ΔL^* postaje pozitivan, a povećanjem doze potamni, tj. ΔL^* postaje negativan.

Osciliranje ovih vrijednosti događa se u oba slučaja do zračenja dozom od 25 kGy, dok zračenje dozom od 100 kGy pokazuje manje promjene.



Sl. 95. Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (žumanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s, nakon 1 mjeseca:
—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s



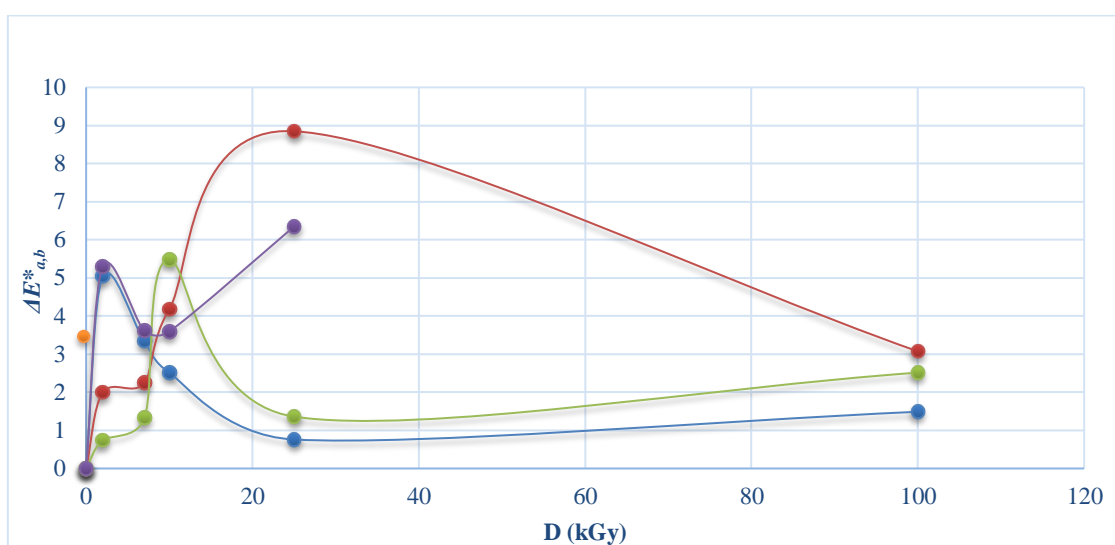
Sl. 96. Promjena kolorimetrijskog Δb^* parametra uzoraka (žumanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s, nakon 1 mjeseca:
—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s

Parametar Δa^* pokazuje uglavnom negativne vrijednosti što znači da se promjena boje ozračenih uzoraka kreće prema zelenoj boji. Po ovom grafu vidljivo je kako je promjena boje uzorka ozračenog manjom brzinom doze s dozom od 100 kGy znatno manja, $\Delta a^* = -1,142$, u odnosu na uzorak ozračen dozom od 25 kGy primjenom iste brzine zračenja, $\Delta a^* = -2,434$ (sl. 95.).

I u ovom slučaju se najveće promjene pojavljuju u Δb^* parametru, no ne može se sa sigurnošću protumačiti kako brzina i jačina doze utječu na promjenu boje uzoraka. Kao i u prethodnoj situaciji, ovdje je razlika znatno uočljivija između uzorka ozračenog manjom brzinom doze i ozračenog sa 100 kGy, $\Delta b^* = 2,404$, te kod uzorka ozračenog dozom od 25 kGy iz iste skupine ($\dot{D} = 69,98$ mGy/s), $\Delta b^* = 8,418$ (sl. 96.).

Graf sveukupnih promjena prikazan pomoću $\Delta E^*_{a,b}$ uglavnom je sličan prethodnom grafu koji prikazuje vrijednosti Δb^* parametra jer su na njemu pristune najveće promjene. Prema referentnom uzorku, čija sveukupna promjena boje iznosi 3, 167, moguće je zaključiti kako je ovaj sustav slikanog sloja, žumanjak + olovno bijela, nestabilan u segmentu promjene boje bez obzira na zračenje. Uzorci ozračeni maksimalnom brzinom doze zračenja, bez obzira na apsorbiranu dozu zračenja, pokazuju promjenu boje koja je manja od šest i samim time prihvatljiva. U slučaju rezultata dobivenih mjerenjem uzoraka izmjerenih na udaljenosti, veće promjene su zabilježene kod uzorka ozračenog dozom od 25 kGy iako je u nekim objavljenim radovima dokazana nepromjenjenost boje upravo kod zračenja dozom do 25 kGy (sl. 97.).²³¹



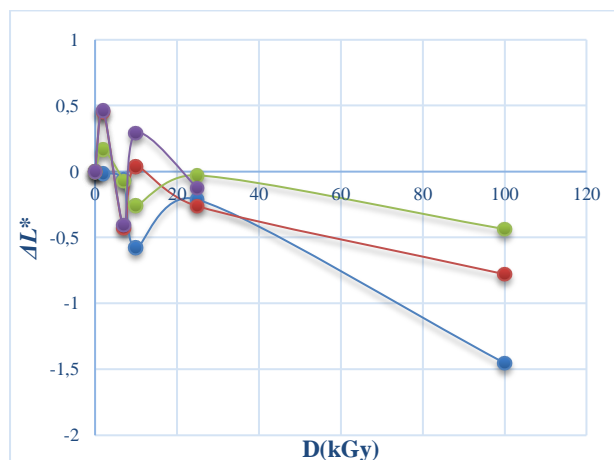
Sl. 97. Promjena kolorimetrijskog $\Delta E^*_{a,b}$ parametra uzorka (žumanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

neposredno nakon zračenja:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,
nakon 1 mjeseca:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$, ● referentni uzorak

²³¹ SAKR AKMAL i dr., str. 45. – 50.

6.8.4. Rezultati kolorimetrije slikanog sloja – cijelo jaje + olovno bijela

Cijelo jaje je također ispitivano kao samostalno vezivo mijenjalo boju neovisno o zračenju.



Sl. 98. Promjena kolorimetrijskog ΔL^* parametra uzoraka (jaje + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja,

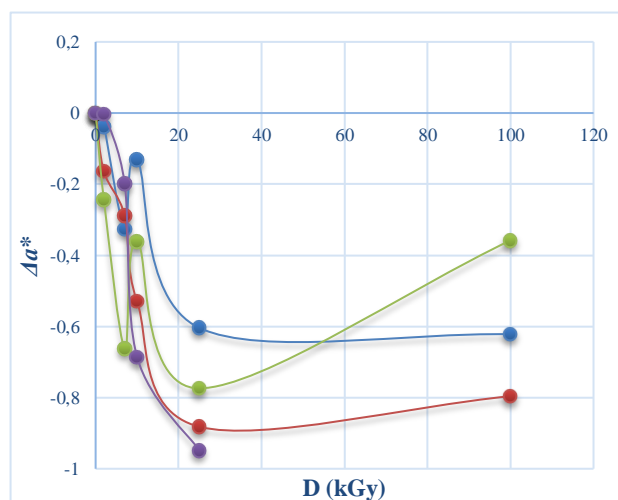
neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s,

nakon 1 mjeseca:

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s

Ispitivanje slikanog sloja izvedenog od jaja i olovne bijele pokazuje promjenu boje u tamnjenju, ali rezultati i u ovom slučaju variraju, a vrijednosti se nakon mjesec dana smanjuju. Najveće tamnjenje prisutno je na uzorku ozračenom u centru dozom od 100 kGy, $\Delta L^* = -1,452$ u trenutku mjerenja odmah nakon zračenja, dok je vrijednost na istom uzorku izmjenom mjesec dana kasnije iznosila $-0,436$ (sl. 98.).



Sl. 99. Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (jaje + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja,

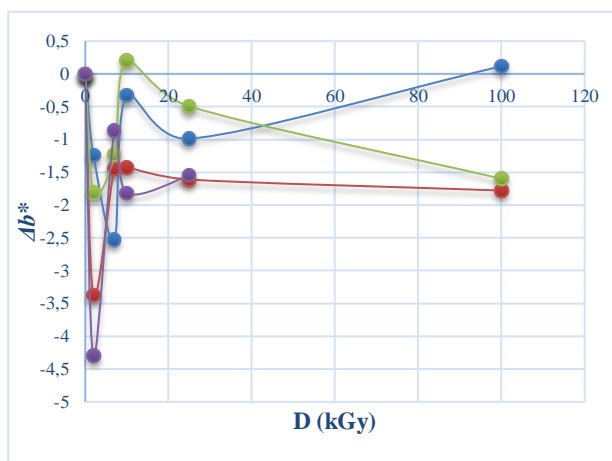
neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s,

nakon 1 mjeseca:

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s

Pripremljen slikani sloje pokazuje male promjene u Δa^* parametru čije se vrijednosti kreću do -1 . Δa^* je negativan na svim uzorcima i kod svih doza zračenja, a vrijednost mu se s vremenom smanjuje (sl. 99.).



Sl. 100. Promjena kolorimetrijskog Δb^* parametra uzoraka (jaje + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja,

neposredno nakon zračenja:

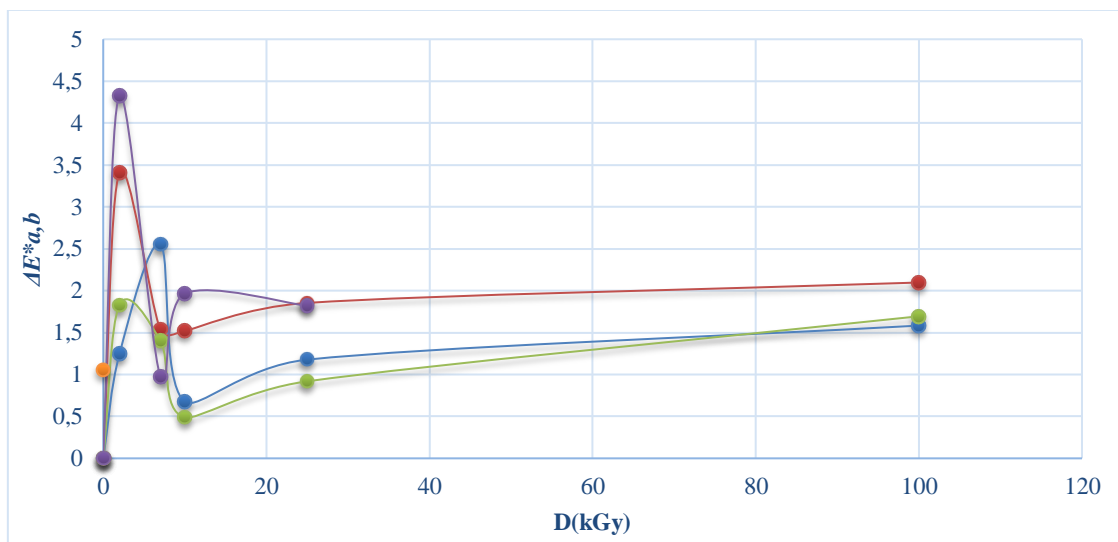
—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,

nakon 1 mjeseca:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$

Prema grafu je (sl. 100.) slabo vidljivo da zračenje utječe na promjenu kromatičnosti izražene Δb^* parametrom. Kod manjih doza zračenja, uzorci poplave, a s povećanjem doze zračenja, vrijednosti padaju, tj. kreću se prema pozitivnom Δb^* , odnosno prema žutoj boji. Najveća promjena je prisutna na uzorku izmjerenom odmah nakon zračenja, a koji je ozračen na udaljenosti od izvora, dozom od 2 kGy, $\Delta b^* = 4,302$. Daljnjim povećanje doze, vrijednosti se smanjuju što je bilo i u slučaju kod bjelanjka pomiješanog s olovnom bijelom.

Graf sveukupnih promjena boje izrađen $\Delta E^*_{a,b}$ parametrom (sl. 101.) prikazuje najveće promjene kod uzoraka ozračenih najmanjom dozom od 2 kGy. Daljnjim povećanjem doze, vrijednosti se smanjuju i variraju do zračenja dozom od 25 kGy dok doza od 100 kGy izaziva minimalne promjene u odnosu na prethodnu.



Sl. 101. Promjena kolorimetrijskog $\Delta E^*_{a,b}$ parametra uzoraka (jaje + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

neposredno nakon zračenja:

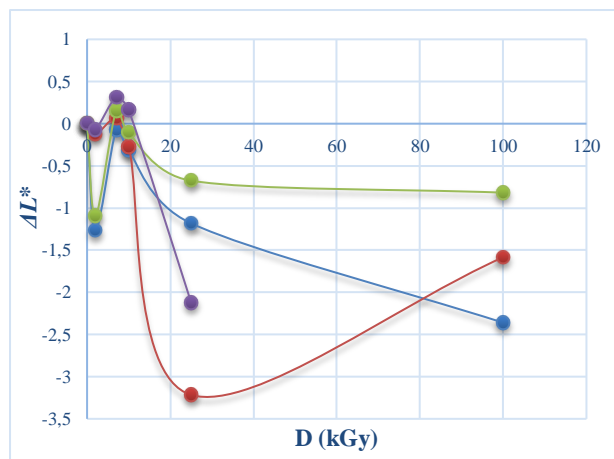
—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,

nakon 1 mjeseca:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$, ● referentni uzorak

Ovim istraživanjem je dokazano kako zračenje ima slabiji utjecaj na promjenu boje u slikanom sloju cijelog jajeta pomiješanog s olovnom bijelom. Rezultati provedeni mjerenjem nad ovim slikanim slojem pokazuju vrijednosti svih parametara manjih od šest, čime je potvrđena prihvatljivost zračenja.

6.8.5. Rezultati kolorimetrije slikanog sloja – kazein + olovno bijela



Sl. 102. Promjena kolorimetrijskog ΔL^* parametra uzoraka (kazein + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja,

neposredno nakon zračenja:

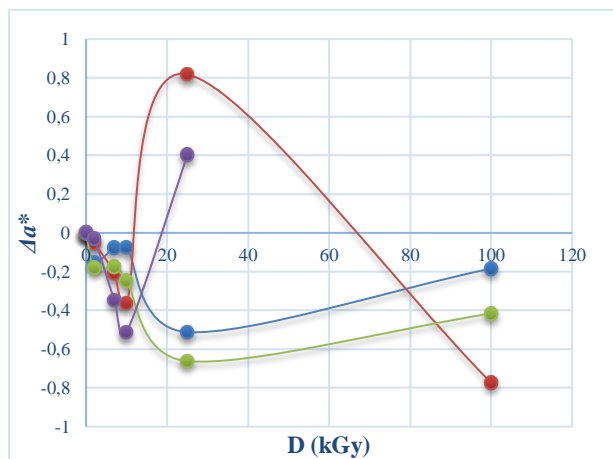
—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,

nakon 1 mjeseca:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$

Kao i u prethodnim rezultatima tako i ovdje svjetlina varira povećanjem doze zračenja. Uzorci ozračeni maksimalnom brzinom pokazuju da zračenje sa dozom od 2 kGy uzrokuje tamnjenja boje (ΔL^* je negativan), s povećanjem doze zračenja od 7 i 10 kGy, vrijednosti ΔL^* parametra se smanjuju te ponovno daljnjim povećanjem doze zračenja (25 i 100 kGy) ΔL^* ponovno postaje negativniji, ali je ta vrijednost još uvijek manja od vrijednosti uzorka ozračenog s 2 kGy. Krivulje uzoraka ozračenih maksimalnom brzinom doze pokazuju da se vrijednosti s vremenom smanjuju.

Uzorci ozračeni manjom brzinom doze, $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$, pokazuju veće promjene od prethodno opisanih uzoraka. Najveću promjenu pokazuje uzorak ozračen dozom od 25 kGy i izmjeren nakon zračenja ($\Delta L^* = -3,216$). Promjena boje u svjetlini se smanjuje s vremenom, ΔL^* istog uzorka ozračenog s 25 kGy izmjerenog mjesec dana kasnije iznosi $-2,12$ (sl. 102.).



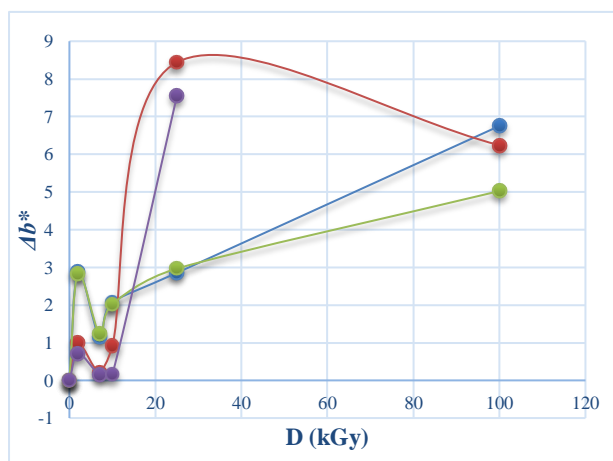
Sl. 103. Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (kazein + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja,

neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s,

nakon 1 mjeseca:

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s



Sl. 104. Promjena kolorimetrijskog Δb^* parametra uzoraka (kazein + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja,

neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s,

nakon 1 mjeseca:

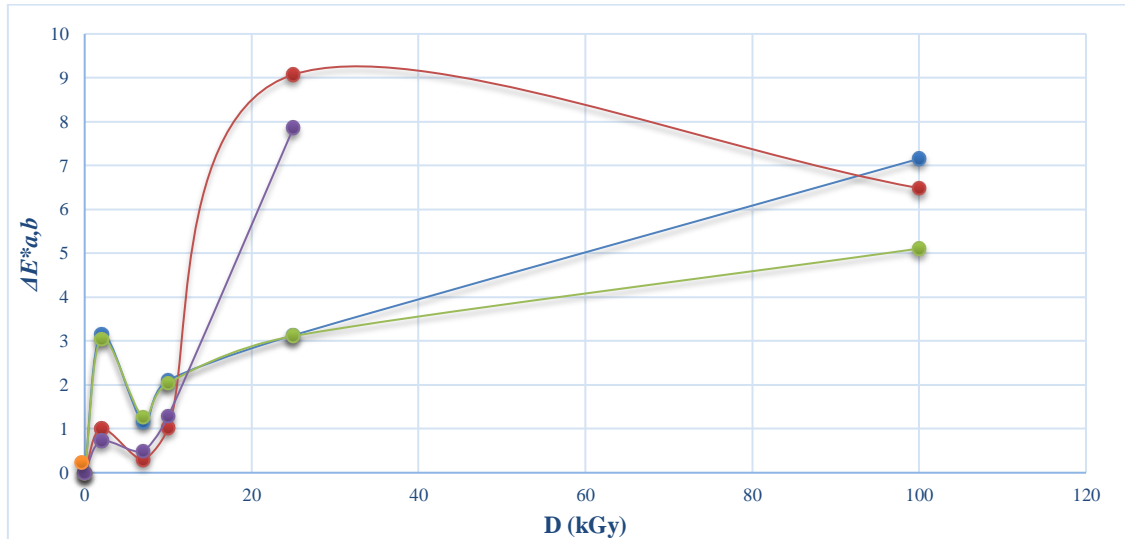
—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s

Razlike u promjeni boje između crvene i zelene iskazane su Δa^* parametrom na slici 103. Rezultati pokazuju negativan Δa^* u svim slučajevima osim kod uzorka ozračenog manjom brzinom doze s 25 kGy, $\Delta a^* = 0,818$. Rezultati ponovljenog mjerenja nakon mjesec dana pokazuju upola manju promjenu vrijednosti, $\Delta a^* = 0,402$. S povećanjem doze zračenja Δa^* postaje negativniji.

Svi izmjereni rezultati uzoraka ozračenih maksimalnom brzinom doze pokazuju negativan Δa^* , koji je najnegativniji kod uzorka ozračenog dozom od 25 kGy nakon mjesec dana.

Najveće promjene u boji izražene su putem Δb^* parametra (sl. 104.) koji je kod svih mjerenja pozitivan što ukazuje na promjenu koja se kreće prema žutoj boji. Kod zračenja manjim dozama od 2,7 i 10 kGy, jasnije promjene su vidljive na uzorcima ozračenim u centru, maksimalnom brzinom doze, dok doza zračenja od 25 kGy uzorkuje veću promjenu kod uzoraka ozračenog na udaljenosti, manjom brzinom doze. Δb^* uzorka ozračenog dozom od 25 kGy na udaljenosti i izmjerenog odmah nakon zračenja iznosi 8,44, a njegova vrijednost se smanjuje na 7,55 nakon mjesec dana.

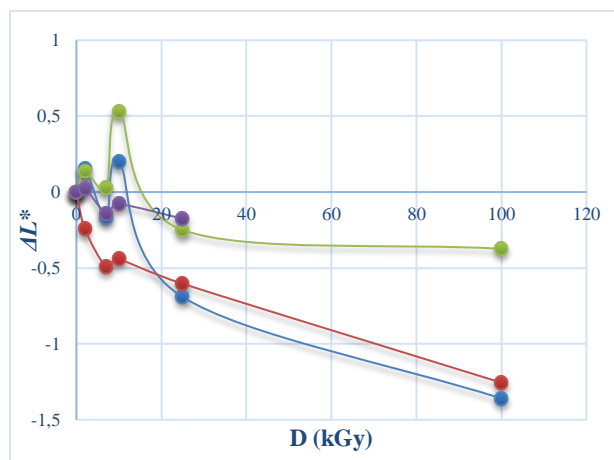
Položaj krivulja na grafu koji prikazuje $\Delta E^*_{a,b}$ parametar (sl. 105.) izgleda slično kao i prethodni graf Δb^* vrijednosti, samo što su ovdje prisutne veće vrijednosti koje su izraženije kod manjih doza od 2, 7 i 10 kGy na uzorcima ozračenim maksimalnom brzinom doze, dok je sveukupna najveća promjena vidljiva na uzorku ozračenom s 25 kGy manjom dozom zračenja, $\Delta E^*_{a,b} = 9,072$.



Sl. 105. Promjena kolorimetrijskog $\Delta E^*_{a,b}$ parametra uzoraka (kazein + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja neposredno nakon zračenja:

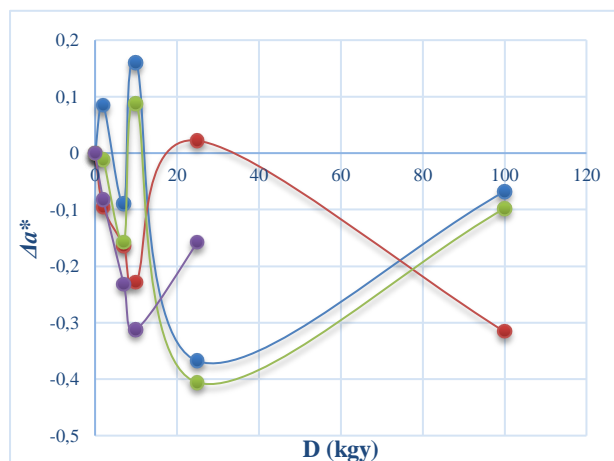
—●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s,
nakon 1 mjeseca:
 —●— $\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s, —●— $\dot{D} = 69,98$ mGy/s, ● referentni uzorak

6.6.8. Rezultati kolorimetrije slikanog sloja – tutkalo+olovno bijela



Sl. 106. Promjena kolorimetrijskog ΔL^* parametra uzoraka (kazein + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, neposredno nakon zračenja:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,
 nakon 1 mjeseca:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$

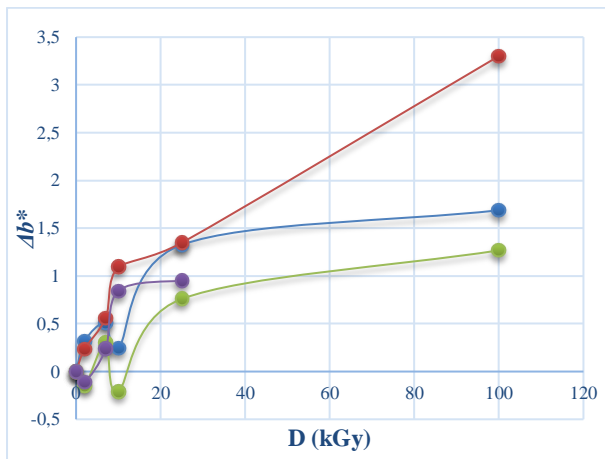
Tutkalo se pokazalo veoma stabilno kao samostalno vezivo i pri visokim dozama zračenja. Rezultati dobiveni mjerenjem uzoraka ozračenih u centru, maksimalnom brzinom doze zračenja, s povećanjem doze zračenja uglavnom pokazuju porast negativnosti u ΔL^* parametru. Promjene u tamnjenju su veće nego kod uzoraka ozračenih manjom brzinom doze što je jedino vidljivo i u slučaju rezultata dobivenih mjerenjem slikanog sloja sačinjenog od cijelog jajeta pomiješanog s olovnom bijelom. Sve promjene se nakon ponovljenog mjerenja smanjuju (sl. 106.).



Sl. 107. Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (tutkalo + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, neposredno nakon zračenja:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,
 nakon 1 mjeseca:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$

Promjene u Δa^* uglavnom su negativne (sl. 107.). Kod uzoraka ozračenih maksimalnom brzinom doze, vrijednosti Δa^* parametra s povećanjem doze zračenja uglavnom variraju od pozitivnih prema negativnim i obrnuto.

Na grafu je vdljiva povećana promjena boje nakon ponovljenog mjerenja kod uzoraka ozračenih manjom brzinom doze zračenja. Vrijednosti svih mjerenja Δa^* parametra su niske, neovisno o apsorbiranoj dozi zračenja, a kreću se od + 0, 2 do - 0, 5.



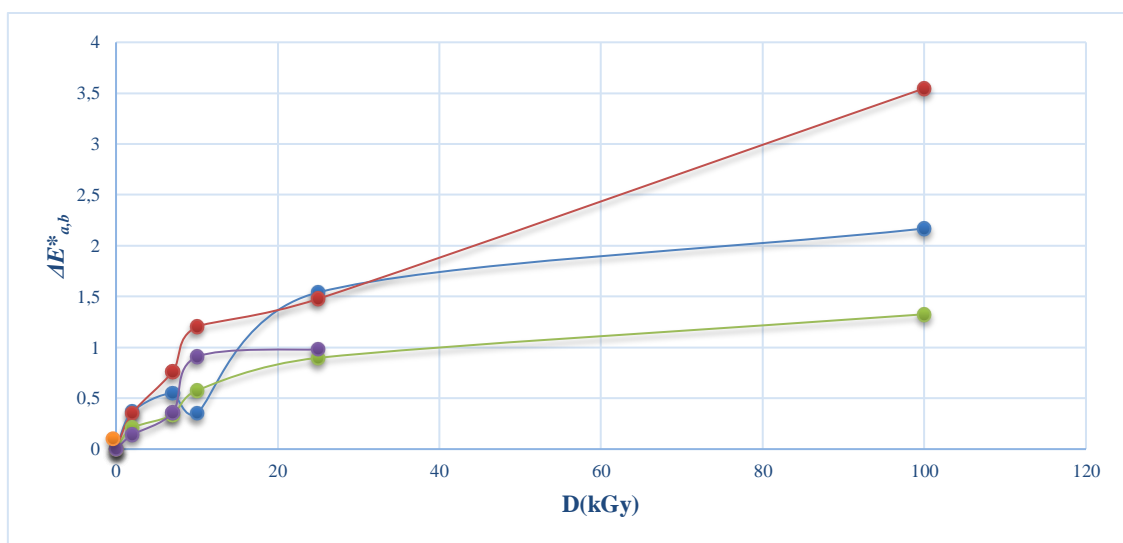
Sl. 108. Promjena kolorimetrijskog Δb^* parametra uzoraka (tutkalo + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, neposredno nakon zračenja:

—●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,
nakon 1 mjeseca:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$

Kao i u svim prethodnim slučajevima, Δb^* parametar pokazuje najveće promjene koje se uglavnom kreću u pozitivnom smjeru ($+\Delta b^*$) (sl. 108.). Najveće promjene pokazuju uzorci ozračeni manjom brzinom doze i izmjereni neposredno nakon zračenja, ali njihove se vrijednosti opet smanjuju ponovljenim mjerenjem, nakon mjesec dana (Δb^* uzorka ozračenog sa 25 kGy manjom brzinom doze, odmah nakon mjerenja iznosi 1,348, a nakon mjesec dana 0,844).

Sveukupne promjene u boji sustava pripremljenog od tutkala i olovne bijele iskazane $\Delta E_{a,b}^*$ parametrom su zadovoljavajuće i unutar granica prihvatljivih vrijednosti (sl. 109.). Najveća promjena izmjerena je odmah nakon zračenja na uzorku ozračenom s dozom od 100 kGy, manjom brzinom doze zračenja, a ona iznosi 3,547.

Ponovljena mjerenja svih ozračenih uzoraka pokazuje niske vrijednosti $\Delta E_{a,b}^*$ koje i kod najveće doze zračenja od 100 kGy, manje od 1,5. Promjene uzorokovane uporabom zračenja doze do 25 kGy su manje od 1 i stoga golim okom nevidljive što je i prethodno dokazano tijekom zračenja uzoraka prikupljenih sa zidnih slika drevnih egipatskih grobnica.²³²



Sl. 109. Promjena kolorimetrijskog $\Delta E_{a,b}^*$ parametra uzoraka (tutkalo + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja

neposredno nakon zračenja:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$,
nakon 1 mjeseca:
 —●— $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$, —●— $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$, ● referentni uzorak

²³² SAKR AKMAL i dr., op. cit. Str. 45. – 50.

6.9. Rezultati mjerenja FTIR uređajem

Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) se mjeri apsorpcija (A), odnosno transmisija (T) propuštanjem infracrvenog zračenja kroz ispitivani materijal pri čemu se posljedično određuje molekularni sastav tog ispitivanog materijala. Molekule apsorbiraju infracrveno zračenje zbog svojih internih vibracija. Apsorbiranjem infracrvenog zračenja molekulske vibracije se pobuđuju te molekule počinju jače vibrirati karakterističnim vibracijama. Prema načinu vibracije moguće je odrediti funkcionalne skupine koje se nalaze u ispitivanim molekulama. S obzirom na karakterističan infracrveni spektar, infracrvena spektroskopija se koristi pri identifikaciji tvari, a u ovom slučaju je korištena kako bi se uočile moguće promjene izazvane zračenjem.

FTIR je, dakle, metoda dobivanja infracrvenog spektra prikupljanjem interferograma signala uzorka koristeći interferometar, zatim provedenje Fourierove transformacije (FT) interferograma da bi se na kraju dobio spektar. FTIR spektrometar sakuplja i digitalizira interferogram, provodi FT funkciju i prikazuje konačan spektar.²³³

S obzirom na izled konačnih spektara, katalogizirane su vrste i lokacije infracrvenih (IC) apsorpcija proizvedenih velikom raznolikošću kemijskih veza u različitim kemijskim okruženjima. Prema tome su napravljene tablice IC apsorpcije koje je moguće uspoređivati s dobivenim spektrom.

Najvažniji čimbenici koji određuju dio molekule na kojem će kemijska veza apsorbirati IC svjetlo su jačina i redoslijed veze, vrste atoma spojenih vezom i vrsta vibracije. Konjugacija i obližnji atomi pomiču frekvenciju u manjem stupnju. Stoga će se iste ili slične funkcionalne skupine u različitim molekulama obično apsorbirati unutar istih, specifičnih frekvencijskih raspona. Sukladno tome, tablice IC apsorpcija su raspoređene po funkcionalnim skupinama, a neke verzije mogu biti dodatno podijeljene radi pružanja preciznijih informacija.²³⁴

²³³ DESNICA VLADAN, op.cit., 47.-49.

²³⁴ WebSpectra, <https://webspectra.chem.ucla.edu/irintro.html>, pristupljeno 22. srpnja 2019.

Tablica 3. Infracrvena apsorpcija određenih funkcionalnih skupina

<i>Funkcionalna grupa</i>	<i>Karakteristična apsorpcija (cm⁻¹)</i>	<i>Napomena</i>
Alkil C-H rastezanje	2950 - 2850 (m ili s)	Zbog česte pristunosti ovih veza u spojevima, rjeđe se koriste za određivanje strukture.
Alkenil C-H rastezanje Alkenil C=C rastezanje	3100 - 3010 (m) 1680 - 1620 (v)	Apsorbancijski <i>peakovi</i> iznad 3000 cm ⁻¹ često dijagnosticiraju nezasićene spojeve.
Alkinil C-H rastezanje Alkinil C ≡ C rastezanje	~3300 (s) 2260 - 2100 (v)	
Aromatični C-H, rastezanje Aromatični C-H, savijanje Aromatični C=C, savijanje	~3030 (v) 860 - 680 (s) 1700 - 1500 (m,m)	
Alkohol/fenol O-H rastezanje	3550 - 3200 (širok, s)	
Karboksilne kiseline O-H, rastezanje	3000 - 2500 (br., v)	
Amini N-H, rastezanje	3500 - 3300 (m)	Primarni amini stvaraju dvije (N-H) apsorpcijska rastezanja, sekundarni amidi jednu, a tercijarni nijednu.
Nitrili ≡ N rastezanje	2260 - 2220 (m)	
Aldehidi C=O rastezanje Ketoni C=O rastezanje Esteri C=O rastezanje Karboksilne kiseline C=O	1740 - 1690 (s) 1750 - 1680 (s) 1750 - 1735 (s) 1780 - 1710 (s)	Karbonilno apsorpcijsko rastezanje je jedno od najjačih apsorpcija u IR spektru i veoma je korisno u određivanju strukture jer se može odrediti i broj karbonilnih skupina (uz pretpostavku da se <i>peakovi</i> , tj. vrhovi ne preklapaju) i procijeniti o kojoj se vrsti radi.

rastezanje; Amidi C=O rastezanje	1690 - 1630 (s)	
Amid N-H rastezanje	3700 - 3500 (m)	Kao i kod amina, i amid stvara nijednu do dvije apsorpcije N-H, ovisno o vrsti.

U tablici su označeni intenziteti (visina) signala pomoću skraćenica: w (*weak*) = slab, m (*medium*) = srednji, s (*strong*) = jak, v (*variable*) = promjenjiv. Širok oblik signala ponekad se označava s br. (eng. *broad*). Povremeno se frekvencija apsorpcije označava kao jedna aproksimacija znakom " ~ ", a ne točnim rasponom.²³⁵

Svaki se IC spektar može podijeliti na lijevi i desni dio. Lijeva polovica, iznad 2000 cm^{-1} , obično sadrži relativno malo vrpca, ali se i tu mogu pronaći korisni podaci za identifikaciju spojeva. Npr. apsorpcije alkanskih C-H rastezanja nešto ispod 3000 cm^{-1} pokazuju prisutnost zasićenih ugljikovodika, a signali malo iznad 3000 cm^{-1} pokazuju nezasićene ugljikovodike. Vrlo široko područje u regiji između 3100 i 3600 cm^{-1} ukazuje na prisutnost zamjenjivih protona, obično iz alkohola, amina, amida ili karboksilnih kiselina. U području od 2800 do 2000 cm^{-1} se obično ne nalaze signali, a ukoliko su prisutni, riječ je o spojevima s alkanskim ili nitrilnim skupinama.²³⁶

Na desnoj strani spektra, ispod 2000 cm^{-1} , se obično nalazi mnogo signala različitih intenziteta koje je ponekad teško identificirati. Karakteristična dva signala u tom području su uz karbonilnu skupinu na oko 1700 cm^{-1} i C-O vezu s jednim ili dva intenzivna signala oko 1200 cm^{-1} . Ova kompleksna niža regija poznata je i kao "regija otiska prsta" ili *fingerprint*, jer gotovo svaki organski spoj stvara jedinstveni uzorak na ovom području, stoga se identitet često može potvrditi usporedbom ovog područja s poznatim spektrom.²³⁷

Kemijske reakcije do kojih dolazi prilikom zračenja veziva u čvrstom, osušenom stanju, razlikuju se od reakcija koje se odvijaju kad su veziva ozračena u tekućem stanju. U kontekstu ovog rada istražen je utjecaj zračenja na osušena veziva s obzirom da se takva nalaze i na umjetninama koje je potrebno ozračiti.

²³⁵ WebSpectra, <https://webspectra.chem.ucla.edu/irtable.html>, pristupljeno 22. srpnja 2019.

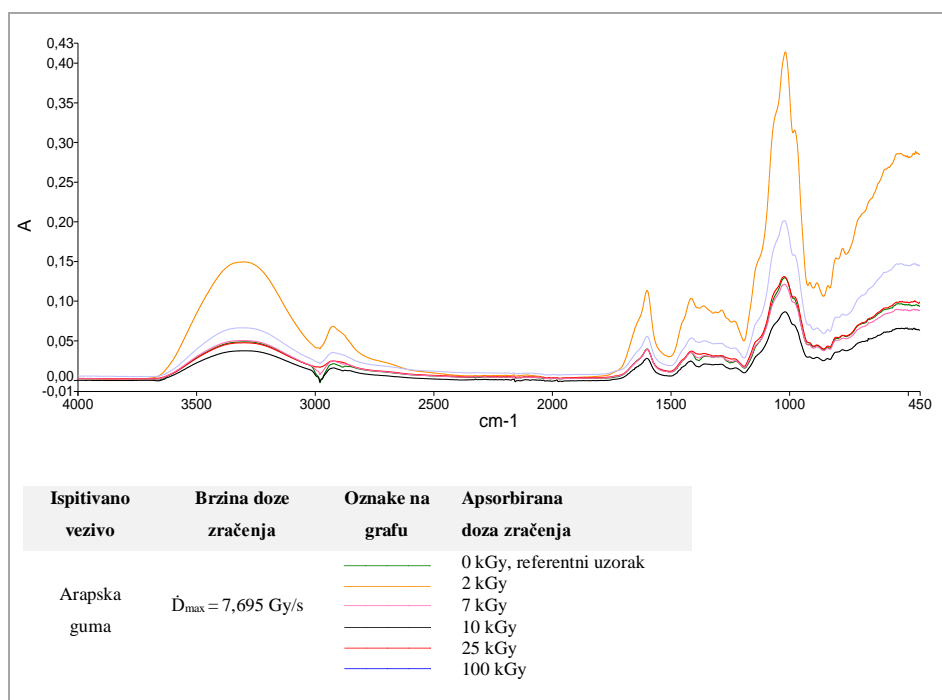
²³⁶ WebSpectra, <https://webspectra.chem.ucla.edu/irintro.html>, pristupljeno 22. srpnja 2019.

²³⁷ Ibid., pristupljeno 22. srpnja 2019.

6.9.1. Rezultati uzoraka arapske gume mjerene FTIR uređajem

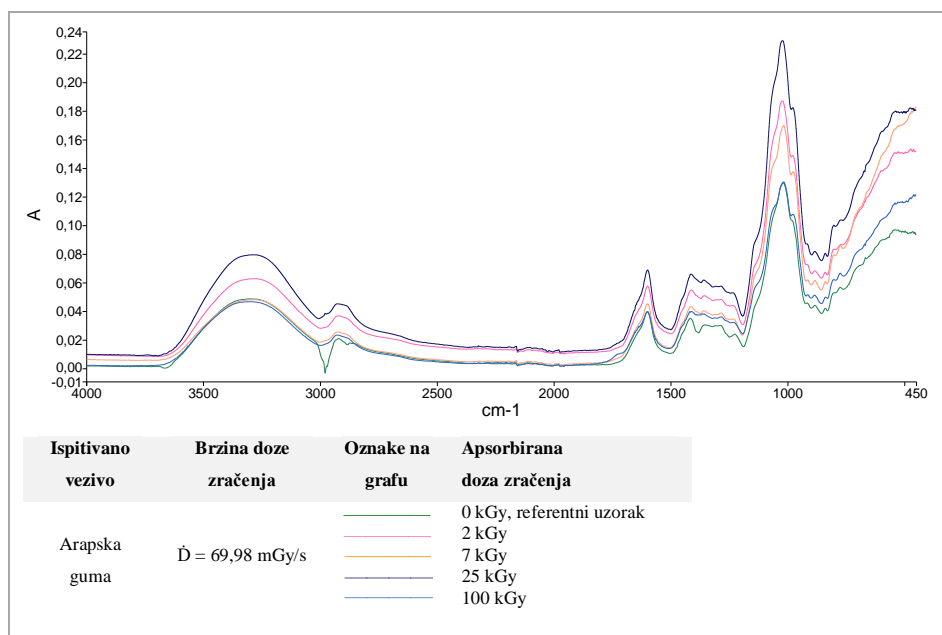
Gume i celuloza su dugolančani polimeri šećera (polisaharidi) koji sadrže visok udio O—H skupina vezanih za ugljik. Ova struktura daje vrlo karakterističan IR obrazac za polisaharide koji je najbolje vidljiv na referentnom uzorku (sl. 110.), a sadrži dvije izražene, široke trake: jedna oko 1080 cm^{-1} zbog C—O, a druga u području oko 3300 cm^{-1} zbog O—H skupina. Ti su signali često približnog ili jednakog intenziteta. Rastezanje C—H molekula uglavnom karakteriziraju slabiji signali u spektru. Svi polisaharidi također sadrže umjereno jaku vrpcu na 1620 cm^{-1} koji je djelomično povezan s intramolekularno vezanom vodom,²³⁸ a djelomično i zbog prisutnosti C = O veze.

Slike 110. i 111. prikazuju rezultate uzoraka osušenih veziva arapske gume, ozračenih u centru, maksimalnom brzinom doze zračenja ($\dot{D}_{\text{max}} = 7,695\text{ Gy/s}$) i na udaljenosti od izvora, odnosno manjom brzinom doze zračenja ($\dot{D} = 69,98\text{ mGy/s}$). U oba slučaja nisu vidljive veće kemijske transformacije funkcionalnih skupina neovisno o količini apsorbirane doze zračenja i brzini doze zračenja.



Sl. 110. rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnom uzorku arapske gume te na uzorcima veziva arapske gume ozračenih u centru, maksimalnom brzinom zračenja ($\dot{D}_{\text{max}} = 7,695\text{ Gy/s}$)

²³⁸ DERRICK R. MICHELE, STULIK DUSAN, LANDRY M. JAMES, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific Tools for Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999., str. 108.



Sl. 111. rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnom uzorku arapske gume i uzorcima veziva arapske gume ozračenih na udaljenosti od izvora, manjom brzinom doze zračenja, $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$

Prema literaturi, dokazano je da ionizirajuće zračenje utječe na degradaciju polisaharida zbog prekida u glikozidnim vezama izazvanih slobodnim radikalima, ali te pojave se javljaju kod zračenja značajno većim dozama. Neki autori također ističu kako će polisaharidi izloženi zračenju biti razgrađeni, neovisno da li se nalaze u tekućem ili krutom stanju.²³⁹

Na oba spektra nisu vidljive značajnije promjene. Kod uzorka ozračenog s 2 kGy, maksimalnom brzinom doze, vidljiv je jači apsorpcijski pojas na području oko 2880 cm^{-1} koji obično upućuje na O—H vezu u karboksilnoj kiselini. Također u području *fingerprinta* najjasnije su vidljive trake na 1413 cm^{-1} , 1362 cm^{-1} i 1310 cm^{-1} .

U slučaju najveće primijenjene doze zračenja od 100 kGy, ni u jednom slučaju. Kod prikupljenih uzoraka nisu primjećene transformacije funkcionalnih skupina. Zbog mjestimične manje IR frekvencije, uočena su slučajna cijepanja i umrežavanje slobodnih radikala.²⁴⁰ Do umrežavanja je vjerojatno došlo tijekom ozračivanja s dozama od 25 i 100 kGy kod uzoraka ozračenih i u centru i na udaljenosti od izvora. Popucani bočni lanci

²³⁹ ŞEN MURAT, Radiation-induced degradation of galactomannan polysaccharides, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 265., br.1., 2007., str. 429.-433.

²⁴⁰ TEIMOURI SHAHLA, ABBASI SOLEIMAN, SHEIKH NASRIN, Effects of gamma irradiation on some physicochemical and rheological properties of persian gum and gum tragacanth, *Food Hydrocolloids*, br. 59., 2016., str. 9. – 16.

struktura su se povezali s glavnim lancem ili međusobno.²⁴¹ Veća masa spojenih atoma daje manju IR frekvenciju na kojoj će veza biti apsorbirana. Takve manje frekvencije uočljive su kod uzoraka ozračenih većim dozama zračenja, tj. primjenom doze od 25 i 100 kGy ozračenih u centru ($\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$) na području oko 2880 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} i 1376 cm^{-1} i kod uzorka ozračenog sa 100 kGy na udaljenosti od izvora ($\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$) na području oko 1680 cm^{-1} te na području oko 1020 cm^{-1} .²⁴² To su manje promjene koje ne utječu na zaključak da zračenje štetno utječe na arapsku gumu jer usporedbom oba spektra ozračenih uzoraka s referentnim, nisu uočljive značajne razlike u smislu intenziteta ili pozicija apsorpcijskih pojasa. Takva opažanja ukazuju da su funkcionalni dijelovi uglavnom ostali netaknuti nakon zračenja. Najnovija istraživanja također potvrđuju kako zračenje do 25 kGy ne utječe na promjene arapske gume u molekularnoj strukturi.²⁴³ Prijašnji izvještaji o istraživanjima provedenim na gumama sličnih kemijskih građa kao što su gume tragantskih vrsta²⁴⁴ i na gumi sterculie²⁴⁵ također nisu pokazali da zračenje značajno utječe na funkcionalne skupine, iako su manje promjene vidljive u strukturi i dužini lanaca i veza.

Prema ovim rezultatima moguće je zaključiti da zračenje ima minimalan utjecaj na vezivo arapske gume smanjujući molekularnu masu, no štetne degradacijske promjene glavnih funkcionalnih skupina nisu uočene.

²⁴¹ Ibid, str. 9. – 16.

²⁴² TEIMOURI SHAHLA, ABBASI SOLEIMAN, SHEIKH NASRIN, op. cit., str. 9. – 6.

²⁴³ SAKR A. AKMAL, GHALY F. MOHAMED, EDWARDS G.M. HOWELL, ELBASHAR Y.H., Gamma radiation combined with tricycloazole to protect tempera paintings in ancient Egyptian tombs (Nile Delta, Lower Egypt), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 321., br. 1., str. 263. – 276.

²⁴⁴ ALIJANI SAMIRA, BALAGHI SIMA, MOHAMMADIFAR M. AMIN, Effect of gamma irradiation on rheological properties of polysaccharides exuded by *A. flucosus* and *A. gossypinus*, *International Journal of Biological macromolecules*, vol. 49., br. 1., str. 2001., str. 471. – 479.

²⁴⁵ SINGH BALJIT, SHARMA VIKRANT, Influence of gamma radiation on the physicochemical and rheological properties of sterculia gum polysaccharides, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 92., 2013., str. 112. – 120.

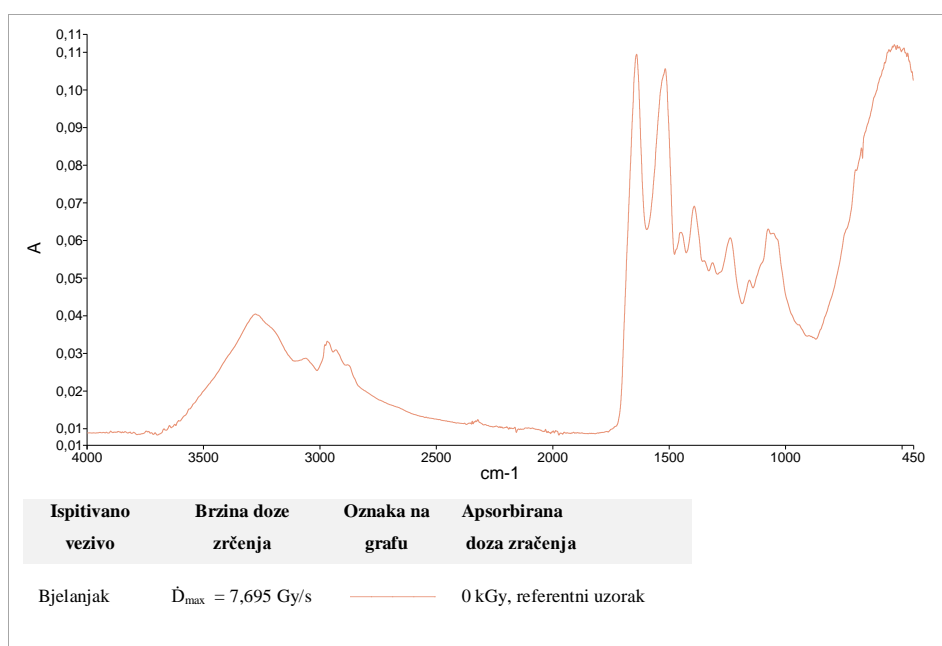
6.9.2. Rezultati FTIR analize uzoraka proteinskih veziva

Proteinski spektri tvore konzistentni prepoznatljivi uzorak apsorpcijskih vrhova. Za proteine je karakteristično prisustvo amida I i amida II oko 1650, odnosno 1550 cm^{-1} . Ove dvije trake, zajedno s drugim, koji se povremeno naziva amidom III, a koje se nalazi u blizini 1450 cm^{-1} , tvore konzistentni uzorak nalik na stubište. Uz to, prisustvo amida može se potvrditi N-H rastezljivim pojasom blizu 3350 cm^{-1} . Iako je IR vrlo koristan za utvrđivanje prisutnosti proteina, opaža se nekoliko spektralnih razlika između različitih vrsta proteina, uključujući materijale koji su različiti u sastavu aminokiselina kao riblje tutkalo i albumin. Općenito se za određivanje točnog sastava aminokiselina mora koristiti sekundarna metoda, poput tekuće ili plinske kromatografije.²⁴⁶

²⁴⁶ DERRICK R. MICHELE, op. cit., str. 108.

6.9.2.1. Rezultati FTIR analize uzoraka bjelanjka

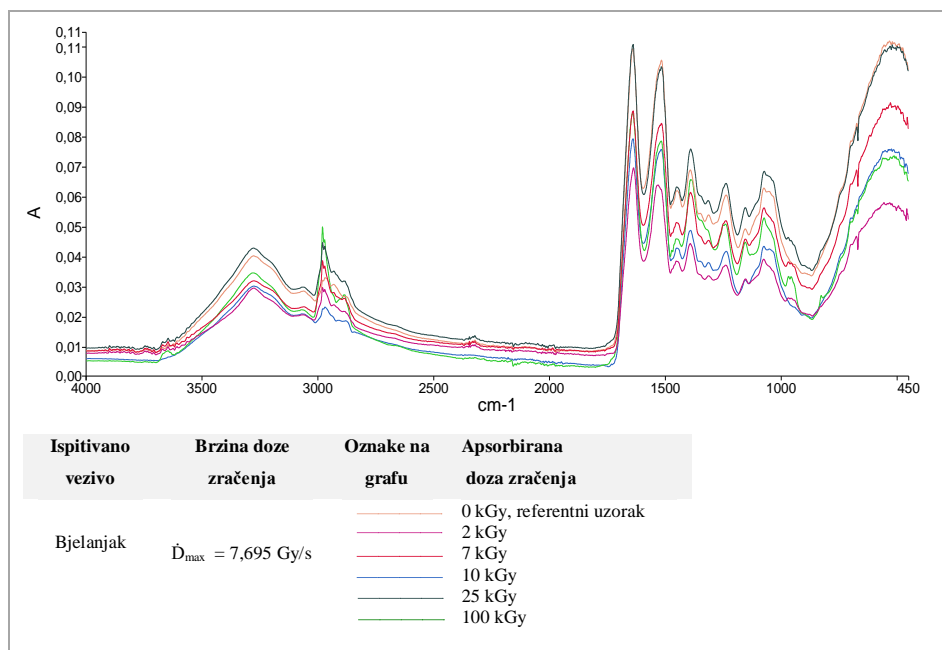
Karakterističan izgled FTIR spektra bjelanjka, vidljiv na referentnom uzorku (sl. 112.), sadrži: širu vrpce s vrhom na $3275,5\text{cm}^{-1}$ (O – H rastezanje proteina), manje signale na 3063 cm^{-1} , 2967 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} , 2877 cm^{-1} (C – H rastezanje), karakterističnu vrpce za karbonilnu (C=O) skupinu na 1638 cm^{-1} i amide I (N – H savijanje) na 1515 cm^{-1} te signale na 1448 cm^{-1} , 1392 cm^{-1} i 1310 cm^{-1} (C – H savijanje). Vidljive su vrpce s vrhovima na 1236 cm^{-1} , 1154 cm^{-1} , 1073 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 698 cm^{-1} , 492 cm^{-1} i 412 cm^{-1} .²⁴⁷



Sl. 112. Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnom uzorku bjelanjka

²⁴⁷ Database of ATR-FT-IR spectra od various materials, http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders/egg-white/, pristupljeno 4. kolovoz 2019.

Slika 113. prikazuje rezultate svih uzoraka bjelanjka ozračenih maksimalnom brzinom doze. Budući da se spektri većinom preklapaju te da su u pojedinim segmentima jednaki, moguće je zaključiti kako nema većih promjena na funkcionalnim skupinama uzrokovanih zračenjem.



Sl. 113. Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnom uzorku bjelanjka te na uzorcima bjelanjka ozračenih u centru, maksimalnom brzinom doze zračenja ($\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$)

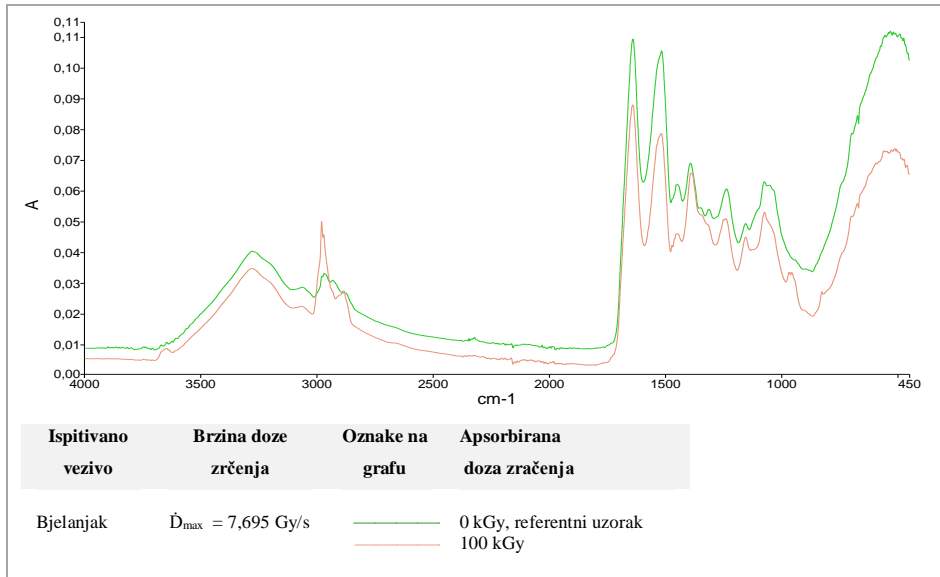
Ukoliko izoliramo spektre uzorka ozračenog najvećom dozom od 100 kGy pri maksimalnoj brzini doze zračenja i usporedimo ga s referentnim uzorkom, moguće je zamijetiti manje promjene (sl. 114.).

Kod ozračenog uzorka se u prvom dijelu spektra nalazi oštrija i izraženija vrpca (2925 cm^{-1} , C – H rastezanje) u odnosu na neozračen uzorak.²⁴⁸ S obzirom da se to odnosi na C – H vezu, ona nije puknula, ali su vibracije veće. Vjerojatno je zbog neutvrđene degradacije koja nije vidljiva FTIR-om, osim pada molekularne mase došlo i do stvaranja prostora za stvaranje C – H veze koja jače vibrira.

U drugom dijelu spektra su također vidljive jače izražene vrpce na području oko 1232 cm^{-1} i 1231 cm^{-1} , dok vrpca vidljiva na 1037 cm^{-1} kod uzorka ozračenog sa 100 kGy nestaje. Također, na uzorku ozračenom sa 100 kGy pojavljuju se novi signali na području oko 880 cm^{-1} (C – C savijanje). Spomenuti signali rastu s povećanjem doze zračenja zbog čega i jesu

²⁴⁸ Vrpca je izražena i kod spektra uzorka ozračenog s dozom od 25 kGy, ali je ovdje zbog jasnije vidljivih promjena prikazan samo jedan spektar i to u slučaju uzorka ozračenog najvećom dozom od 100 kGy.

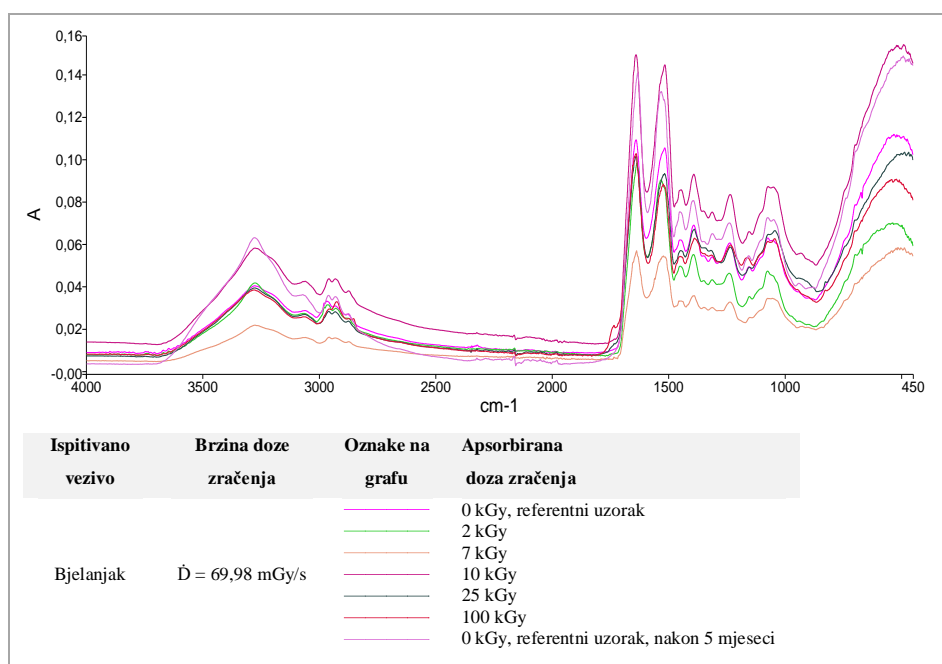
najvidljiviji na uzorku ozračenom sa 100 kGy. Iz navedenog je moguće zaključiti kako s povećanjem doze zračenja pada molekularna masa ispitivanih uzoraka.²⁴⁹ Ove promjene su još uvijek minimalne primjenom doze zračenja od 25 kGy.



Sl. 114. Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnom uzorku bjelanjka i uzorku bjelanjka ozračenog u centru, dozom od 100 kGy, maksimalnom brzinom zračenja ($\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ Gy/s}$)

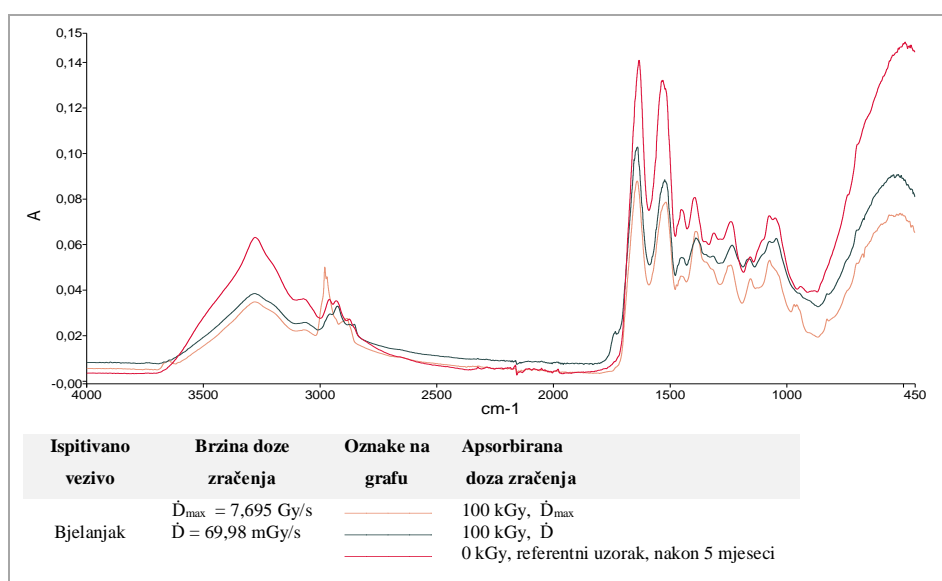
²⁴⁹ TEIMOURI SHAHLA, ABBASI SOLEIMAN, SHEIKH NASRIN, op. cit., str. 9. – 6.

FTIR spektri uzoraka ozračenih manjim brzinom doze i dva neozračena referentna uzorka prikazani su na slici 115. Jedan neozračen uzorak izmjereno je nekoliko tjedana nakon pripreme dok je drugi izmjereno pet mjeseci nakon pripreme kako bi se razlikovale promjene uzrokovane zračenjem i one koje su nastale prirodnim putem. U prvom i drugom dijelu uočljive su promjene u intenzitetu apsorbanije kod uzoraka ozračenih dozama od 10, 25 i 100 kGy, ali i kod referentnog uzorka analiziranog nakon pet mjeseci. U drugom dijelu, osim promjene u intenzitetu apsorbanije vidljiva je i promjena na uzorku ozračenom sa 100 kGy pojavom nove vrpce na području 1735 cm^{-1} koja ukazuje na prisutnost C = O veze. Taj *peak* vjerojatno postoji i u slučaju drugih uzoraka, ali je slabije vidljiv jer je vjerojatno zarobljen u strukturi proteina dok je kod velike doze zračenja došlo do pucanja molekule i stvaranje više prostora što je izraženo upravo u opisanom *peak*-u. To je normalna pojava u slučaju zračenja polimera.



Sl. 115. Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnim uzorcima bjelanjka te na uzorcima bjelanjka ozračenih na udaljenosti od izvora, manjom brzinom doze zračenja ($\dot{D} = 69,98\text{ mGy/s}$)

Kako su najveće promjene vidljive kod uzoraka ozračenim najvećim dozama od 100 kGy, zbog jasnijeg prikaza, slika 116. još jedanput prikazuje spektre tih uzoraka nasuprot spektru referentnog uzorka starosti oko pet mjeseci. I dalje je vrpca u prvom dijelu spektra na 2967 cm^{-1} najintenzivnija kod uzorka ozračenog sa 100 kGy maksimalnom brzinom doze zračenja. Spomenuta dva manja signala kod istog uzorka, na području oko 880 cm^{-1} su sada vidljivi i kod kasnije analiziranog neozačenog uzorka, no ipak su jasnije izraženi u slučaju uzorka ozračenog u centru. Kod uzorka ozračenog sa 100 kGy nižom brzinom doze, prethodno opisan novi signal prisutan na 1735 cm^{-1} nije uočljiv na spektru referentnog uzorka, što pokazuje da je za njegov nastanak odgovorno gama zračenje.



Sl. 116. Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnom uzorku bjelanjaka te na uzorcima ozračenih dozom od 100 kGy u centru ($\dot{D}_{\max} = 7,695\text{ Gy/s}$) i na udaljenosti od izvora ($\dot{D} = 69,98\text{ mGy/s}$)

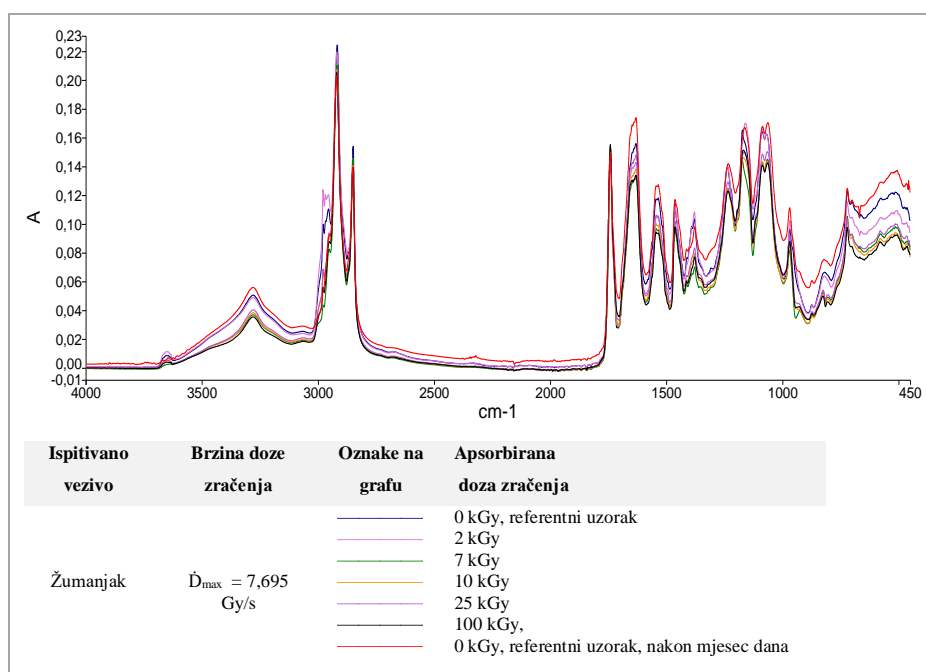
Objavljena istraživanja ne temu utjecaja gama zračenja na bjelanjak pokazuju jedino promjenu u molekularnoj masi koja je minimalna u osušanim uzorcima. Također, s porastom doze zračenja (do 12 kGy) negdje je zabilježen porast, a negdje pad molekularne mase.²⁵⁰ Kod manjih doza zračenja, nisu primjećene nikakve značajne ili štetne promjene.²⁵¹

²⁵⁰ HAJÓS GYÖNGYI, KISS ISTVÁN, HALÁSZ, Chemical changes of proteins of irradiated egg-white, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 36., br.5., 1990., str. 639. – 643.

²⁵¹ MA C.-Y., HARWALKAR V.R., POSTE L.M. SAHASRABUDHE M.R., Effect of gamma irradiation on the physicochemical and functional properties of frozen liquid egg products, *Food Research International*, vol. 26., br. 4., 1993., str. 247. – 254.

6. 9. 2. 2. Rezultati FTIR analize uzoraka žumanjka

Karakteristične apsorpcijske vrpce žumanjka vidljive na referentnom uzorku (sl. 117.) prikazuju širu vrpcu s najvišim vrhom oko 3821 cm^{-1} koji pokazuje rastezanje N – H, peptidnih veza, vrpce na 3070 cm^{-1} , 2955 cm^{-1} i 2851 cm^{-1} vezanih uz vibracijska rastezanja C – H grupa lipidnih molekula, vrpca na 1740 cm^{-1} koja odgovara vibracijskim rastezanjima karbonilnih C=O grupa zasićenih alifatskih estera, dvije amidne vrpce na 1632 cm^{-1} i 1540 cm^{-1} (amidi I i amidi II) povezanih s vibracijama peptidnih veza u proteinima.²⁵² U drugom dijelu spektra se nalaze vrpce na 1237 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} , 1065 cm^{-1} , 967 cm^{-1} , 820 cm^{-1} i 699 cm^{-1} koje su karakteristične za žumanjak.²⁵³



Sl. 117. Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnim uzorcima žumanjka te na uzorcima žumanjka ozračenih u centru, maksimalnom brzinom doze zračenja ($\dot{D}_{\max} = 7,695\text{ Gy/s}$)

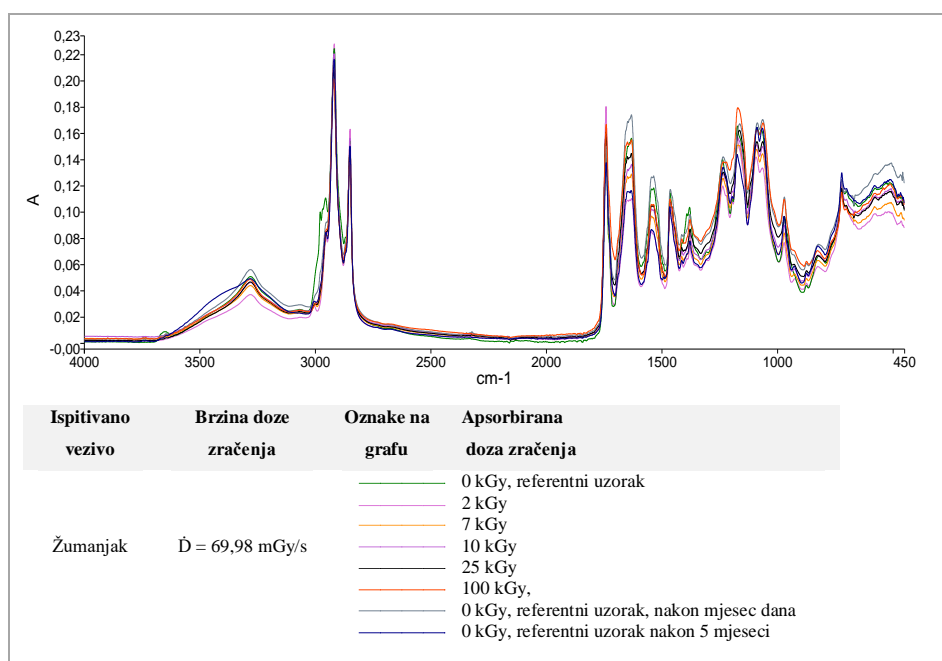
Slika 119. prikazuje spektre svih uzoraka žumanjka ozračenih maksimalnom brzine doze zračenja ($\dot{D}_{\max} = 7,695$). Prikazana su i dva spektra neozračenih uzoraka, a kao referentni je bolje promatrati onaj analiziran mjesec dana nakon pripreme jer pokazuje koje su promjene prirodno nastale u žumanjku. Zbog mnogobrojnih preklapanjih u svim spektrima uočljivo je

²⁵² MICHALCZYK EWELINA, KURCZUB RAFAŁ, Assessment of poultry eggs freshness using FTIR apetroscopy combined with HCA and PCA methods, *Science, Technology and Innovation* <https://stijournal.pl/resources/html/article/details?id=174646&language=en>, pristupljeno 4. kolovoza 2019.

²⁵³ Database of ATR-FT-IR spectra od various materials, http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders/egg-yolk/, pristupljeno 4. kolovoz 2019.

kako se u žumanjku ne događaju značajnije promjene u funkcionalnim skupinama s povećanjem doze zračenja.

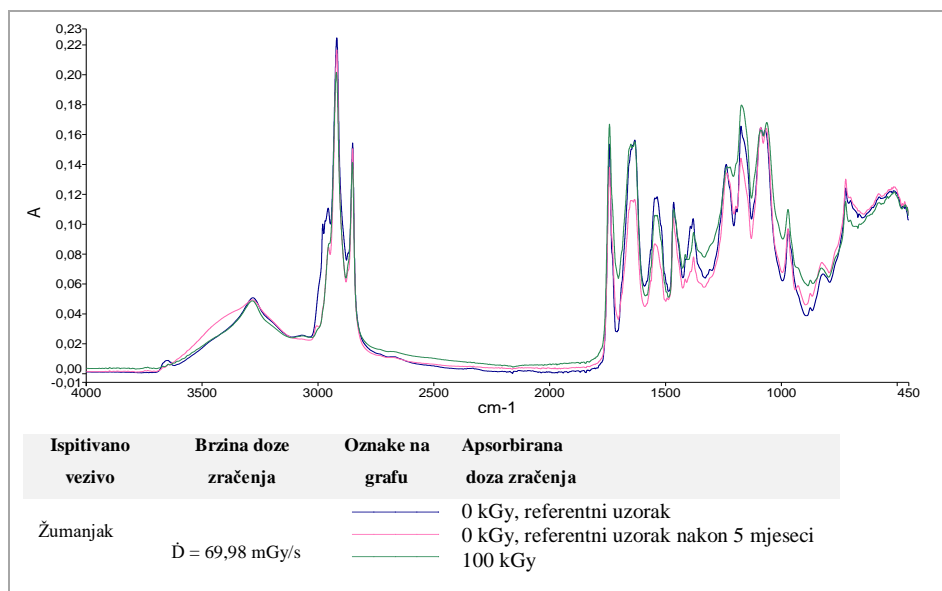
Spektri uzoraka ozračenih nižom brzinom doze pri odabranim dozama prikazane su na slici 118. gdje su promjene u spektrima ozračenih uzoraka u odnosu na referentne, također teško uočljive zbog višebrojnih međusodnih preklapanja. Vidljiva promjena je u vrpci referentnog uzorka (zelena boja) u prvom djelu spektra na području oko 2900 cm^{-1} koja kasnije nestaje ukoliko je uspoređujemo s referentnim uzorkom analiziranog pet mjeseci kasnije.



Sl. 118. Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnim uzorcima žumanjka te na uzorcima ozračenih na udaljenosti od izvora, manjom brzinom doze zračenja ($\dot{D} = 69,98\text{ mGy/s}$)

Zbog lakšeg uočavanja mogućih promjena sl. 119. pokazuje spektre dva referentna uzorka, jedan je analiziran nekoliko dana nakon pripreme, a drugi pet mjeseci nakon pripreme, i spektar uzorka ozračenog dozom od 100 kGy, nižom brzinom doze, $\dot{D} = 69,98\text{ mGy/s}$ i izmjenjenog neposredno nakon zračenja. Veće su sličnosti između neozračenog uzorka analiziranog neposredno nakon pripreme i uzorka ozračenog sa 100 kGy na udaljenosti od izvora, također analiziranog neposredno nakon pripreme.

U prvom dijelu spektra, kod referentnog uzorka analiziranog pet mjeseci nakon pripreme, vidljivo je proširenje vrpce u području oko $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ koje može ukazivati na vibracijsko O – H rastezanje molekula vode i također N – H vibracijsko rastezanje peptidnih veza (moguće da je vlaga utjecala na ovu situaciju, ili su peptidne veze ojačale).



Sl. 119. Rezultati analize izvedenih FTIR uređajem na referentnim uzorcima žumanjka i na uzorku žumanjka ozračenog na udaljenosti od izvora ($\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$), dozom od 100 kGy

Dokazano je kako zračenje do 100 kGy nije utjecalo na kemijsku promjenu žumanjka. Prema literaturi, aminokiseline prisutne u žumanjku su manje osjetljive na zračenje te određeni sastavni dijelovi žumanjka očito pružaju određenu zaštitu aminokiselinama od zračenja.²⁵⁴ Neka istraživanja pokazuju kako gama zračenje ne utječe ni na žumanjak koji je u tekućem stanju,²⁵⁵ kada bi zapravo trebao biti puno osjetljiviji.

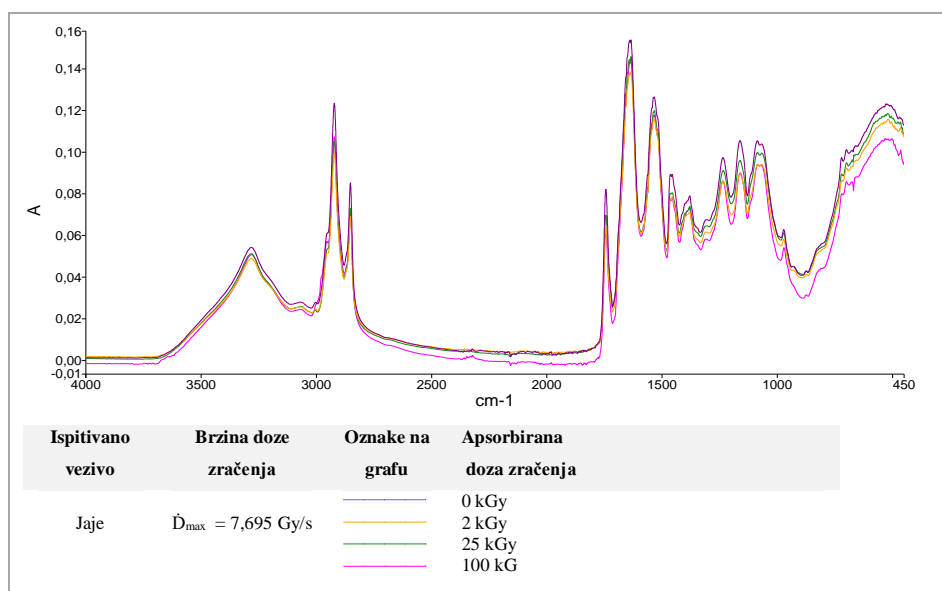
²⁵⁴ KATUŠIN-RAŽEM BRANKA, op.cit., str.781.-786.

²⁵⁵ AL-BACHIR MAHFOUZ, ZEINOUBA, Effect of gamma irradiation on some characteristics of shell eggs and mayonnaise prepared from irradiated eggs, *Journal of Food Safety*, vol. 26., br. 4., 2006., str. 348. – 360.

6. 9. 2. 3. Rezultati FTIR analize uzoraka cijelog jajeta

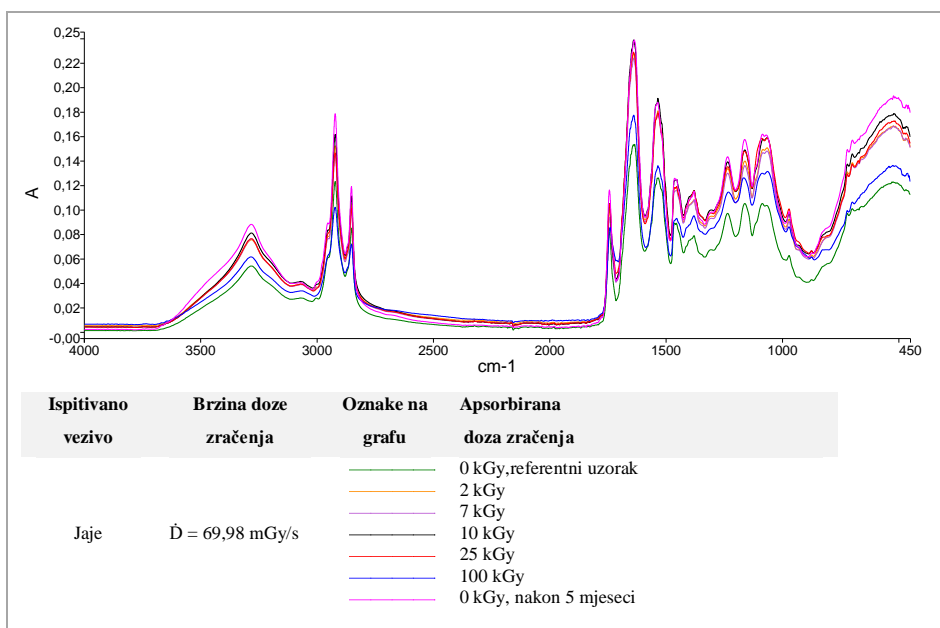
IR spektar jajeta prepoznatljiv je po karakterističnim vrpčama (sl. 120.) koje se pojavljuju u sljedećim područjima: vrpca na 3283 cm^{-1} ukazuje na vibracijsko rastezanje N – H peptidnih veza, područje s izraženijim vrpčama na 3072 cm^{-1} , 3006 cm^{-1} , 2957 cm^{-1} , 2922 cm^{-1} i 2851 cm^{-1} prikazuju vibracijsko rastezanje C – H molekula, područje s vrpčama na 17430 cm^{-1} i 1637 cm^{-1} identificiraju karbonilnu skupinu vibracijskim rastezanjima C=O molekula, vrpca na 1535 cm^{-1} prikazuje C – N – H savijanje, te vrpce na 1458 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , 1306 cm^{-1} detektiraju C – H savijanje. U području *fingerprinta* vidjive su još vrpce na 1223 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} , 1061 cm^{-1} , 968 cm^{-1} , 927 cm^{-1} , 872 cm^{-1} , 828 cm^{-1} , 721 cm^{-1} i 696 cm^{-1} . Prema ovim opisima spektar cijelog jajeta područja u kojima se pojavljuju vibracijske vrpce više su slične žumanjku nego bjelanjku. Spektar u području funkcionalnih grupa vidljivo pokazuje i veću sličnost apsorbancije u odnosu na žumanjak.

Ovdje su analize izvedene samo na uzorcima ozračenima manjom dozom od 2 kGy i većim dozama od 25 i 100 kGy (sl. 120.). Prisutne vrpce u prvom dijelu spektra ne pokazuju gotovo nikakve promjene u području funkcionalnih grupa kao ni u području *fingerprinta*. Spektri ozračenih uzoraka gotovo su jednaki u odnosu na referentni uzorak, a na većini mjesta dolazi i do preklapanja. Intenzitet apsorpcijskih vrpce jednak je na svim područjima kod svih, ovdje analiziranih uzoraka.



Sl. 120. Rezultati analize izvedenog FTIR uređajem na referentnom uzorku jajčanog veziva te na uzorcima jajčanog veziva ozračenih u centru, $\dot{D}_{\max} = 7,695\text{ kGy}$

Na spektrima uzoraka ozračenih nižom brzinom doze (sl. 121.), kao i u prethodnom slučaju, nisu vidljive nikakve promjene ni u jednom dijelu spektra. Ovdje je prisutan i spektar referentnog uzorka analiziran pet mjeseci nakon pripreme. I u ovom slučaju nije vidljivo da je došlo do nekih promjena samim starenjem veziva. Očito je da je jaje kao vezivo veoma otporno na zračenje korištenjem doze i do 100 kGy.

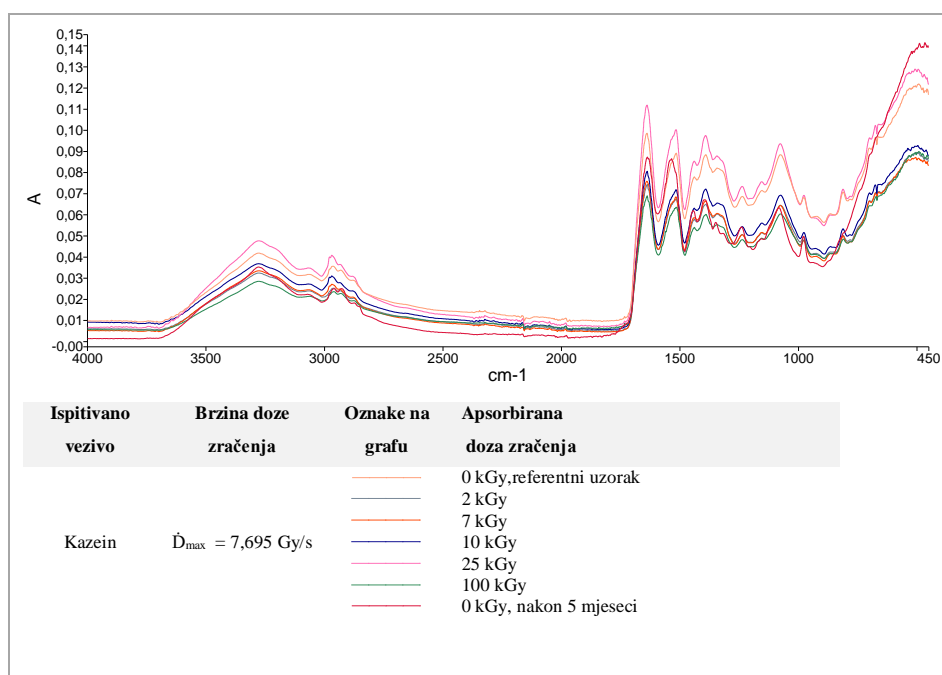


Sl. 121. Rezultati analize izvedenog FTIR uređajem na referentnom uzorku jajčanog veziva te na uzorcima jajčanog veziva ozračenih na udaljenosti od izvora, $\dot{D} = 69,98 \text{ mGy/s}$, dozama od 2, 25 i 100 kGy

6. 9. 2. 4. Rezultati FTIR analize uzoraka kazeina

Kazein je proteinsko vezivo s karakterističnim signalima u FTIR spektru (sl. 122.): široka vrpca na području od 3400 do 3200 cm^{-1} ukazuje na rastezanje N – H molekula, manje vrpce na području od 3100 do 2800 cm^{-1} pripisuju se rastezanju C – H molekula, signal na 1640 cm^{-1} očitava C = O rastezanje molekula, dok signali na području 1540 do 1515 cm^{-1} odgovaraju savijanju C – N – H molekula. Područje od 1480 do 1300 cm^{-1} svojstveno je savijanju C – H molekula.²⁵⁶

Uzorci ozračeni maksimalnom brzinom, s povećanje doze ne pokazuju značajne promjene u kemijskoj strukturi u odnosu na referentne uzorake. Mogu se uočiti manje promjene u apsorbanciji u području *fingerprint*-a koja je najintenzivnija kod referentnog uzorka analiziranog nakon pet mjeseci.

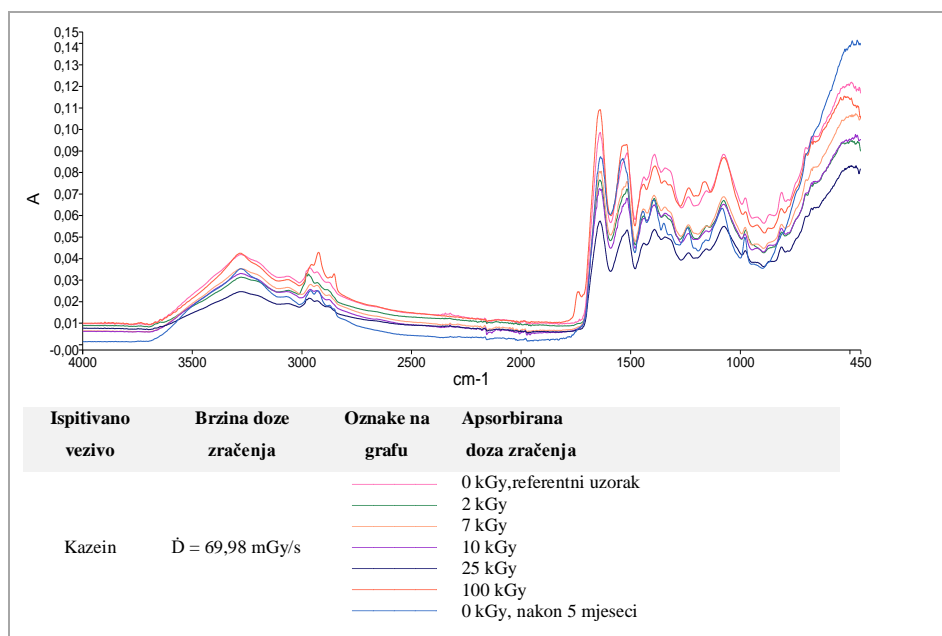


Sl. 122. Rezultati analize izvedenog FTIR uređajem na referentnim uzorcima kazeina te na uzorcima kazeina ozračenih u centru, $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ kGy}$

²⁵⁶ DERRICK R. MICHELE, op. cit., str. 182.

Uzorci ozračeni nižom brzinom, na udaljenosti od centra (sl. 123.), također ne pokazuju znatnije promjene u spektrima s povećanjem jačine doze zračenja. Izlaganje proteinskih uzoraka, tj. kazeina, dozama zračenja od 25 i 100 kGy moguće je primijetiti manji pomak u položaju apsorpcijske vrpce oko 1640 cm^{-1} prema višem valnom broju. Jedina razlika je pojava signala na $1740, 80\text{ cm}^{-1}$ kod uzorka ozračenog sa 100 kGy, a ukazuje na rastezanje C = O molekula.

U jednom od objavljenih istraživanja vidljive su manje promjene kod zračenja dozom od 5 kGy. Također kao i u našem slučaju, došlo je do manjeg pomaka apsorpcijske vrpce na području oko 1640 cm^{-1} .²⁵⁷ Detaljniji izvještaj o istraživanju izvedenom na kalcijevom kazeinatu, građevnim jedinicama kazeina (vidi str. 34., poglavlje 3.3.1.) pokazao je da s povećanjem doze zračenja dolazi do smanjenja količine α -zavojnice i proporcionalnog povećanja dobro strukturiranih, umreženih β - listova vidljivih u području od 1650 do 1620 cm^{-1} .²⁵⁸ Kod takve novonastale umrežene strukture, izraženije su interakcije s kalcijevim ionima zbog kojih je sama struktura kazeina čvršća.²⁵⁹ No, te su kemijske promjene toliko male da se u našem slučaju, kod priloženih analiza uopće ne primjećuju.



Sl. 123. Rezultati analize izvedenog FTIR uređajem na referentnim uzorcima te uzorcima kazeina ozračenih na udaljenosti od izvora, $\dot{D} = 69,98\text{ mGy/s}$

²⁵⁷ GABER H. MOHAMED, Effect of γ -Irradiation on the Molecular Properties of Bovine Serum Albumin, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 100., br. 2., 2005., str. 203. – 206.

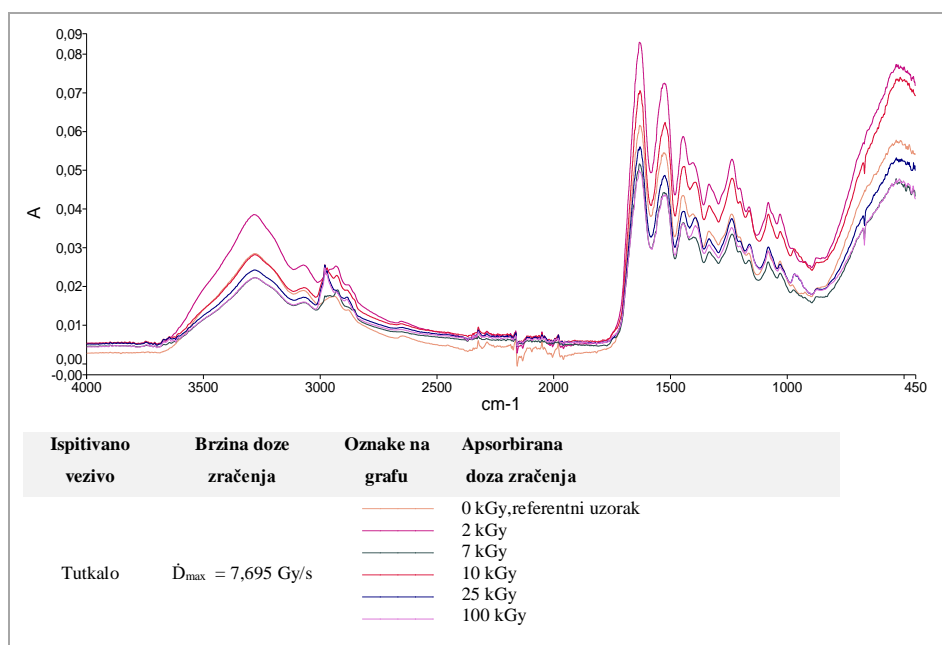
²⁵⁸ CIESLA K., SALMIERI S., LACROIX M., LE TIEN C., Gamma irradiation influence on physical properties of milk proteins, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 71., 2004., str. 93. – 97.

²⁵⁹ CIESLA K., SALMIERI S., LACROIX M., LE TIEN C., Gamma irradiation influence on physical properties of milk proteins, <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/35/103/35103717.pdf>, str. str. 52. – 53., pristupljeno 21. srpnja 2019.

6. 9. 2. 4. Rezultati FTIR analize uzoraka tutkala

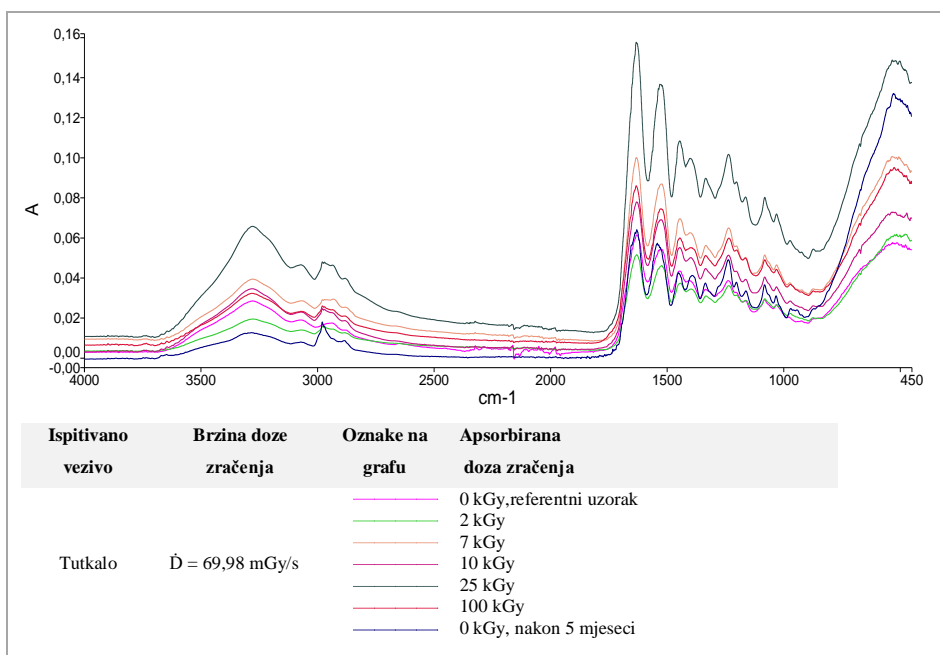
Na spektrima je vidljivo kako je do promjene došlo samo u prvo djelu spektra dok je područje *fingerprinta* ostalo jednako neovisno o povećanju doze zračenja.

Uzorci ozračeni maksimalnom brzinom doze prikazani su na slici 124. Do vidljivijih promjena u spektru dolazi na uzorku ozračenog dozom od 7 kGy. Referentni uzorak sadrži signal na 2951 cm^{-1} koji se kod uzorka ozračenog sa 7 kGy dijeli u dva manja, na 2981 cm^{-1} i 2927 cm^{-1} . Intenzitet signala na 2981 cm^{-1} se s povećanjem doze povećava i izoštrava. No, ukoliko usporedimo prvi dio spektra s referentnim uzorkom (sl. 124.) na kojem su mjerenja izvedena pet mjeseci nakon što je uzorak pripremljen, vidljivo je kako se spektri nimalo ne razlikuju. Možemo zaključiti da promjena koja je nastala u prvom djelu spektra nije nastala pod utjecajem zračenja, već prirodno, starenjem veziva, te da zračenje s maksimalnom brzinom doze nije imalo utjecaja na vezivo.



Sl. 124. Rezultati analize izvedenog FTIR uređajem na referentnom uzorku tutkala te na uzorcima tutkala ozračenih u centru, $\dot{D}_{\max} = 7,695\text{ kGy}$

Uzorci ozračeni nižom brzinom doze također pokazuju promjene u prvom dijelu spektra (sl. 125.). U ovom slučaju, za razliku od prethodnog spektra, zračenje na udaljenosti utječe na razvoj signala u prvom djelu spektra. Uzorak ozračen u centru sa 100 kGy pokazuje oštrij i intenzivniji signal (koji se pojavljuje prirodno) za razliku od uzorka ozračenog nižom brzinom doze, ali također jačinom doze od 100 kGy.



Sl. 125. Rezultati analize izvedenog FTIR uređajem na referentnim uzorcima tutkala te na uzorcima tutkala ozračenih u centru, $\dot{D}_{\max} = 7,695 \text{ kGy}$

Noviji rezultati istraživanja pokazuju kako i zračenje do 25 kGy ne izaziva nikakve značajne promjene u kemijskom sastavu životinjskog ljepila korištenog kao vezivo u umjetnosti.²⁶⁰ Spektri ozračenih i neozračenih uzoraka sadrže široke vrpce jednakog intenziteta na području: $3400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ (N – H savijanje), $1628 - 1636 \text{ cm}^{-1}$ koje pripisujemo grupi amida I (C = O rastezanje) i $1526,7 \text{ cm}^{-1}$ karakteristično za grupu amida II (C – N rastezanje i N – H savijanje). Apsorpcijske vrpce u području *fingerprinta* zauzimaju područje od 1450 do 1000 cm^{-1} gdje je vidljivo njihanje molekula CH_2 , deformacije molekula CH_3 , C – N rastezanje i C – OH rastezanje proteinskih veziva.²⁶¹ Signal koji se mijenja napodručju oko 2900 cm^{-1} ukazuje na simetrično rastezanje C – H molekula, odnosno zasićenih ugljikovodika prisutnih u strukturi tutkala (referentni uzorak, ozračen nakon pet mjeseci).²⁶²

²⁶⁰ SAKR A. AKMAL, op.cit., str. 263. – 276.

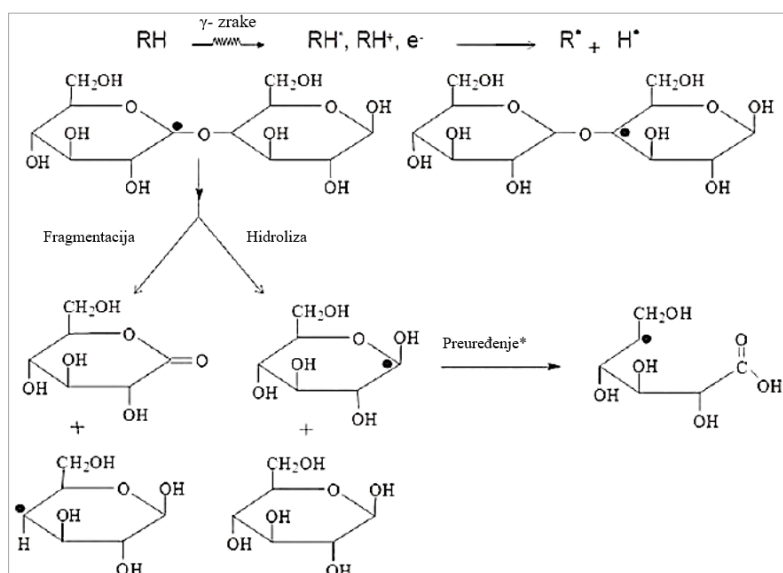
²⁶¹ PELLEGRINI DAVIDE, DUCE CELIA, BONADUCE ILARIA i dr., Fourier transform spectroscopis study of rabbit glue/inorganic pigments mixtures in fresh and aged reference paint reconstructions, *Microchemical Journal*, br. 124., 2015., str. 31. – 35.

²⁶² DERRICK R. MICHELE, op.cit., str. 181.

6. 10. Općenito o utjecaju zračenja na polisaharide

Polisaharidi su općenito u literaturi klasificirani kao polimeri koji se razgrađuju pod utjecajem zračenja. Njihova razgradnja zabilježena je jedino u smislu promjene molekularne mase. Takva vrsta razgrađivanja, odnosno degradacija, polisaharida pod utjecajem ionizirajućeg zračenja može biti korisna ukoliko se odvija u kontroliranim uvjetima. Ovakav pristup bi omogućio potpunu kontrolu nad molekularnom masom u vidu povećanja i smanjenja, ili još važnije, sinteze gelova na bazi polisaharida. Gelovi polisaharida posjeduju brojna korisna svojstva kao što su npr. biorazgradivost, biokompatibilnost... zbog kojih se smatraju primjenjivijima za razliku od onih na bazi sintetskih polimera.

Kod ozračivanja polisaharida u čvrstom stanju, inducira se stvaranje radikala u molekularnim lancima; makroradikali nastaju izravnim prijenosom energije na makromolekule, a za nastanak radiakala je odgovorna psiutna vlaga. Slika 126. prikazuje proces razgradnje polisaharida do produkta niske molekularne mase. Raspadanje glikozidnih veza uglavnom je odgovorno za smanjenje molekularne težine makromolekula tijekom ozračivanja polisaharida u čvrstom stanju.²⁶³



Sl. 126. Prikaz raspadanja glikozidnih veza u polisaharidima pod utjecajem gama zračenja

*reakcija preuređenja= izomerizacija;

²⁶³ KATAYAMA TSUYOSHI, NAKAUMA MAKOTO, TODORIKI SETSUKO, PHILLIPS GLYN O, TADA MIKIRO, Radiation- induced polymerization of gum arabic (*Acacia senegal*) in aqueous solution, Food Hydrocolloids, 20, 2006., str. 983.-989.

Razgradnja i rezultirajuće promjene u prosječnim molekularnim težinama često se kvantificiraju kao produkti razgradnje ($G_{(s)}$) koji se definira kao broj (količina) razgrađenih lanaca po jedinici apsorbirane energije.²⁶⁴ $G_{(s)}$ (mol/J) označava radijacijsko-kemijski produkt degradacije, a može se izraziti pomoću formule: $G_{(s)} = \frac{n_{cb}}{E}$, gdje n_{cb} [mol] označava broj lančanih prekida koji su se dogodili u uzorku polimera nakon apsorpcije energije E (J) ionizirajućeg zračenja.²⁶⁵

Ako je veća masa spojenih atoma, manja je IR frekvencija na kojoj će veza biti apsorbirana. Prilikom mjerenja i uspoređivanja radijacijsko-kemijskih procesa u krutim polisaharidima, važno je voditi računa o sadržaju vlage, budući da sadržaj vlage može snažno utjecati na razvoj kemijskih reakcija. Zbog veće količine vlage, dolazi do radiolize vode, gdje su doprinosi radikala značajno viši nego u suhim polisaharidima.²⁶⁶

Osim degradacije (cijepanje polimernih lanaca, ne treba miješati s depolimerizacijom), kod proučavanja utjecaja zračenja na polimere u krutom stanju, postoji potreba za kvantificiranje učinkovitosti i u reakciji intermolekularnog umrežavanja.

Dok degradacija polimernih lanaca podrazumijeva cijepanje lanca na dva kraća fragmenta, kod intermolekularnog umrežavanja, dva neovisna polimerna lanca se povezuju tvoreći makromolekulu čija je masa zbroj mase dvaju roditeljski lanaca.²⁶⁷

Intermolekularno umrežavanje polimernih lanaca, $G_{(x)}$ (mol/J), definirano je pomoću formule: $G_{(x)} = \frac{n_x}{E}$, gdje n_x (mol) označava broj intermolekularnih umrežavanja koji su se dogodili u uzorku polimera nakon apsorpcije iz uzorka energije E (J) ionizirajućeg zračenja. Broj umreženih područja, n_x , također se može smatrati kao broj ukršteno umreženih veza formiranih u uzorku.²⁶⁸

²⁶⁴ AL-ASSAF SAPHWAN, COQUERET XAVIER, KHAIRUL ZAMAN HAJI MOHD DAHLAN, ULANSKIRMURAT SEN PIOTR, *The Radiation Chemistry of Polysaccharides*, International Atomic Energy Agency, Beč, 2016. str. 79.

²⁶⁵ AL-ASSAF SAPHWAN i dr., op. cit., str. 63.

²⁶⁶ Ibid., str. 79.

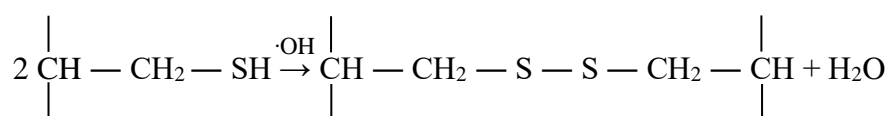
²⁶⁷ Ibid., str. 63.

²⁶⁸ Ibid., str. 64.

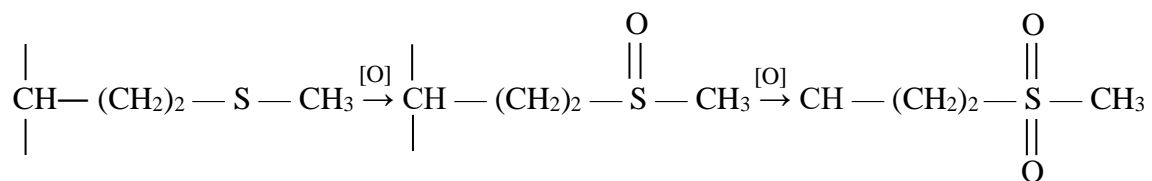
6. 11. Općenito o utjecaj zračenja na proteine

Izloženi filmovi organskih spojeva podložni su oksidaciji uzrokovanoj UV zračenjem i zračenjem vidljive svjetlosti. Mehanizam oksidacije podrazumijevaju stvaranje slobodnih radikala, a ona se događa samo u prisutnosti fotosenzibilizatora. U ovom slučaju ozračivanje dovodi do pobuđivanja molekula senzibilizatora čime je pokrenuta proizvodnja hidroperoksida proteina i slobodnih radikala.²⁶⁹ Ostaci u peptidnom lancu koji su najosjetljiviji na fotooksidaciju su: histidin, triptofan, tirozin, metionin, cistin i cistein (vidi str. 17., sl. 6.).

Sulfhidrilne skupine cisteina podvrgavaju se oksidaciji stvaranjem disulfidnih veza:²⁷⁰



Metionin oksidira stvarajući sulfoksid²⁷¹ i disulfoksid:²⁷²



Među proteinima korištenim u slikarstvu, tutkalo i želatina ostaju relativno stabilni na fotooksidaciju zbog niskog sadržaja histidina, tirozina i nepostojanja aminokiselina koje sadrže sumpor i triptofan.

Kod miješanja pripreme boje za slikarske svrhe, molekula proteina mora imati određenu kompatibilnost s molekulama bojila koje je potrebno oksidirati. Kompatibilnost ovisi o dostupnosti skupine bočnih lanaca aminokiselina te o mogućnosti vezanja senzibilizatora za boje na molekulu proteina blizu aktivne funkcionalne skupine.²⁷³ Reorganizacija lančane strukture proteinskih molekula može otežati osjetljivu oksidaciju zbog

²⁶⁹ SPIKES J. D., MACKNIGHT M. L., Photodynamic Effects on Molecules of Biological Importance: Amino Acids, Peptides and Proteins, *Research Progress in Organic, Biological and Medicinal Chemistry*, vol. 3., 1972., str. 124.-136.

²⁷⁰ CECIL R., MCPHEE, J. R., The Sulphur Chemistry of Proteins, *Advances in Protein Chemistry*, vol. 14., 1959., str. 255.-389.

²⁷¹ ANGLEMIE A. F., op.cit., str. 205.-284.

²⁷² CECIL R., op. cit., str. 255.-389.

²⁷³ SINGHAL G. S., Sensitized Photooxidations of Proteins, *Proceedings of the Singlet Molecular Oxygen Symposium*, Bombay, 1975., str. 125.-136.

nedostatka vode u suhoj boji. Ponekad i pročišćeni proteinski mediji sadrže nečistoće ulja koje opskrbljuju slobodne radikale, potrebnih za daljnju oksidaciju proteina. Slojevi tempere pod tamnim glazurama ili lakovima ostaju zaštićene izlaganjem UV zračenju i vidljivoj svjetlosti.²⁷⁴

Ionizirajuće zračenje, posebno γ -zrake i elektroni visoke energije oštećuju proteine, uz prisustvo vode, a takvo djelovanje se pripisuju neizravnom razdvajanju molekula vode u slobodne $H\cdot$ i $\cdot OH$ radikale²⁷⁵ te slobodne hidrate. Nakon ovog procesa slijedi oksidacija, cijepanje peptidnih veza, umrežavanje i promjene u bočnim lancima aminokiselina.²⁷⁶

²⁷⁴ THOMSON G., *Topics in the Conservation Chemistry of Surfaces, Application of Science in Examination of Works of Art, Museum of Fine Arts*, Boston, Mass., 1965, str. 78.-85.

²⁷⁵ KAREL MARCUS, op. cit., str. 435.-453.

²⁷⁶ ANGLEMIE A. F., op. cit., str. 205.-284.

7. ZAKLJUČAK

Efikasna radijacijska metoda dezinfekcije i dezinfekcije je fizikalna i beskontaktna metoda koja se zasniva na zračenju materijala visokoenergetskim fotonima elektromagnetskog zračenja, tj. γ -zrakama iz radioaktivnog kobalta-60, a primjenjuje se već nekoliko desetljeća u svrhu zaštite predmeta kulturne baštine od biodegradacije. Energija gama zračenja cijepanjem kemijskih veza narušava velike molekule DNK, stoga stanice ozračenog organizma gube sposobnost reprodukcije. Ovisno o vrsti štetoina prisutnih na umjetničkim predmetima, određuje se potrebna apsorbirana doza zračenja. Preporučene doze su 2,5 kGy za dezinfekciju te do 10 kGy za dezinfekciju. No kako bi se metoda mogla primijeniti potrebno je znati kako zračenje utječe na svaki pojedini materijal koji se javlja na predmetu te biti siguran kako neće biti posljedica nakon njene primjene.

U ovom radu je istraživana sam utjecaj gama zračenja prvo na organskim vezivima korištenih u umjetnosti kroz povijest te posebno na slikanim slojevima pripremljenih od pigmenta olovne bijele ($\text{Pb(OH)}_2 \times 2\text{PbCO}_3$) i spomenutih organskih veziva. Primijenom pet različitih doza zračenja od 2, 7, 10, 25 i 100 kGy i dvije brzine doze, u centru $\dot{D}_{\text{max}} = 7,695$ Gy/s i na udaljenosti od izvora, $\dot{D} = 69,98$ mGy/s, dobiveni su zadovoljavajući rezultati u vizualnom smislu, mjerenjem promjene boje spektrofotometrom, ali i na molekularnoj razini, mjerenjem FTIR uređajem.

U slučaju promjene boje, sva su se ispitana veziva pokazala stabilnima i kod većih doza zračenja i neovisno o brzinama doze zračenja. Kod arapske gume, najznačajnija je promjena vidljiva kod uzorka ozračenog dozom od 25 kGy manjom brzinom doze, tj. na udaljenosti, i izmjerenog mjesec dana nakon zračenja, s time da su promjene manje te variraju od mjerenja do mjerenja. Bjelanjak se pokazao kao stabilno vezivo koje je minimalno promijenilo boju pod utjecajem zračenja, a kod najviše primijenjene doze zračenja od 100 kGy $\Delta E^*_{a,b}$ parametar malo je veći od 3 što je prema Hardebergu i dalje prihvatljivo. Žumanjak je po prirodi fotosjetljiv što znači da stajanjem na danjem svjetlu prirodno posvijetli, ali ovdje je vidljivo kako se taj proces gama zračenjem samo ubrzava s time da je konačan izgled žumanjka nakon nekog vremena zapravo jednak, neovisno da li je izložen zračenju ili ne. Referentni uzorak cijelog jajeta se više promijenio nego uzorci izloženi gama zračenju po čemu je moguće zaključiti da gama zračenje ne utječe na promjenu boje cijelog jajeta. Prema dobivenim rezultatima nakon zračenja kazeina vidljivo je kako ni u tom slučaju zračenje ne utječe štetno na promjenu boje. Početna promjena vidljiva odmah nakon zračenja kod uzoraka

ozračenih u centru se s vremenom smanji te se nalazi unutar granica prihvatljivih vrijednosti. Rezultati tutkala pokazuju također stabilnost veziva i kod izlaganja većim dozama zračenja.

Kod slikanih slojeva pripremljenih s olovnom bijelom i navedenim vezivima pokazuju kako se u nijednom slučaju boja nije promijenila izvan granica prihvatljivih vrijednosti. Mjestimično je promjena u $\Delta E^*_{a,b}$ parametaru veće od 6, ali ona s vremenom postaje sve manja ili pak postoje situacije da se boja slikanih slojeva promjeni više na referentnim uzrocima nego na ozračenima.

Promjene detektirane na molekularnoj razini FTIR uređajem također nisu značajne. Jedine promjene vidljive iz dobivenih spektara pokazuju da je došlo do minimalnih gubitka molekularne mase, jačih vibriranja molekula ili pak reorganizacije i naknadnih umrežavanja. Također prijašnja objavljena istraživanja navode da veće doze zračenja od 25 i 100 kGy ne utječu značajnije na promjenu molekularne strukture ispitivanih veziva.

Ovim opsežnim istraživanjem i ispitivanjem utjecaja gama zračenja na veziva i slikani sloj, uspjeli smo dokazati da primjena zračenja tijekom dezinfekcijskih i dezinsekcijских radijacijskih tretmana u dozama uobičajenim za ove postupke ne utječe na njihovu stabilnost i postojanost te da primjena navedene radijacijske metode može biti veoma efikasna u očuvanju predmeta kulturne baštine koji u svojoj strukturi sadrže ispitivane materijale istražene u ovom radu. Navedena metoda također posjeduje brojne prednosti i u skladu s etičkim načelima i pravilima konzervatorske-restauratorske struke.

8. POPIS LITERATURE

Knjige i članci:

1. ADBELKAREEM ABDALL AHMED, HUSSEIN MUSA TAHA, HUSSEIN MUSA HASSAN, Chemistry, Biological, and Pharmacological Properties of Gum Arabic, u: MÉRILLON J.-M., RAMAWAT K. G. (ur.), *Bioactive Molecules in Food*, Springer International Publishing, New York, 2018., str. 1.-18.
2. ADROVIĆ FERIZ, *Gamma Radiation*, InTech, London, 2012., str. IX.
3. AL-ASSAF SAPHWAN, COQUERET XAVIER, KHAIRUL ZAMAN HAJI MOHD DAHLAN, ULANSKIRMURAT SEN PIOTR, *The Radiation Chemistry of Polysaccharides*, International Atomic Energy Agency, Beč, 2016. str. 79.
4. AL-BACHIR MAHFOUZ, ZEINOU RUBA, Effect of gamma irradiation on some characteristics of shell eggs and mayonnaise prepared from irradiated eggs, *Journal of Food Safety*, vol. 26., br. 4., 2006., str. 348. – 360.
5. ALIJANI SAMIRA, BALAGHI SIMA, MOHAMMADIFAR M. AMIN, Effect of gamma irradiation on rheological properties od polysaccharides exuded by *A. fluccosus* and *A. gossypinus*, *International Journal of Biological macromolecules*, vol. 49., br. 1., str. 2001., str. 471. – 479.
6. ANGLEMIE A. F., MONTGOMERY M. W., Amino Acids, Peptides, and Proteins, *Food Science*, vol. 4., 1976., str. 205.-284.
7. ARIHARA K., ISHIKAWA, ITOH M., I.-S., TAMAKI S., Egg Yolk Protein and Egg Yolk Phosvitin Inhibit Calcium, Magnesium, and Iron Absorptions in Rats, *Journal of Food Science*, 72, 6, 2007., str. 412. – 419.
8. ATGIE MARINA, *Composition and structure of gum Arabic in solution and at oil-water interfaces*, Doktorska teza, Université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), Toulouse, 2018.
9. BHAT YOUNUS MOHD, DAR ALI TAANVER, SINGH RAJENDRAJUMAR LAISHRAM, Casein Proteins: Structural and Functional Aspects, u: Gigli Isabel (ur.), *Milk Proteins - From Structure to Biological Properties and Health Aspects*, INTECH, London, 2016., str. 3.-18.
10. BRETSCHER L.E., HOLMAGREN S. K., TAYLOR K.M., Code for collagen's stability deciphered, *Nature*, vol. 6677, br. 392, 1998., str. 666.-667.
11. CANADIAN NUCLEAR SAFETY COMMISSION (CNSC), *Introduction to Radiation*, 2012., <https://nuclearsafety.gc.ca/eng/pdfs/Reading-Room/radiation/Introduction-to-Radiation-eng.pdf>, str. 1.-36., pristupljeno: 18. studeni 2018
12. CASOLI ANTONELA, BERZIOLI MICHELA, CREMONESI PAOLO, The Chemistry of Egg Binding Medium and Its Interactions with Organic Solvents and Water, *Smithsonian Contributions to Museum Conservation*, vol. 3., 2012., str. 39.-44.
13. CECIL R., MCPHEE, J. R., The Sulphur Chemistry of Proteins, *Advances in Protein Chemistry*, vol. 14., 1959., str. 255.-389.
14. CENNINO CENNINI, *Il Libro dell'Arte/Knjiga o Umjetnosti*, Institut za povijest umjetnosti, Zagreb, 2007., str. 224.
15. CHANAT ERIC, MARTIN PATRICE, OLIVER-BASQUET MICHÈLE, α_{S1} -casein is required for the efficient transport of β - and κ -casein from the endoplasmic reticulum to the Golgi apparatus of mammary epithelial cells, *Journal of Cell Science*, vol. 112, 1999., str. 3399.-3412.,
16. CIESLA K., SALMIERI S., LACROIX M., LE TIEN C., Gamma irradiation influence on physical properties of milk proteins, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 71., 2004., str. 93. – 97.
17. CIESLA K., SALMIERI S., LACROIX M., LE TIEN C., Gamma irradiation influence on physical properties of milk proteins, https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/35/103/35103717.pdf, str. str. 52. – 53., pristupljeno 21. srpnja 2019.
18. COLE BRUCE, *The Renaissance Artist At Work: From Pisano To Titian*, Routledge, London, 2018., str. 154.
19. CREAMER K. LAWRENCE, PLOWMAN E. JEFFREY i dr., Micelle Stability: k-Casein Structure and Function, *Journal of Dairy Science*, Vol. 81, br. 11, 1998., str. 3004.-3012.
20. DERRICK R. MICHELE, STULIK DUSAN, LANDRY M. JAMES, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific Tools for Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.
21. DESNICA VLADAN, *Skripta Instrumentalna analiza, uz istoimeni nastavni kolegij na Odsjeku za restauriranje i konzerviranje umjetnina*, Akademija likovnih umjetnosti, Zagreb, 2012.
22. DÖERNER MAX, *The Materials of the Artist and their use in paintings with notes and techniques of the old masters*, A Harvest Book, Harcourt INC., Orlando, Florida, 1984.

23. FRESSL IVO, *Slikarska tehnologija*, Orbis, Zagreb, 1966.
24. GABER H. MOHAMED, Effect of γ -Irradiation on the Molecular Properties of Bovine Serum Albumin, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 100., br. 2., 2005., str. 203. – 206.
25. GETTEN J. RUTHERFORD, STOUT L. GEORGE., *Painting Mterials, A Short Encyclopaedia*, Dover Publications, New York, 1966., str. 28.
26. GRANZOTTO CLARA, SUTHERLAND KEN, ARSLANOGLU JULIE, FERGUSON A. GLEN, Discrimination of Acacia gums by MALDI-TOF MS: applications to micro-samples from works of art, *Microchemical Journal*, vol. 144, 2019., str. 229.-241.
27. GRBAC MATEJA, *Primjena ionizirajućeg zračenja za zaštitu predmeta kulturne baštine*, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2015.
28. GUG RÉMY, Medieval glues...sounded well!, *The Fellowship of Makers and Restorers of Historical Instruments 1*, 1975., str. 36-43
29. HAJÓS GYÖNGYI, KISS ISTVÁN, HALÁSZ, Chemical changes of proteins of irradiated egg-white, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 36., br.5., 1990., str. 639. – 643.
30. HAUPT T., Zubereitung von Störleim - Auswirkungen der Zubereitungstemperatur und -zeit auf Viskosität, Gelierverhalten und Molekulargewichz, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 18, 2, 2004., str. 318.-328.
31. HERBST WILLY, HUNGER KLAUS, Pigments, Organic., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*., vol 27, Frankfurt na Maini, 2000., str. 379.-424.
32. HICKMAN D., SIMS T.J., MILLES C.A., i dr., Isinglass/collagen: denaturation and functionality, *Journal of Biotechnology*, 79, 2000., str. 245.-257.;
33. HOWARTH DANIELA, STALTER RICHARD, Gamma Radiation, u: Adrović Feriz (ur.), *Gamma Raditaion*, InTech, London, 2012.str. 43.-54.
34. INGER B., ASLAKSBY TROND E., TOPALOVA-CASADIEGEO B., TVEIT EVA S., Investigation od Materials Used by Edvard Munch, *Studies in Conservation*, vol. 55, br. 4, 2010., str. 274.-292.
35. JAKOBOVIĆ ZVONIMIR, *Čovjek i ionizirajuće zračenje*, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
36. KAREL MARCUS, KAREL MARCUS, Free Radicals in Low Moisture Systems. Non-enzymic Chemical Changes at Low and Intermediate Moisture Contents, u: Duckworth R. B. (ur.) *Water Relation of Foods*, Academic Press, London, 1975., str. 435.-453.
37. KARPOWICZ ADAM, Ageing and Deterioration of Proteinaceous Media, *Studies in Conservation*, vol. 26., 1981., str. 153.-160.
38. KATAYAMA TSUYOSHI, NAKAUMA MAKOTO, TODORIKI SETSUKO, PHILLIPS GLYN O, TADA MIKIRO, Radiation- induced polymerization of gum arabic (*Acacia senegal*) in aqueous solution, *Food Hydrocolloids*, 20, 2006., str. 983.-989.
39. KATUŠIN-RAŽEM B., BRAUN M., RAŽEM D., MIHALJEVIĆ B., PUCIĆ I., Tha State of the Art in Radiation Processing for Cultural Heritage in Croatia, u: MTCD-Editing Unit (ur.), *IAEA Radiation Technology Series. Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation*, br. 6., International Atomic Energy Agency, Beč, 2017., str. 207.-216.
40. KATUŠIN-RAŽEM B., RAŽEM D., *Kako radijacijska metoda konzerviranja predmeta kulturne baštine ispunjava etičke kriterije?*, Znanstvenostručnikup "Etički pristup umjetninama od tekstila", Hrvatski restauratorski zavod, Muzej Mimara, zagreb, 23.-25. 10. 2013., <http://www.h-r-z.hr/images/stories/novosti/tekstil/Katusin-Razem.pdf>, pristupljeno: 30. ožujka 2019.
41. KATUŠIN-RAŽEM BRANKA, RAŽEM DUŠAN, MATIĆ STJEPAN, MIHOKOVIĆ VLADO, KOSTROMIN-SOOS NADA, MILANOVIĆ NADA, Chemical and Organoleptic Properties of Irradiated Dried Whole Egg and Egg Yolk, *Journal of Food Protection*, Vol. 52., br. 11., 1989., str.781.-786.
42. KENNEDY F. JOHN, PHILLIPS O. GLYN, WILLIAMS A. PETER, *Gum Arabic*, Royal Society of Chemistry, London, 2011.
43. KONDA-LABAŠ LUCIJA, *Skripta gvaš*, Autorizirana predavanja iz kolegija Slikarska tehnologija, Zagreb, 2016., str. 1. – 2.
44. KONICA MINOLTA, Precise color communication, color control from perception to instrument, https://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/pdf/color_communication.pdf, str. 14.
45. KOZLOV P.V., BURDYGINA G.I., The structure and properties of solid gelatin and the principles of their modification, *Polymer Reviews*, 24, 1983., str. 651.-666.
46. KRAAIJPOEL DIEDERIK, HERENIUS CHRIS, *Het kunstschilderboek — handboek voor materialen en technieken*, Tirion Art, Nizozemska, 2007., str. 183.
47. KRAIGER-HOZO METKA, *Slikarstvo. Metode slikanja. Materijali.*, Svjetlost, Sarajevo, 1991., str. 331.

48. KUNTZ J.R., I. D., KAUZMANN W., Hydration of Proteins and Polypeptides, *Advances in Protein Chemistry*, vol. 28., 1974., str. 239.-345.
49. LAURIE A.P., *The materials of the painter's craft in Europe and Egypt from earliest times to the end of the XVII th. century, with some account on their preparation and use*, Andesite Press (Internet Archive), 1910., str. 167.
50. MA C.-Y., HARWALKAR V.R., POSTE L.M. SAHASRABUDHE M.R., Effect of gamma irradiation on the physicochemical and functional properties of frozen liquid egg products, *Food Research International*, vol. 26., br. 4., 1993., str. 247. – 254.
51. MARTINOVIĆ SLAVIŠA, *Primjena mliječnih proteina u prehrambenoj industriji*, Završni rad, Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera, Osijek 2016., str. 2.
52. MARUŠIĆ KATARINA, PUCIĆ IRINA, DESNICA VLADAN, Ornaments in radiation tretment of cultural heritage:Color and Uv-vis spectral changes in irradiated nacres, *Radiation Physics and Chemistry*, 124, 2016., str. 62.-67.
53. McCLOUD KEVIN, *Kevin McCloud's Complete book of Paint and Decorative Techniques*, Simon&Schuster Editions, New York, 1997.
54. MICHALCZYK EWELINA, KURCZUB RAFAŁ, Assessment of poultry eggs freshness using FTIR apetroscopy combined with HCA and PCA methods, *Science, Technology and Innovation* <https://stijournal.pl/resources/html/article/details?id=174646&language=en>, pristupljeno 4. kolovoza 2019.
55. MUSA HUSSEIN HASSAN, AHMED ABDALLAH ABDELKAREEM, MUSA H. TAHA, Chemistry, Biological and Pharmacological Properties of Gum Arabic, u: Mérillon Jean Michel, Ramawat Kishan Gopal (ur.), *Bioactive Molecules in Food*, Springer International Publishing AG, Cham, 2019., str. 1.-18.
56. NYS Y., GUYOT N., Egg formation and chemistry, u: Nys Yves, Bain Maureen and Van Immerseel Filip (ur.), *Improving the safety and quality of eggs and egg products. Egg chemistry, production and consumption*, vol. 1., Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2011., str. 83.-126.
57. PELLEGRINI DAVIDE, DUCE CELIA, BONADUCE ILARIA i dr., Fourier transform spectroscopis study of rabbit glue/inorganic pigments mixtures in fresh and aged reference paint reconstructions, *Microchemical Journal*, br. 124., 2015., str. 31. – 35.
58. PETROVIĆ MONIKA, ZUBIN FERRI TEA, Sentimentalni rezovi iz 19. stoljeća, Restaurirana slika izrađena od kose na staklu, u: Gri Štorga Adriana (ur.), *Histria archaeologica: Bulletin of the Arheological Museum of Istria*, vol. 46., , Pula, 2016, str. 281.-296.
59. PUCIĆ IRINA, *Radijacijske metode u zaštiti kulturne baštine (seminar). Utjecaj gama zračenja na predmete kulturne baštine od organskih materijala*, Laboratorij za radijacijsku kemiju i dozimetriju Institut Ruđer Bošković Zagreb, Hrvatska, https://bib.irb.hr/datoteka/548819.Utjecaj_gamma_zracenja_na_predmete_kulturne_bastine_od_organiskih_materijala_-_Pucic_-_IRB.pdf, pristupljeno 17. ožujka 2019.
60. RAOS NENAD, Etimološki pristup učenju kemije, *Kemija u industriji*, vol. 67, br. 1-2, Zagreb, 2018., str. 67.-71.
61. RAVINES PATRICK, Gum Arabic: A review of its physicalproperties and chemical compositions, *Studies in conservation*, vol. 43, 1998 - Issue sup2: Painting Techniques History, Materials and Studio Practice: Summaries of the Posters at the Dublin Congress, 7-11 September 1998
62. ROUBAL W. T., TAPPEL A. L., Polymerization of Proteins Induced by Free-Radical Lipid Peroxidation, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, vol. 113., 1966, str. 150.-155.
63. ROUBAL, W. T., Trapped Radicals in Dry Lipid-Protein Systems Undergoing Oxidation, *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 47., 1970., 141.-144.
64. RUSFIELD REBECA, STONER HILL JOYCE, *Conservation of easel paintings*, Routledge Taylor & Francis group, London, 2012., str. 656.
65. SAKR A. AKMAL, GHALY F. MOHAMED, EDWARDS G.M. HOWELL, ELBASHAR Y.H., Gamma radiation combined with tricyloazole to protect tempera paintings in ancient Egyptian tombs (Nile Delta, Lower Egypt), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 321., br. 1., str. 263. – 276.
66. SAKR AKMAL ALI, ALI MONA FOAD, GHALY MOHAMED FAROUK, Efficiency of antibiotics and gamma irradiation in eliminating Streptomyces strains isolated from paintings of ancient Egyptian tombs, *Journal of Cultural Heritage* 14, , 2013, str. 45.-50.
67. SAREODE RANGRAO ANAND, SAWALE D. PRAVIN, KHEDKAR D. CHANDRAPRAKASH, KALYANKAR D. SHRIKANT, Casein and Caseinate: Methods of Manufacture, *Encyclopaedia of Food and Health*, Oxford, Academic Press, London, 2016., str. 676.-682.

68. SCHADLER KOO, *History of egg tempera painting*, 2017., <https://www.kooschadler.com/techniques/history-egg-tempera.pdf>, str. 1. – 5., pristupljeno 5. ožujka 2019.
69. SCHELLMANN NANKE, Animal glues – their adhesives properties, longevity and suggested use for repairing taxidermy specimens, *Natural Science Collections Association (NatSCA)*, 16, London, 2009., str. 36.-40.
70. ŞEN MURAT, Radiation-induced degradation of galactomannan polysaccharides, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 265., br.1., 2007., str. 429.-433.
71. SINGH BALJIT, SHARMA VIKRANT, Influence of gamma radiation on the physicochemical and rheological properties of sterculia gum polysaccharides, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 92., 2013., str. 112. – 120.
72. SINGHAL G. S., Sensitized Photooxidations of Proteins, *Proceedings of the Singlet Molecular Oxygen Symposium*, Bombay, 1975., str. 125.-136.
73. SPIKES J. D., MACKNIGHT M. L., Photodynamic Effects on Molecules of Biological Importance: Amino Acids, Peptides and Proteins, *Research Progress in Organic, Biological and Medicinal Chemistry*, vol. 3., 1972., str. 124.-136.
74. STEINMETZ PROTEUS CHARLES, *Radiation, light and illumination. A series of engineering lectures delivered at Union College*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1948.,
75. SUNWOO H. HOON, GUJRL NAIYANA, Chemical Composition of Eggs and Egg Products, u: Cheung C.K. Peter (ur.), *Handbook of Food Chemistry*, vol. 1., Springer-Verlag, Berlin, 2015., str. 331.-363
76. SUTERMEISTER EDWIN, *Casein and Its Industrial Applications*, The Chemical Catalogue Co., New York, 1927., str. 105.
77. TEIMOURI SHAHLA, ABBASI SOLEIMAN, SHEIKH NASRIN, Effects of gamma irradiation on some physicochemical and rheological properties of persian gum and gum tragacanth, *Food Hydrocolloids*, br. 59., 2016., str. 9. – 16.
78. THOMPSON DANIEL VARNEY, *The materials and techniques of medieval painting*, Dover Publication, New York, 1956.
79. THOMSON G., Topics in the Conservation Chemistry of Surfaces, *Application of Science in Examination of Works of Art, Museum of Fine Arts*, Boston, Mass., 1965, str. 78.-85
80. TURINSKI ŽIVOJIN, *Boje, veziva, tehnike slikanja*, Biblioteka Zodijsak, Beograd, 1970., str. 880.
81. UKRAINČIK TAMARA, Lakovi u restauriranju štafelajnih slika, Akademija likovnih umjetnosti, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2018.
82. VASQUEZ P., Fundamentals of Radiation Processing Technology, u: MTC-Editing Unit (ur.), *IAEA Radiation Technology Series. Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation*, br. 6., International Atomic Energy Agency, Beč, 2017., str. 43.-48.
83. VOJVODA MICHIELI LEILA, *Tempere*, Akademija likovnih umjetnosti, Zagreb, str. 4.
84. Webster's New World College Dictionary, Peto izdanje, Houghton Mifflin Harcourt Publishing Company, 2014.
85. ZAIED FARAG, S., YOUSSEF MOHAMED, B., DESOUKY, O., SALAH EL DIEN, M., Decontamination of gum arabic with gamma-rays or electron beams and effects of these treatments on the material, *Applied Radiation and Isotopes*, 65, 1, 2007., str. 26.–31.
86. ZUCHT HD, RAIDA M, ADERMANN K., MÄGERT HJ, FORSSMANN WG., Casocidin-I: a casein-alpha s2 derived peptide exhibits antibacterial activity, *FEBS Letters*, 372, vol. 2-3, Hannover, 1995., str. 185.-188.

Internetske stranice

87. HPS, Specialists in Radiation Protection, <http://hps.org/publicinformation/ate/faqs/whatisradiation.html>, pristupljeno 20. listopada 2018.
88. World Nuclear Association, <http://www.world-nuclear.org/nuclear-basics/what-is-radiation.aspx>, pristupljeno: 18. studeni 2018.
89. Encyclopaedia Britannica, <https://www.britannica.com/science/alpha-particle>, pristupljeno: 18. studeni 2018.
90. Hrvatska enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=21168>, pristupljeno: 18. studeni 2018.

91. Atelier de Recherche et de Conservation, <http://www.arc-nucleart.fr/Pages/Presentation/Historique.aspx>, pristupljeno: 30. ožujka 2019.
92. ASTM International, <https://www.astm.org/Standards/ISOASTM51538.htm>, pristupljeno 17. ožujka 2019.
93. Artistsnetwork, <https://www.artistsnetwork.com/art-terms/binder-in-paint/>, pristupljeno 30. ožujka 2019.
94. Struna, Hrvatsko strukovno nazivlje, <http://struna.ihjj.hr/naziv/eksudat/11796/>, pristupljeno 9. veljače 2019.
95. Edinformatics, http://www.edinformatics.com/math_science/hydrocolloids.htm, pristupljeno 9. veljače 2019.
96. AIC, The Book and Paper Group of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, *Adhesives*, http://www.conservation-wiki.com/w/images/5/53/46_adhesives.pdf, 9. veljače 2019.
97. Cambridge dictionary, <https://dictionary.cambridge.org/dictionary/english/coalescence>
98. American Institution for Conservation (AIC), http://www.conservation-wiki.com/wiki/Original_PCC, pristupljeno 22. veljače 2019.
99. Art Supplies on web, http://www.artsuppliesonweb.com/index.php/restauratie-lijmen/restauratie/10390.html?store=en&from_store=de, pristupljeno 20. veljače 2019.
100. ARTYFACTORY, http://www.artyfactory.com/art_appreciation/art_movements/italian-renaissance/italian-renaissance-art-tempera-painting.html, pristupljeno 5. ožujka 2019.
101. Pigments through the ages, <http://www.webexhibits.org/pigments/intro/tempera.html>, pristupljeno 5. ožujka 2019.
102. AUSTRALIAN MUSEUM, The Painter in Ancient Egypt, <https://australianmuseum.net.au/learn/cultures/international-collection/ancient-egyptian/the-painter-in-ancient-egypt/>, pristupljeno 5. ožujka 2019.
103. DIARY PROCESSING HANDBOOK, <https://dairyprocessinghandbook.com/chapter/chemistry-milk>, pristupljeno 31. svibnja 2019.
104. INTERNATIONAL MILK GENOMICS CONSORTIUM, <http://milkgenomics.org/article/milk-casein-proteins-ancient-diverse-essential/>, pristupljeno 30. svibnja 2019.
105. Science Direct, <https://www.sciencedirect.com/topics/food-science/kappa-casein>, pristupljeno 22. travnja 2019.
106. SIGMA-ALDRICH, <https://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/enzyme-explorer/enzyme-reagents/casein.html>, pristupljeno 22. travnja 2019.
107. ARTISTS NETWORK, <https://www.artistsnetwork.com/art-mediums/oil-painting/krieger-casein/>, pristupljeno 31. svibnja 2019.
108. Costanzo S. Davind, Fine artist, <http://www.davidcostanzoart.com/paintings-in-casein.html>, pristupljeno: 26. veljače 2019.
109. Proleksis enciklopedija, <http://proleksis.lzmk.hr/49460/>, pristupljeno 17. svibnja 2019.
110. Albumen, <http://albumen.conservation-us.org/library/c20/vonendt1991.html>, pristupljeno 13. srpnja 2019.
111. HISTORY OF GLUE, <http://www.gluehistory.com/glue-origin/history-of-animal-glue/>, pristupljeno 13. lipnja 2019.
112. The National Gallery, <https://www.nationalgallery.org.uk/paintings/glossary/glue-size-painting>, pristupljeno 6. lipnja 2019.
113. Knowledgebase, http://help.efi.com/fieryxf/KnowledgeBase/color/Delta%20E_H_T.pdf, pristupljeno 17. lipnja 2019.
114. WebSpectra, <https://webspectra.chem.ucla.edu/irintro.html>, pristupljeno 22. srpnja 2019.
115. Database of ATR-FT-IR spectra od various materials, http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders/egg-white/, pristupljeno 4. kolovoz 2019.

9. POPIS SLIKA

- **Slika 1. Spektar elektromagnetskog zračenja sa istaknutim područjem gama zračenja (γ -zrake),** preuzeto s <https://earthsky.org/space/what-is-the-electromagnetic-spectrum>, prevela i prilagodila: Valentina Meštrić, str. 4.
- **Slika 2. Shematski prikaz α , β i γ zraka te mogućnost njihovog prodora kroz različite materijale,** preuzeto s <http://www.world-nuclear.org/nuclear-basics/what-is-radiation.aspx>, prevela i prilagodila: Valentina Meštrić str. 6.
- **Slika 3. Izvor zračenja,** Laboratorij za radijacijsku kemiju i dozimetriju, Institut Ruđer Bošković, preuzeto iz: BAKŠA VALENTINA, *Znanstveno-istraživački i konzervatorski-restauratorski radovi na drvenoj i polikromiranoj skulpturi Blažene Djevice Marije s djetetom iz Poklonca u Hromu*, Diplomski rad, Akademija likovnih umjetnosti u Zagrebu, zagreb, 2015., str. 8.
- **Slika 4. Etanol-klorbenzenski dozimetar, ECB,** preuzeto iz: GRBAC MATEJA, *Primijena ionizirajućeg zračenja za zaštitu kulturne baštine*, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, 2015., str. 12.
- **Slika 5. Vrste aminokiselina i njihovih strukturnih formula,** preuzeto s http://www.imgt.org/IMGTeducation/Aide-memoire/_UK/aminoacids/formuleAA/, prevela i prilagodila: Valentina Meštrić, str. 17.
- **Slika 6. Shematski prikaz reformacije vodikovih veza pod utjecajem vanjske sile ili vode,** preuzeto iz KARPOWICZ ADAM, *Ageing and Deterioration of Proteinaceous Media*, *Studies in Conservation*, vol. 26., 1981., str. 153.-160., str. 18.
- **Slika 7. Lučenje arapske gume zarezivanjem stabla,** preuzeto s: <https://www.rrsrl.it/en/gum-arabic/>, str. 19.
- **Slika 8. Osušeni eksudat arapske gume,** preuzeto s: https://www.123rf.com/photo_30022262_gum-arabic-also-known-as-acacia-gum-in-old-wooden-spoon.html, str. 19.
- **Sl. 9. Ilustracija predloženih struktura jezgre polisaharida arapske gume *Acacia senegal*,** preuzeto iz GRANZOTTO CLARA, SUTHERLAND KEN, ARSLANOGLU JULIE, FERGUSON A. GLEN, *Discrimination of Acacia gums by MALDI-TOF MS: applications to micro-samples from works of art*, *Microchemical Journal*, vol. 144, 2019., str. 229.-241., str. 20.
- **Sl. 10. Albrecht Dürer, *Krilo plavog goluba*, 1500. ili 1512., studija, akvarel na pergamentu, 19.6 cm × 20 cm,** Albertina, Beč, preuzeto s https://paintingandframe.com/prints/albrecht_durer_wing_of_a_blue_roller-4846.html, str. 25.
- **Sl. 11. Slika na staklu izrađena od kose pričvršćene arapskom gumom, 19.st.?, Arheološki muzej Istre, Pula,** preuzeto iz PETROVIĆ MONIKA, ZUBIN FERRI TEA, *Sentimentalni rezovi iz 19. stoljeća*, Restaurirana slika izrađena od kose na staklu, u: Gri Štorga Adriana (ur.), *Histria archaeologica: Bulletin of the Arheological Museum of Istria*, vol. 46., Pula, 2016, str. 281.-296., str. 25.
- **Slika 12. Grada jajeta,** preuzeto iz NYS Y., GUYOT N., *Egg formation and chemistry*, u: Nys Yves, Bain Maureen and Van Immerseel Filip (ur.), *Improving the safety and quality of eggs and egg products. Egg chemistry, production and consumption*, vol. 1., Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2011., str. 83.-126., prevela i prilagodila Valentina Meštrić, str. 27.
- **Slika 13. Sandro Botticelli, *Idealizirani portret dame*, 1480. -1485. tempera na drvu, 82x54 cm,** muzej Städel, Frankfurt, preuzeto s: [https://nl.wikipedia.org/wiki/Portret_van_eeen_jonge_vrouw_\(Botticelli\)](https://nl.wikipedia.org/wiki/Portret_van_eeen_jonge_vrouw_(Botticelli)), str. 31.
- **Slika 14. Leonardo da Vinci, *Portret glazbenika*, 1490., jajčana tempera i ulje na drvu, 45x32 cm,** knjižnica Ambrosiana, Milano, preuzeto s: https://en.wikipedia.org/wiki/Portrait_of_a_Musician, str. 31.
- **Slika 15. Arnold Böcklin, *Venera Genetrix*, 1895., kombinacija ulja i jajčane tempere, 105x150 cm,** Kunsthau Zürich, preuzeto s: <https://www.1st-art-gallery.com/Arnold-Bocklin/Venus-Genitrix-1895.html>, str. 32.

- **Slika 16. Grada kazeinske micelle,** preuzeto s: <http://agroindustriindonesia.blogspot.com/2010/09/milk-food-source-for-humans-2.html>, prevela i prilagodila Valentina Meštrić, str. 36.
- **Slika 17. Industrijski proizveden kazein tvrtke KREMER,** preuzeto s: <https://www.kremer-pigmente.com/en/mediums-binders-und-glues/water-soluble-binders/mediums-und-natural-gums/2083/casein>, str. 37.
- **Sl. 18. Edvard Munch, Krik, 1893., uljane pastele i kazein na kartonu, 91x73,5 cm, Nacionalna galerija, Oslo,** preuzeto s: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Krik>, str. 39.
- **Slika 19. Shematski prikaz strukture kolagena nakon njegovog zagrijavanja i hlađenja u vodi,** preuzeto iz: KOZLOV P.V., BURDYGINA G.I., The structure and properties of solid gelatin and the principles of their modification, *Polymer Reviews*, 24, 1983., str. 651.-666., prevela i prilagodila Valentina Meštrić, str. 43.
- **Slika 20. Quentin Massys: Djevica i Djeca sa Sveticama Barbarom i Katarinom, oko 1515-25., pigmenti pomiješani s tutkalom na platnu, Nacionalna galerija, London,** preuzeto s: <https://en.wikipedia.org/wiki/Glue-size>, str. 47.
- **Slika 21. Dirk Bouts, Polaganje Krista u grob, oko 1450., pigmenti pomiješani s tutkalom na platnu, 87,5 x 73,6 cm, Nacionalna galerija, London,** preuzeto s: [https://en.wikipedia.org/wiki/The_Entombment_\(Bouts\)](https://en.wikipedia.org/wiki/The_Entombment_(Bouts)), str. 47.
- **Slika 22. Iluminirani Bizantski manuskript, čitanja utemeljena na Evanđelju, olovni (II) sulfid na licima anđela i svetaca, 1200. god., Britanska knjižnica, London,** preuzeto s: <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/leadwhite.html>, str. 49.
- **Slika 23. Spektrofotometar (SPECTROPHOTOMETER CM-2600d, Ver 1.42, (c) 2000-2013 KONICA MINOLTA, INC.),** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 51.
- **Slika 24. FTIR uređaj spojen s računalom (Perkin Elmer Spectrum Two FTIR),** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 51.
- **Slika 25. Vaganje arapske gume,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 52.
- **Slika 26. Otapanje arpske gume,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 52.
- **Slika 27. Nanošenje otopine arapske gume na zagrijane polietilenske podloge,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 52.
- **Slika 28. Priprema bjelanjka prema recepturi Maxa Döernerera,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 52.
- **Slika 29. Bušenje žumanjka i uklanjanje vitelinske membrane,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 53.
- **Slika 30. Sloj žumanjka na zagrijanoj polietilenskoj podlozi,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 53.
- **Slika 31. Sloj cijelog jajeta nanešen na podloge; lijevo: jaje nanešeno na hladnu podlogu – skupljanje veziva, desno: jaje nanešeno na toplu podlogu – postignuta veća ravnomjernost,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 53.
- **Slika 32. Močenje kazeina u destiliranoj vodi,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 54.
- **Slika 33. Nanošenje pripremljenog kazeina na zagrijane polietilenske podloge,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 54.
- **Slika 34. Osušeno vezivo kazeina,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 54.
- **Slika 35. Uzorci pripremljeni za zračenje,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 55.
- **Slika 36. materijali korišteni tijekom pripreme slikanog sloja za zračenje (na slici prikazana arapska guma kao vezivo),** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 56
- **Slika 37. Dodavanje arapske gume praškastom pigmentu olovne bijele,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 57.
- **Slika 38. Miješanje arapske gume s pigmentom,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 57.
- **Slika 39. Nanošenje slikanog sloja na podlogu,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 57.
- **Slika 40. Dodavanje bjelanjka pigmentu olovne bijele,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 57.
- **Slika 41. Miješanje bjelanjka s pigmentom olovne bijele,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 57.
- **Slika 42. Miješanje slikanog sloja (bjelanjak + olovno bjelilo),** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 57.
- **Slika 43. Dodavanje žumanjaka pigmentu olovne bijele,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 58.
- **Slika 44. Miješanje žumanjka s pigmentom,** fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 58.

- **Slika 45.** Nanošenje slikanog sloja na podlogu, fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 58.
- **Slika 46.** Dodavanje cijelog jajeta pigmentu olovne bijele, fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 58.
- **Slika 47.** Miješanje cijelog jajeta s pigmentom, fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 58.
- **Slika 48.** Nanošenjeslikanog sloja na podlogu, fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 58.
- **Slika 49.** Dodavanje tutkala pigmentu olovne bijele, fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 59.
- **Slika 50.** Miješanje tutkala s pigmentom, fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 59.
- **Slika 51.** Nanošenje slikanog sloja (tutkalo + olovno bjelilo), fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 59.
- **Slika 52.** Dodavanje kazina pigmentu olovne bijele, fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 59.
- **Slika 53.** Miješanje kazeina s pigmentom, fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 59.
- **Slika 54.** Osušeni slikani sloj (kazein + olovno bjelilo) pripremljen za zračenje, fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 59.
- **Slika 55.** Zrcalna refleksija na glatkim i sjajnim površinama, preuzeto iz: https://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/pdf/color_communication.pdf, str. 64.
- **Slika 56.** Difuzna refleksija na nepravilnim, mat površinama, preuzeto iz: https://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/pdf/color_communication.pdf, str. 64.
- **Slika 57.** 3-D prikaz svjetline, zasićenosti i tona boje (karakteristike boje), preuzeto iz: https://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/pdf/color_communication.pdf, str. 65.
- **Slika 58.** $L^* a^* b^*$ dijagram kromatičnosti boje (ton boje i zasićenost) u prostoru, preuzeto iz: https://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/pdf/color_communication.pdf, str. 65.
- **Slika 59.** 3-D graf dizajniran u autoCAD-u sadrži ΔL^* , Δa^* i Δb^* poštujući CIELab sustav
- Pogled sa strane, graf konstruirala Valentina Meštrić, 2019., str. 67.
- **Slika 60.** 3-D graf dizajniran u autoCAD-u, prikaz Δa^* i Δb^* kromatskih koordinata,
- Pogled odozgo, graf konstruirala Valentina Meštrić, 2019., str. 67.
- **Slika 61.** Prikaz promjene boje arapske gume ozračene s dvije različite brzine, neposredno nakon zračenja,
- Pogled odozgo, graf konstruirala Valentina Meštrić, 2019., str. 69.
- **Slika 62.** Prikaz promjene boje arapske gume ozračene različitim brzinama doza i različitim dozama, neposredno nakon zračenja, Pogled sa strane, graf konstruirala Valentina Meštrić, 2019., str. 69.
- **Slika 63.** Prikaz promjene boje arapske gume ozračene s dvije različite brzine, mjesec dana nakon zračenja
- Pogled odozgo, graf konstruirala Valentina Meštrić, 2019., str. 70.
- **Slika 64.** Prikaz promjene boje arapske gume ozračene odabranim dozama i različitim brzinama doza
- Pogled sa strane, graf konstruirala Valentina Meštrić, 2019., str. 70.
- **Slika 65.** Prikaz promjene boje veziva arapske gume u prostoru; ozračene s dvije različite brzine, mjerene u različitim vremenskim razmacima, Pogled na graf s bočne strane, graf konstruirala Valentina Meštrić, 2019., str. 71.
- **Slika 66.** Prikaz promjene boje arapske gume ozračene s dvije različite brzine, mjerenje u različitim vremenskim razmacima, Pogled odozgo, graf konstruirala Valentina Meštrić, 2019., str. 71.
- **Slika 67.** Prikaz promjene boje arapske gume ozračene s dvije različite brzine, mjerenje u različitim vremenskim razmacima, Pogled sa strane, graf konstruirala Valentina Meštrić, 2019., str. 71.
- **Slika 68.** Prikaz razlike u intenzitetu boje (ΔE^*_{ab}) arapske gume nakon zračenja različitim brzinama doza i različitim jačinama doza, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 73.
- **Slika 69.** uzorci arapske gume ozračeni dozom od 25 kGy, lijevo – zračenje manjom brzinom doze zračenja ($\dot{D} = 69,98$ mGy/s), desno – zračenje maksimalnom brzinom doze zračenja ($\dot{D}_{max} = 7,695$ Gy/s), fotografiju snimila Valentina Meštrić, 2019., str. 74.
- **Slika 70.** Prikaz promjene boje bjelanjka ozračenog različitim brzinama doza i različitim dozama, Prikazani ΔL^* i Δb^* parametri, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 75.
- **Slika 71.** Prikaz promjene boje bjelanjka ozračenog s dvije različite brzine doze zračenja, Prikazane promjene u parametrima Δa^* i Δb^* , graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 76.
- **Slika 72.** Prikaz promjene boje bjelanjka u prostoru nakon zračenja s dvije različite brzine doze, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 76.

- **Slika 73. Prikaz razlike u intenzitetu boje (ΔE^*_{ab}) bjelanjka ozračenog s pet različitih doza i s dvije različite brzine doze zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 77.**
- **Slika 74. Prikaz razlike u intenzitetu boje (ΔE^*_{ab}) žumanjka nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 78.**
- **Slika 75. Prikaz boje žumanjka prije i poslije zračenja (korištenjem pet apsorbiranih doza i maskimalna brzina doze zračenja), stvaran izgled boje izmjerene kolorimetrom te prihvatljive doze zračenja, fotografije snimila i obradila Valentina Meštrić, 2019., str. 79.**
- **Slika 76. Prikaz promjene boje cijelog jajeta nakon zračenja u odnosu na referentni uzorak**
- Prikazani ΔL^* i Δb^* parametri, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 80.
- **Slika 77. promjena boje uzoraka nakon zračenja u odnosu na referentni uzorak**
- Lijevo – prikazane promjene u parametrima Δa^* i Δb^*
- Desno – prikaz 3-D grafa sastrane prikazuje sve parametre i jasnije je vidljiv stvaran položaj referentnog uzorka, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 81.
- **Slika 78. Prikaz razlike u intenzitetu boje (ΔE^*_{ab}) cijelog jajeta nakon zračenja i referentnog uzorka, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 82.**
- **Slika 79. Prikaz razlike u intenzitetu boje ΔL^* parametra kazeina ovisno o jačini apsorbirane doze zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 83.**
- **Slika 80. Prikaz razlike u intenzitetu boje Δa^* parametra kazeina ovisno o jačini apsorbirane doze zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 84.**
- **Slika 81. Prikaz razlike u intenzitetu boje Δb^* parametra kazeina ovisno o jačini apsorbirane doze zračenja, Uzorci izmjereni odmah nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 85.**
- **Slika 82. Prikaz razlike u intenzitetu boje $\Delta E^*_{a,b}$ parametra kazeina u odnosu na apsorbirane doze zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 86.**
- **Slika 83. Prikaz razlike u intenzitetu boje ΔL^* i Δb^* parametra tutkala u odnosu na apsorbirane doze zračenja, Prikazane vrijednosti uzoraka izmjerenih mjesec dana nakon zračenja i referentnog uzorak izmjerenog pet mjeseci kasnije, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 87.**
- **Slika 84. Prikaz razlike u intenzitetu boje Δa^* i Δb^* parametara tutkala izmjerenih mjesec dana nakon zračenja; lijevo: 3-D graf – pogled odozgo, desno: prostorni prikaz smještaja promjene boje unutar grafa (uključena sva tri parametra, ΔL^* , Δa^* i Δb^*) s obzirom na jačine apsorbiranih doza, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 88.**
- **Slika 85. Prikaz razlike u intenzitetu boje $\Delta E^*_{a,b}$ parametra tutkala u odnosu na apsorbirane doze zračenja, Prikazane vrijednosti uzoraka izmjerenih mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 89.**
- **Slika 86. Promjena kolorimetrijskog ΔL^* parametra uzoraka (arapska guma + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 91.**
- **Slika 87. Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (arapska guma + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 91.**
- **Slika 88. Promjena kolorimetrijskog Δb^* parametra uzoraka (arapska guma + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 92.**
- **Slika 89. Promjena kolorimetrijskog $\Delta E^*_{a,b}$ parametra uzoraka (arapska guma + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 93.**
- **Slika 90. Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (bjelanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 94.**
- **Slika 91. Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (bjelanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 94.**
- **Slika 92. Promjena kolorimetrijskog Δb^* parametra uzoraka (bjelanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 95.**
- **Slika 93. Promjena kolorimetrijskog $\Delta E^*_{a,b}$ parametra uzoraka (bjelanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 96.**

- **Slika 94.** Promjena kolorimetrijskog ΔL^* parametra uzoraka (žumanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 97.
- **Slika 95.** Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (žumanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 98.
- **Slika 96.** Promjena kolorimetrijskog Δb^* parametra uzoraka (žumanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 98.
- **Slika 97.** Promjena kolorimetrijskog $\Delta E^*_{a,b}$ parametra uzoraka (žumanjak + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 99.
- **Slika 98.** Promjena kolorimetrijskog ΔL^* parametra uzoraka (jaje + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 100.
- **Slika 99.** Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (jaje + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 100.
- **Slika 100.** Promjena kolorimetrijskog Δb^* parametra uzoraka (jaje + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 101.
- **Slika 101.** Promjena kolorimetrijskog $\Delta E^*_{a,b}$ parametra uzoraka (jaje + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 101.
- **vSlika 102.** Promjena kolorimetrijskog ΔL^* parametra uzoraka (kazein + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 102.
- **Slika 103.** Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (kazein + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 102.
- **Slika 104.** Promjena kolorimetrijskog Δb^* parametra uzoraka (kazein + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 102.
- **Slika 105.** Promjena kolorimetrijskog $\Delta E^*_{a,b}$ parametra uzoraka (kazein + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 104.
- **Slika 106.** Promjena kolorimetrijskog ΔL^* parametra uzoraka (kazein + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 105.
- **Slika 107.** Promjena kolorimetrijskog Δa^* parametra uzoraka (tutkalo + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 105.
- **Slika 108.** Promjena kolorimetrijskog Δb^* parametra uzoraka (tutkalo + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 106.
- **Slika 109.** Promjena kolorimetrijskog $\Delta E^*_{a,b}$ parametra uzoraka (tutkalo + olovno bijela) ozračenih odabranim dozama neposredno nakon zračenja i mjesec dana nakon zračenja, graf izradila Valentina Meštrić, 2019., str. 107.
- **Slika 110.** Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnom uzorku arapske gume te na uzorcima veziva arapske gume ozračenih u centru, maksimalnom brzinom zračenja ($\dot{D}_{\max} = 7,695$ Gy/s), FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 111.
- **Slika 111.** rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnom uzorku arapske gume i uzorcima veziva arapske gume ozračenih na udaljenosti od izvora, manjom brzinom doze zračenja, $\dot{D} = 69,98$ mGy/s, FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 112.
- **Slika 112.** Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnom uzorku bjelanjka te na uzorcima bjelanjka ozračenih u centru, maksimalnom brzinom doze zračenja ($\dot{D}_{\max} = 7,695$ Gy/s), FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 115.

- **Slika 113. Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnom uzorku bjelanjka i uzorku bjelanjka ozračenog u centru, dozom od 100 kGy, maksimalnom brzinom zračenja ($\dot{D}_{\max} = 7,695$ Gy/s), FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 116.**
- **Slika 114. Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnim uzorcima bjelanjka te na uzorcima bjelanjka ozračenih na udaljenosti od izvora, manjom brzinom doze zračenja ($\dot{D} = 69,98$ mGy/s), FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 117.**
- **Slika 115. Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnom uzorku bjelanjka te na uzorcima ozračenih dozom od 100 kGy u centru ($\dot{D}_{\max} = 7,695$ Gy/s) i na udaljenosti od izvora ($\dot{D} = 69,98$ mGy/s), FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 118.**
- **Slika 116. Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnim uzorcima žumanjka te na uzorcima žumanjka ozračenih u centru, maksimalnom brzinom doze zračenja ($\dot{D}_{\max} = 7,695$ Gy/s), FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 119.**
- **Slika 117. Rezultati analiza izvedenih FTIR uređajem na referentnim uzorcima žumanjka te na uzorcima ozračenih na udaljenosti od izvora, manjom brzinom doze zračenja ($\dot{D} = 69,98$ mGy/s), FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 120.**
- **Slika 118. Rezultati analize izvedenih FTIR uređajem na referentnim uzorcima žumanjka i na uzorku žumanjka ozračenog na udaljenosti od izvora ($\dot{D} = 69,98$ mGy/s), dozom od 100 kGy, FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 121.**
- **Slika 119. Rezultati analize izvedenog FTIR uređajem na referentnom uzorku jajčanog veziva te na uzorcima jajčanog veziva ozračenih u centru, $\dot{D}_{\max} = 7,695$ kGy, FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 122.**
- **Slika 120. Rezultati analize izvedenog FTIR uređajem na referentnom uzorku jajčanog veziva te na uzorcima jajčanog veziva ozračenih na udaljenosti od izvora, $\dot{D} = 69,98$ mGy/s, dozama od 2, 25 i 100 kGy, FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 123.**
- **Slika 121. Rezultati analize izvedenog FTIR uređajem na referentnim uzorcima kazeina te na uzorcima kazeina ozračenih u centru, $\dot{D}_{\max} = 7,695$ kGy, FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 124.**
- **Slika 122. Rezultati analize izvedenog FTIR uređajem na referentnim uzorcima te uzorcima kazeina ozračenih na udaljenosti od izvora, $\dot{D} = 69,98$ mGy/s, FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 125.**
- **Slika 123. Rezultati analize izvedenog FTIR uređajem na referentnom uzorku tutkala te na uzorcima tutkala ozračenih u centru, $\dot{D}_{\max} = 7,695$ kGy, FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 126.**
- **Slika 124. Rezultati analize izvedenog FTIR uređajem na referentnim uzorcima tutkala te na uzorcima tutkala ozračenih u centru, $\dot{D}_{\max} = 7,695$ kGy, FTIR analize izvodila Valentina Meštrić, 2019., str. 127.**
- **Slika 126. Prikaz raspadanja glikozidnih veza u polisaharidima pod utjecajem gama zračenja, preuzeto iz: https://www.researchgate.net/publication/241808349_Hydrogels_Methods_of_Preparation_Characterisation_and_Applications_in_Molecular_and_Environmental_Bioengineering, prevela i prilagodila, Valentina Meštrić, str. 129.**

10. ŽIVOTOPIS

Valentina Meštrić rođena je 16. kolovoza 1994. godine u Varaždinu. Od 2009. do 2013. godine pohađala je Prvu Gimnaziju Varaždin i maturirala s odličnim uspjehom. Iste godine upisuje Pravni fakultet Sveučilišta u Rijeci, ali već sljedeće, 2014. godine, upisuje na Odsjek za konzerviranje i restauriranje umjetnina – smjer slikarstvo, Akademije likovnih umjetnosti u Zagrebu.

Tijekom studija izvršavala je dužnosti predstavnice Odsjeka za konzerviranje i restauriranje u Studentskom vijeću Akademije likovnih umjetnosti. Jedna je od organizatorica 15. Međunarodne konferencije studenata konzervacije i restauracije, održanoj u Zagrebu 2017. godine te projekta *Cleaning Wall Paintings: Methodological Approach with Low Chemical Risk* pod vodstvom doc. Maurizia Coladonata održanog u Zagrebu 2018. godine.

U počecima studija, u sklopu kolegija *Uvod u konzerviranje i restauriranje* pod mentorstvom izv. prof. mr. art. Suzane Damiani, odrađuje praksu u dvorcu Brezovica i obližnjoj kapeli. Iduće akademske godine u sklopu kolegija *Konzerviranje i restauriranje štafelajnih slika I* pod vodstvom red. prof. mr. art. Tamare Ukrainčik započinje s radovima na slici na platnu *Dijete u molitvi* iz 19. st., prvog hrvatskog školovanog slikara Vjekoslava Karasa iz Muzeja Slavonije u Osijeku. Iste akademske godine u sklopu kolegija *Konzerviranje i restauriranje polikromije na drvenom nosiocu I*, pod mentorstvom izv. prof. mr. art. Zvezdane Jembrih započinje radove na drvenoj polikromiranoj i pozlaćenoj baroknoj skulpturi *Bog Otac u oblacima*, nepoznatog autora, iz Dijecezenskog muzeja. U ljeto iste akademske godine u sklopu prakse na kolegiju *Konzerviranje i restauriranje zidnih slika I*, pod mentorstvom doc. mr. art. Neve Pološki sudjeluje u konzervatorsko-restauratorskim radovima u crkvi sv. Katarine u Vodnjanu (12. stoljeće) na zidnim slikama s prikazom sv. Apolonije i Mističih zaruka sv. Katarine na sjevernom zidu te *Bog Otac u mandorli okružen svecima* u zakrivljenom svodu apsidalne niše. Na četvrtoj godini studija (akademska godina 2017./2018.) odlazi na razmjenu u Napulj na Sveučilište Sestre Uršule Benincase. Tijekom razmjene, u suradnji s Fakultetom likovnih umjetnosti u Dresdenu (Hochschule für Bildende Künste Dresden) radi na zidnim slikama u Michelangelovom tornju na otoku Ischiji, koje se često atribuiraju mlađem razdoblju Michelangelovog stvaralaštva. Također, u sklopu kolegija *Affreschi*, pod mentorstvom prof. Monice Martelli Castaldi, odrađuje radove na fragmentima zidnih slika s Pompeja, majolike s prikazom sv. Barbare i mramorne fontane ispred Gimnazije Giambattista Vica u središtu Napulja. Osim restauratorskih radova, u sklopu razmjene, upisuje i program napredne kemije za restauratore pod vodstvom dr. sc. Marina Gennara,

prof. emer., na Sveučilištu Federico II u Napulju. Po povratku s razmjene, u sklopu kolegija *Konzerviranje i restauriranje zidnih slika II*, pod mentorstvom doc. mr. art. Neve Pološki odrađuje praksu u crkvi sv. Marije kod Lokve u Gologorici, na zidnoj slici s kraja 14. stoljeća, *Poklonstvo kraljeva* te na baroknim zidnim slikama Jožefa Lerchingera u crkvi sv. Ivana Krstitelja u Koprivničkom Ivancu. Naposljedku, za diplomski bira temu znanstvenog istraživačkog karaktera kojeg radi u suradnji s Institutom Ruđer Bošković. Manji segment istraživanja pod naslovom *Utjecaja gama zračenja na veziva u slikanom sloju* predstavlja na 16.-oj Međunarodnoj konferenciji studenata konzervacije i restauracije u Dubrovniku 2019. godine. Akademске godine 2018./2019. dobitnica je Rektorove nagrade za individualni znanstveni i umjetnički rad na temu *Istraživanje degradacije slikanog sloja uzrokovanog protruzijom na slici Samsonovo vjenčanje iz 19. st., nepoznatog autora*, pod mentorstvom doc. dr. sc. Domagoja Šatovića. Petu godinu za redom je najuspješnija studentica generacije na Odsjeku za konzerviranje i restauriranje umjetnina, te općenito pripada unutar 10% najboljih studenata Akademije likovnih umjetnosti. Također, akademske godine 2018./2019. dobiva stipendiju za najuspješnije studente Sveučilišta u Zagrebu. Trenutno radi u privatnom obrtu za konzerviranje i restauriranje umjetnina "Dok-Art" te planira upisati doktorski studij u inozemstvu.

Uz umjetničko-znanstveni rad, strastveno proučava povezanost nacističkog i ustaškog režima tijekom Drugog svjetskog rata te odlazi na Odsjek za Jugoistočne europske studije Sveučilišta u Regensburgu, gdje sa svojim tandem partnerom, Johannesom Nüßerom, radi istraživanje na temu *Kultura sjećanja u Regensburgu* koje je objavljeno na službenim internetskim stranicama Regensburškog sveučilišta.

Uz sve navedeno, veliku ljubav gaji i prema glazbenoj umjetnosti. Od 2016. do 2017. postaje članica Akademskog zbora Ivan Goran Kovačić, a trenutno, u slobodno vrijeme uči solo pjevanje uzimajući privatne satove kod mlade sopranistice Ilijane Korać Teklić.

Osim znanosti i umjetnosti, velika joj je ljubav i sport. Tijekom osnovne i srednje škole profesionalno se bavi atletikom, te je trenirala u skupini, danas poznate sportašice Sare Kolak. Na državnom prvenstvu u Splitu 2011. godine osvaja drugo mjesto u disciplini skok u vis. Trenutno se natjecateljski bavi olimpijskim mačevanjem u disciplini mač i sablja te je aktivna članica Hrvatskog mačevalačkog saveza.

11. IZJAVA O AUTORSTVU

Izjava o autorstvu:

Na temelju članka 74. statuta Sveučilišta u Zagrebu izjavljujem da sam autorica diplomskog rada pod naslovom „Utjecaj gama zračenja na slikani sloj“.

U Zagrebu 25. 9. 2019.

Valentina Meštrić

Potpis

12. ZAHVALE

Najveću zahvalu dugujem komentorici dr. sc. Katarini Marušić, stručnoj suradnici s Instituta Ruđer Bošković, koja mi je prije svega bila prijateljica, zatim učiteljica, a potom i mentorica, koja mi je bila na raspolaganju 24 sata dnevno i koja mi je sa strpljenjem, velikom voljom i strašću približila, meni do tad nepoznat, mali dio znanosti primjenjiv u umjetnosti. Zahvaljem se također i drugim suradnicima s Instituta, posebno dr. sc. Branki Mihaljević koja mi je uvijek svojom prisutnošću uljepšala dan i Igoru Sajku oko vođenja brige o uzorcima tijekom zračenja te na njegovoj zaraznoj pozitivnoj energiji.

Zahvaljujem se svojem glavnom mentoru doc. dr. sc. Domagoju Šatoviću s Akademije likovne umjetnosti, koji mi je također uvijek bio na raspolaganju, koji je bio spreman odgovoriti na sva moja pitanja i koji nije štedio na riječima podrške.

Velike zahvale dugujem i komentoru red. prof. dr. sc. Vladanu Desnici jer je prepoznao moj trud i rad tijekom studija te me je preporučio suradnicima s Instituta.

Zahvaljujem se svojoj obitelji, a posebno preponosnoj baki Štefaniji Jurkin za financijsku potporu i uspješno uveseljavanje tijekom studija. Zahvaljujem se i sestri Aniti koja je najviše doprinijela u realizaciji ovog studija i koja je prisustvovala u svakom, meni bitnom, životnom trenutku, bez nje ovaj studij ne bi bio moguć. Hvala mami i tati što su uvijek vjerovali u mene.

Zahvaljujem se i svim prijateljima i prijateljicama, posebno Pjesniku na uvijek pozitivnim riječima i riječima ohrabrenja, ali i na uzaludno provedenog vremena u mojoj blizini tijekom pisanja ovog rada.

Hvala Mačevalačkom klubu Inter i svim članovima i prijateljima koji su se uspješno nosili s mojim raspoloženjem tijekom treninga.

Hvala ti Fivip što si bio uz mene.

Ovaj rad kao i cjelokupno istraživanje posvećeno je M. S.