وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir
نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناوری رنگ / ۹ (۱۳۹۴)، ۸۲ـ۷۵

نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jcst.icrc.ac.ir

شناسایی بست دیوارنگاره‌های تاریخی خانه سوکیاس اصفهان با استفاده از طیف‌بینی زیر قرمز تبدیل فوریه و کمومتریکس

زهرا حقیقی[۱]، امیرحسین کریمی[۲*]، غلامرضا وطن خواه[۲]

۱ـ کارشناس ارشد، گروه مرمت آثار، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق‌پستی: ۱۷۴۴

۲ـ استادیار، گروه مرمت آثار، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق‌پستی: ۱۷۴۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۴/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۳/۲۰

چکیده

خانه تاریخی سوکیاس، در محله تبریزی‌های اصفهان واقع شده و بر طبق مطالعات انجام شده در دوره شاه عباس دوم صفوی ساخته شده است. یکی از مهم‌ترین تزیینات معماری این بنا، دیوارنگاره‌های تاریخی آن است. لایه رنگ در دیوارنگاره به طور معمول شامل دو جزء رنگدانه، بست و سایر افزودنی‌ها است. شناسایی بست با استفاده از طیف‌بینی زیر قرمز از آن جهت که مقدار بست ناچیز است و داده‌های طیفی مرتبط با آن، هنگام آنالیز تحت تأثیر هم‌پوشانی ناشی از وجود رنگدانه‌ها و دیگر اجزاء لایه‌های دیوارنگاره واقع می‌شود، کاری دشوار است. از این رو در این پژوهش با هدف حذف اثر این عوامل مداخله‌گر تعدادی نمونه ساخته شد و از دیوارنگاره خانه تاریخی سوکیاس نمونه‌برداری شد. طیف نمونه‌ها با استفاده از روش FTIR تهیه و برای پردازش داده‌ها نیز از روش کمومتریکس SIMCA استفاده شد. زرده تخم مرغ به عنوان بست نمونه‌های تاریخی خانه سوکیاس شناسایی شد. با توجه به نتایج به دست آمده، می‌توان استفاده از روش‌های کمومتریکس را در شناسایی بست نقاشی‌های دیواری کارآمد دانست.

واژه‌های کلیدی: بست، دیوارنگاره، کمومتریکس.

Characterization of Organic Binding Medium in Historical Wall Paintings of Sukias House in Isfahan by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Chemometrics

Z. Haghighi, A. Karimy*, R. Vatankhah

Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, P.O. Box: 1744, Isfahan, Iran.

Received: 01-07-2014 Accepted: 21-10-2014 Available online: 10-06-2015

Abstract

Sukias house is located in Tabriziha neighborhood, Isfahan, Iran. Investigators have revealed that this historical house has been built during Shah Abbas II (r. 1632-1666). One of the most important decorations of this building is its historical wall paintings. The paint layer of wall painting is generally composed of pigments, organic binding media and other additives. Characterization of the binding media is a challenging problem in cultural heritage due to the presence of complex materials structure of wall paintings. The principal aim of this work is to overcome the spectral interferences for interpretation of FTIR spectra obtained from wall paintings samples. A set of calibration samples were prepared in a similar way to the strata of a real wall painting from lowest to highest complexity. Sampling from the Sukias house was accomplished as well. Each sample was analyzed by FTIR spectroscopy and spectral data set was processed by chemometrics approaches. Binding medium of Sukias house was identified as egg yolk. Results are promising in the sense that SIMCA could be useful to mine the complex FTIR spectra and characterize binding media in wall paintings which is very time-consuming and challenging by regular methods of analysis. J. Color Sci. Tech. 9(2015), 75-82©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Binding medium, Wall painting, Chemometrics.

***Corresponding author: a.karimi@aui.ac.ir**

۱ـ مقدمه

بنیان خانه سوکیاس در دوره صفوی نهاده شد اما در دوره‌های بعد قسمت‌های دیگری نیز به آن افزوده‌اند. این خانه در محله تبریزی‌های اصفهان، در محدودهٔ جلفای نو واقع شده است. محققان تاریخ ساخت بنا را ۱۰۶۵ ه ق.- ۱۶۵۵ م. و در دوره شاه عباس دوم صفوی تخمین زده‌اند [۱]. بنا از حیاطی وسیع و طویل و فضاهایی در دو جبهه شمالی و جنوبی تشکیل شده است. جبهه جنوبی که فضاهای مهم‌تری در خود جای داده، شامل ایوانی دو ستونی مقابل یک شاه‌نشین است. شاه نشین دارای ارتفاعی معادل دو طبقه است و در هر طبقه غرفه‌هایی پیرامون آن نشسته‌اند [۲]. شاه‌نشین، غرفه‌های اطراف و نیز ایوان ستون‌دار دارای تزئینات نقاشی‌های دیواری است. خانه سوکیاس امروزه به عنوان بخشی از فضاهای آموزشی دانشگاه هنر اصفهان مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد.

مطالعه اجزاء تشکیل‌دهنده تزئینات معماری و به خصوص، دیوارنگاره‌های بناهای قدیمی یکی از مهم‌ترین زمینه‌های پژوهش هستند که ضمن فراهم‌آوری اطلاعات مفید در حوزه علم هنر و معماری، زمینه‌های مناسبی در خصوص تحلیل دیدگاه‌های اجتماعی، اقتصادی و هنری در زمان ساخت بناهای ارزشمند را ایجاد می‌کند. حفاظت از دیوارنگاره‌های تاریخی مستلزم شناخت مواد متشکله آن‌ها است. شناسایی مواد تشکیل‌دهنده و در نتیجه فن این آثار، نه تنها برای ارتقای دانش درباره آن‌ها بلکه برای درک فرآیند تخریب و در نهایت در انتخاب درمان‌های مرمتیِ مناسب، ضروری است.

بست، جزء دوم تشکیل‌دهنده لایه رنگ پس از رنگدانه در نقاشی است. بست‌های به کار رفته در دیوارنگاره‌ها عموماً منشأ آلی دارند و از دسته ترکیبات پروتئینی، روغنی و پلی‌ساکاریدی هستند. ماهیت بست، مقدار کم آن، فرآیند کهنگی، حضور مخلوطی پیچیده از مواد معدنی و آلی، ناممکن بودن جداسازی فیزیکی کامل لایه‌های مختلف و هم‌چنین محدودیت نمونه‌برداری موجب شده است که شناسایی بست نقاشی‌های دیواری یکی از دغدغه‌های پژوهشگران در حوزه میراث فرهنگی باشد.

یکی از روش‌هایی که در شناسایی بست به کار رفته است، روش طیف‌بینی زیر قرمز است [۴، ۳]. در نمونه‌های پیچیده، تفسیر طیف‌های حاصل از این روش همراه با ابهام و گاه خطا است. برداشته شدن حتی مقدار اندکی از بستر، به طور مثال در بستر گچی، در نمونه‌برداری و نیز تاثیر و تداخل طیف رنگدانه‌های مورد استفاده در دیوارنگاره با طیف حاصل از بست، از عوامل مداخله‌گر در شناسایی درست بست و تفسیر طیف‌های حاصل است. خروجی داده روش طیف‌بینی زیر قرمز از چندین هزار اطلاعات نقطه‌ای (تعداد طول موج‌ها) تشکیل شده است. روش‌های متفاوتی برای کار با این حجم اطلاعات وجود دارد. یکی از ساده‌ترین روش‌ها، محدود کردن تفسیر طیف‌ها به حداکثر شدت بعضی از پیک‌های شاخص است. لیکن چالش اصلی، از دست رفتن داده‌های مفیدی است که لزوماً شدت پیک‌های طیفی آن‌ها زیاد نیست. در حال حاضر ترکیب روش‌های طیف‌بینی با روش‌های کمومتریکس، بهره‌مندی از حجم زیاد اطلاعات را ممکن ساخته است.

کمومتریکس، با سازمان‌دهی مطالب شیمی با روش‌های ریاضی، آماری، منطقی و علوم رایانه‌ای به منظور طراحی عملیات و انتخاب روش‌های بهینه آزمایشگاهی برای، دست‌یابی حداکثر به اطلاعات و به دست آوردن دانش در رابطه با سیستم‌های شیمیایی، داده‌های شیمیایی را تفسیر و تحلیل می‌کند [۵]. تحلیل دسته داده‌های پیچیده حاصل از دستگاه‌های طیف‌بینی با روش‌های کمومتریکس از آن جهت مفید است که بیشتر اطلاعات حفظ و الگوهای پنهان در داده‌ها کشف می‌شوند. از این رو، این روش‌ها برای تحلیل داده‌های حاصل از نمونه‌های پیچیده مناسب هستند.

در سال‌های اخیر تعدادی از پژوهشگران از روش‌های کمومتریکس در شناسایی بست‌های آلی آثار تاریخی بهره برده‌اند. سارمینتو[1] و همکارانش با هدف طبقه‌بندی بست‌های آلی در آثار هنری از روش طیف‌بینی زیر قرمز و تحلیل مولفه‌های اصلی[2] (PCA) استفاده کرده‌اند. نمونه‌های موردی آن‌ها سه نوع شیء مختلف، شامل کاغذ دیواری، نقاشی سه پایه‌ای و مجسمه رنگ شده است که دارای ارزش تاریخی، فرهنگی و هنری بوده‌اند [۶]. کاری مشابه را میگل و همکارانش برای شناسایی بست‌های پروتئینی نقاشی‌های قرون وسطی انجام داده‌اند. این گروه برای شناسایی انواع گوناگون پروتئین از روش‌های تحلیل خوشه‌بندی سلسله مراتبی[3] (HCA)، PCA و هم‌چنین برای انجام آنالیزهای کمی از روش‌های کم‌ترین مربعات کلاسیک[4] (CLS) و رگرسیون کم‌ترین مربعات جزیی[5] (PLSR) استفاده کرده‌اند [۷].

دیوارنگاره ساختاری پیچیده است که در آن لایه‌ها از درونی‌ترین لایه به ترتیب، تکیه‌گاه، لایه آستر، لایه بستر، لایه تدارکاتی، لایه رنگ و لایه محافظت‌کننده هستند [۸]. در نمونه‌برداری مکانیکی از لایه رنگ که در بیشتر روش‌های شناسایی ناگزیر از این کار هستیم، احتمال ورود مواد لایه‌های دیگر به نمونه وجود دارد. با دانستن این موضوع که در آنالیز این نمونه‌ها، حضور این مواد موجب پوشیده شدن طیف‌های شاخص بست و در نتیجه ابهام در تفسیر طیف‌ها می‌گردد،

1- A. Sarmiento

۲- روش تحلیل مولفه‌های اصلی (Principal Components Analysis) یک روش استاندارد برای تبدیل داده‌ها به مولفه‌های آن‌ها است. در این روش سه محدودیت نرمال بودن داده‌ها، عمود بودن مولفه‌های اصلی بر یکدیگر و بیشینه بودن واریانس۲ در بردار اول بر روی داده‌ها اعمال می‌شود. در این روش با سعی در استخراج مولفه‌های اصلی داده‌ها، حجم داده‌ها کاهش می‌یابد [۵].

3- Hierarchical Cluster Analysis
4- Classical Least Squares
5- Partial Least Squares Regression

هدف اصلی این پژوهش، حذف اثر تداخلی موادی چون رنگدانه‌ها و مواد معدنی موجود در لایه‌های دیوارنگاره در شناخت بست این آثار به وسیله روش FTIR با به کارگیری روش‌های کمومتریکس است. از آن جا که دوران طلایی دیوارنگاره در ایران در دوره صفوی و شهر اصفهان است، نمونه موردی این پژوهش خانه سوکیاس است که واقع در اصفهان، مربوط به دوره صفوی و مزین به دیوارنگاره‌ها است. هم چنین به این دلیل که تاکنون مطالعات قبلی بر شناسایی بست دیوارنگاره‌های تصویری تمرکز داشته‌اند، پژوهش حاضر روی شناسایی بست دیوارنگاره‌های تزئینی[۱] انجام شده است تا مکمل مطالعات پیشین باشد [۹، ۸].

در مقالات منتشر شده تاکنون از روش تحلیل مولفه‌های اصلی برای شناسایی بست به کار رفته در آثار هنری و تاریخی استفاده شده است [۶، ۷]. هم چنین نمونه‌های استاندارد پژوهش‌های قبلی، پیچیدگی (نمونه‌های استاندارد شامل رنگ و بست) نداشتند. در این پژوهش به منظور در نظر گرفتن مواد لایه‌های زمینه و آستر تعداد نمونه‌ها بیشتر و پیچیده‌تر شدند و هم چنین از میان روش‌های کمومتریکس، روش SIMCA[۲] انتخاب شد.

۲ـ بخش تجربی

۲ـ۱ـ مواد

موادی که برای تهیه نمونه‌های استاندارد استفاده شدند، شامل رنگدانه‌های آبی لاجورد[۳]، قرمز اخرا[۴]، آبی نیل[۵]، سفیداب شیخ[۶] و گِل سفید و بست‌های روغن بزرک، صمغ عربی[۷] و زرده تخم مرغ و گچ اصفهان و سریشم[۸] هستند که از مراکز موجود در بازار اصفهان خریداری شده‌اند. انتخاب مواد براساس بررسی مطالعات پیشین و گزینش ساختارهایی بود که بیش‌ترین کاربرد را در نقاشی‌های دیواری تاریخی در اصفهان داشته‌اند [۱۰، ۸].

۲ـ۲ـ روش کار

در بخش آماده‌سازی نمونه ها، دو مجموعه نمونه در نظر گرفته شد. دسته اول شامل نمونه‌های منفرد از هر ماده‌ای که ذکر شد و دسته دوم نمونه-های ساخته شده، شامل مخلوطی از نمونه‌های دسته اول است. به این صورت که پیچیدگی هر تیغه شیشه ای نمونه با اضافه کردن ماده‌ای جدید در تیغه‌های شیشه ای بعدی افزایش می‌یابد. در واقع دسته دوم مطابق با پیچیدگی دیوارنگاره واقعی ساخته شده است.

نمونه‌های دسته اول به این صورت تهیه شدند که در نمونه‌های استاندارد شامل رنگدانه‌ها، رنگدانه‌ها با آب مخلوط شدند و روی تیغه-های شیشه ای با قلم‌موی تمیز در لایه‌های نازک اجرا شدند. گچ نیز پس از سائیده شدن در هاون با آب مخلوط شد و به همین صورت روی تیغه شیشه‌ای اجرا شد. بست‌های صمغ عربی، زرده تخم مرغ و سریشم با آب مخلوط شدند و بر روی تیغه شیشه‌ای کشیده شدند، روغن بزرک نیز بدون هیچ حلالی بر روی تیغه شیشه‌ای کشیده شد. تعداد ۱۰ نمونه به این ترتیب ساخته شدند. در دسته دوم نمونه‌هایی که شامل مخلوطی از رنگدانه و بست (لایه رنگ) بودند به تعداد ۱۳ نمونه و نمونه‌هایی که شامل لایه رنگ و لایه بستر (مخلوطی از مواد رنگدانه و بست در یک لایه و مخلوطی از همان بست و سفیداب شیخ و یا گل سفید در لایه دیگر) بودند به تعداد ۲۰ نمونه و نمونه‌هایی شامل لایه رنگ، بستر و آستر (لایه رنگ در رویین ترین لایه، لایه بستر در لایه زیر آن و لایه آستر شامل گچ و سریشم در زیرین ترین لایه) به تعداد ۲۰ نمونه ساخته شد. در مجموع ۶۳ نمونه ساخته شد. نمونه‌برداری از نمونه‌های استاندارد از نقاط مختلف یک تیغه شیشه‌ای انجام شد.

نمونه‌های تاریخی به صورت مکانیکی و با تیغ بیستوری از سطح بنای خانه سوکیاس و از قسمت‌هایی با رنگ‌های آبی، سفید و قرمز برداشته شدند (شکل ۱). نمونه تاریخی به این دلیل از سه رنگ متفاوت برداشته شد تا هم زمان تفاوت تأثیر رنگدانه‌ها در شناخت بست با یکدیگر نیز بررسی شود. روش FTIR برای آنالیز نمونه‌های استاندارد و نمونه‌های تاریخی استفاده شد. در مرحله آماده‌سازی نمونه، از روش قرص‌سازی با KBr استفاده شد. تمامی طیف‌ها با دستگاه Thermo Nicolet spectrometer Nexus 470 در حالت جذب و در محدوده ۴۰۰ cm^{-1} تا ۴۰۰۰ cm^{-1} شده‌اند. قدرت تفکیک دستگاه در همه نمونه‌ها ۴ cm^{-1} با تعداد ۳۲ روبش است. از نرم‌افزار دستگاه OMNIC نسخه ۶,۱ استفاده گردید و در نتیجه طیف‌ها با آن پردازش و تصحیح خط زمینه[۹] شدند.

۱- دیوارنگاره‌های تزئینی یا غیر تصویری شامل تزئینات تذهیبی گل و بته‌ای اسلیمی، ترنجی، حیوانی تشعیری و غیره است. در واقع هر دیوارنگاره‌ای که شامل تصاویر انسانی نباشد [۱۱].

2- Soft Independent Modeling of Class Analogy
مدل‌سازی مستقل نرم از طبقه‌بندی تجزیه‌ای

3- Ultramarine Blue (SiO_2, $A1_2O_3$, Na_2O, S)

4- Red Ochre (Fe_2O_3 بیشتر از ۹۰٪)

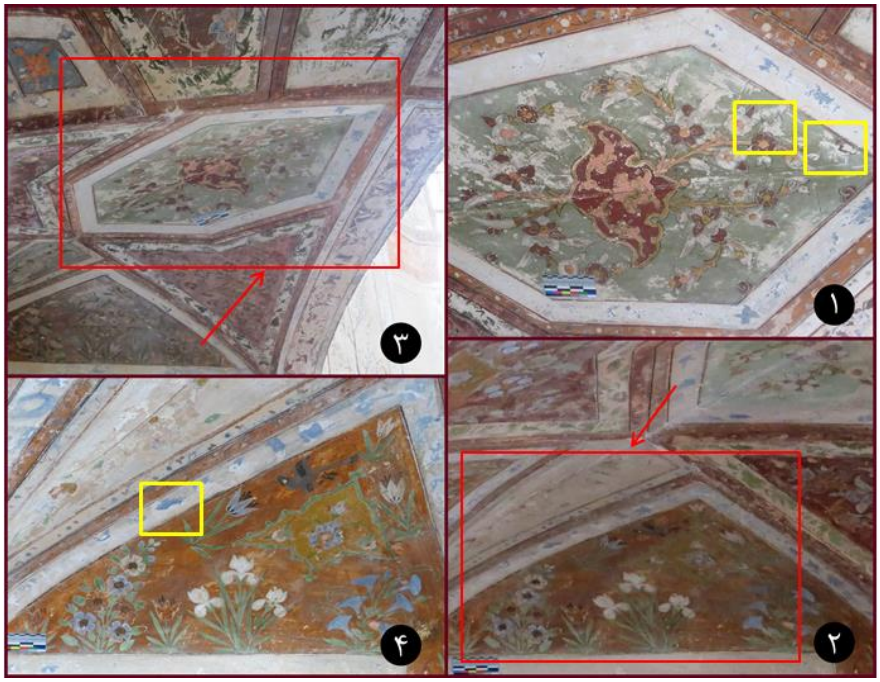
5- Indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$ ماده اصلی آن)

6- Lead White ($(PbCO_3)2{\cdot}Pb(OH)_2$)

۷ - صمغ عربی یکی از پرکاربردترین بست‌ها در ایران است. این صمغ از گیاهی از تیره آکاسیا که در آفریقا و به خصوص سنگال می‌روید، به دست می‌آید. صمغ عربی مخلوطی از املاح کلسیم، منیزم و پتاسیم در کمپلکسی از ساکاریدهای آرابینوز، گالاکتوز، رامنوز و مانومتیلوز و اسید گلوکورونیک است [۱۲].

۸ - پروتئین شاخص موجود در پوست، استخوان و پی پستانداران، کولاژن است که اساس ژلاتین و سریشم است [۱۲].

9- Baseline correction



شکل ۱: نمونه‌برداری از طبقه همکف جبهه جنوبی، شاه‌نشین خانه سوکیاس؛ شماره۲ و ۳: مستطیل‌ها نشان‌دهنده محل نمونه‌برداری‌ها از نمای باز هستند، شماره ۱ و ۴: قسمت‌های نمونه‌برداری شده.

روش SIMCA از انواع روش‌های طبقه‌بندی داده‌ها در کمومتریکس است. ایده این تکنیک مبنی بر این اصل است که دو دسته داده‌ها می‌توانند با هم تداخل داشته باشند که در این صورت نمونه متعلق به هر دو دسته است [۱۳]. در این روش، SIMCA روش‌های آماری‌ای را به کار می‌برد تا با تعیین فاصله بین گروه‌ها در الگو به طور هندسی معلوم کند که نمونه‌ای داخل و یا خارج یک الگو قرار دارد. روش SIMCA را می‌توان به صورت روش چند عملکردی PCA دانست. زیرا این روش برای هر دسته از نمونه‌ها، PCA جداگانه اعمال می‌کند. نمونه‌ها در گروه‌ها و خوشه‌های مشابه جمع می‌شوند [۱۴].

داده‌های حاصل از آنالیز نمونه‌ها با روش FTIR با روش SIMCA تحلیل شدند. پیش از آن داده‌ها با روش تمرکزدهی روی میانه [۱] اصلاح شدند. برای اجرای تحلیل SIMCA از نسخه دوم نرم‌افزار Pls Toolbox استفاده شد.

۳ـ نتایج و بحث

۳ـ۱ـ تفسیر طیف های FTIR

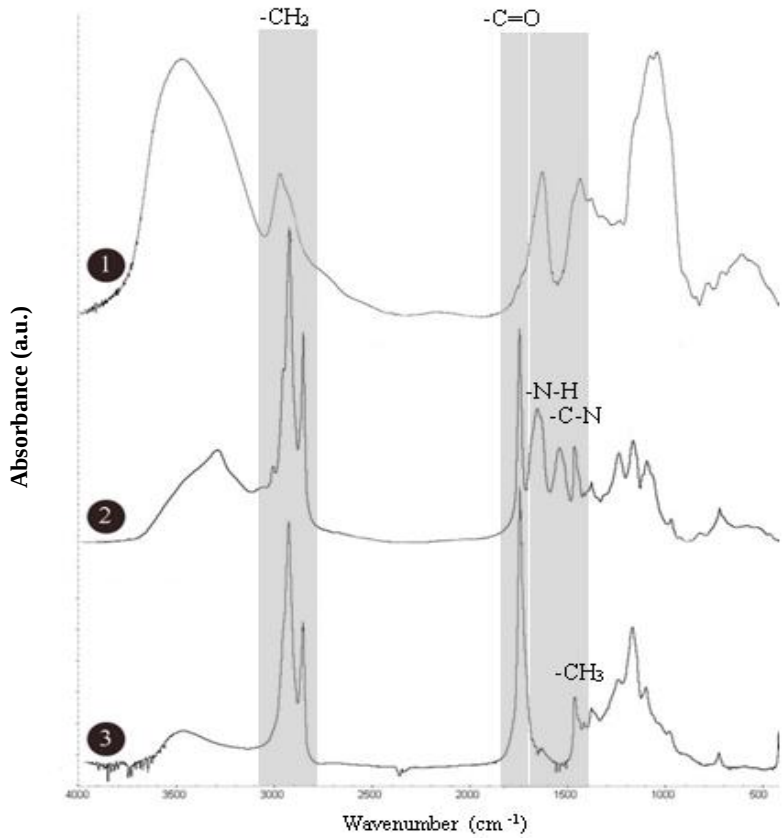
طیف FTIR سه بست خالص صمغ عربی، زرده تخم مرغ و روغن بزرک در شکل ۲ نشان داده شده است. نواحی شاخص طیف هر یک از این بست‌ها در جدول ۱ آمده است. در شکل ۳، طیف‌های FTIR نمونه‌های سه بست خالص مخلوط با رنگدانه قرمز اخرا آمده است.

با توجه به شکل ۳ ملاحظه می‌شود که اگر در نمونه‌ای زرده تخم‌مرغ به تنهایی وجود داشته باشد، بست قابل تشخیص است. ساختار سه پله‌ای پیک‌های طیفی که در محدوده ۱۴۵۰، ۱۵۵۰ و ۱۶۵۰ cm^{-1} ایجاد می‌شوند و نیز گروه کربونیل در حدود ۱۷۳۰ cm^{-1} وجود این بست را اثبات می‌کند. در نمونه استانداردی که حاوی بست روغن بزرک است، پیک کربونیل با پیک‌های ناشی از رنگدانه قرمز اخرا پوشانده نشده است. پیک ۱۴۶۰ cm^{-1} که از دیگر پیک‌های شاخص روغن بزرک خالص است در این نمونه قابل تشخیص است. برخلاف این دو، طیف رنگدانه قرمز اخرا پیک‌های شاخص صمغ عربی را کاملاً پوشانده است و بنابراین نمی‌توان از طیف‌های حاصل بست را شناسایی کرد. در نمونه‌های استانداردی که ساختار لایه‌ها پیچیده و در نتیجه تعداد مواد در آن‌ها بیش‌تراست، بسیاری از پیک‌های شاخص بست‌ها پوشانده می‌شوند و یا به قدری از شدت آن‌ها کاسته می‌شود که قابل تشخیص نیستند. همان طور که از این قسمت نتیجه می‌شود تفسیر طیف‌های FTIR به دلیل پیچیدگی نمونه ها به تنهایی نمی‌تواند در شناسایی بست نمونه‌ها کمک کند. بنابراین از روش SIMCA استفاده شد.

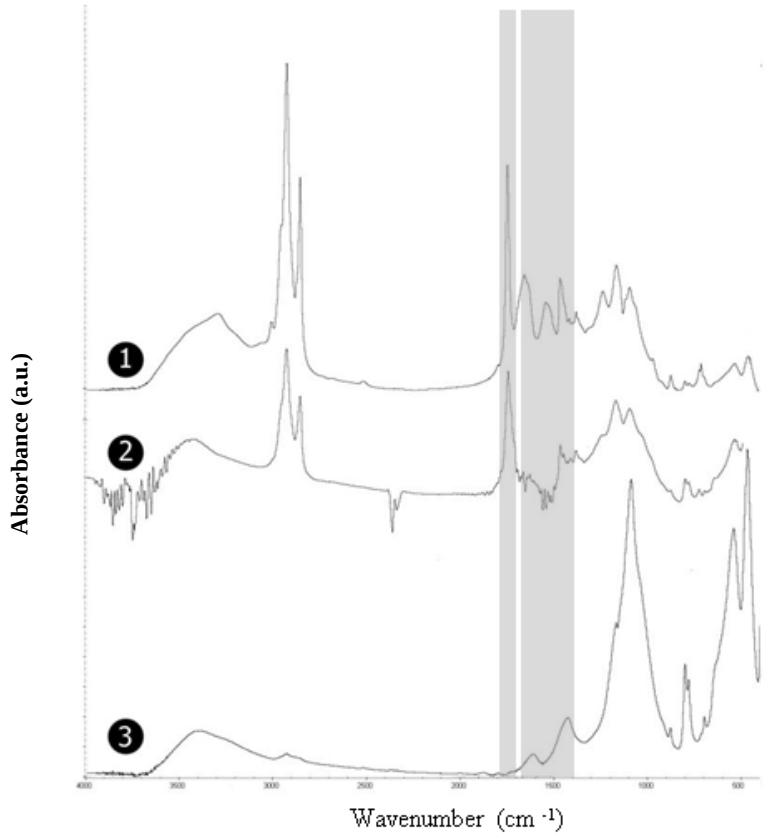
1- Mean centering

جدول ۱: نواحی جذبی شاخص بست‌های صمغ عربی، روغن بزرک و زرده تخم مرغ[۱۶، ۱۵]

بست	نواحی ارتعاشی (cm^{-1})	
صمغ	کربونیل کششی (C=O)	۱۰۸۰
	کربوکسیل	۱۶۲۰
	گروه متیلن کششی(CH_2)	۲۹۳۰
	پیک پهن مربوط به O-H کششی مخصوص کربوهیدرات‌ها	۳۵۰۰
روغن بزرک	CH_3 متقارن خمشی	۱۴۶۰ حدود و ۱۳۷۸
	کربونیل (C=O)	۱۷۴۰ و ۱۷۵۰
	گروه متیلن کششی (CH_2)	۲۸۵۰ و ۲۹۳۰
	پیوند اولفینی کششی (=C–H)	۳۰۲۰
زرده تخم مرغ	آمید نوع سوم (C–N خمشی)	۱۴۵۰
	آمید نوع دوم (۶۰٪ N–H خمشی و ۴۰٪ C–N کششی)	۱۵۵۰
	آمید نوع اول (۸۰٪ C=O کششی)	۱۶۵۰
	۱۰٪ C-N کششی و ۱۰ ٪N_H خمشی	۲۸۵۰ و ۲۹۳۰
	دو پیک نشان‌دهنده متیلن و در نتیجه لیپید	۳۳۰۰ و ۳۱۱۰
	ناحیه N–H کششی در رزونانس با جذب اورتون (آمید نوع دوم × ۲)	



شکل ۲: طیف سه بست صمغ عربی، زرده تخم مرغ و روغن بزرک به ترتیب شماره‌گذاری.



شکل ۳: طیف نمونه‌های حاوی رنگدانه ی قرمز اخرا و بست‌های زرده تخم مرغ، روغن بزرک و صمغ عربی به ترتیب شماره‌گذاری.

۳ـ۲ـ تحلیل کمومتریکس با روش SIMCA

داده‌های حاصل از نمونه‌های استاندارد با روش SIMCA تحلیل شدند. این روش در دو مرحله الگوسازی و مرحله پیش‌بینی انجام شد. ۴۱ نمونه برای الگوسازی و ۱۵ نمونه برای ارزیابی کارایی این الگو استفاده شدند. از ۴۱ داده برای ساخت مدل کالیبراسیون،۱۳ نمونه برای دسته اول (بست صمغ عربی)، ۱۵ نمونه برای دسته دوم (بست زرده تخم مرغ) و ۱۳ نمونه برای دست سوم (بست روغن بزرک) استفاده شد. در روش SIMCA، ابتدا هر دسته با روش PCA جداگانه پردازش شدند. با توجه به PC ها می‌توان فاصله اطمینان را محاسبه کرد و در نتیجه بعد از تصویرسازی هر نمونه تاریخی می‌توان هر یک را به دسته‌ای که در آن قرار دارند، نسبت داد. بر اساس نرم‌افزار Pls Toolbox و ارائه نمودارهای Press[1]، ۸ مولفه اصلی انتخاب شد. نمودارهای Press در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. لازم به ذکر است کل نواحی در این روش در نظر گرفته شدند. تعداد ۸ مولفه اصلی در مجموع ۹۵٪ از واریانس را دارا هستند.

نمودار Press نشان‌دهنده توانایی پیش بینی برای PCA است و با استفاده از روش Cross validation محاسبه می‌شود. در این روش برای نمونه‌ها به تعداد n، iامین نمونه کنار گذاشته می‌شود (i = 1, …, n). در واقع هربار یک نمونه باید کنار گذاشته شود و با نگه داشتن PC (Principal components) به تعداد K مدل PCA ساخته می‌شود. در مرحله بعد نمونه کنار گذاشته شده با مدل پیش‌بینی می‌شود و مقدار پیش‌بینی شده با مقدار اصلی خودش مقایسه می‌شود:

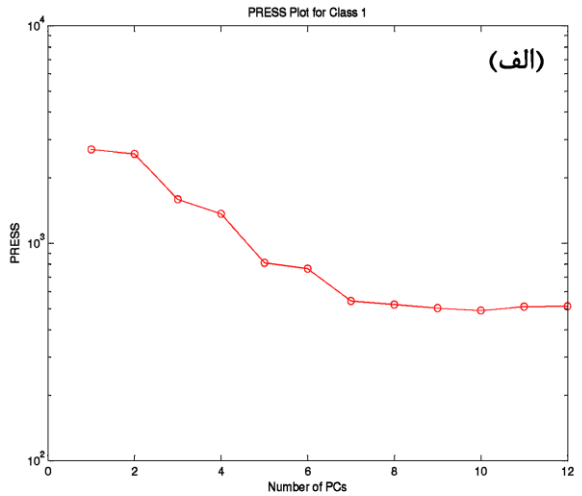
$$\mathrm{PRESS}_k = \sum_{i=1}^{n} \left\| \mathbf{x}_i - \hat{\mathbf{x}}_{-i} \right\|^2 \qquad (۱)$$

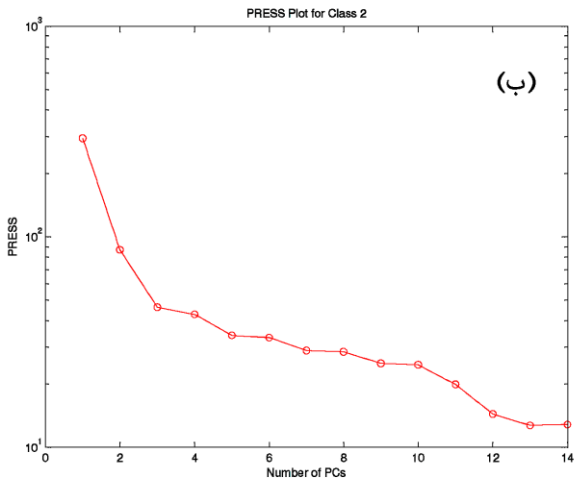
که در رابطه ۱ X_i مقدار اصلی نمونه کنار گذاشته شده و $\hat{X}\text{-}i$ مقدار پیش‌بینی شده است و K نیز نشان‌دهنده تعداد PC ها می‌باشد.

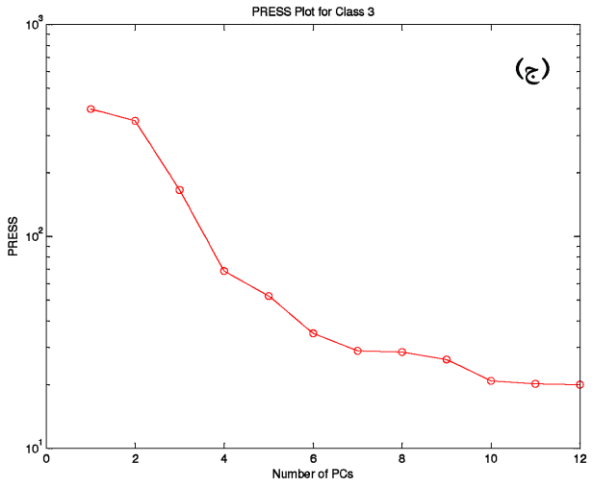
از آن جا که SIMCA از انواع روش‌های طبقه‌بندی یک دسته‌ای[2] است، تحلیل الگو به این صورت انجام می‌شود که داده‌های هر دسته جداگانه تحلیل می‌شوند. به طور مثال در تحلیل داده دسته اول، دسته اول به صورت جداگانه در نظر گرفته می‌شود و بقیه داده‌های دسته‌های دیگر در کنار آن قرار می‌گیرند (شکل ۵).

1- Predicted sum of squares

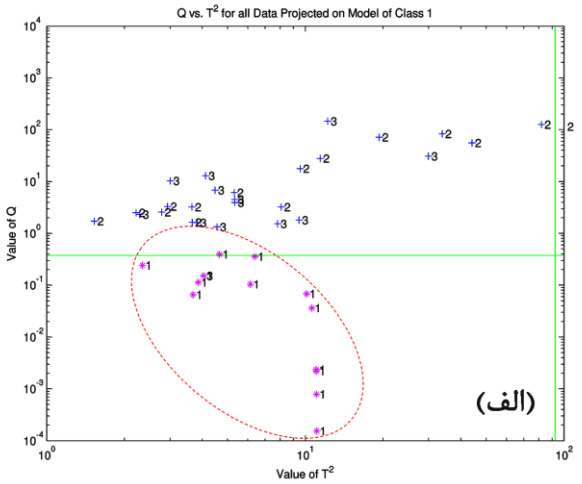
2- One Class Classifiers

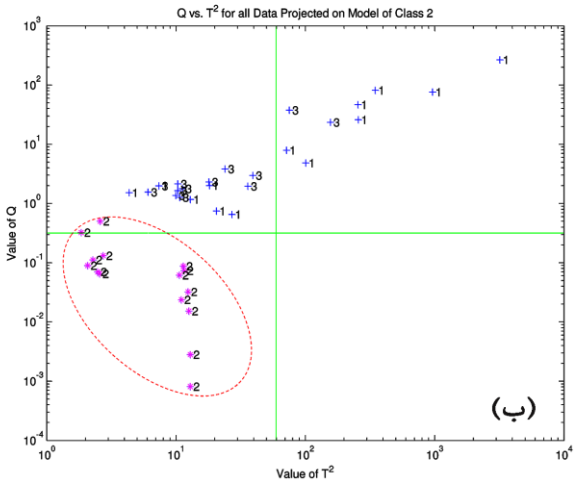


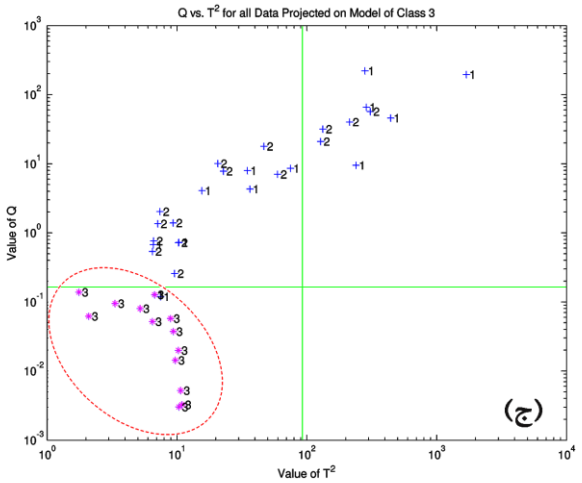




شکل ۴: نمودار Press دسته‌ی اول (صمغ عربی)، دوم (زرده تخم مرغ) و سوم (روغن بزرک) به ترتیب الف، ب و ج.







شکل ۵: نمودار ارزش T^2 نسبت به Q در الگو SIMCA؛ شماره ۱، ۲ و ۳ و نیز نمودارها به ترتیب برای بست‌های پلی ساکاریدی، زرده تخم مرغ و روغن بزرک هستند. ستاره‌ها دسته‌ای هستند که در الگو تصویرسازی شده‌اند.

در نمودارهای هر دسته در مدل SIMCA، عدد T^2 هوتلینگ[1]، محاسبه‌ای رایج برای تعیین معنی‌داری فواصل چندمتغیری است. برای درک آن می‌توان این طور فرض کرد که عدد T^2، محاسبه می‌کند که آیا i که با تک متغیر xi اندازه‌گیری می‌شود به دسته g تعلق دارد یا خیر. هم‌چنین عدد Q برای تخمین مقدار این که چقدر یک نمونه در مدل PC یک دسته‌ای مناسب است به کار می‌رود. محاسبات مربوطه و در نتیجه نمودارها از نرم‌افزار به دست می‌آیند.

در مرحله پیش‌بینی، از ۶ نمونه برای دسته اول، ۴ نمونه در دسته ی اول و ۲ نمونه در دسته دوم، از ۳ نمونه برای دسته دوم هر سه در همان دسته و از ۶ نمونه برای دسته سوم همه در همان دسته قرار گرفتند. نتایج حاصل از تصویرسازی نمونه‌های تاریخی در الگوهای SIMCA به این صورت بودند که سه نمونه خانه سوکیاس همگی در دسته دوم (زرده تخم مرغ) قرار گرفتند.

۴ـ نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، روشی جدید برای شناسایی بست از طریق تحلیل طیف‌های FTIR نمونه‌ها با روش‌های کمومتریکس ارائه شده است. به این منظور نمونه‌های استانداردی برای طراحی الگوی مناسب داده‌ها ساخته شدند. از میان روش‌های کمومتریکس، روش SIMCA برای طبقه‌بندی داده‌ها استفاده شد که توانست داده‌ها را طبقه‌بندی کند. در این روش با در نظر گرفتن کل اطلاعات داده‌های طیف‌بینی نمونه‌های استاندارد و تاریخی، شناسایی بست که با روش‌های معمول کاری دشوار و زمان بر است، انجام شد. بر اساس این تحلیل، هر سه نمونه تاریخی که از سه قسمت با رنگ‌های آبی، قرمز و سفید از نقاشی‌های دیواری مورد مطالعه در خانه سوکیاس برداشته شده بود، دارای بست زرده تخم مرغ هستند. با توجه به نتایج می‌توان گفت تأثیر عوامل مداخله‌گر رنگدانه‌ها و مواد معدنی لایه‌های دیگر در شناسایی بست دیوارنگاره تا حدود زیادی حذف شد و نیز نمونه‌برداری از رنگ‌های متفاوت، تأثیری بر نتیجه نهایی ندارد.

1- Hotelling T^2

۵ـ مراجع

1. J. Carswell, New Julfa: The armenian churches and other buildings. Oxford University Press, UK. 1968, 30-34.
2. K. Haji Ghasemi, Mansions of esfahan. Shahid Beheshti University, Tehran. 1377, 90-93.
3. R. J. Boyle, R. Newman, H. Brown, Analysis of paint binders,in Milk and eggs: the american revival of tempera painting, 1930-1950. Brandywine River Museum, University of Washington Press, Washington. 2002, 170-178.
4. M. T. Doménech-Carbó, Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks. *Anal. Chim. Acta*. 621(2008), 109-139.
5. D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, S. N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman, Chemometrics: a textbook. Elsevier Science, Amsterdam. 1988, 5-369.
6. A. Sarmiento, M. Pérez-Alonso, M. Olivares, K. Castro, I. Martínez-Arkarazo, L. A. Fernández, J. M. Madariaga, Classification and identification of organic binding media in artworks by means of fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis. *Anal. Bioanal. Chem*. 399(2011), 3601-3611.
7. C. Miguel, J. A. Lopes, M. Clarke, M. J. Melo, Combining infrared spectroscopy with chemometric analysis for the characterization of proteinaceous binders in medieval paints. *Chemom. Intell. Lab.* 119(2012), 32-38.
8. H. Aslani, Research on temttpera painting in isfahan school of wall painting, congress of isfahan school, The collection of essays on painting, Iran Academy of Art, Tehran, Iran, I(2007), 323-352.
9. F. Koleini, Identification of binding medium used in wall paintings of Sukias house central hall. *Restor. Res.* 3(2008), 85-93.
10. A. H. Karimy, M. Hosseini, Binding mediums in old persian technical painting and calligraphy treatises. *J. Plastic Appl. Art*. 9 (In Press).
11. H. Aghajani Esfahani, Paintings restorations. *Asar*. 1(1359), 79-90.
12. A. Karimy, Methodology of binding media identification in persian wall paintings (emphasizing on using historic treaties and non-destructive methods), Phd thesis, Art University of Isfahan, Iran, 2013.
13. R. Brereton, Chemometrics for pattern recognition. Wiley, UK. 2009, 235-239.
14. K. R. Beebe, R. J. Pell, M. B. Seasholtz, Chemometrics: A practical guide. Wiley, Canada. 1998, 134-183.
15. M. Derrick, D. Stulik, J. M. Landry, Infrared spectroscopy in conservation science. The Getty Conservation Institute, New York. 1999, 100-113.
16. B. H. Stuart, Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications. John Wiley & Sons Ltd, UK. 2004, 71-93.