تقييم تأثير بعض أنواع الزيوت الطيارة علي تحسين خواص بعض مواد التقوية التقليدية المستخدمة في تثبيط نمو الفطريات على الآثار الحجرية

Evaluation of the Effect of some Types of Volatile Oils on Improving the Properties of some Traditional Consolidating Materials used to Inhibit Fungi Growth on Stone Monuments

أميرة عبد الحكيم حمدي*، محسن محمد صالح[1]، شريف النجدى[2]، عبير فؤاد الهجرسي[3].

*معمل الأحجار والنقوش الجدارية -مركز ترميم الآثار-المتحف المصري الكبير، [1]قسم ترميم-كلية الآثار-جامعه القاهرة، [2]قسم نبات-كلية العلوم-جامعة القاهرة، [3]قسم ترميم-كلية الآثار- جامعة الفيوم.

Amira_Hakim87@yahoo.com

الملخص

يعتبر تأثير التلف الميكروبي في حقل ترميم وصيانة الآثار مشكلة ممتدة من الصعب التحكم فيها أو مقاومتها، ولذا توجهت جهود المرممين على مر السنوات في محاولة تثبيط النشاط الميكروبي ومحاولة مقاومتها بطرق طبيعية وكيميائية دائما ما يترتب على ذلك مظاهر تلف أخرى. ومن هنا جاءت فكرة خلط بعض الزيوت المثبت فاعليتها فى المقاومة البيولوجية للكائنات الحية الدقيقة خصوصاً الفطريات مع أنواع البارالويد المختلفة (بارالويد ب 66 – بارالويد ب 72 – بارالويد ب 82) لتحسين خواصها من ناحية المقاومة البيولوجية وكذلك دراسة مقدار تحسن خواص ماده التقوية نفسها بإضافة هذه الزيوت الطبيعية إليها.

في هذه الورقة البحثية تم إضافة (زيت القرنفل – زيت القرفة – زيت الزعتر) إلى مواد البارالويد المختلفة. وقد اظهرت النتائج أن زيت الزعتر له القدرة على تثبيط فطر *Aspergillus niger* و*Penicillium Citrinium* و*Cladosporium Herbarium* عند تركيز 5% فقط وهي الفطريات التي وجدت في المسحة التي تمت على الآثر قيد الدراسة والتطبيق، كما أنه لم يُغير من لون الاحجار عند قياسها بجهاز السبكتروفوتوميتر.

وإستطاع كل من زيت القرفة والقرنفل تثبيط التلف الميكروبي ألا أنهما تسببا في دكانه طبقة الباتينا للأحجار وذلك دون الإخلال بوظيفة البارالويد كمادة تقوية.

الكلمات الدالة: الزيوت الطيارة، البارالويد، التثبيط الفطري، التلف الفطري، زيت القرنفل،زيت القرفة،زيت الزعتر، الآثار الحجرية .

Abstract

The Impact of Microbial Damage in the field of Antiquities Restoration and Conservation is a Protracted Problem that is Difficult to Control or Resist. Therefore, the Efforts of Restorers Have Been Directed Over the Years to Try to Discourage Microbial Activity and Try to Resist it by Natural and Chemical Methods, which always Results in other Manifestations of Damage. Hence the Idea of Mixing some Oils Proven to be Effective in Biological Resistance to Microorganisms, Especially Fungi, with Different Types of Paraliod such as (Paraloid B

66- Paraliod B 72- Paraliod B 82) to Improve their Properties in Terms of Biological Resistance, as well as Study the Extent of Improvement in the Properties of the Strengthening Material itself by Adding These Natural Oils to it.

In this Research paper, (Clove oil - Cinnamon oil - Thyme oil) was Added to the Different Paraliod Materials. The Results Showed that Thyme Oil has the Ability to Inhibit the Fungus *Aspergillus Niger*, *Penicillium Citrinium* and *Cladosporium Herbarium* at a Concentration of Only 5%, Which are the Fungi that were Found in the Impact Swab, and it did not Change the Color of the Stones when Measured by a Spectrophotometer.

Both Cinnamon and Clove Oil were able to Inhibit Microbial Damage, but they Caused the Darkening of the Patina Layer of the Stones, without Compromising the Function of Paraliod as a Strengthening substance.

Keywords: volatile oils, Paraliod, Fungal Inhibition, Fungal Damage, Clove oil, Cinnamon oil, Thyme oil, stone monuments.

المقدمة:

التلف الميكروبي هو أحد العوامل المتلفة للآثار عموماً وهي تشمل الأشنة والأكتينوميستات والفطريات والبكتيريا [1] وقد يتمثل هذا التلف في صورة تلف مباشراً أو غير مباشر[2] لذلك وجب البحث عن العلاج لإيقاف هذا التدهور وتعويض الآثر عن الضعف الناتج عن التلف من خلال عمليات التقوية والتي تعتبر من الإجراءات التي تهدف إلى استعادة القوة الميكانيكية والفيزيائية للحجر مع الحفاظ على لون طبقة الباتينا [3] .

ومن أكثر أنواع التلف الميكروبي إنتشارا هو الفطريات التي تصيب الآثار الحجرية الجيرية و تتسبب فى تفتت مادة الأثر او التغلغل بداخله و منعه من القيام بوظيفته على المدي البعيد من خلال تحوله إلي مواد هشه و مفتته بالكامل قابلة للإذابة عن طريق التفاعل [4] كما أن بعض هذه الفطريات تعمل على كسر الروابط الكيميائية الموجودة فى مواد الترميم السابقة مثل مواد التقوية المكونة من البوليمرات التقليدية مثل البارالويد بأنواعه و التي وضعت لحماية الآثر[5].

قام المرممين عبر العصور المختلفة بإستخدم المواد الكيميائية المناسبة مذابة فى المذيبات العضوية بهدف حماية الأثر [6] من تأثير عوامل التلف المختلفة كالحرارة و الرطوبة و الكائنات الحية الدقيقة و الحشرات [7] و غيرها و

[1] Price.C: Stone Conservation an Overview of Current Research, research in Conservation, Getty Conservation Institute, 1996, PP.9-10

[2] دعبس، محمد يسري: تلوث الهواء وكيف نواجهه، مكتبة الأسكندرية، 1996، ص18

[3] Tulliani, T., Farmia, A, Mano M.: Organic - Inorganic Material for the Consolidation of Plaster, Journal of Cultural Heritage, 2;2001, PP.364-371

[4] Garg, k., Jain, K., Mishra, A., Role of Fungi in The Deterioration of Wall Painting, The Science of the Total Environments, Vol. 167, 1996, PP. 255 – 271.

[5] Kumar.R, Kumar. A: Biodeterioration of Stone in Tropical Environments an Overview, Getty Conservation institute, 1999. PP.5-10

[6] البنا، السيد محمود : ترميم وصيانة الآثار والمواقع التاريخية فى القوانين المصرية وفى المواثيق والمؤتمرات الدولية، مكتبة زهراء الشرق، 2017 م ،ص 15

[7] محمد، صفا عبد القادر: دراسة تقنية وعلاج و صناعة المراكب الخشبية الأثرية فى العصر الفرعوني تطبيقاً على أحد النماذج المختارة، ماجستير، قسم ترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2005م ،ص45

يفضل أن تكون هذا المواد قادرة على مقاومة هذه العوامل المتلفة لفترة طويلة لا تقل عن سته أشهر عندما يحين موعد الصيانة الدورية [8] ، تعمل المواد المقوية على إكساب الآثر خواص جديدة تزيد من مقاومته الميكانيكية، وتعدل من خواصه الكيميائية أحياناً حتي يكون لها القدرة على ربط حبيبات المعادن المتواجدة داخل تركيب الحجر بعضها ببعض، و كذلك فإنها تقلل من معدل تَشرب السطح الحجري للرطوبة دون غلق المسام الطبيعية [9].

يعتبر البارالويد بجميع مشتقاته واحد من أبرز مواد التقوية في مجال الآثار الحجرية وعلى الرغم من نجاح إستخدامه فإن له عيوب لا يمكن التغاضي عنها، فالبارلويد B72 لا يمكنه التفاعل مع الرطوبة لذا لا يمكن إستخدامه مع المباني والأحجار في الأماكن الساحلية المحتوية على نسبة رطوبة عالية ولا يمكن إستخدامه في أي بيئة رطبة كما انه يمكن مهاجمته ميكروبياً وحشرياً وهو أمر يعتبر نقطة ضعف شديدة به [10] كما أن البارالويد ب 66 يتصلب سريعاً عند تعرضه للهواء خاصة الهواء الجاف الذي يُعجل من سرعة جفافة مما يجعله غير ملائم للأحجار الضعيفة لقلة مقاومته للظروف الجوية وعوامل التعرية المختلفة مما يجعل من الصعب تطبيقه في الأماكن شديدة الحرارة مثل مقابر الأقصر وأسوان والوادي الجديد، كذلك فأن بعضها يحدث له تقصف مثل بارالويد ب 44 عند تعرضها لظروف حرارة و رطوبة غير متحكم فيها كما انها لا تقاوم التلف الميكروبي عند وجود رطوبة عالية حوله [11] . وهذا أيضاً ما ينطبق على البارالويد ب 67 فمن أبرز عيوبه تأثره بالعوامل الجوية لذا لا يمكن إستخدامه في الآثار المكشوفة حيث يتغير لونه ويميل للأصفرار كلما زادت التقلبات الجوية خاصة في حالة إرتفاع درجة الحرارة ويُهاجمه ميكروبياً ايضاً [12] .

لذا فقد تم التفكير في خلط مواد التقوية التقليدية بمواد لها القدرة على المقاومة البيولوجية لمواجهه مشاكل التلف الميكروبي فيمكن إستخدام الزيوت الطيارة والتي تعتبر زيوت طبيعية إستخرجت من النباتات العطرية ذات الرائحة النفاذه والتى لا تترك خلفها آثر وإنحلال هذه الزيوت فى الماء ضعيفة و تتشكل علي هيئة قطرات سائلة تطفو فوق السطح لأنها أقل كثافة من الماء، وتستخدم ايضاً كمركبات نانوية تستطيع أن تخترق الكائنات الميكروبية حيث أن الأحجام الصغيرة لذرات هذه الزيوت تجعلها قاردة وبسهولة على إختراق جدار الخلية مؤثرة فى عملياتها المتنوعة ويمكن الحصول على تلك الزيوت من النباتات بواسطة التقطير أو طرق الإستخلاص المختلفة بواسطة المذيبات العضوية أو العصر الهيدروليكي و اخيراً التحلل الإنزيمي [13] .

[8] محمد ، عبد الهادي محمد: علاج و صيانة الآثار غير العضوية، مكتبة زهراء الشرق، 2004،ص30-36

[9] Bourgès, A.: Holistic correlation of physical and mechanical properties of selected natural stones for assessing durability and weathering in the natural environment. Dissertation, LMU München: Faculty of Geosciences, 2006, PP.1-6

[10] Rotler k.: Evaluation of Consolidates on Limestone, Applied on Porous Building, ICCROM, London, 1996, P.154.

[11] Soriano, A., Moliner, B.: Consolidation of Bone Material: Chromatic Evolution of Resins After UV Accelerated Aging, Journal of Paleontological Techniques, Special Volume Number 15, Nov 2016, P.51

[12] Saiz D.: Adhesives and Consolidates Methods for Conservation of Stone, Deterioration and Conservation of Limestone, Rome, 1998, P. 12

[13] عبد المنعم ، اسراء محمود : دراسة تأثير النمل الابيض على تلف الصور الجدارية المنفذة على حامل من الطوب اللبن وطرق مقاومته– تطبيقاً على احدى مقابر بير الشغالة– الوادى الجديد "الواحات الداخلة "، ماجستير، قسم ترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2018 م ،140-148

و كان الهدف من الدراسة تحسين خواص بعض البوليمرات مثل الباراليويد ب 72 و باراليويد ب66، وباراليويد ب 82 بإستخدام (زيت القرفة – زيت القرنفل – زيت الزعتر) المذابة في المذيبات العضوية لجعلها تكتسب خواص مقاومة للكائنات الحية الدقيقة [14] و خصوصاً الفطريات الشائع نموها على الأحجار الجيرية.

وعليه فقد تم إختبار هذه الزيوت الطبيعية الثلاثة ذات الفاعلية الكبيرة فى المقاومة البيولوجية لدراسة تأثيرها و اختبار فاعليتها على القطعة الآثرية محل الدراسة بعد تطبيقها على نماذج تجريبية و اختبارها معملياً على نماذج حجرية و قياس معدل تغيرها اللوني و كذلك بعض اختبارات الخواص الميكانيكية (كقوة الضغط – المسامية – النفاذية – إمتصاص الماء).

المواد و الطرق:

اولاً: المواد :

1. ميديا PDA (Potato – Dextroz ager (Medium :

تم عمل وسط غذائي للفطريات من خلال استخدام Potato – Dextroz ager (Medium) PDA وهي بيئة البطاطس و تم تحضيرها لأنها مناسبة لنمو الفطريات المذكورة ، وذلك لإحتوائها علي سكر الديكستروز و كانت الشركة المصنعه Diamante Scientific ، وتتكون الميديا كالتالى [15] :

- 15 جم آجار Agar

- 20 جم ديكستروز Dextrose

- 1 لتر ماء مقطر Distilled Water

- 200 جم مستخلص البطاطس Potato Infusion Form

- 6-5 درجة أس هيدروجيني PH

و يتم التعقيم في الأوتوكلاف لمدة 20 دقيقة في درجة حرارة 121ºم وضغط جوي 1.5 بار تمهيداً لصبها فى الأطباق وزرع المسحة المأخوذة من الآثر موضوع الدراسة والموجودة بمركز ترميم الآثار بالمتحف المصري الكبير بقطنة طبية معقمة Catton Swab ثم يتم إدخال المسحة تحت جهاز الشفط المركزي لاستبعاد إي غازات أو مواد من الخارج من خلال فتح غطاء الطبق بزاوية 45º وتحضنها على درجة حرارة 30ºم لمدة 7 أيام.

2. باراليويد ب Paraliod B66: 66

وهو من الراتنجات ذات البلمرة المتجانسة Homopolymer ويتكون من بولي بروبيوتيل ميثا اكريليت (PISMA) وهو قابل للذوبان فى الأسيتون، ميثيل ايثيل الكيتون و ايزوبروبانول ليعطي عند الجفاف فيلم ذو درجة تحول زجاجي 50ºم [16] .

3. باراليويد ب Paraliod B72: 72 :

[14] Bullerman.B, Lieu. F, Seier.S: Inhibition of Growth and Aflatoxin Production by Cinnamon and Clove Oils Cinnamon Aldehyde and Eugenal, Journal of Food Science, Volume 42, 1977, PP.1107-1109

[15] https://microbiologyinfo.com/potato-dextrose-agar-pda-principle-uses-composition-procedure-and-colony-characteristics/

[16] لقمة، نادية : علاج و ترميم مجموعة التماثيل الخشبية التي عثر عليها بمصطبة كاعبر دراسات فى علاج و صيانة الأخشاب الجافة ، المجلس الأعلي للآثار ، 2005 م

وهو ذو بلمرة مشتركة و يتكون من بولي ميثيل اكريليت (PMA) و بولي ميثا اكريليت (PEMA) ، (Mehdi Sadat et al , 2009).

4. بارالويد ب 82 :Paraliod B82:

هو عبارة عن بوليمر مشترك ثنائي Binary Copolymers من الأيثيل اكريلات و الميثيل ميثا كريلات (EA- Ethyl Acrylate - Methyl Methacrylate MMA) و يدخل فى تركيب كل من البارالويد ب 44، البارالويد ب 82 كمية ضئيلة جداً من البيوتيل ميثاكريلات (BMA) . (Amparo Linares et al, 2016) كما أن له استقرار حراري إلى حد ما عن باقي البارالويدات و مقاوم للاصفرار و يحافظ على خواصه الميكانيكية و يقاوم الماء ونفاذية الغاز [17] .

جدول رقم (1) يوضح خواص البارالويد طبقا للشركة المنتجة CTS® كالتالي:

الخاصية	بارالويد ب 66	بارالويد ب 72	بارالويد ب 82
الوزن الصلب	%100	%100	%100
المظهر	بودر	بودر	بودر
الكثافة	9.1 رطل /جالون	9.4 رطل /جالون	9.7 رطل /جالون
درجة التحول الزجاجي	50 م°	50 م°	35 م°
معامل الذوبان	9.0	9.3	9.4
الصلابة للأفلام	13-12	11-10	11-10

ثانياً: الطرق :

5. تحضير العينات :

تم عمل عينات من الحجر الجيرى علي شكل مكعب بمقاسات 3X3X3 سم تم جلبه من محاجر المعصرة و الجبلين ثم زرع الفطريات الثلاثة على سطحها لتكون محكاه للقطعة التطبيقية بإختيار نفس مكونات الحجر الجيري الآثري وحقن كل حجر بجراثيم كل فطر على حدى بأبره التلقيح المعقمة Micro Organs needle بعد تسخينها على لهب بنزين و غسلها في الكحول الإيثيلي ثم غمر المكعبات داخل إناء زجاجي و وضعه في الحضانة وتحضنها على درجة حرارة 30°م لمدة 30 يوم لتجهيزها لإدخال المواد المستخدمة فى الدراسة. وقد كانت ظروف التشغيل أثناء التنمية و حقن الفطريات تحت لمبة الأشعة فوق البنفسجية لمدة 20 دقيقة، وعليه فقد تم عمل عينة قياسية للحجر الخام للمقارنة من حيث التغير اللوني.

6. تحضير الزيوت:

تم إستخلاص الزيوت المستخدمة فى هذه الدراسة فى معامل المركز القومي للبحوث بالدقي – القاهرة ، و قد تم الإستخلاص على البارد ومن المعروف أن الزيوت شحيحة في إمتزاجها مع الماء فتم تخفيفها بواسطة الأسيتون

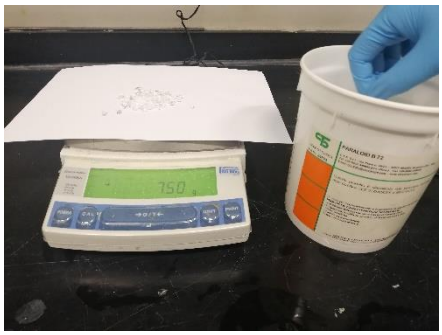
[17] Sadat. M, Irshad. A: Polymeric Coatings for Protection of Historic Monuments, Opportunities and Challenges, Journal of Applied Polymer Science, 2009, PP.1-5

النقي 99% مع مراعاه إستخدام الزيوت مباشراً عقب التخفيف لضمان الحصول على محلول متجانس و كذلك لتجنب تطايره و قد تم مراقبة لون الزيت بعد التخفيف و لوحظ انه لم يؤثر على اي من ألوان الزيوت الثلاثة (القرفة – القرنفل – الزعتر) و لم يكون طبقة رقيقة من الزيت مفصولة على السطح كما هو الشائع عن إستخدام الكحول في التخفيف ، و قد تم إختيار الأسيتون تحديداً لأن مواد التقوية التي سيتم إضافة الزيوت إليها لتحسين خواصها تذوب بشكل كامل في الأسيتون دون تكوين معلق كما هو الحال مع الكحول الذي لا يمكن إذابة البارالويد فيه بشكل كامل لذلك تم مراعاه توحيد مادة التخفيف فى الحالتين و ذلك للحفاظ على دقة النتائج ، و قد حُضرت الزيوت المستخدمة فى التجارب بتركيز 5-10-15-20%

تم تحضير كل من زيت القرفة بأخذ 5 ملي / لتر من الزيت وإذابتهم فى 100 ملي / لتر من الأسيتون لسهولة الإمتزاج بينهما ثم أخذ 10 ملي / لتر منه و إذابتهم فى نفس الكمية ثم أخذ 15 ملي / لتر و 20 ملي / لتر و إذابتهم فى نفس الكمية لإنتاج التركيزات المختارة و تكرار هذه العملية مع كل من زيت القرنفل و زيت الزعتر على التوالي.

7. تحضير البارالويد:

تم إستخدام ثلاث أنواع من البارالويد وهم ب 66 – ب 72 ب 82 بتركيز3% مذاب فى الأسيتون و ذلك بوزن 3 جرام من البارالويد و ذوبانها في 100 ملي من الاسيتون، كلاً على حدي علي الأحجار التجربية وقياس التغير اللوني لها قبل وبعد عملية التقادم.



صور رقم (1) ، (2) توضح عملية وزن و تحضير أنواع البارالويد تركيز 3% المذابة في الأسيتون.

8. الكثافة :Density

وتحسب طبقاً للمعادلة: الكثافة = $\frac{\text{وزن العينة}}{\text{حجم الخارجى}}$ = جم / سم^3

ولمعرفة مقدار تغلغل مادة التقوية قبل وبعد تطبيقها، فتم عمل عينات مكعبة مقاس 3X3X3 سم من الحجر الجيري وتم تجفيفه في فرن درجة حرارته 60 ºم لمدة 10 أيام في دورات حرارة متتالية و تم قياس الأبعاد علي المحاور X,Y,Z ثم حساب كثافة العينات ممثلاً ب جم / سم^3

9. امتصاص الماء :Water Absorption

تم حساب النتائج طبقاً للمعادلة:

نسبة إمتصاص الماء = $\frac{\text{الوزن المشبع العينة–الوزن الجاف العينة}}{\text{الوزن الجاف العينة}} \times 100$ = %

10. حساب المادة الصلبة المتبقية من مادة التقوية بعد عمليات التبلور:

نسبة المادة الصلبة المتبقية $= \frac{\text{الوزن بعد التقوية} - \text{الوزن قبل التقوية}}{\text{الوزن قبل التقوية}} \times 100 = \%$

11.قوي الضغط : Pressure Power

تعتبر من القوي الميكانيكية التى تحدد دراستها قدرة الحجر الجيري علي مقاومة الأجهادات دون إنهيار ملحوظ [18]

قوة تحمل الضغط $= \frac{\text{الحمل بالنيوتن}}{\text{مساحة العينة}} =$ كجم / سم^3

12.التغير اللوني : Colour change

تم استخدام جهاز موديل Precise Color Reader Model WR-10 , Producer Shenzhen Wave Optoelectronics Technology لعمل قياس التغير اللوني قبل و بعد التقادم الصناعي.

صورة رقم (3) توضح جهاز التغير اللوني المستخدم في القياس للعينات التجريبية.

[18] Magenes, G., Penna, G.; Galasco, A., Rota, M.: Experimental Characterization of Stone Masonry Mechanical Properties, 8th International Masonry Conference 2010 in Dresden, International Masonry Society ,2010, PP.247-256

النتائج:

1- المسحات الفطرية :

أظهرت نتائج المسحة الفطرية التي تم أخذها من الآثر (صورة 1) و (جدول 1) وجود ثلاث أنواع فطريات و هي شائعة جداً في إصابة الأسطح الحجرية المختلفة و هم :***Aspergillus niger*** ،***Penicillium Citrinium*** ،***Cladosporium Herbarium*** وذلك طبقاً للجدول (2).

ظهرت هذه الأنواع بنسبة كبيرة داخل العينة بعد تطبيق المعادلة التالية :

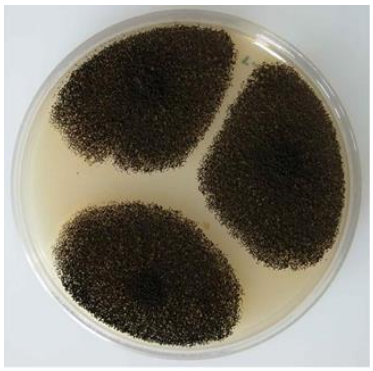
$$\text{معدل تواجد الفطريات} = \frac{\text{عدد العزلات}}{\text{العدد الكلي العزلات}} \times 100$$

جدول رقم (2) يوضح أماكن أخذ العينات من القطعة الآثرية موضوع الدراسة

م	مكان العزل
1	قاعدة التمثال
2	حول أماكن الأستكمال و التجميع السابق
3	منطقة الرقبة

صورة رقم (4) توضح أماكن اخذ المسحات الفطرية من القطعة الأثرية محل الدراسة التطبيقية

جدول رقم (3) يوضح أنواع الفطريات الموجودة بنسب كبيرة في العزلات الفطرية و صورها بالعين المجردة و تحت الميكروسكوب الضوئي :

اسم الفطر	صورة بطبق البتري	صورة تحت الميكروسكوب الضوئي
Aspergillus niger		x-400
Penicillium Citrinium		x-400
Cladosporium Herbarium		x-400

2- التغير اللوني:

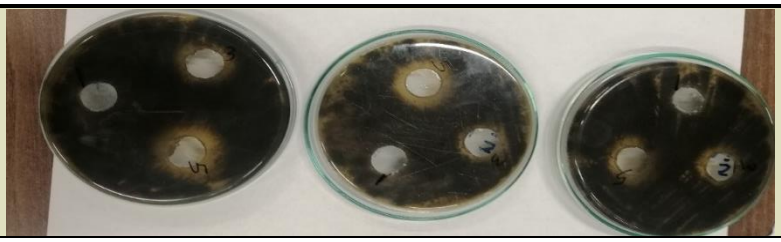
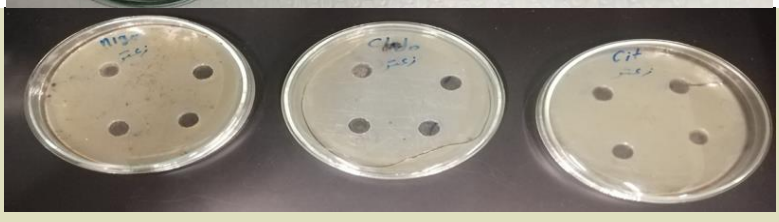
أظهرت نتائج فحص التغير اللوني قبل وبعد التقادم البارالويد بانواعة الثلاثة مقاومة البارالويد ب 82 لظروف التقادم أكثر مما أظهرته نتائج الانواع الأخرى (جدول 3) وعليه فقد تم اختيار البارالويد ب 82 لدراسة تأثير الزيوت الطيارة عليه والتحقق من مدى كفاءته الميكانيكية.

جدول (4) يوضح قراءات التغير اللوني قبل وبعد التقادم لأفلام البارالويد المخلوطة بالزيوت العطرية الطيارة:

م	اسم المادة	قراءات قبل التقادم			قراءات بعد التقادم		
		B	A	L	B	A	L
1	بارالويد ب 66 تركيز 3%	3.80	0.04	81.45	3.28	0.00	83.39
2	بارالويد ب 72 تركيز 3%	3.78	0.29	73.20	3.18	0.02	89.34
3	بارالويد ب 82 تركيز 3%	3.83	0.53	68.12	3.80	0.51	70.33

3- نتيجة المقاومة البيولوجية بطريقة الإنتشار :

أظهرت نتيجة المقاومة البيولوجية بطريقة الأنتشار Disc Diffusion أن افضل تركيز لزيت القرنفل هو 20% و زيت القرفة بتركيز 15% و زيت الزعتر بتركيز 5% (صورة رقم 5).

الزيوت	الصورة
زيت القرفة	
زيت القرنفل	
زيت الزعتر	

صورة رقم (5) يوضح المقاومة الميكروبية للزيوت المختارة على الاجناس الفطرية.

وعليه فقد تم عمل عينة قياسية للحجر الخام للمقارنة من حيث التغير اللوني وكذلك تجربة زيت الزعتر بتركيز 5% على البارالويد ب82 بتركيز3% مذاب فى الأسيتون وتطبيقها على الأحجار التجريبية المصابة بالفطريات معمليا بعد اجراء التقادم الصناعي لها بطريقة الأفلام.

4- وزن و كثافة العينه قبل التقوية و بعد التقوية :

وقد أظهرت النتائج زيادة وزن العينة بعد التقوية الى 51.40 جرام مقارنة بوزن العينة قبل التقوية والتي بلغت 50.13جرام وكانت كثافة العينة بعد التقوية 1.57جم/سم^3 مقارنة بالحجر القياسي والذي بلغ 1.41جم/ سم^3 وذلك طبقا للجدول رقم (5) و هي نتيجة ايجابية اثبتت نجاح مادة التقوية المحسنة في زيادة كثافة العينه ووزنها بملئ الفراغات المتواجدة داخل مسام الحجر جزئياً بما لا يتعارض مع مساميته الطبيعية .

جدول رقم (5) يوضح كثافة العينات المكعبة قبل و بعد التقوية بمادة البارالويد ب 82 تركيز 3% في الاسيتون مخلوط بزيت الزعتر 5% .

Sample	Natural Weight (g)	L1 (cm)	L2 (cm)	L3 (cm)	Volume (cm^3)	Unit Weight (g/cm^3)
Standard	**50.13**	**3.42**	**3.38**	**3.37**	**38.95**	**1.41**
Consolidated	**51.40**	**3.24**	**3.18**	**3.16**	**32.55**	**1.57**

5- نتيجة امتصاص الماء قبل و بعد التقوية :

من ناحية أخرى أظهرت أعلى نتيجة لامتصاص الماء للعينة القياسية كانت عند 17.1 عند الدقيقة 45 من بداية التجربة و لكن عند ملاحظة العينة المقواه ببارالويد ب 82 تركيز 3% مخلوط بزيت الزعتر 5% فإن قيم إمتصاص الماء بعد التقوية قد انخفضت لما له من خاصية المنع ضد الماء فكانت 12.8 عند الدقيقة 45 من بداية التجربة وذلك طبقا للجدول رقم (6) و ذلك نتيجة إيجابية للتقوية حيث قلل قيم امتصاص الماء في نفس مدة التجربة .

جدول رقم (6) يوضح نتيجة العينة الغير مقواه وقياس امتصاص الماء فيها

الوقت (الدقيقة)	العينة القياسية		العينة المقواة بالبارالويد ب 82 المعدل بزيت الزعتر	
	وزن بالجرام	الماء %	وزن بالجرام	الماء %
5	50.21	0	56.81	0
10	53.58	11.7	60.2	6.7
15	55.10	14.6	61.4	10.9
20	55.43	15.8	61.8	11.5
25	55.60	15.9	62.2	11.8
30	56.10	16.3	62.7	12.3
35	56.02	15.9	62.3	12.1
40	56.80	16.8	62.6	12.6
45	56.99	17.1	62.2	12.8

50	56.86	16.8	62.4	12.7
55	56.87	16.8	62.4	12.7
60	56.88	16.9	62.2	12.6

6- حساب المادة الصلبة :

وعند حساب المادة الصلبة المتبقية من مادة البارالويد ب 82 تركيز 3 % المذابة في الأسيتون و المضاف لها زيت الزعتر5% بعد الجفاف التام و إكتمال عمليات تبلور المادة داخل مسام الحجر و حسابها بالنسبة المئوية كما بالمعادلة:

$$\text{نسبة المادة الصلبة المتبقية} = \frac{\text{الوزن بعد التقوية} - \text{الوزن قبل التقوية}}{\text{الوزن قبل التقوية}} \times 100 = \%$$

$$\text{فكانت النتيجه} = \frac{50.13 - 53.41}{50.13} \times 100 = \%6.54$$

7- حساب قوي الضغط :

وفي النهاية تم حساب قوي الضغط والتي تعتبر من القوي الميكانيكية التى تحدد دراستها قدرة الحجر الجيري علي مقاومة الأجهادات دون إنهيار ملحوظ (MAGENES et,2010)، و تم تحميل العينة بحمل الضغط ببطء حتي تتشرخ ثم تتهشم (Bourgès,2006) واتضح ان العينة القياسية تم حدوث تشرخ بها عند 13.8و تم تمام تهشمها عند 15.8علي عكس العينة المقواه فلم يحدث لها تشرخ و لكنها تهشمت تماماً عند19.3 مما يدل علي نجاح مادة التقوية في زيادة الخواص الميكانيكية للعينة التجريبية .

8- مقارنة قياسات التغير اللوني قبل و بعد التجربة :

وفي نهاية التجربة تم عمل قياس للتغير اللوني للعينة القياسية والعينة المقواة بالبارالويد ب 82 بتركيز 3% والزعتر بتركيز 5% وأظهرت النتائج أن معدل التغير اللوني للبارالويد ب82 في النطاق المقبول دولياً فلا يتعدى قيمة ΔE= 4.6 وعليه فأن التغير اللونى الذى حدث فى هذه الحاله يكون غير ظاهر للعين ويطلق عليه Nagliable variation، كما لوحظ أن بارالويد ب 82 بقي شفاف بعد عمليات التقادم الصناعي (جدول 7).

جدول رقم (7) قياس التغير اللوني للعينة القياسية (A) والعينة المقواة (D) بعد التقادم الصناعي لبارالويد ب82

م	اسم المادة بارالويد ب 82	ΔE	قراءات قبل التقادم			قراءات بعد التقادم		
			B	A	L	B	A	L
1	A	0.74	10.34	3.32	79.30	10.21	3.45	78.59
4	D	2.90	11.61	4.12	75.92	11.45	4.63	73.30

مناقشة النتائج:

1- أظهرت نتائج المسحة الميكروبية للآثر وجود فطر *Aspergillus niger* ، *Penicillium Citrinium*، *Cladosporium Herbarium* وهذا يتفق مع الدارسة التي قام بها (Garg & *et al*,1995) حيث ذكر أن هذه الفطريات هي الأكثر الفطريات انتشاراً على الأسطح الآثرية عند توافر الظروف المناخية المناسبة

لها و التي ذكر وذكر Diakumaku, E. [19] انه من الممكن ان تفرز صبغات الميلانويد و المساعد في هشاشة هذه الأحجار ، وأكد Florian, E.M., [20] و Lopez, J. [21] و Gors, S [22] في دراستهم أن الفطريات من جنس (*Penicillium*)، (*Aspergillus*) و (*Cladosporium*) كثيرة الانتشار على الأسطح الخارجية للمناطق الأثرية وتتسبب في تلف فيزيائي وكيميائي وجمالي.

2- يمكن تطبيق مواد التقوية على الأحجار الضعيفة لتقويتها مثل مواد البارالويد باختلاف أنواعها و المطبقة في هذا البحث و التى عملت على تحسين الخواص الميكانيكية و العمل علي زيادة الربط بين الحبيبات و هو نفس ما أكده Perez [23] وذلك عن طريق زيادة كثافة الحجر و مقاومته للضغط كما انها قللت من قدرته على إمتصاص الماء مقارناً بقبل عملية التقوية كما انه لم يتأثر لونياً بالمادة المقواه و عملت الزيوت الطبيعية الطيارة على رفع و تحسين كفاءه مقاومه الحجر للتلف البيولوجي .

3- نلاحظ عدم تأثر مكونات الآثر و مساميته او حتي تغيره لونياً بالسلب من جراء تطبيق مادة التقوية و هو ما أكده Grissomعلى أنه يجب ألا تؤثر مواد التقوية المستخدمة بالسلب على أى من مكونات الآثر لأنه بعد تطبيقها تصبح جزء لا يتجزأ منه .

4- تم اختيار بوليمرات الاكريلك من مجموعه البارالويد و ذلك لإنتشارها الكبير في وسط ترميم الآثار و ظهور العديد من الأبحاث عليها التي لاحظت عيوبها الأساسية مما دعت الحاجة إلي تحسين خواص هذه المواد لتلافي عيوبها المذكورة، وعن بوليمرات الاكريلات فيوجد منها العديد من الأنواع التي ذكرها العديد من الباحثين مثل البارالويد ب 44 و البارالويد ب 48 و البارالويد ب 66 وبارالويد ب 72 وبارالويد ب 82))) Nadia,[24] 2005; Mahmoud,[25] 2012; cataldi, 2014) . [26]

[19] Diakumaku, E., Gorbushina, A. A., krumbien, W.E., Paninal, L. & Soukharjavski, S., Black Fungi in Marble and Limestone – an Aesthetical, Chemical and Physical Problem for the Conservation of Monuments, The Science of the Total Environment, Vol. 167, 1995, PP. 295 – 304.

[20] Florian, E.M., Fungal Facts Solving Fungal Problems in Heritage Collections, Archetype Publications Ltb.,2002, P. 81.

[21] Lopez, J. M. & Jensen, H. J., Generic Model of Morphological Changes in Growing Colonies of Fungi, Physical Review, The American Physical Society, Vol. 65.2002, PP.1-6

[22] Gors, S., Schuman, R., Haubner, N. & Karshen, U., Fungal and Algal Biomass in Biofilms on Artificial Surfaces Quantified by Ergosteral and Chlorophyll as Biomarkers, in International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 60, 2007, PP. 50 - 59

[23] Perez et al: Effects of Consoildant and Water Repellent Treatment on the Porosity and Pore Size Distribution, ICCROM, Rome, 1995, PP 1-5

[24] لقمة، نادية : علاج و ترميم مجموعة التماثيل الخشبية التي عثر عليها بمصطبة كاعبر دراسات فى علاج و صيانة الأخشاب الجافة ،المجلس الأعلي للآثار ،2005

[25] عبد الحافظ ،محمود : دراسة تحليلية مقارنة في تلف وعلاج وصيانة المباني الأثرية متعددة مواد البناء بواحتي الخارجة والداخلة- تطبيقا على بعض المباني الأثرية المختارة، دكتوراه، ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2012م .

5- زيت الزعتر أعطي نتائج ممتازة على الثلاث فطريات بأقل تركيز تم استخدامه 5 % لذلك ينصح بأستخدامه مع بارالويد ب 82 بتركيز 3 % حيث انه من خواصه في أصله انه شفاف لإعطاء نتيجة مثالية في التقوية والمكافحة الفطرية على حداً سواء.

6- وللتأكيد على فاعلية البارالويد ب 82 بتركيز 3 % المذاب في الأسيتون مع زيت الزعتر فقد تم إذابه زيت الزعتر في نفس المذيب لضمان التجانس بتركيز 5 %، ثم تم عمل دراسة للخواص الفيزيائية والميكانيكية للحجر لعينتين أحداهما خام بدون معالجات و الأخرى عليها المادة المحضرة للمقارنة بينهم و الوقوف على مدى فاعلية مادة التقوية فتبين انها فعلا حافظت على النسيج الحبايبي للحجر و ذات من قوته عن الضغط و مقاومته لأمتصاص الماء دون أن يفقده ذلك مساميته.

7- وعن أنواع الزيوت المضافة إلى مواد التقوية لتحسين خواصها فقد اشار كلاً من وPalmer.S عام 1998 م [27] ، و Wang.Y عام 2014 م [28] ، و احمد عادل 2016 م [29] ان زيت القرنفل و زيت القرفة وزيت الزعتر لهم تركيبات كيميائية قادرة علي مقاومة التلف الفطري.

8- وليس فقط يمكن استخدام الزيوت العطرية في المقاومة الميكروبيه في الآثار ولكن يمكن استخدامه في العديد من المجالات مثل مجال الصناعات الغذائية كما اشار Lucíada Cruz [30] و آخرون عام 2013.

التوصيات :

1- لابد أن تكون مادة التقوية شفافه ولا تتغير خواصها الفيزيائية والكيميائية بعد عمليات التقادم الصناعي.

2- يمكن إضافة مواد محسنة لمواد التقوية التقليدية وذلك لرفع كفائتها دون التأثير على الأحجار الجيرية على حسب ما تعانيه هذه الأحجار وعليه فيمكن إضافة بعض أنواع الزيوت الطيارة لتحسين المقاومة البيولوجية للآثر كما انها تحافظ على شفافيته وتزيد من كثافة الحجر الجيري و مقاومته للضغط و كذلك قدرته على طرد الماء الذي قد يصل إليه من مصادر الرطوبة المختلفة.

3- يمكن أضافة زيوت معروف عنها المقاومة البيولوجية للتلف الفطري الذي يصيب الاحجار وذلك بتركيزات مختلفة تبعاً لنوع الحجر وحالته من التدهور والتفتت.

4- يوصي بإستخدام زيت الزعتر بتركيز 5 % مذاب في الأسيتون بدلاً من الكحول وذلك لإمكانيه إضافته إلي البارالويد ب 82 بتركيز 3 % دون تعارض في مادة المذيب و التي يمكن أن ينتج عنها محلول معلق و ذلك لضمان التأكد من نجاح التجربة.

---

[26] Cataldi .A , Dorigato .A , Deflorian . F: Effect of the Water Sorption on the Mechanical Response of Microcrystalline Cellulose-based Composites for Art Protection and Restoration, Journal of Applied Polymer Science, Volume 131 ,2014, PP.1-2

[27] Palmer. S, Stewart. F: Antimicrobial Properties of Plant Essential Oils and Essences Against Five Important Food Barue Pathogens, Letters in Applied Microbiology, Volume 26, 1998, PP.118-122

[28] Wang. Y, Ahmad .M, Wan Nurdiyana. W: Extraction of Essential Oil from Cinnamon, Journal of Chemistry, Volume 30, No. (1), 2014, PP.37-47

[29] عبد الستار، أحمد عادل :دراسة مقارنة لتقييم مواد التقوية الطبيعية والصناعية الشائع استخدامها فى الأخشاب المحلية كاسيات البذور- مع التطبيق على احد النماذج المختارة، ماجستير، ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2016،ص25

[30] Cruz,L, , Fernández,C., Patriarca,P :Application of Plant Derived Compounds to Control Fungal Spoilage and Mycotoxin Production in Foods , International Journal of Food Microbiology ,Volume 166, Issue 1, 16 August 2013, Pages 1-14

المراجع :

اولاً: المراجع العربية:

1- عبد الستار ، أحمد عادل:دراسة مقارنة لتقييم مواد التقوية الطبيعية والصناعية الشائع استخدامها فى الأخشاب المحلية كاسيات البذور- مع التطبيق على احد النماذج المختارة، ماجستير، ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2016

2- عبد المنعم، اسراء محمود : دراسة تأثير النمل الابيض على تلف الصور الجدارية المنفذة على حامل من الطوب اللبن وطرق مقاومته– تطبيقاً على احدى مقابر بير الشغالة– الوادى الجديد "الواحات الداخلة "، ماجستير، قسم ترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2018 م .

3- البنا، السيد محمود: ترميم وصيانة الآثار والمواقع التاريخية فى القوانين المصرية وفى المواثيق والمؤتمرات الدولية، مكتبة زهراء الشرق، 2017 م

4- محمد ، صفا عبد القادر: دراسة تقنية وعلاج و صناعة المراكب الخشبية الأثرية فى العصر الفرعوني تطبيقاً على أحد النماذج المختارة، ماجستير، قسم ترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2005م

5- محمد ، عبد الهادي محمد: علاج و صيانة الآثار غير العضوية، مكتبة زهراء الشرق، 2004

6- دعبس، محمد يسري : تلوث الهواء وكيف نواجهه، مكتبة الأسكندرية، 1996

7- عبد الحافظ ، محمود: دراسة تحليلية مقارنة في تلف وعلاج وصيانة المباني الأثرية متعددة مواد البناء بواحتي الخارجة والداخلة- تطبيقا على بعض المباني الأثرية المختارة، دكتوراه، ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2012م .

8- عبد الحافظ ، محمود : دراسة تحليلية مقارنة في تلف وعلاج وصيانة المباني الأثرية متعددة مواد البناء بواحتي الخارجة والداخلة- تطبيقا على بعض المباني الأثرية المختارة، دكتوراه، ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة.

9- لقمة ، نادية: علاج و ترميم مجموعة التماثيل الخشبية التي عثر عليها بمصطبة كاعبر دراسات فى علاج و صيانة الأخشاب الجافة ، المجلس الأعلي للآثار ، 2005 م.

ثانياً:المراجع الأجنبية:

1- Soriano,A., Moliner,B.: Consolidation of Bone Material, Chromatic Evolution of Resins After UV Accelerated Aging, Journal of Paleontological Techniques, Special Volume Number 15, Nov 2016.

2- Bourgès, A.: Holistic Correlation of Physical and Mechanical Properties of Selected Natural Stones for Assessing Durability and Weathering in the Natural Environment. Dissertation, LMU München: Faculty of Geosciences, 2006.

3- Bullerman.B, Lieu. F, Seier.S: Inhibition of Growth and Aflatoxin Production by Cinnamon and Clove Oils Cinnamon Aldehyde and Eugenal, Journal of Food Science, Volume 42, 1977.

4- Cataldi .A , Dorigato .A , Deflorian . F: Effect of the Water Sorption on the Mechanical Response of Microcrystalline Cellulose-Based Composites for Art Protection and Restoration, Journal of Applied Polymer Science, Volume 131 ,2014.

5- Kumar.R, Kumar. A: Biodeterioration of Stone in Tropical Environments an Overview, Getty Conservation institute**,** 1999.

6- Cruz,L., Fernández ,C , Patriarca,P.: Application of Plant Derived Compounds to Control Fungal Spoilage and Mycotoxin Production in Foods , International Journal of Food Microbiology ,Volume 166, Issue 1, 16 August 2013.

7- Magenes, G., Penna, G.; Galasco, A., Rota, M.: Experimental Characterization of Stone Masonry Mechanical Properties, 8th International Masonry Conference 2010 in Dresden, International Masonry Society ,2010.
8- Sadat. M, Ershad, A.: Polymeric Coatings for Protection of Historic Monuments, Oppartunities and Challenges, Journal of Applied Polymer Science, 2009.
9- Palmer. S, Stewart. F: Antimicrobial Properties of Plant Essential Oils and Essences Against Five Important Food Barue Pathogens, Letters in Applied Microbiology, Volume 26, 1998.
10- Perez et al: Effects of Consoildant and Water Repellent Treatment on the Porosity and Pore size Distribution, ICCROM, Rome, 1995.
11- Price.C: Stone Conservation an Overview of Current Research, Research in Conservation, Getty Conservation Institute, 1996.
12- Tulliani, T., Farmia, A., Mano, M.: Organic - Inorganic Material for the Consolidation of Plaster, Journal of Cultural Heritage, 2;2001.
13- Wang.Y, Ahmad.M, Nurdiyana. W: Extraction of Essential Oil from Cinnamon, Journal of Chemistry, Volume 30, No. (1), 2014.
14- Garg, k., L., Jain, K. & Mishra, A. K., (1996); Role of Fungi in The Deterioration of Wall Painting, The Science of the Total Environments, Vol. 167.
15- Diakumaku, E., Gorbushina, A., krumbien,E., Paninal, L. & Soukharjavski, S., Black Fungi in Marble and Limestone – an Aesthetical, Chemical and Physical Problem for the Conservation of Monuments, The Science of the Total Environment, Vol. 167, 1995.
16- Florian, E.M: Fungal Facts Solving Fungal Problems in Heritage Collections, Archetype Publications Ltb., 2002.
17- Lopez,M. & Jensen, H.,: Generic Model of Morphological Changes in Growing Colonies of Fungi, Physical Review, The American Physical Society, Vol. 65,2002.
18- Gors, S., Schuman, R., Haubner, N. & Karshen, U.: Fungal and Algal Biomass in Biofilms on Artificial Surfaces Quantified by Ergosteral and Chlorophyll as Biomarkers, in International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 60,2007.
19- Rotler k.: Evaluation of Consolidates on Limestone, Applied on Porous Building, ICCROM, London, 1996.
20- Saiz, D.: Adhesives and Consolidates Methods for Conservation of Stone, Deterioration and Conservation of Limestone, Rome, 1998.