مجلة جامعة حمص

سلسلة العلوم الأساسية

مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 47 . العدد ٤

1443 هـ - 2025 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة حمص

المدير المسؤول عن المجلة

أ. د. وليد حمادة	رئيس التحرير
أ. د. درغام سلوم	رئيس التحرير

د.محمد فراس رمضان	عضو هيئة التحرير
د. مضر سعود	عضو هيئة التحرير
د. ممدوح عبارة	عضو هيئة التحرير
د. موفق تلاوي	عضو هيئة التحرير
د. طلال رزوق	عضو هيئة التحرير
د. أحمد الجاعور	عضو هيئة التحرير
د. الياس خلف	عضو هيئة التحرير
د. روعة الفقس	عضو هيئة التحرير
د. محمد الجاسم	عضو هيئة التحرير
د. خليل الحسن	عضو هيئة التحرير
د. هيثم حسن	عضو هيئة التحرير
د. أحمد حاج موسى	عضو هيئة التحرير

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة حمص

سورية . حمص . جامعة حمص . الإدارة المركزية . ص . ب (٧٧)

. هاتف / فاكس : ٢١٣٨٠٧١ ٣١ ٩٦٣ ++

. موقع الإنترنت : www.homs-univ.edu.sy

. البريد الالكتروني : journal.homs-univ.edu.sy

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- ٢ نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
- طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
- **اذا كان الباحث طالب دراسات عليا:**

يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقته على النشر في المجلة.

- **اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:**

يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.

- **اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :**

يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.

- **اذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :**

يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.

- **يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):**

عنوان البحث . . ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).

١- مقدمة

٢- هدف البحث

٣- مواد وطرق البحث

٤- النتائج ومناقشتها .

٥- الاستنتاجات والتوصيات .

٦- المراجع.

- **يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب – الاقتصاد– التربية – الحقوق – السياحة – التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):**
- عنوان البحث . . ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).

١. مقدمة.
٢. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
٣. أهداف البحث و أسئلته.
٤. فرضيات البحث و حدوده.
٥. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
٦. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
٧. منهج البحث و إجراءاته.
٨. عرض البحث و المناقشة والتحليل
٩. نتائج البحث.
١٠. مقترحات البحث إن وجدت.
١١. قائمة المصادر والمراجع.

٧– يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:

أ– قياس الورق ١٧,٥×٢٥ B5.

ب– هوامش الصفحة: أعلى ٢,٥٤– أسفل ٢,٥٤ – يمين ٢,٥– يسار ٢,٥ سم

ت– رأس الصفحة ١,٦ / تذييل الصفحة ١,٨

ث– نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس ٢٠

. كتابة النص Simplified Arabic قياس ١٣ عادي . العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس ١٣ عريض.

ج . يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى ١٢سم.

٨– في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.

٩– تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.

١٠– الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة

١١- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [١] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام وورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة . الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة . سنة النشر . وتتبعها معترضة (–) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة . دار النشر وتتبعها فاصلة . الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة.

وفيما يلي مثال على ذلك:

–MAVRODEANUS, R1986– **Flame Spectroscopy**. Willy, New York, 373p.

ب . إذا كان المرجع بحثاً منشوراً في مجلة باللغة الأجنبية:

. بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة، اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة . المجلد والعدد (كتابة مختزلة) وبعدها فاصلة . أرقام الصفحات الخاصة بالبحث ضمن المجلة.

مثال على ذلك:

BUSSE,E 1980 Organic Brain Diseases **Clinical Psychiatry News** , Vol. 4. 20 – 60

ج. إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و التقيد

بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث

١. دفع رسم نشر (٥٠٠٠٠) ل.س أربعون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.

٢. دفع رسم نشر (٢٠٠٠٠٠) ل.س مئة الف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .

٣. دفع رسم نشر (٢٠٠) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .

٤. دفع مبلغ (١٥٠٠٠) ل.س ستة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

اسم البحث	اسم الباحث	الصفحة
دراسة واقع داء الليشمانيات في محافظة حمص قبل الحرب السورية وخلالها	د. محمد بكداش	١١-٣٦
العلاقة بين الزمر الدموية الأساسية وأنواعها الفرعية بتشكيل الأضداد عند الأفراد السوريين الملقحين ضد فيورس كورنا المستجد سارس كوفيد -٢	د.محمد بكداش	٣٧-٦٤
دراسة إحصائية لطيف بيتا لنظير ^{90}Sr	يارا الزوري د.سليمان ديبو د.عبدالله رستناوي	٦٥-٩٦
اصطناع و دراسة طيفية لـأساس مانيخ مشتق من حمض الغاليك ومعقداته مع أيونات المعادن (Zr^{4+}, Cr^{3+}, Cu^{2+})	علاء البابا د.عبد الهادي دله د.ثناء شريتح	٩٧- ١١٨

ديد المحتوى الكلي للفينولات والفلافونويدات ي بعض مستخلصات الختمية الدمشقية *Alcea damas* وتحديد التركيب الكيميائي للزيت الأساسي في البذور	نور الجوجو د.رندة أبو طارة د.عهد أبو أنس	١١٩- ١٤٢

دراسة واقع داء الليشمانيات في محافظة حمص قبل الحرب السورية وخلالها

محمد عبدالله الجزار بكداش – قسم علم الحياة – كلية العلوم – جامعة حمص

الملخص

تمت هذه الدراســة خلال عامي ٢٠٢٢/٢٠٢٣ في محافظة حمص. وقد جمعت البيانات العددية والديموغرافية لإصابات الليشمانيا على مدى ربع قرن (١٩٩٧ –٢٠٢٣).

أظهرت النتائج اسـتقرار في أعداد الإصـابات في المحافظة قبل الحرب السـورية حيث لم يتجاوز عدد الإصابات أكثر من ٢٠٠ إصابة سنوياً. ليتضاعف هذا العدد خلال سنوات الحرب السورية.

بينت النتائج وجود قفزتين نوعيتين في أعداد الإصـابات السـنوية المسـجلة الأولى في عام ٢٠١٣ لتصل إلى ١٤٨٩ إصابة. والثانية في العام ٢٠٢٠ لتسجل ١٥٨٥ إصابة

أظهرت النتائج أن الشــريحة العمرية (أكبر من ١٦ عام) هي الأكثر في عدد الإصــابات وذلك بخلاف العديد من الدراسـات التي تؤكد إن الشـريحة العمرية بين (٥–١٥ عام) هي الأكثر في عدد الإصـابات بينما توافقت النتائج مع دراسـات تبين إن عدد الإصـابات عند الذكور أكبر منه عند الإناث.

أوضـحت نتائج هذه الدراسـة توسـع رقعة الانتشـار الجغرافي لداء الليشـمانيات لتمتد على جميع منـاطق المحـافظـة من الريف إلى المنـاطق والمدن ومراكز المدن، فقد ســـجلت إصـابات في أحياء من المدينة (حي الإنشـاءات وحي كرم الشـامي) ومناطق مثل (الرستن

وتلبيسة والقبو وعز الدين) التي لم تسجل فيها إصابات قبل الحرب السورية. تتوافق نتائج الدراسة الحالية مع توصيات منظمة الصحة العالمية من حيث تحديد عتبة خطورة انتشار داء الليشمانيات في محافظة حمص بعد الحرب السورية.

الكلمات المفتاحية: داء الليشمانيات، الحرب السورية، محافظة حمص.

Study of leishmaniasis situation in Homs governorate before and during the Syrian war

Muhammad Abdullah aljazzar Bakdash.

Biology department – sciences faculty- albaath university

mj-bakdash@ albaath-univ.edu.sy

Summary:

This study was carried out during the years 2022/2023 in Homs Governorate. Numerical and demographic data on leishmaniasis infection were collected over a quarter of a century (1997-2023).

The result showed stability in the number of infections in the governorate before the Syrian war, as the number of infections did not exceed 200 cases annually, this number doubled during the years of the Syrian war. The results showed two qualitative Pikes in the number of annual infections recorded, the first in 2013, to reach (1489) infections. The second was in 2020 recording (1585) infections.

The results showed that the age group (over 16 years) has the highest number of infections, in contrast to many studies that confirm that the age group between (5 and 15 years) has the highest number of infections, while the results were consistent with studies showing that the number of infections in males is greater than in females.

The Carrier Study showed the expansion of the geographical spreading of leishmaniasis to extend to all regions of the governorate, from the countryside to the provinces, cities, and city center. Infections were recorded in neighborhoods of the city (Inshaat and Karm al-Shami district) and areas such as (Rastan, Talbiseh, Alqabbo, and Izz Al-Din) in which they were not recorded, injuries before the Syrian war.

The results are consistent with the World Health Organization's recommendations in determining the risk thresholds for Leishmaniasis in distribution in the Homs governorate after the Syrian war.

Keywords: Leishmaniasis, Syrian war, Homs governorate.

مقدمة:

تُعد منطقة حوض المتوسط منطقة انتشار لداء الليشمانيات حسب تقارير منظمة الصحة العالمية (World health organization- WHO). [١] وأكدت منظمة الصحة العالمية في تقارير لها أن سورية من البلدان الموبوءة بداء الليشمانيات الجلدي وبخاصة في منطقة

شمال غرب سورية (حلب وإدلب) [٢] [٣]، وأشارت دراسة أخرى إلى أن (٩٠%) من حالات الليشمانيا تنتشر في عدة بلدان منها سورية [٤].

قبل بداية الحرب في سورية عمل البرنامج الوطني لمكافحة داء الليشمانيات المسؤولة عنه وزارة الصحة السورية، على توزيع وتقديم المواد لعلاج حالات داء الليشمانيات في المراكز الصحية الرئيسية في المحافظات والفرعية في المناطق من خلال مديرية مكافحة الأمراض البيئية والمزمنة.

أشارت تقارير المكتب الإحصائي في منظمة الصحة العالمية إلى تزايد أعداد الإصابات بداء الليشمانيات الجلدية (Cutaneous leishmaniasis- CL) في سورية في الفترة الممتدة من عام (١٩٩٤– ٢٠٠٠) بمعدل ١٤٠٠٠ إصابة، ثم حدث تزايد متتالي حتى العام ٢٠١٠، حيث بلغت أعداد الإصابات ٢٧٨٢٥ إصابة. ترافق ذلك مع تزايد عدد الإصابات بداء الليشمانيات الحشوية (visceral Leishmaniasis- VL) المسجلة من (٢٥–٥٠) اصابة سنوياً [٢]. حدث ازدياداً كبيرٌ في متوسط عدد الإصابات السنوية في العقد الأخير قبل بداية الحرب في سورية، بسبب ازدياد حركات التنقل بين الأرياف والمدن والمشاريع الإنمائية التي أدت لحدوث تغيير في الظروف البيئة. ومنذ ذلك الحين عملت المؤسسات الصحية في البلاد جاهدة للحدّ من انتشاره، من خلال مراكز صحية متخصصة لمكافحة داء الليشمانيات في المحافظات.

مع بداية الحرب في سورية نهاية العام ٢٠١١، ودخول المجموعات المسلحة بعض المناطق. تسبب ذلك بنزوح نحو ٦,٥ مليون سوري إلى مناطق أخرى داخل سورية. قسم كبير من هؤلاء خرج من المناطق التي كانت تستوطن فيها الليشمانيا سابقاً كحلب وإدلب وأرياف حماه، وتوجههم إلى مناطق أكثر أماناً مثل مدينة حمص ودمشق والمدن الساحلية. وفقاً لتقارير صادرة عن منظمة الصحة العالمية، فقد سجل عدد الإصابات بداء الليشمانيات عام ٢٠١٣ ضعفي متوسط الإصابات بين عامي ٢٠٠٤ و٢٠٠٨، الذي كان يسجل حوالي ١٠٠ ألف إصابة سنوياً [١].

إن توطن داء الليشمانيات في سورية حفز على القيام بالعديد من الدراسات حول العامل الناقل والخازن والطفيلي والدراسات البيئية الوبائية، أشارت كل تلك الدراسات إلى انتشار

داء الليشمانيات في مناطق خاصة في سورية دون غيرها كما في شمال سورية وشرقها في حلب والرقة والحسكة [٤]، وأيضا أكدت العديد من الأبحاث على انتشارها في كل من محافظتي إدلب وحماه [٥]. لم يقتصر انتشار داء الليشمانيات على مناطق الشمال السوري بل انتشر ليغطي معظم الجغرافيا السورية. فقد أشارت الدراسات لوجوده في المنطقة الساحلية [٦] الناحية الشرقي من حمص [٧] وريف دمشق في منطقة القلمون [٨] و[٩]

تركزت معظم إصابات داء الليشمانيات في محافظة حمص قبل الحرب السورية في المنطقة الشرقية والبادية مثل القريتين وتدمر والمخرم وقرى جب الجراح وبعض قرى منطقة تلكلخ المحاذية للحدود اللبنانية. [10]

أثبتت العديد من الدراسات على انتشار داء الليشمانيات الجلدي في بعض مناطق حمص ولا سيما منطقة تدمر والقريتين والمخرم [11]. أكدت دراسة أخرى على وجود إصابات بداء الليشمانيات الجلدي في العديد من قرى منطقة الوادي والحصن وحديدة [١٠].

نظراً لتزايد أعداد الإصابات فقد لوحظ أن العديد منها تشكل إصابات وافدة أي المصاب من خارج حمص أو من سكان حمص لكنه يعمل في مناطق أخرى ينتشر فيها داء الليشمانيات. (تواصل شخصي مع مركز مكافحة الليشمانيا في حمص)

هدف البحث:

نظراً لانتشار داء الليشمانيات الجلدي في الكثير من مناطق المحافظة، وظهور إصابات به في مناطق لم يكن موجود فيها من قبل، وقلة الدراسات المنجزة في هذا المجال هدفنا لدراسة واقع داء الليشمانيات في محافظة حمص ومقارنته بما كان قبل سنوات الحرب السورية، وتحديد ملامح عتبة التحذير وعتبة الوباء لانتشار الداء في محافظة حمص وحصر تطور انتشار داء الليشمانيات في جغرافيا المحافظة قبل وخلال الحرب السورية.

- **المواد والطرائق:**

آ- تحديد منطقة: حددت منطقة البحث في محافظة حمص شكل (١) التي تقع بين خطي طول (35° – 36°)E' وخطي عرض (34° – 35°)N'.

- الحصول على البيانات المتعلقة بعدد الإصابات من تقارير وزارة الصحة.
- إجراء مســـح ديموغرافي وفق البيانات للأعمار والأجناس ومناطق تســـجيل الاصابات
- مقارنة البيانات والنتائج مع بيانات ما قبل الحرب.
- رسـم خارطة توزع الإصـابات بداء الليشـمانيات وتحديد فيما إذا كان هناك تغير في مناطق انتشار الإصابات بداء الليشمانيات.
- الدراسة الإحصائية: باعتماد برامج التحليل الإحصائي SSPS.

شكل رقم ١: يبين خريطة سوريا والمناطق الإدارية في محافظة حمص.

- **النتائج والمناقشة:**

تمت الدراســـة في محافظة حمص خلال عامي ٢٠٢٢ و٢٠٢٣، وبالتعاون مع مديرية الصـحة بحمص. وقد تم الحصـول على البيانات وفق ما هو مسـجل لدى مركز مكافحة الليشمانيا.

قسمت البيانات بحسب عدد الإصابات والمناطق والعمر والجنس، فيما يتعلق ببيانات ما قبل الحرب اي قبل عام ٢٠١١ لم نتمكن من الحصول عليها بشكل كامل نتيجة لتنقل وتغيير مكان مركز مكافحة الليشمانيا، وتم الاكتفاء بعدد الإصابات وتوزعها على المناطق التي سجل فيها أعلى نسب إصابات بداء الليشمانيات. كما اعتمدت البيانات المنشورة في تقارير منظمة الصحة العالمية والدراسات السابقة المنشورة [١و ٢ و ٣]،

اعتمد فيما يتعلق بالسمات الوبائية وعوامل الخطر على توصيات منظمة الصحة العالمية [٧]، حيث اعتبر أن ملامح عتبة التحذير لانتشار الداء في منطقة ما وفق ما يلي:

يكون فيها داء الليشمانيات مستوطن، والعامل الناقل له موجوداً، يجب مقارنة البيانات الخاصة بالسنوات الخمسة أو العشرة السابقة مع البيانات المماثلة لها في الفترة الزمنية (الأشهر)، حتى يتم تقييم ما إذا كان هناك ازدياد ثابت في الوصول إلى تضاعف عدد الحالات التي كانت في السنوات السابقة.

تحديد عتبة الوباء: إذا كانت المنطقة موبوءة، فينبغي مقارنة البيانات الخاصة بالسنوات الخمسة أو العشرة السابقة مع البيانات المماثلة لها في الفترة الزمنية (الأشهر)، لتقييم ما إذا كان هناك ازدياد مستمر في الوصول إلى تضاعف عدد الحالات التي كانت في السنوات السابقة.

وقد أشارت تقارير (WHO) أنه بحسب الأوضاع في المناطق المتأثرة بالحرب في سورية، فإن داء الليشمانيات الناجم عن طفيلي الليشمانية المدارية هو الأكثر أهمية من حيث خطر إدخاله إلى المناطق المجاورة. وهو يمثّل أيضاً المزيد من حالات فشل المعالجة (تصل إلى ٢٠% من الحالات التي قد تصبح مزمنة). [٢]

تشير النتائج المسجلة لأعداد الإصابات في المحافظات السورية قبل الحرب ما بين العامين (١٩٩٧– ٢٠٠٣) إلى انتشار داء الليشمانيات بشكل وبائي في كل من حلب

وطرطوس وحماه واللاذقية وإدلب. وهذا ما أكدته العديد من الدراســـات الســـابقة. [١٢] [١٣] بينما لم يسجل انتشار كثيف لهذا الداء في كل من السويداء والقنيطرة. [١٤] [١٥] ويبين الجدول رقم ١ عدد الإصــابات المســجلة بداء الليشــمانيات في جميع المحافظات السورية.

جدول رقم ١ يبين أعداد الإصابات المسجلة في سورية وفق المحافظات قبل الحرب السورية.

السنة / المحافظة	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
دمشق	234	219	268	291	400	581	836
ريف دمشق	121	79	78	331	403	596	847
درعا	32	28	61	99	142	120	81
القنيطرة	21	20	12	29	8	14	17
السويداء	-	-	13	7	41	19	25
حمص	152	63	61	237	502	341	262
حماة	1001	1080	2105	4793	5606	3627	3678
إدلب	1276	956	960	927	1929	3238	3005
حلب	5270	3900	4752	5885	8203	6275	11352
اللاذقية	1276	1120	2974	5775	4433	2805	3246
طرطوس	788	835	1047	1116	2726	3621	5221
الرقة	500	97	32	90	113	90	62

دير الزور	206	103	298	106	124	91	118
الحسكة	1150	393	171	151	209	142	131
المجموع	12027	8893	12832	19837	24839	21560	28881

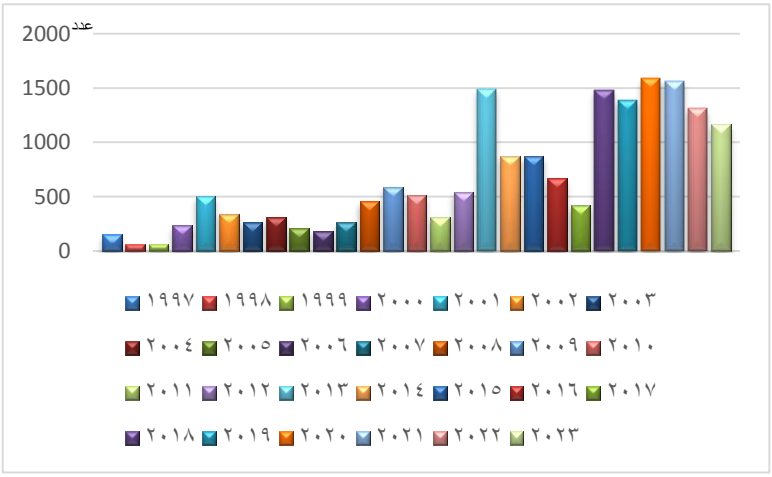
أظهرت النتائج المسجلة من العام (١٩٩٧– ٢٠٢٣) أن أعداد الإصابات المسجلة بداء الليشمانيات في محافظة حمص قد بدأ في التزايد بدءا من العام ٢٠٠٠. ويمكن تقسيم مراحل تطور أعداد الإصابات المسجلة لثلاثة أقسام وهي كما يلي:

الأول قبل عام ٢٠٠٠، حيث لم تتجاوز أعداد الإصابات المسجلة ٢٠٠ إصابة. والقسم الثاني من العام ٢٠٠٠ حتى العام ٢٠١٠، لوحظ قفزة في تسجيل عدد الإصابات ليصل عدة مئات لم يتجاوز المئة الخامسة.

القسم الثالث من العام ٢٠١١ إلى العام ٢٠٢٣، وقد أظهرت النتائج أنه لوحظ تراجع في تسجيل أعداد الإصابات بداء الليشمانيات المسجلة في محافظة حمص عام ٢٠١١ وهو العام الذي شهد اضطرابات إقليمية لم تكن سورية بمنأى منها، وفي نهايته بدأت الحرب السورية. أهم ما ميز هذه المرحلة هو ظهور قفزة كبيرة في الأعداد المسجلة بداء الليشمانيات حيث تجاوز عدد الحالات المسجلة عتبة (١٠٠٠) إصابة، وبالتحديد في العام ٢٠١٣ وهو العام الذي اشتدت فيه العلميات الأمنية في مناطق متنوعة من جغرافيا المحافظة، ثم قفزة أخرى في العام ٢٠٢٠ –٢٠٢١ حيث زاد عدد الإصابات المسجلة (١٥٠٠) إصابة. وذلك كما هو موضح في الجدول رقم (٢) والمخطط البياني رقم ١ اللذان يوضحان تغير أعداد الإصابات خلال ربع قرن من الزمن الذي سجل فيه إصابات داء الليشمانيات في محافظة حمص.

جدول ٢: مقارنة عدد الإصابات المسجلة من عام ١٩٩٧ – 2023

العام	١٩٩٧	١٩٩٨	١٩٩٩	٢٠٠٠	٢٠٠١	٢٠٠٢	٢٠٠٣
عدد الإصابات	152	63	61	237	502	341	262
العام	٢٠٠٤	٢٠٠٥	٢٠٠٦	٢٠٠٧	٢٠٠٨	٢٠٠٩	٢٠١٠
عدد الإصابات	٣١٢	٢١٥	١٨١	٢٦١	٤٥٥	٥٩٢	٥١٢
العام	٢٠١١	٢٠١٢	٢٠١٣	٢٠١٤	٢٠١٥	٢٠١٦	٢٠١٧
عدد الإصابات	٢١١	٥٤٥	١٤٨٩	٨٦٨	٨٦٦	٦٧٠	٤١٨
العام	٢٠١٨	٢٠١٩	٢٠٢٠	٢٠٢١	٢٠٢٢	٢٠٢٣	–
عدد الإصابات	١٤٨١	١٣٤٥	١٥٨٥	١٥٦٥	١٣١١	١١٦١	–



شكل رقم ١: يبين توزع عدد الإصابات بداء الليشمانيات من عام ١٩٩٧ حتى عام ٢٠٢٣

بينت النتائج أنه ما بين عام ٢٠١٨ وعام ٢٠٢٣ سجل عدد كبير من الإصابات الوافدة تمثلت معظمها بأشخاص يعملون في مناطق موبوءة بداء الليشمانيات أو أفراد القوات المسلحة العاملة في أرياف حماه وإدلب وحلب. أو سكان محليين كانوا يعيشون في مناطق خارج سيطرة الدولة وعقب التسويات والمصالحات الوطنية راجعوا مراكز مكافحة الليشمانيا في المحافظة. وقد شكلت عدد الإصابات الوافدة نسبة تتراوح بين (٣٣ – ٣٧ %) خلال السنوات المذكورة.

وبحسب توصيات منظمة الصحة العالمية فيما يتعلق بعتبة التحذير لانتشار الداء في منطقة ما، بالنظر لمخطط البيانات نجد أن عدد الإصابات يقع في مجالين الأول ما قبل الحرب امتد من عام ١٩٩٧ حتى ٢٠١١، حيث المنظومة الصحية متكاملة والعلاج متوافر والتوعية الصحية مستمرة بالوصول لكل مناطق انتشار الداء وبالتالي لم تتجاوز أعداد الإصابات المسجلة (600) إصابة في بعض السنوات وخلال أشهر السنة ولكل مناطق المحافظة.

والمجال الثاني من عام٢٠١٢ حتى ٢٠٢٣، والذي يمثل سنوات الحرب السورية حيث الحرب والحصار الاقتصادي، فقد تضاعفت أعداد الإصابات في محافظة حمص ليتجاوز (١٥٠٠) إصابة خلال العام.

وجد عند المقارنة أن عدد الإصابات قد تضاعف بين عامي ٢٠١٢ و٢٠٢٣، بالمقارنة بالأعوام بين ١٩٩٧ و ٢٠١١. بالتالي كانت محافظة حمص قد وصلت في عام ٢٠١٠ لعتبة التحذير من انتشار الداء. وهذا يتفق مع تقارير منظمة الصحة العالمية [7] [١٢] أما فيما يتعلق بتحديد عتبة الوباء فلم يتم تحديدها لنقص البيانات المسجلة خلال الأشهر في السنوات منذ ٢٠١٠– ٢٠١٨، وذلك بحسب كل منطقة صحية من مناطق محافظة حمص.

خلال الفترة الممتدة من ٢٠١١- ٢٠١٤ وفي ذروة الحرب في محافظة حمص لم تكن البيانات حول أعداد المصـــابين وتوزعهم وفق المناطق متوافرة وهناك فترات انقطاع. ســـجلت بيانات منذ العام ٢٠١٥ تتعلق بالإصـــابات من حيث العمر والجنس، التقسيم العمري للشرائح المدروسة حسب ما هو معتمد في مركز مكافحة الليشـمانيا. وهذا يحتاج إلى تقسـيم الشـريحة العمرية أكبر من ١٦ سـنة لعدة شرائح. وفق الجدول رقم ٣.

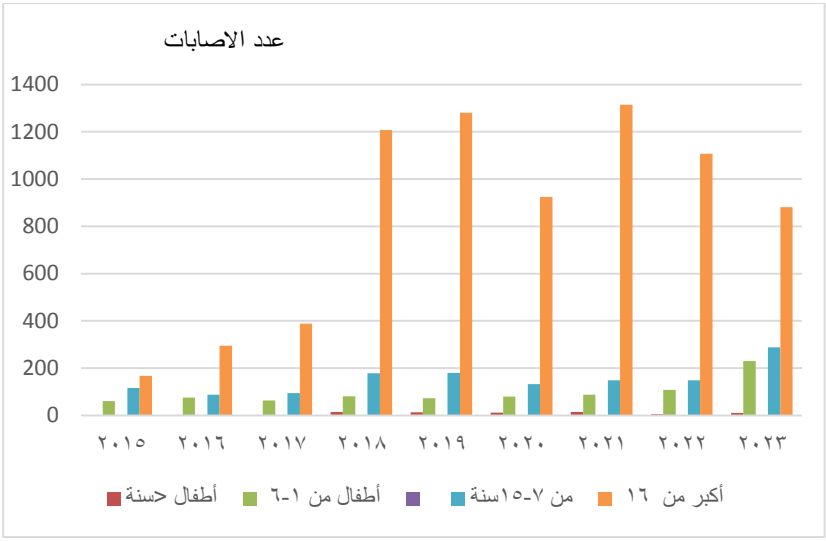
جدول رقم (٣): التوزع الديموغرافي حسب العمر والجنس لعدد الإصابات المسجلة في حمص

العام	عـــــدد الإصـابا ت	ذكور ♂	إن اث ♀	أطـفـــال دون السنة		مـــن ١-٦ سنة		من ٦-١٥ سنة		اكبر من ١٦ سنة	
				♂	♀	♂	♀	♂	♀	♂	♀
٢٠١٥	٨٦٨	٢١٧	١٢٨	–	–	٣٨	٢٣	٧١	٤٥	١٠٨	٦٠
٢٠١٦	٨٦٦	٢٨٧	١٦٧	–	–	٤٧	٢٨	٥٨	٢٩	١٨٣	١١٢
٢٠١٧	٦٧٠	٣٥٦	١٩٠	–	–	٣٩	٢٤	٦٢	٣٣	٢٥٥	١٣٣
٢٠١٨	١٤٨١	١٠٧٥	٤٠٦	٨	٦	٥٠	٣١	١١٥	٦٣	٩٠٢	٣٠٦
٢٠١٩	١٣٤٥	١٠٠٥	٣٤٠	٧	٥	٤٤	٢٩	١١٢	٦٧	٨٤٢	٢٣٩
٢٠٢٠	١١٤٨	٨٣٧	٣١١	٨	٤	٤٦	٣٣	٧٨	٥٤	٧٠٥	٢٢٠

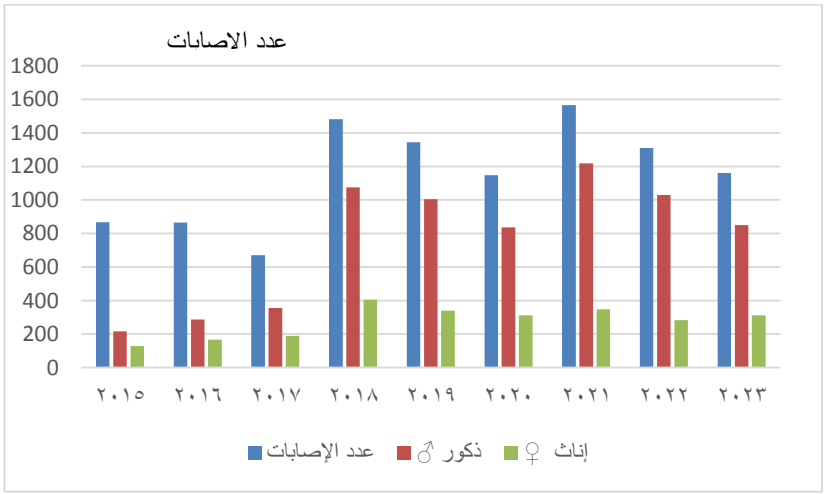
٢٠٢١	١٥٦٥	١٢١٨	٣٤٧	٩	٥	٥٥	٣٢	٨٤	٦٥	١٠٧٠	٢٤٥
٢٠٢٢	١٣١١	١٠٢٩	٢٨٢	٤	١	٣٥	٢٠	٨٨	٦٠	٩٠٢	٢٠٥
٢٠٢٣	١١٦١	٨٤٩	٣١٢	٧	٣	٤١	٣١	١٩٩	٨٩	٦٩٢	١٨٩
المجموع				٤٣	٢٤	٣٩٥	٢٥١	٨٦٧	٥٠٥	٤٧٥٧	١٧٠٩

بينت النتائج أن عدد الإصابات عند البالغين أي الشريحة العمرية أكبر من ١٦ سنة أعلى منها عند باقي الشرائح العمرية. وفي هذه النتائج تختلف نتائج الدراسة الحالية عن الدراسات التي ذكرت ان الإصابات عند شريحة الأطفال ما دون١٥ عام هي الأكبر بالمقارنة مع الإصابات عند البالغين [16]. ويعود ذلك لأنه الشريحة العمرية أكبر من ١٦ عام حسب استمارة البيانات المستخدمة في مراكز مكافحة الليشمانيا، واسعة وتشمل العديد من الشرائح الأخرى وبالتالي دمجهم بشريحة واحدة يجعل من النتائج تنزاح نحو هذه الشريحة.

وفيما يتعلق بعدد الإصابات عند الذكور وهي أعلى منها عند الإناث في الشريحة العمرية بين ٦–١٥ سنة وهي الأكثر بعدد الإصابات للجنسين من الأطفال، تتوافق نتائج الدراسة الحالية مع نتائج دراسة كل من [١٧] في المملكة العربية السعودية، ودراسة [١٨و١٩] في العراق و[٢٠] في سورية. أما فيما يتعلق بالشريحة العمرية أكبر من ١٦ سنة فلا يوجد تقسيم حسب العمر والجنس وفق بيانات مركز مكافحة الليشمانيا في حمص. ويوضح المخطط البياني رقم (٢) توزع الإصابات حسب الشريحة العمرية. والمخطط رقم (٣) توزع الإصابات بين الذكور والإناث.



مخطط رقم ٢: توزع الإصابات حسب الشريحة العمرية في محافظة حمص



مخطط رقم٣: مقارنة عدد الإصابات المسجلة بين عامي ٢٠١٥-٢٠٢٣ بين الجنسين في حمص.

يعود ذلك لعوامل عديدة منها العادات والتقاليد المجتمعية، والتزام الذكور بالعمل والخدمة العسكرية في مناطق قد تكون موبوءة بداء الليشمانيات، الأمر الذي يزيد

من خطورة تعرضهم للإصابة بالداء. وتتفق نتائج دارستنا هذه مع تقارير منظمة الصحة العالمية بهذا الخصوص [21].

وسجل عدد الإصابات حسب السكن والمنطقة وخلال الأعوام من ٢٠١٨-٢٠٢٣، حيث اتبع التقسيم المقرر وفق بيانات مركز مكافحة الليشمانيا في مديرية صحة حمص. المنطقة الأولى وتشمل (الفرقلس والمزرعة والحمرات) والمنطقة الثانية وتشمل (الإنشاءات وحسياء والبريج وكرم الشامي ومركز الملاريا) والمنطقة الثالثة (حي الأرمن) ومنطقة تدمر ومنطقة القريتين وشملت كل من (القريتين وصدد ومهين) ومنطقة المخرم وتضم (جب الجراح وأم العمد) ومنطقة تلكلخ ومنطقة القصير ومنطقة الرستن (عز الدين وتلبيسة) ومنطقة القبو وتلدو. وقد توزعت الإصابات على المناطق كما في الجدول رقم ٤.

جدول رقم (٤): توزع الإصابات حسب المناطق المعتمدة من قبل مديرية صحة حمص

	العام	٢٠١٨	٢٠١٩	٢٠٢٠	٢٠٢١	٢٠٢٢	٢٠٢٣
المنطقة الأولى	فرقلس	–	–	–	–	–	–
	مزرعة	–	–	–	٢	٥	٣
	حمرات	–	–	١	–	٤	٩
المنطقة الثانية	إنشاءات	–	–	٣	٢	٥	١٦
	حسياء	–	–	–	–	–	–
	بريج	١٦	٢٩	٣٣	١٩	٣٤	٣٢
	كرم الشامي	–	–	–	٤٠	٦١	٣٧
	مركز الملاريا	–	٣٦٥	٣٧٧	٦٨٥	٥٥٢	٥٦٣

منطقة ثالثة	الأرمن	–	١٢١	٨٥	٢٦٢	٢٧٠	٢٦١
منطقة تدمر	تدمر	٢٣	١٧	٣٤	٧٢	٦١	٨٥
منطقة القريتين	القريتين	٣٠	٤٢	٧٢	٤٥	٤٠	١٣٨
	صدد	–	١٥	٢٩	٣٦	٢٨	٣٢
	مهين	٢٨	٣٧	٦٥	١١٣	٧٧	٦٧
منطقة المخرم	جب الجراح	–	–	٢٢	٤٣	٣٥	٣١
	أم العمد	–	–	–	٢٢	٣١	٢٦
منطقة تلكلخ	تلكلخ	–	١	٤	٢	٣	٦
منطقة القصير	القصير	–	–	–	–	–	–
منطقة الرستن	تلبيسة	–	–	٢٠	٧٧	٧٩	٥٦
	عز الدين	–	–	٨٩	١٠٣	٦٩	٧٥
منطقة القبو	تلدو	–	–	–	٤٤	٦٤	٦٠

من خلال الجدول نجد أن هناك انتشار لإصابات الليشمانيا في مناطق لم يكن قد سجل فيها إصابات سابقاً. ضمن مركز مدينة حمص (الإنشاءات وكرم الشامي)، ومناطق خارج مركز المدينة (المزرعة والحمرات)، ومنطقة الرستن (عز الدين وتلبيسة) ومنطقة القبو (تلدو). وتتفق نتائج هذه الدراسة مع نتائج تقرير منظمة الصحة العالمية حول خطورة انتشار داء الليشمانيات [١] من حيث أن الداء منتشر في منطقة ما

والعامل الناقل متواجد وبالتالي هناك خطورة لزيادة أعداد الإصـــابات وبالتالي خطورة انتشـــار داء الليشـــمانيات، وتختلف مع تقرير منظمة الصـــحة العالمية الذي أشـــار لانتشـــار الداء في البلدان الفقيرة والبعيدة عن المدنية، حيث نجد أن انتشـــار الداء في محافظة حمص امتد ليغطي مناطق واسـعة من المحافظة منها مناطق حضـرية وفيها جل الخدمات مؤمنة كما في مناطق مركز المدينة [٢٢].

لم نلحظ في هذه الدراســة تسـجيل إصـابات في كل من مركز مدينة حسـياء، ومركز مدينة القصير، وهذه يتطلب إجراء دراسة مستقبلية معمقة لهاتين المنطقتين.

وطالما أن الإصـــابات انتشـــرت أفقياً في كل مناطق وقرى محافظة حمص تقريبا باستثناء منطقة القصير التي لم تسجل فيها إصابات خلال مرحلة الحرب السورية في محافظة حمص، بالإضـافة لوجود دراسـات سـابقة أكدت وجود عدد من العوامل الناقلة لطفيلي الليشـمانية بأنواعه *P.papatasi, P.sergenti, P.alexandri, P.syriacus, P.tobbi, P.neglectus, P.galileaus, P.simici, S.dentata* ، وقد أشـارت العديد من الدراســـات لتورط النواقل *P.papatasi P.sergenti* بنقل طفيلي الليشـــمانية المســـبب للداء الجلدي بنوعيه *(L.major , L.tropica)* و (*P.tobbi and P.Syriacus*) الناقلة لطفيلي الليشمانية المسبب للداء الحشوي (*L.donovani and L.infantom*) [23] و[٢٤] [٢٥] هذا يجعل ازدياد خطر انتشـــار الداء أكبر وإمكانية زيادة الرقعة الجغرافية لانتشـاره في المحافظة اوسـع. وبالتالي تحول محافظة حمص من محافظة فيها بؤر إصـــابات بداء الليشـــمانيات مثل القريتين وتدمر ومهين وبعض قرى منطقة تلكلخ وذلك قبل الحرب الســـورية إلى محافظة يتوطن فيها الداء مثل محافظة حماه وحلب. وهنا تتوافق نتائج الدراســـة الحالية مع نتائج [١٠] [٢٦] التي تمت في مناطق شمال سوريا خلال الحرب السورية.

الدراسة الإحصائية:

تمت المعالجة الإحصـائية باسـتخدام البرنامج الاحصـائي SPSS وفيه تم اسـتخدام (T.test) لمقارنة النتائج الإصابات بداء الليشمانيات المسجلة في محافظة حمص قبل وخلال الحرب في سـورية، كما اسـتخدم اختبار (Anova)، لمقارنة الفروق المعنوية بين الشرائح العمرية، حيث استخدمت قيم (P-valu) كقيمة مرجعية للدلالة الإحصائية، حيث أن المقارنة بوجود فروق معنوية تكون عند قيمة ($P\leq0.05$). بالنسـبة لمقارنة عدد الإصـابات المسـجلة في محافظة حمص قبل وخلال الحرب السـورية تم احتسـاب الفترة الزمنية بين عامي (٢٠٠٠-٢٠٢٣) لوحظ وجود فرق معنوي بعدد الإصـابات المسـجلة في محافظة حمص قبل وخلال الحرب السـورية ولم تدخل نتائج الأعوام من (١٩٩٧-١٩٩٩) وذلك لمجانسـة الفترة الزمنية بحيث تكون متسـاوية قبل وخلال الحرب في سورية كما في جداول رقم ٥-٦.

جدول رقم (٥) مقارنة الفروق المعنوية بعدد الإصابات في محافظة حمص قبل وخلال الحرب في سورية

	الفترة الزمنية	N	المتوسط	Std. Deviation	Std. error mean
عدد الاصابات	2000-2011	12	348.42	133.884	38.649
	2012-2023	12	1112.00	420.206	121.303

جدول رقم (٦) نتائج اختبار T.test

Independent Samples Test							
	t-test for Equality of Means						
	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	Interval of the	
						Lower	Upper
عدد_اصابات	-5.998	22	0.000	-763.583	127.311	-1027.610	-499.556
	-5.998	13.211	0.000	-763.583	127.311	-1038.177	-488.989

بينت نتائج الدراسة الإحصائية لتحليلي عينتين مستقلتين لإجمالي الإصابات المسجلة بين الذكور والاناث، بوجود فرق معنوي بعدد الإصابات المسجلة في محافظة حمص بين الذكور والاناث خلال الحرب السورية. وذلك كما هو مبين في الجدولين ٧-٨.

جدول رقم (٧) تحليل عينتين مستقلتين لإجمالي الإصابات بين الذكور والاناث

	الجنس	No	المتوسط	Std. Deviation	Std. error mean
عدد الاصابات	ذكور	9	٧٦٣,٦٧	٣٧٦,٦٧	١٢٥,٦٥٩
	إناث	9	٢٥٧,٨٩	٩٣,٣٩١	٣١,١٣٠

جدول رقم (٨) نتائج اختبار T.test لمقارنة الفرق المعنوي لإجمالي الإصابات بين الذكور والاناث

Independent Samples Test							
t-test for Equality of Means							
Confidence		Std. Error Difference	Mean Difference	Sig. (2-tailed)	df	t	
Upper	Lower						
762.216	213.339	129.458	487.778	0.002	16	3.768	العدد
780.740	194.816	129.458	487.778	0.004	8.978	3.768	

طبق اختبار (ANOVA) لمقارنة الفروق المعنوية لعدد الإصابات بين الشرائح العمرية المسجلة في محافظة حمص وفق ما هو مبين في الجداول (٩-١٠-١١).

جدول رقم (٩) اختبار ANOVA لتحليل التباين بين المجموعات

عدد الإصابات	Sum of squares	Df	M-squears	F	Sig
Between groups	3951836.083	3	1317278.694	25.703	<0.001
Within groups	1640014.889	32	51250.465		
Total	5591850.972	35			

بينت النتائج وجود فرق معنوي بالنسبة للإصابات المسجلة بين الشرائح العمرية في محافظة حمص كما بينت وجود فرق معنوي بين الشريحة العمرية للأعمار أكبر من ١٦ سنة وباقي الشرائح العمرية كما هو مبين في الجدول رقم (١٠).

جدول رقم (١٠) مقارنة الفروق المعنوية بين الشرائح العمرية

	المجموعة	Subset for alpha= 0.005		
		No	1	2
Tukey HSD[a]	أطفال < ١ سنة	9	7.56	-
	أطفال من ١-٦ سنة	9	95.22	-
	العمر بين ٧- ١٥ سنة	9	152.144	-
	العمر > ١٦ سنة	-		840.89
	Sig			1.000
Means for groups in homogeneous subsets displayed, a use harmonic mean samples size =9				

لوحظ فرق معنوي بمقارنة انتشار داء الليشمانيات وعدد الإصابات المسجلة في المناطق قبل الحرب وخلالها ووجد أن هناك فروق معنوية (P< 0.05) بين المناطق التي كانت موطناً لداء الليشمانيات قبل الحرب وبعدها مثل تدمر والقريتين وجب الجراح.

وبدراسة المناطق التي لم تسجل إصابات قبل الحرب مثل (الرستن وتلبيسة والقبو وعز الدين) ومناطق مركز المدينة (كرم الشامي والإنشاءات والأرمن) وجد فروق معنوية بلغت (P<0. 05).

بالنتيجة توصلت الدراسة لوقوع محافظة حمص ضمن تقييم منظمة الصحة العالمية بعتبة خطورة انتشار الداء فيها، مقارنة بواقع داء الليشمانيات في المحافظة قبل الحرب.

الاستنتاجات:

١- تزايد أعداد الإصابات بداء الليشمانيات في سنوات الحرب السورية عما كان عليه قبلها في محافظة حمص.

٢- ازدياد بعدد الإصابات الوافدة من عام ٢٠١٨ وما بعده وهي أعوام المصالحات الوطنية وعودة سيطرة الدولة على الكثير من مناطق وقرى المحافظة.

٣- ظهور مناطق سجلت فيها إصابات لم تكن مسجلة فيها أي إصابة من قبل سنوات الحرب السورية.

٤- اعتبار محافظة حمص ضمن عتبة خطر انتشار داء الليشمانيات وفق توصيف منظمة الصحة العالمية.

التوصيات:

١- إكمال الدراسات المتعلقة بوبائية داء الليشمانيات في محافظة حمص من حيث الدراسات التصنيفية لكل من العامل الناقل والخازن.

٢- إجراء دراسات بيئية وبائية لتحديد المناطق الأكثر خطورة لانتشار الداء في المحافظة وبناء عليها وضع خطط المكافحة.

٣- تفعيل برامج مكافحة الليشمانيا فيما يتعلق بمكافحة الناقل والخازن في المحافظة.

٤- تعديل سجلات البيانات المتعلقة بالشرائح العمرية وتقسيم الشريحة أكبر من ١٦ عام لعدد من الشرائح كل منها تشمل عقد على الأكثر.

٥- تدريب فريق متخصص في التقصي الوبائي، والمكافحة ضمن خطة عمل دورية خلال فصول السنة التي تتزايد فيها اعداد العوامل الناقلة.

٦- نشر التوعية الصحية من خلال العديد من الوسائل الإعلامية او الفرق الجوالة.

- المراجع العربية:

٨- أمال عساف .٢٠٠٩ دراسة وبائية وسريرية لداء الليشمانيات الجلدي في دمشق. مجلة التشخيص المخبري. المجلد ٥، العدد ٥، شوال ١٤٣٠ - تشرين أول (أكتوبر) ٢٠٠٩.

٩- محمد وائل تيسير دعبول ٢٠٠٩. داء الليشمانيات الجلدي في محافظة دمشق. المجلة الصحية لشرق المتوسط، منظمة الصحة العالمية، المجلد (١٥) العدد ٥. ٢٠٠٩

١٠- محمد بكداش (٢٠١٣): تصنيف الفواصد - الذباب الرملي (Diptera:Psychodidae) وطفيليات الليشمانية (Kinetoplastida:Trypanosomatidae) المنقولة بواسطتها والمنتشرة في بعض مناطق وسط وجنوب سورية باستخدام التقانات الجزيئية. جامعة دمشق. كلية العلوم. قسم علم الحياة الحيوانية. رسالة دكتوراه في علم الحياة الحيوانية (بيولوجيا جزيئية وطفيليات).

١١- محمد بكداش، ماهر قباقيبي، شادي سكرية (٢٠١٣): دراسة بيئية وبائية لتوزع الذباب الرملي –الفواصد (Diptera: psychodidae) نواقل طفيليات الليشمانيا (Leishmania: Kinetplastida) وتوزع داء الليشمانيات الجلدية في محافظة حماه – سورية. مجلة التشخيص المخبري. المجلد ٦ –العدد ٩: ص ٧٠-٨١.

٢٥- محمد بكداش (٢٠١٥): التنوع الحيوي للفواصد- الذباب الرملي (Diptera: Psychodidae) العوامل الناقلة لطفيليات الليشمانيا في محافظة حمص في المنطقة الوسطى من سورية. مجلة جامعة البعث. مجلد (٣٧).٢٠١٥.

Foreign References:

1- https://www.emro.who.int/ar/neglected-tropical-diseases/information-resources-leishmaniasis/cl-factsheet.html.
2- https://www.emro.who.int/ar/neglected-tropical-diseases/information-resources-leishmaniasis/cl-factsheet.htm
3- World Health Organization. Global Health Observatory country views: Syrian Arab Republic, 1994–2010 [cited 2014 Aug 28]. http://www.who.int/leishmaniasis/resources/SYRIAN_ARAB_REPUBLIC.pdf
4- Khalid Rehman, Julia Walochnik, Johannes Mischlinger, Bodour Alassil, Richard Allan, Michael Ramharte Leishmaniasis in Northern Syria during Civil War, SYNOPSIS, Emerging Infectious Diseases www.cdc.gov/eid Vol. 24, No. 11, November 2018
5- Nabil Haddad, Hanadi Saliba , Atef Altawil , Jeffrey Villinsky and Samar Al-Nahhas. 2015: Cutaneous leishmaniasis in the central provinces of Hama and Edlib in Syria: Vector identification and parasite typing. Parasites & Vectors (2015) 8:524
6- Dereure J; Rioux J.A; Khiami A; Pratlong F; Perieres J. and Martini A. (1991):
Ecoepidemiologie des Leishmaniasis en Syrie. 2-presence, chez le chien, de leishmania infantum. Ann. parasitol. Hum. comp. 66 (6): 252-255,1991
7- Ismail M.t, Pesson. B (1992). Study of phlebotomus sandflies in Syria, Bull Soc Pathol Exot, 1992;85(4):317-21

.

12- World Health Organization. Leishmaniasis information resources http://www.who.int/leishmaniasis/resources/SYRIAN_ARAB_REPUBLIC.pdf
13- Sharara SL, Kanj SS. War and Infectious Diseases: Challenges of the Syrian Civil War. PLoS Pathog. 2014;10(11), e1004438
14- Ghada MuhjaziID, Albis Francesco Gabrielli , Jose´ Antonio Ruiz-Postigo , Hoda Atta, Mona Osman , Hyam Bashour , Atef Al Tawil , Hania Husseiny , Rasmieh Allahham , Richard Allan. 2019: Cutaneous leishmaniasis in Syria: A review of available data during the war years 2011– 2018, PLOS Neglected Tropical

Diseases https://doi.org/10.1371/journal.pntd.0007827 December 12, 2019

15- Rasmieh Allahham , Richard Allan. 2019: Cutaneous leishmaniasis in Syria: A review of available data during the war years 2011– 2018, PLOS Neglected Tropical Diseases https://doi.org/10.1371/journal.pntd.0007827 December 12, 2019

16- WHO.int/images/stories/Syria/ Whole of Syria (WoS) Monthly Situation Report July 2023 WOS_Monthly_report_july2023

17- Chinyere A. Knight, David R. Harris, Shifaa O. Alshammari, Ayele Gugssa, Todd Young, and Clarence M. Lee (2022).Leishmaniasis: Recent epidemiological studies in the Middle East. Front Microbiol. 2022; 13: 1052478

18- Ali M. A., Khamesipour A., Rahi A. A., Mohebali M., Akhavan A., Firooz A., et al. (2018). Epidemiological Study of Cutaneous Leishmaniasis in some Iraqi Provinces. *J. Mens. Health* 14 18–24. 10.22374/1875-6859.14.4.4 [CrossRef] [Google Scholar]

19- Al-Warid H., Al-Saqur I., Al-Tuwaijari S., Zadawi K. (2017). The distribution of cutaneous leishmaniasis in Iraq: Demographic and climate aspects. *Asian Biomed.* 11 255–260. [Google Scholar]

20- Al-Nahhas S., Altawil A. (2017). Leishmaniasis in Syria. *Inte. J. Cell Sci. Mole. Biol.* 3 8–10. 10.19080/IJCSMB.2017.03.555609 [CrossRef] [Google Scholar]

21- who. int/health-topics/leishmaniasis. Status of endemicity of cutaneous leishmaniasis report of March 2024.

22- who. int/news-room/fact-sheets/detail/leishmaniasis. 12 January 2023

23- Waleed S. Al-Salem, David M. Pigott, Krishanthi Subramaniam, Lee Rafuse Haines, Louise Kelly-Hope, David H. Molyneux, Simon I. Hay, and Alvaro Acosta-Serrano.2016: Cutaneous Leishmaniasis and Conflict in Syria. Emerg Infect Dis. 2016 May; 22(5): 931–933. oi: 10.3201/eid2205.160042

24- Fawcett J, Hay R. Cutaneous leishmaniasis and human war. Acta Dermato Venereologica 2015; 95(1): 3–4. https://doi.org/10.2340/00015555-1994 PMID: 25363408

26- Alawieh A, Musharrafieh U, Jaber A, Berry A, Ghosn N, Bizri AR. Revisiting leishmaniasis in the time of war: the Syrian conflict and the Lebanese outbreak. Int J Infect Dis 2014; 29:115–9. https://doi.org/10. 1016/j.ijid.2014.04.023 PMID: 25449245

العلاقة بين الزمر الدموية الأساسية وأنواعها الفرعية بتشكيل الأضداد عند الأفراد السوريين الملقحين ضد فيورس كورونا المستجد سارس كوفيد ٢-

The relationship between the essential blood groups and their subtypes with the formation of antibodies in Syrian individuals vaccinated against SARS-CoV-2

د. محمد عبد الله بكداش Dr. Muhammad Abdullah Bakdash

Lecturer at Department of Biology, Faculty of Sciences, Homs University, Homs, Syria E-mail: mj-bakdash@homs-univ.edu.sy

[1] Lecturer at the College of Health and Medical Technologies. Department of Forensic Evidence- National University of Sciences and Technology, Thi QAR, Iraq,

E-mail: Muhammad.Bakdash@nust.edu.iq

الملخص: حاولت العديد من الدراسات ايجاد علاقة بين أنواع الزمر الدموية (A,B, and O) وإمكانية الإصابة بفيروس كورونا المستجد COVID-19. حاولنا اكتشاف العلاقة بين الزمر الدموية الأساسية (A,B, and O) وأنواعها الفرعية (Rh^+) و (Rh^-) مع عيارات الأجسام المضادة التي أحدثتها لقاحات فيروس كورونا المستجد SARS-CoV2، في مجموعة من المجتمع السوري.

الطرائق: بلغ عدد المشاركين في هذه الدراسة ٢٤٣ مشارك. منهم ١٥٣ شخصا تلقى اللقاح، و٩٠ شخص غير متلقي للقاح. استخدم ثلاثة أنواع من اللقاحات. اختيرت مستويات الأضداد IgM و IgG بعد عشرة أيام من كل جرعة اللقاح الأولى والثانية.

النتائج: بعد الجرعة الثانية من اللقاح اعتمدت مستويات الأضداد IgG كمؤشرات مناعية، حددت فروق معنوية تفضيلية للقاح استرازينكا وزمرة الدم A بالمقارنة مع زمرة الدم O. لأكثر من ذلك أظهر الذكور حاملي زمرة الدم A مستويات أعلى من الأضداد IgG مقارنة مع الإناث حاملي الزمرة A. أبدى المشاركون من الشريحة العمرية بين (٣٣-٤٦ سنة) وحاملي الزمرة الدموية O الذين تلقوا لقاح أسترازينكا مستويات الأضداد IgG أعلى من غيرهم. أخيرا لوحظ وجود فروق مهمة بين الأفراد حاملي الزمرة الفرعية Rh^+ الذين تم تلقيهم لقاح استرازينكا والأفراد حاملي نفس الزمرة Rh^+ الذين تلقوا الأنواع الأخرى من اللقاح. **الخلاصة:** قد تعطي مستويات الأضداد IgG فكرة عن احتياج اللقاح المعزز ضد فيروس كورونا SARS-CoV-2. حيث من الممكن اعتبار نتائج الدراسة كمؤشر إيجابي لفعالية اللقاح والحماية الكاملة.

الكلمات المفتاحية: سارس كوفيد -٢، سوريا، المناعة، مستوى IgG ، مستوى IgM، الزمر الدموية A,B, &O,Rh^+, Rh^-

The relationship between the essential blood groups and their subtypes with the formation of antibodies in Syrian individuals vaccinated against SARS-CoV-2

Dr. Muhammad Abdullah Aljazzar Bakdash

Lecturer at the Department of Biology, Faculty of Sciences, Homs University, Homs, Syria.

E-mail: mj-bakdash@homs-univ.edu.sy

[1] Lecturer at the Department of Forensic Evidence, Faculty of Laboratories Analysis Techniques, National University of Sciences and Technology, Thi QAR, Iraq,

E-mail: Muhammad.Bakdash@nust.edu.iq

Abstract

Background: Several studies tried to find a relationship between AB & O blood types and susceptibility to COVID-19. In this study, we attempted to detect a relationship between essential ABO blood groups and their subtypes Rh^+ and Rh^- with the antibody titers elicited by SARS-CoV2 vaccines in a group of Syrian society.

Methods: A total of 243 participants were included in this study, comprising 153 vaccinated individuals and 90 unvaccinated individuals. Three types of vaccines were used. IgM & IgG titers were tested 10 days after the vaccine's first and second doses**.**

Results: After the ^{2nd}dose of vaccine, IgG titers were used as indicators of immunogenicity, significant differences were detected in the advantage of AstraZeneca and type A blood group as compared to blood type O. Furthermore, males with type A blood group presented higher IgG titers than females with type A. Vaccinated participants belonging to age-group 33-46ys with type O who received AstraZeneca expressed IgG titers more than others. Finally, significant differences were obtained between Rh^+ vaccinated subjects receiving AstraZeneca compared with Rh^+ vaccinated individuals using other vaccines.

Conclusion: IgG titers may give an idea about the requirement of a booster vaccine against SARS-CoV-2. Our findings could be considered positive predictors of vaccine effectiveness and full protection.

Keywords: SARS-CoV-2 vaccine, Syria, immunogenicity, IgG titers, IgM titers, ABO blood groups, Rh^+, Rh^-.

Introduction

The world has faced the most frightening pandemic of the twentieth century, it is sars-cov 2 (COVID-19). The virus disrupted social and economic life systems and put pressure on health systems around the world. An outbreak shook the globe, caused by SARS-CoV-2 [1].

In 2021, COVID-19 caused the death of 2.5 million worldwide. In the Syrian Arab Republic, 57,743 confirmed cases have been reported, of which 3,165 deaths have occurred until 4/10/2022 [2]. Treatment is primarily supportive and symptomatic after suitable isolation of patients to prevent infecting others.

At the beginning of 2021, the US Food and Drug Administration granted emergency use authorization for COVID-19 vaccines, based on a smaller amount of data than typical. A lot of results showed that there is a relationship between the type of blood Group and vaccination,

To date, there are no biomarker-predicting factors that increase the chance of contracting COVID-19. Some studies have shown that the elderly and males are more likely to acquire the disease than others [4]. Furthermore, research from different regions of the world demonstrated a relationship between ABO blood types and susceptibility to COVID-19.

Many papers discussed the relationship between the sars-cov2 and blood groups. They mentioned that people with blood group O were associated with a lower risk of COVID-19 than blood groups A, B, and AB [5]. Despite inconsistencies, these studies found a general tendency for People with Type A and B to be more susceptible to this viral infection, while people with blood type O and AB are less likely to be infected [5-13]

Other researchers investigated the antibody levels of these blood groups and their relationship with the risk of SARS-CoV-2 infection. The outcomes showed low serum levels of ABO antibodies in infected patients compared to healthy individuals, indicating that it may be a factor that increases the chance of getting the disease [14]. This result contradicted the findings of a Bahraini study that presented no association between these variables and the susceptibility to the infection [7].

It is impressive that in less than a year since the identification of the SARS-CoV-2 DNA sequence, the scientific community has demonstrated an exceptional effort to develop over 150 vaccine projects against the emerging Coronavirus. Each project has unique characteristics that distinguish it from others regarding effectiveness, the time required to stimulate the immune response, and vaccine safety [15-16]. Ten vaccine candidates have entered clinical trial phase 3: two of which are mRNA-1273 (US) by Moderna and BNT162b2 (US-Germany) by Pfizer-BioNTech, using mRNA coding for the spike protein encapsulated in lipid nanoparticles. Four products employ adenoviruses as delivery vectors for the spike protein: ChAdOx1 nCoV-19 for AstraZeneca in collaboration with the University of Oxford (US-UK), Ad26.COV2.S (US) by Johnson & Johnson, Ad5 by CanSino Biologics (China), and Gam-COVID-Vac

(Sputnik V) by the Gamaleya Research Institute of Epidemiology and Microbiology (Russia). The latter utilizes a vector containing two recombinant adenoviruses, types 26 and 5, to deliver the gene coding for the spike protein. Many Chinese pharmaceutical companies, such as SinoVac BioTech and SinoPharm, developed traditional vaccines using inactivated SARS-CoV-2 [17]. As of April 17, 2023, a total of 5,090,630 vaccine doses have been administered to Syrian individuals, according to WHO [17].

This work attempted to determine whether there is a relationship between the immunogenicity of COVID-19 vaccines and the essential ABO blood groups and their subtypes Rh^+ and Rh^- in a group of Syrian individuals.

Materials and methods

Study population

Overall, 243 participants, 153 vaccinated and 90 unvaccinated, were enrolled in this study. The vaccinated group included 72 females and 81 males aged between 20 and 70 years. The control group involved 45 females and 45 males between 20 and 65 years old who had negative PCR tests for SARS-CoV-2 on the day of collecting blood samples.

The Directorate of Health in Homs, Syria, immunized the subjects, using AstraZeneca, Sinopharm, and Sputnik V. This work was in collaboration between Homs University, Faculty of Sciences at the Department of Biology, and Al Wataniya Private University, Faculty of Pharmacy at the Department of Biochemistry. It was conducted following the guidelines of the Declaration of Helsinki. Ethical approval was obtained from the Human Research Ethics Committee.

Blood specimen collection and processing

Samples were collected randomly from June 2022 to August 2022. 5 ml of blood samples were collected from participants in lithium heparin tubes. Determination of the essential blood groups and their subtypes in all subjects was achieved by utilizing ABO &Rh. Blood Grouping Kit (InTec, China). Serum was obtained by centrifugation for 10 min at 3.000 rpm at 4°C. To measure the immune response against the vaccine (ichroma™ COVID-19), Ab (antibody) from (Boditech) was used for qualitative determination of IgG/IgM, 10 days after receiving the first and the second doses of the vaccine. The ichroma^{TM} COVID-19Ab test result indicates the 'positive' or 'negative' of a sample defined by the algorithm of the ichroma^{TM} reader based on COI (cut-off index). The result is considered positive for IgG/IgM if the titer is ≥ 1.1. IgM titer was used as a suitable

indicator of the body response after 10 days of the first vaccination, while IgG titer was a suitable reference after 10 days of the second dose.

The resulting data was analyzed to investigate the relationship between the essential ABO blood groups and their subtypes with the levels of antibodies after immunization.

Statistical analysis

Statistical tests were performed with GraphPad Prism 5.0 and SPSS version 10. The data was presented as standard deviation SD, minimum, maximum, and mean values. The "*t*" test was applied for independent samples to examine the significant differences between dichotomous variables, and one-way ANOVA to examine the significant differences between dummy variables. A confidence level of 95 (% $p < 0.05$) was considered to be statistically significant.

Results

This study included 243 randomly collected individuals, of whom 153 were vaccinated and 90 were not. Three brands of COVID-19 vaccines were used in this study: AstraZeneca for 105 participants, Sinopharm for 21, and Sputnik V for 27 subjects (Figure 1).

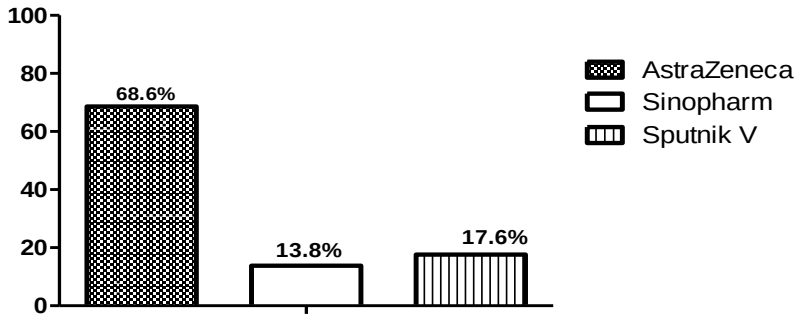


Figure 1. Prevalence of used vaccines

The vaccinated group consisted of 72 (≈47%) females and 81 (≈53%) males between 20 and 70 years old, whilst the control group (unvaccinated) involved 45(50%) females and 45 (50%) males between 20 and 68 years old (Figure 2).

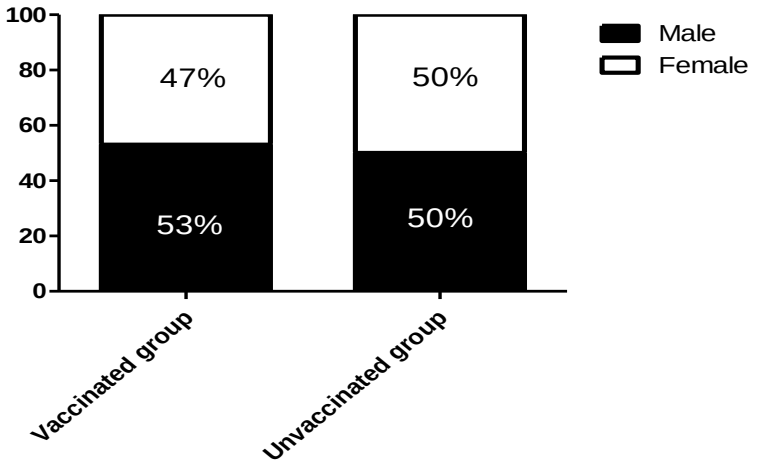


Figure 2. Prevalence of participants of each sex in both groups

Demographic, experimental, and clinical findings of participants are summarized in Table 1.

Table 1. Demographic, Experimental, and Clinical Findings of Participants

Variable	**Mean ± SD***	**Min.**	**Max.**
Age, yr vac**	39.8±15	20	70
IgM vac 1st dose	1.6±0.5	0.6	3.1
IgG vac 1st dose	2.5±0.7	1.4	4.2
IgM vac 2nd dose	2.3± 1.7	0.6	14
IgG vac 2nd dose	16.2 ±10.8	2.6	43.4

Age, yr unvac**	36±13.5	20	68
IgM unvac	0.09±0.07	0	0.1
IgG unvac	0.1±0.06	0	0.09

Note: *SD=standard of deviation, **vac=vaccinated group,

***unvac=unvaccinated group

Vaccinated and unvaccinated subjects were further divided into 4 groups according to age as follows: 20-33 years, 33-46 years, 46-59 years, and 59 ≥ years. The outcomes for each group are represented in (Figures) and (Figure 4).

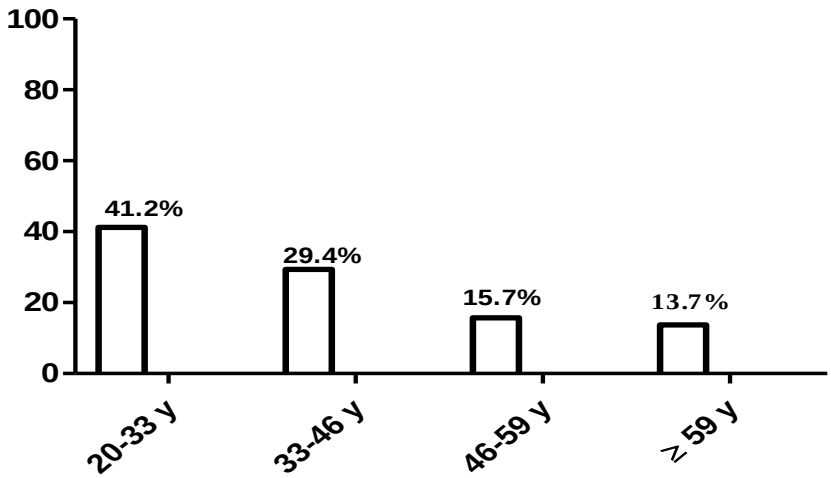


Figure 3. Prevalence of vaccinated subgroups according to age

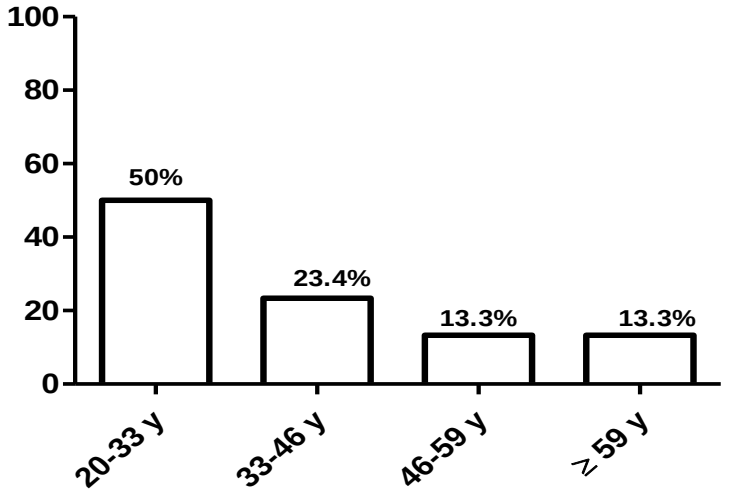


Figure 4. Prevalence of unvaccinated subgroups according to age

No significant difference was found between males and females regarding the average age in both groups (P=0.29). Significant p-values were obtained from IgM and IgG titers between the vaccinated and unvaccinated groups, favoring the vaccinated group ($p<0.0001$).

Distribution of blood group: The distribution of essential and subtypes of blood groups in vaccinated and unvaccinated subjects has been shown in Figures 5a, 5b, 6a, and 6b as follows:

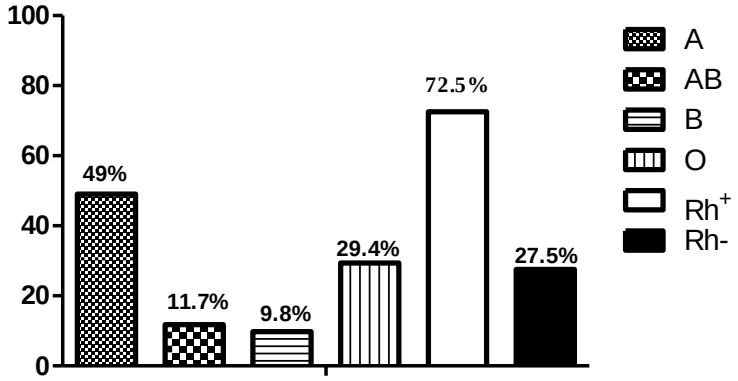


Figure 5a. Distribution of blood groups in vaccinated subjects

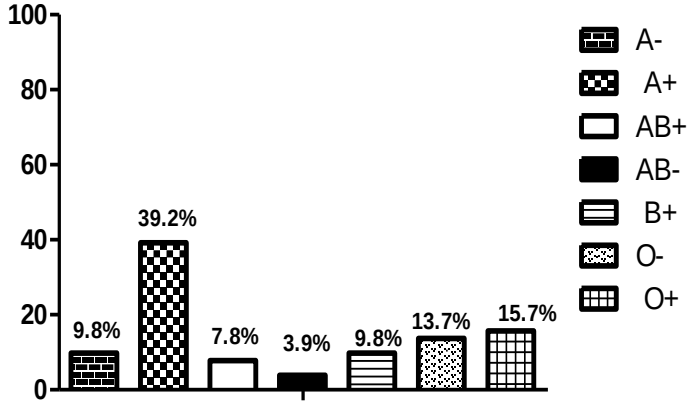


Figure 5b. Distribution of essential ABO blood groups and its subtypes in vaccinated group

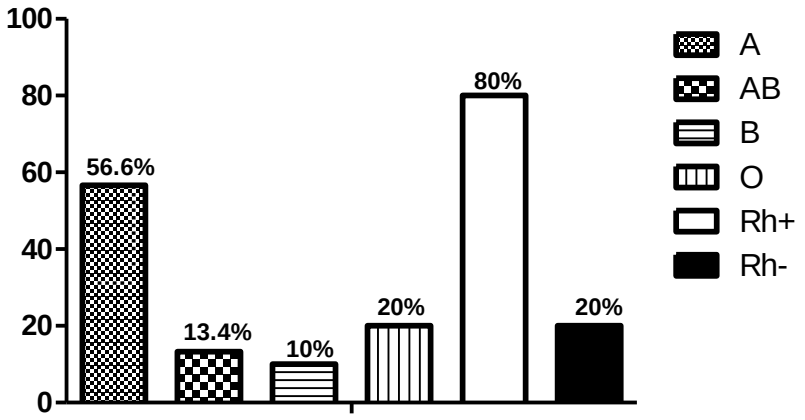


Figure 6a. Distribution of blood groups in unvaccinated subjects

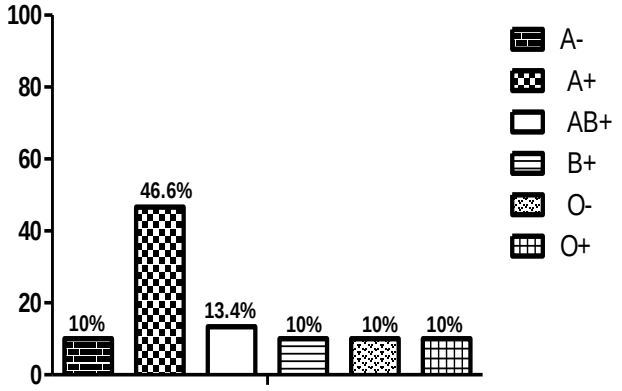


Figure 6b. Distribution of essential ABO blood groups and its subtypes in unvaccinated group

Immune response against immunization:

Two independent samples test was used to examine the significant differences between dichotomous variables (dose and gender), and one-way ANOVA was used to examine the significant differences between

dummy variables (types of vaccine, blood groups, and age groups) in terms of IgM and IgG titers:

1- Tow-independent samples test (IgM):

There was a significant difference in IgM titers between the (IgM first dose) and the (IgM second dose) of vaccine in favor of the 2nd dose, IgM second dose (average ± SD) > IgM first dose (average ± SD) IgM second dose (2.3±1.7) > IgM first dose (1.6±0.5), $p = 0.007$. However, no significant difference was detected between IgM first dose and IgM second dose in terms of sex, type of vaccine, ABO blood groups, or age.

2- Tow-independent samples test (IgG):

There was a significant difference in IgG titers between the 1st (IgG first dose) and the 2nd (IgG second dose) doses of the vaccine, to the advantage of the 2nd dose, IgG second dose (16.3±10.8) > IgG first dose (2.5±0.7), $p < 0.0001$. No significant difference was detected between the IgG first dose and the IgG second dose in terms of gender. Concerning blood groups, a difference was seen between IgG first dose and IgG second dose titers in favor of the (A) blood group IgG second dose(A) (16.9±11.6) > IgG first dose(A) (2.5±0.7),

$p < 0.0001$.

3- Statistical analysis after the 1st dose of IgM:

After the first dose, the IgM titer was used for statistical analysis. No significant difference was noticed between males and females for IgM titers. There were no effects of age groups, ABO blood groups, Rh^+ and Rh^- or type of vaccine on IgM concentration.

4- Statistical analysis after the 2nd dose of IgG:

After the second dose, the IgG titer was utilized for statistical analysis. No significant difference was noticed between males and females for IgG titers. Significant differences were detected in terms of vaccine type and blood group in favor of AstraZeneca vaccine [IgG second dose AstraZ (18.2±11.6), IgG second dose SinoPh (12.7±0.8), IgG second dose Sputk (7.3±0.3), $P<0.0001$] and blood group A as compared to blood type O [IgG second dose A (16.9±11.6) vs. IgG second dose O (10.6±5.5), $p<0.0001$]. Furthermore, males with A-blood type showed higher IgG titers (19.8±13) than females with A-blood type (16.4±11.7), $p<0.0001$. Concerning age groups, the only significant difference was seen for participants in the 33-46 age group, with blood type O who received the AstraZeneca vaccine (constitute ≈ 33% of the age group) compared to those with similar blood type who received other vaccines in the same age

group (constitute 20% of the age-group), (14.4±6.9) vs. (8.6±2.4) $p<0.0001$ respectively.

No significant difference was attained between Rh^- and Rh^+ subgroups as to IgG titers according to type of vaccine or gender.

Significant differences were obtained between Rh^+ subjects who received the AstraZeneca vaccine compared to those vaccinated with Sinopharm and Sputnik V, (17.3±11.7) vs. (11.6±8) $p<0.0001$respectively. No such difference was seen with the Rh-subgroup.

Discussion

The World Health Organization declared COVID-19 a pandemic in March 2020. To manage this problem, numerous doses of vaccine against SARS-CoV-2 have been offered globally. The correlation between the ABO blood group and the immunogenicity or reactogenicity of COVID-19 vaccine is still unclear.

In this study, we aimed to evaluate the relationship between the immunogenicity of COVID-19 vaccines and the essential ABO blood groups and their subtypes Rh^+ and Rh^- in a group of Syrian society. For that, 153 participants who received COVID-19 vaccines were enrolled in this

work. IgM and IgG titers were measured after 10 days of the 1st and the 2nd doses of the vaccine.

Results have shown that there are significant differences in IgM and IgG titers after the 1st and the 2nd doses of vaccines, i.e., IgM second dose>IgM first dose, logically IgM after second dose must be close to the concentration of the first one, but the little increase in IgM titter after second dose may be caused by the compound material interred in vaccine which activated B-cell again to produced IgM, and IgG second dose>IgG first dose [18]. This is expected, as after the first dose of vaccine, an initial immune response is mounted and produces specific antibodies that mediate adaptive immunity. Then, after the second dose, the immunogenicity becomes stronger as the immune system has already encountered the vaccine antigen, and antibodies are more readily present [19]. Furthermore, IgG second dose titers for participants with type A blood were significantly higher than IgG first dose titers, i.e. IgG second dose A>IgG first dose A, and IgG second dose titers for those with blood type A were statistically different from type O blood titers, IgG second dose A>IgG second dose O. This finding concerning the high immunogenic property of the A blood group against the SARS-Cov-2 vaccine has been also demonstrated

elsewhere [20]. The study detected a strong relation between ABO blood types and seroconversion to the live, attenuated influenza vaccine as subjects with type A blood seroconverted after the administration of the 1st dose, and after the 2nd dose for the other blood types [20]. ABO blood groups are antigens found on the surface of erythrocytes. Different meta-analysis studies, observational research, and genome-wide association reports demonstrated a relationship between the ABO group and vulnerability to SARA-CoV-2 infection [21-24]. Despite the variability concerning the risk of severe outcomes, it seems that type A is the most associated with COVID-19 severity and mortality, whereas type O serves as a protective factor for the disease progression. It has also been demonstrated that patients with blood type A presented more severe reactogenicity to COVID-19 infection than others of blood type O [25,26]. Furthermore, the ABO locus has been genetically linked to both the likelihood of infection and the severity of disease. Preliminary experimental data have proposed some mechanisms to explain the potential implication of ABO groups with the severity of the infection. Such as the protective effect of ABO antibodies [27], the ABO(H)-like structure on the glycoprotein envelop of SARS-CoV-2, which may facilitate the viral entry into the host's cells, and the link between non-O blood types and

cardiovascular risk which probably gives COVID-19 patients with blood type O a lower risk of severe outcomes [28]. Hence, it is conceivable that there is an association between the immunogenicity or reactogenicity of the vaccine and ABO blood groups.

However, this contradicts the outcomes of a cross-sectional study conducted on 1180 participants from the Kingdom of Saudi Arabia to illustrate the relation between the severity of adverse effects of the COVID-19 vaccine and the associated predictors [29]. Findings reported an association between the severity of vaccine-adverse reactions and females receiving the AstraZeneca vaccine but did not detect any correlation with ABO blood types. It is worth noting that the same team repeated the methodological approach with a group of Taif University students [30]. Their results supported the correlation between females who received AstraZeneca and the severity of the effectiveness of the vaccine. Additionally, they presented blood type B and the young population as additional predictors of severity.

Regarding the type of vaccine, our work is by the previous study, as the level of immune response elicited by the AstraZeneca vaccine was significantly stronger than the other vaccines. In addition, participants with

Rh^+ who received the AstraZeneca vaccine showed a higher antibody response than those with Rh^+ who were vaccinated with Sputnik or Sinopharm. However, our results found that males with type A blood had higher IgG titers than females with type A. Concerning age, subjects in the age group 33-46 years of blood type O who received the AstraZeneca vaccine presented higher IgG titers compared to those with the same blood type receiving other vaccines in the same age group. The role of age as a mediator for the impact of other variables is widely examined and proven in research [31,32]. Generally, young individuals have stronger immunity, so the elicited immune response after the administration of the vaccine and the reported side effects would be higher.

Conclusion: Although it is challenging to evaluate the direct link of any individual demographic factor to the immunogenicity of a vaccine, this study assessed a link between the immunogenicity of SARS-CoV-2 vaccines and the ABO blood groups in a group of Syrians. Comparing the concentration of IgG titers after the first and second vaccination dose, so IgG titers may give an idea about the requirement of a booster dose of vaccine against SARS-CoV-2 in some individuals. Males with blood type A who received the AstraZeneca vaccine had higher IgG titers than females. Also, elevated IgG concentrations were found in young subjects

of blood type O who received the AstraZeneca vaccine. They could be considered positive predictors of vaccine effectiveness and full protection. Further study with a larger sample size is needed to confirm and find out more predictors of the immunogenicity of the COVID-19 vaccine.

Funding

This work was supported by the Medical Group Company for medical laboratory services in Damascus, Syria.

Acknowledgment

I would like to thank my colleague **Dr. Talleh Almelli** for her valuable assistance, and thank all who support me in my achievement.

Conflicts of interest

The author declares no conflict of interest

References

1- Del Rio C, Colloins LF, Malani P. Long-term Health Consequences of COVID-19 *JAMA.* 2020;324(17):1723-1724. doi:10.1001/jama.2020.19719

2- World O Meter. https://www.worldometers.info/coronavirus/ Accessed: 26/09/2023

3- Chen, N.; Zhou, M.; Dong, X.; Qu, J.; Gong, F.; Han, Y.; Qiu, Y.; Wang, J.; Liu, Y.; Wei, Y.; et al. Epidemiological and clinical characteristics of 99 cases of 2019 novel coronavirus pneumonia in Wuhan, China: A descriptive study. Lancet 2020, 395, 507–513.

4- Abdollahi, A.; Mahmoudi-Aliabadi, M.; Mehrtash, V.; Jafarzadeh, B.; Salehi, M. The novel coronavirus sars-cov-2 vulnerability association with abo/rh blood types. Iran. J. Pathol. 2020, 15, 156–160.

5- Rita Rubin, MA. 2023: Why Blood Type Seems to Be Linked with COVID-19 Risk. JAMA. 2023;330(9):795-796. doi:10.1001/jama.2023.15996

6- Aljanobi G, Alhajjaj A, Alkhabbaz F, Al-Jishi J. The relationship between ABO blood group type and the Covid-19 susceptibility in Qatif Central Hospital, Eastern Province, Saudi Arabia: a retrospective cohort study. Open J Intern Med 2020;10:232 8.

7- MarwaAli Almadhi, Abdulkarim Abdulrahman, Abdulla Alawadh i, Ali A.Rabaan, Manaf AlQahtan. The effect of ABO blood group and antibody class on the risk of COVID-19 infection and

severity of clinical outcomes. medRxiv preprint doi: https://doi.org/10.1101/2020.09.22.20199422

8- Boudin L, Janvier F, Bylicki O, Dutasta F. ABO blood groups are not associated with risk of acquiring the SARS-CoV-2 infection in young adults. Haematologica 2020;105(12):2841–3.

9- Dzik S, Eliason K, Morris EB, Kaufman RM, North CM. COVID-19 and ABO blood groups. Transfusion 2020;60(8):1883–4.

10- Gallian P, Pastorino B, Morel P, Chiaroni J, Ninove L, Lamballerie X. Lower prevalence of antibodies neutralizing SARS-CoV-2 in group O French blood donors. Antiviral Res 2020;181:104880.

11- Göker H, Alada _g KE, Demiro _glu H, Ayaz Ceylan ÇM, Büyükaşik Y, Inkaya AÇ, et al. The effects of blood group types on the risk of COVID-19 infection and its clinical outcome. Turk J Med Sci 2020;50:679 83.

12- Latz CA, DeCarlo C, Boitano L, Png CYM, Patell R, Conrad MF, et al. Blood type and outcomes in patients with COVID-19. Ann Hematol 2020;99(9):2113–8. Leaf RK, Al-Samkari H, Brenner SK, Gupta S, Leaf DE. ABO phenotype and death in critically ill patients with COVID-19. Br J Haematol 2020;190:e204 8.

13- Marie Deleers , Adrien Breiman , Valéry Daubie , Carine Maggetto , Isabelle Barreau , Tatiana Besse , Béatrice Clémenceau, Nathalie Ruvoën-Clouet , Jean-François Fils , Evelyne Maillart , et al. Covid-19 and blood groups: ABO antibody levels may also matter. Int J Infect Dis. 2021 Mar;104:242-249. Doi: 10.1016/j.ijid.2020.12.025

14- WHO draft landscape of COVID-19 candidate vaccines. 2020. https://www.who.int/publications/m/item/draft-landscape-of-COVID-19-candidate-vaccines.

15- AKst J. COVID-19 vaccine frontrunners. The Scientist. 2020. https://www.the.scientist.com/news-opinion/covid-19-vaccine-frontrunners-67382.

16- Barbara A. COVID-19 Vaccine Concerns: Fact or Fiction? Exp Clin Transplant. 2021 Jul;19(7):627-634

17- World Health Organisation. https://covid19.who.int/region/emro/country/sy. Accessed on 4/10/2023

18- Mehwish Aziz; Franklin Iheanacho; Muhammad F. Hashmi. Physiology, Antibody

StatPearls, 2023.StatPearls Publishing, Treasure Island (FL), 01 May 2023

PMID: 31536276

19- Mackenzie JS, Fimmel PJ.The effect of ABO blood groups on the incidence of epidemic influenza and on the response to live attenuated and detergent split influenza virus vaccines. J Hyg (Lond) 1978;80:21–30.

20- Kim Y, Latz CA, DeCarlo CS, Lee S, Png CYM, Kibrik P, Sung E, Alabi O, Dua A. Relationship between blood type and outcomes following COVID-19 infection. Semin Vasc Surg. 2021 Sep;34(3):125-131. doi: 10.1053/j.semvascsurg.2021.05.005.

21- Pereira E, Felipe S, de Freitas R, Araújo V, Soares P, Ribeiro J, Henrique Dos Santos L, Alves JO, Canabrava N, van Tilburg M, Guedes MI, Ceccatto V. ABO blood group and link to COVID-19: A comprehensive review of the reported associations and their possible underlying mechanisms. Microb Pathog. 2022 Aug;169:105658. doi: 10.1016/j.micpath.2022.105658.

22- Liu N, Zhang T, Ma L, Zhang H, Wang H, Wei W, et al. The impact of ABO blood group on COVID-19 infection risk and

mortality: A systematic review and meta-analysis. Blood Rev. 2021;48:100785.

23- Gutiérrez-Valencia M, Leache L, Librero J, Jerico C, German ME, García-Erce JA. ABO blood group and risk of COVID-19 infection and complications: a systematic review and meta-analysis. Transfusion. 2022;62(2):493.

24- Wu BB, Gu DZ, Yu JN, Yang J, Shen WQ. Association between ABO blood groups and COVID-19 infection, severity, and demise: A systematic review and meta-analysis Infect Genet Evol. 2020;84:104485.

25- Muñiz-Diaz E, Llopis J, Parra R, et al. Susceptibility, severity, and mortality in two cohorts of patients. Blood Transfus. 2021;19:54–63.

26- Dai X. ABO blood group predisposes to COVID-19 severity and cardiovascular diseases. *Eur. J. Prev. Cardiol.* 2020;27:1436–1437. doi: 10.1177/2047487320922370.

27- Gérard C., Maggipinto G., Minon J.M. COVID-19 and ABO blood group: another viewpoint. *Br. J. Haematol.* 2020;190:e93–e94. doi: 10.1111/bjh.16884.

28- Almalki OS, Khalifa AS, Alhemeidi OF, Ewis AA, Shady AM, Abdelwahab SF. Correlation between the severity of COVID-19 vaccine-related adverse events and the blood group of the vaccinees in Saudi Arabia: A web-based survey. Front Pharmacol. 2022 Nov 17;13:1006333. Doi: 10.3389/fphar.2022.1006333.

29- Almalki OS, Santali EY, Alhothali AA, Ewis AA, Shady A, Fathelrahman AI, Abdelwahab SF. The role of blood groups, vaccine type, and gender in predicting the severity of side effects among university students receiving COVID-19 vaccines. BMC Infect Dis. 2023 Jun 6;23(1):378. doi: 10.1186/s12879-023-08363-0.

30- Orebi HA, Emara HE, Alhindi AA, Shahin MR, Hegazy AH, Kabbash IA, et al. Perceptions and experiences of COVID-19 vaccines' side effects among healthcare workers at an Egyptian University Hospital: a cross-sectional study. Trop Med Health. 2022;50(1):1–12.

31- Iguacel I, Maldonado AL, Ruiz-Cabello AL, Casaus M, Moreno LA, Martínez-Jarreta B. Association between COVID-19 vaccine side effects and body mass index in Spain. Vaccines. 2021;9(11):1321.

دراسة إحصائية لطيف بيتا لنظير ^{90}Sr

اعداد الطالبة : يارا الزوري

اشراف : د. سليمان ديبو ، د. عبد الله رستناوي

الملخص:

في هذا البحث تمَّ دراسة إحصائية لطيف بيتا لنظير ^{90}Sr التي تتضمن: التفكك النووي هي عملية عشوائية يجب أن تخضع لأحد التوزعات الإحصائية كتوزع (غاوص–بواسون)، بالتالي فإننا افترضنا أن طيف بيتا يجب أن يكون موافق لأحد التوزعات.

تمَّ دراسة مدى تطابق طيف بيتا المذكور مع توزع غاوص مع إجراء عمليتي تنعيم وفي كل مرة كنا نحدد الانحراف المعياري للبيانات التجريبية عن تابع غاوص، فوجدنا أنه كلما كان زمن تركيم (تسجيل) الطيف أطول كلما أصبحت البيانات التجريبية متطابقة بشكل أكبر مع توزع غاوص وهذا يدل على أن عملية تفكك بيتا تخضع لتوزع غاوص بانحراف معياري صغير جداً قدره ($\sigma = 0.017022$).

الكلمات المفتاحية:

التنعيم، طيف بيتا، تابع توزع غاوص.

A statistical study of the beta spectrum of the ^{90}Sr isotope

Abstract:

In this research, a statistical study was made of the beta spectrum of the ^{90}Sr isotope, includes: Since the nuclear disintegration is a random process, it must be subject to one of the statistical distributions such as the (Gauss-Poisson) distribution. Therefore, we assumed that the beta spectrum must It must be compatible with one of the distributions.

The extent to which the mentioned beta spectrum matches the Gaussian distribution was studied by performing two smoothing operations, and each time we determined the standard deviation of the experimental data from the Gaussian function. We found that the longer the time of accumulation (recording) of the spectrum, the more the experimental data became consistent with the Gaussian distribution. It indicates that the beta decay process is subject to a Gaussian distribution with a very small standard deviation.

Keywords:

Smoothing, Beta spectrum, Gaussian distribution function.

1. مقدمة:

إنَّ دراسة أشكال طيوف بيتا تشهد حالياً تجدداً في الاهتمام بدراستها، نظراً لأنه لم تتم دراستها إلا بشكل قليل منذ أواخر السبعينيات. لقد كان يُعتقد في ذلك الوقت بأن ما هو معروف عن أشكال طيوف بيتا هو مقبول. لكن على كل حال، في الوقت الحاضر، لقد أصبح مستخدمو صناعة الطاقة النووية، وقطاع الرعاية الطبية، وقياس الإشعاع المؤين يسعون إلى معرفة أكثر دقة عن أشكال طيوف الطاقية من أجل إزالة الشكوك العالقة التي تعيق الفهم الأصح لأشكال هذه الطيوف وتطبيقاتها.

عند إجراء قياسات على الإشعاع المؤين، غالباً ما تكون هناك حاجة إلى طيوف الطاقية لتفكك بيتا، وخاصةً عندما يتم إجراء تلك القياسات باستخدام العدادات الوميضية السائلة، نظراً لأن نمذجة انبعاث الضوء المستخدمة في تقانة نسبة التزامن الثنائية والثلاثية triple to double coincidence ratio (TDCR)، التي تستخدم لبيان أن هنالك علاقة ما بين مردود الكشف ونسبة التزامن الثنائية والثلاثية TDCR المعينة تجريبياً، تتطلب أن نكون على معرفة جيدة بأشكال طيوف النوكليدات المصدرة لجسيمات بيتا **[1]**.

بسبب تأثير عتبة الكشف، فإن موثوقية تقانة TDCR لكيرينكوف Cerenkov تعتبر هي الأكثر حساسية لتقديم أدق لأشكال طيوف بيتا التجريبية **[2]**.

كما هو الحال في أي علاج باستخدام الإشعاعات المؤينة، فإن معرفة الجرعة التي يتم توصيلها داخل الورم وبقية الجسم، أمر ضروري لضمان فعالية العلاج وسلامته وهي متوقفة على دقة طيف بيتا. وتتعلق إحدى المشكلات بحساب الجرعة المقدمة بالحجم المعني وفقاً لكمية النوكليدات المشعة الموجودة هناك، التي تتم معرفتها من الطيف**[3]**.

تعد المعرفة الدقيقة لأشكال أطياف بيتا، خاصة في الجزء من الطيف ذي الطاقة المنخفضة، ضرورية لحساب الجرعة المودعة على مستوى الخلية في البيولوجيا **[4]**.

وفي الواقع، فإن الإلكترونات ذات الطاقة المنخفضة جداً يكون لها مساهمة كبيرة في الجرعة، لأن انتقال الطاقة الخطي للإلكترونات يزداد بشكل كبير مع انخفاض طاقتها الحركية **[5]**.

2. فرضية البحث:

من حيث الشكل، بما أن طيف بيتا له شكل متزايد ثم متناقص لشدة إشعاع بيتا وبصورة مشابهة إلى حد كبير للتوزعات الإحصائية. وبما أن طيف بيتا يمثل تابعية احتمال أن يمتلك الالكترون طاقة معينة، وبما أن التوزع الإحصائي يمثل تابعية احتمال أن يمتلك الحدث قيمة معينة من مجال التغير العشوائي للحدث، فيمكننا أن نفترض أن تفكك بيتا ما هو إلا تابعية تخضع لتوزع إحصائي لجسيمات بيتا في مجال معين من القيم العشوائية (الطاقات).

3. أهمية البحث وهدفه:

أولاً: معرفة العلاقة التي يخضع له توزع بيتا بهدف تحديد الأسباب الفيزيائية الفعلية للتوزعات الإحصائية عموماً وتوزع الالكترونات خصوصاً.

ثانياً: من ناحية الفائدة العملية والتطبيقية لدراستنا لطيف بيتا، حالياً يجري تطوير العلاج الإشعاعي الموجه بيولوجياً باستخدام النوكليدات المشعة الجديدة المصدرة لبيتا كوسيلة لعلاج السرطان، إلى جانب إنتاج مستحضرات صيدلانية إشعاعية جديدة.

٤. دراسة نظرية

4.1. توزع الغاوسي أو الطبيعي:

هو التوزع الأهم في مجال الإحصاء وإن صيغة هذا التوزيع نشرت لأول مرة بواسطة العالم ابرهام عام (1935) وقد ساهم الكثير من الإحصائيين في تاريخ التوزيع الطبيعي ومن ضمنهم العالم Gauss والذي غالباً ما يدعى التوزيع باسمه Gaussinan dist.

إذا كانت القيمة المتوسطة للتوزع كبيرة (على سبيل المثال، أكبر من 25 أو 30)، فيمكن وبشكل عام استخدام تابع توزع غاوس:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{x}}} \exp\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\bar{x}}\right) \qquad (1)$$

وهي بمثابة دالة توزع نقطي و محدد فقط من أجل القيم الصحيحة لـ x.

الاحتمال المتوقع لمراقبة عدد معين x يُعطى بالشكل التالي:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi.27.4}} \exp\left(-\frac{(x-27.4)^2}{2.\ 27.4}\right) \qquad (2)$$

والانحراف المعياري المتوقع للاحتمال السابق:

$$\sigma = \sqrt{\bar{x}} = \sqrt{27.4} = 5.23 \qquad (3)$$

تمَّ توضيح النتائج بيانياً وفق الشكل (1).

هناك ملاحظتين مهمتين في هذه المرحلة حول التوزع الغاوسي:

- التوزع متناظر حول القيمة المتوسطة: $\bar{x}$. وبالتالي: قيمة الاحتمال $P(x)$ تعتمد فقط على القيمة المطلقة لانحراف أي قيمة x عن المتوسط، والتي تم تعريفها $\epsilon \equiv |x - \bar{x}|$.
- نظرًا لأن القيمة المتوسطة $\bar{x}$ كبيرة، فإن قيم $P(x)$ المجاورة لـ x لا تختلف كثيراً عن بعضها البعض. وبعبارة أخرى، فإن التوزع يتغير بشكل بطيء.

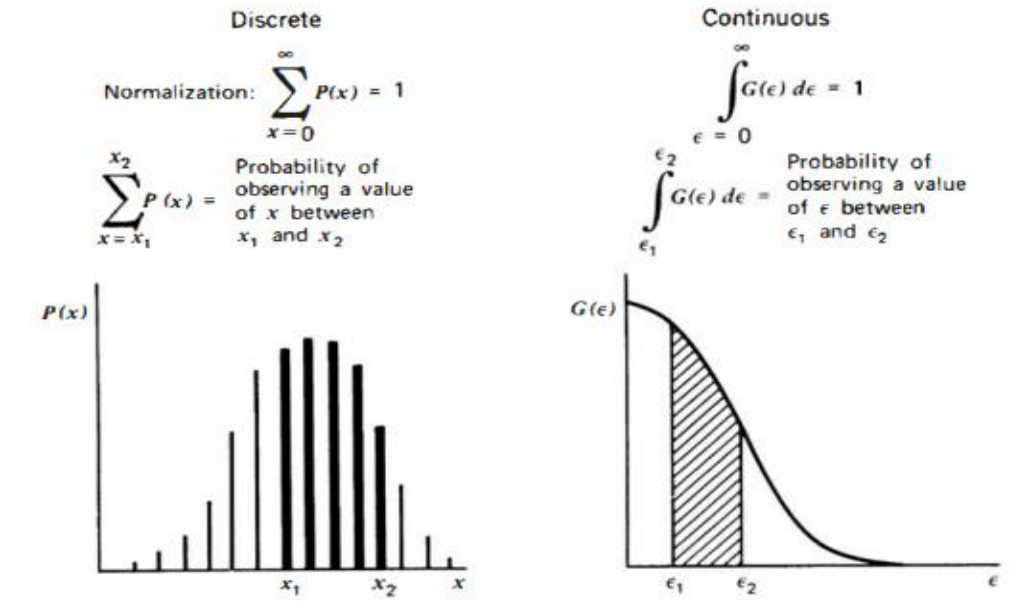
تُشير هاتان الملاحظتان إلى ضرورة إعادة صياغة التوزيع كدالة تتبع بشكل صريح للانحراف ϵ (بدلاً من x) وكدالة مستمرة (بدلاً من دالة منفصلة ذات اتجاه نقطي). يتم إنجاز هذه التغييرات عن طريق إعادة كتابة التوزيع الغاوسي بالشكل:

$$G(\epsilon) = \sqrt{\frac{2}{\pi\bar{x}}}\, e^{-\epsilon^2/2\bar{x}} \qquad (4)$$

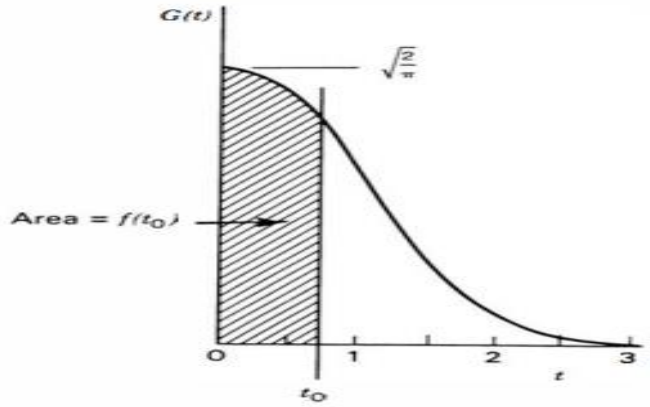
حيث تُمثِّل $G(\epsilon)\, d\epsilon$ الاحتمال التفاضلي لملاحظة انحراف في المجال العنصري $d\epsilon$ حول ϵ .

بمقارنة المعادلة (4) مع المعادلة (1)، نلاحظ وجود العامل 2 الذي دخل في عبارة $G(\epsilon)$ لأن هناك قيمتين لـ x مقابلة لكل قيمة للانحراف ϵ.

ولأننا نتعامل مع دالة مستمرة، يجب علينا إعادة تعريف بعض خصائص التوزع كما هو موضح في الشكل (١). وتجدر الإشارة بشكل خاص إلى أن المقادير ذات الأهمية الفيزيائية تتضمن الآن تكاملات التوزيع بين الحدود المحددة، أو المناطق الواقعة تحت المنحنى، بدلاً من مجموع القيم المنفصلة.



الشكل (١) مقارنة بين الأشكال المنفصلة والمستمرة للتوزع الغاوسي.



الشكل (٢) مخطط عام لمنحني غاوسي

يمكن إعادة صياغة المعادلة (4) بشكل أكثر شمولية من خلال دمج عدة ملاحظات. لقد رأينا بالفعل أنَّ الانحراف المعياري σ للتوزع الغاوسي يُعطى بواسطة $\sigma = \sqrt{\bar{x}}$ أو $\bar{x} = \sigma^2$ بإجراء هذا التعويض في المعادلة (4)، سوف نلاحظ أنَّ قيمة العامل الأسي تعتمد الآن فقط على نسبة E إلى σ. والتي يُمكن تحديدها (النسبة) وفق العلاقة:

$$t \equiv \frac{\epsilon}{\sigma}$$

وبالتالي يُمكن الآن إعادة كتابة تابع التوزع الغاوسي بدلالة المتحول الجديد t كما يلي:

$$G(t) = G(\epsilon)\frac{d\epsilon}{dt} = G(\epsilon)\sigma$$

$$G(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, e^{-t^2/2} \qquad (5)$$

حيث $0 \leq t \leq \infty$.

لدينا الآن الشكل المألوف للتوزع الغاوسي، كما هو موضح في الشكل (4)، يكون هذا التوزع صالحاً حول جميع القيم المتوسطة: $\bar{x}$.

النسبة t تُعبِّر عن الانحراف الملاحظ $\epsilon \equiv |x - \bar{x}|$ والتي لها أبعاد الانحراف المعياري σ نفسها.

وفق الشكل (3): فإنَّ احتمال أن يكون الانحراف المعياري النموذجي t المتوقع بواسطة توزع غاوس سيكون أقل من قيمة محددة ابتدائية للنسبة t_0، ويوافق هذا الاحتمال التكامل التالي:

$$\int_0^{t_0} G(t)dt \equiv f(t_0)$$

يمكن إيجاد القيم الموافقة لهذه الدالة التكاملية في العديد من مجموعات الجداول الإحصائية.

تُعطي قيمة $f(t_0)$ احتمال ظهور عينة عشوائية من توزع غاوس ذات انحراف طبيعي بنسبة $t \equiv \epsilon/\sigma$ أقل من القيمة المفترضة (الابتدائية) t_0.

على سبيل المثال: يمكننا أن نستنتج أن حوالي 68% من جميع العينات سوف تنحرف حول القيمة المتوسطة الحقيقية بمقدار واحد صحيح عن قيمة الانحراف المعياري.**[6,7,8,9,10,11]**

4.2. طيوف بيتا:

الإشعاع يقسم الى ثلاثة أنواع أساسية:

أ- جسيمات ألفا (α) موجبة الشحنة (أنوية ذرات الهليوم).

ب- جسيمات بيتا (β^-) (إلكترونات سالبة الشحنة).

ج-أشعة جاما (γ) (أشعة موجية كهرومغناطيسية – فوتونات).

حيث قام بيكرل عام 1900م بقياس نسبة كتلة إلى شحنة جسيمات بيتا فوجد أنها ذاتها عبارة عن إلكترونات صادرة من الأنوية الذرية.

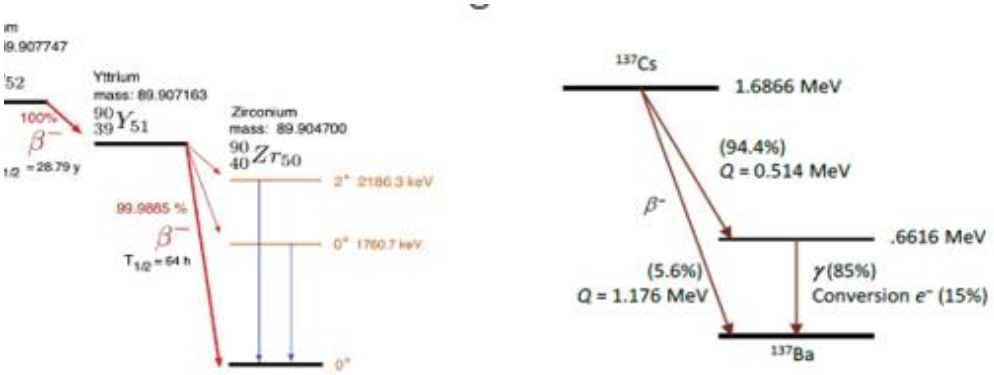
أنواع من انبعاث جسيمات بيتا (β-decay) :

١- انبعاث بيتا + نيوترينو مضاد $\quad {}^1_0n \rightarrow {}^1_1p + {}^0_{-1}\beta + \overline{\nu}$

٢- انبعاث البوزيترون + نيوترينو $\quad {}^1_1p \rightarrow {}^1_0n + {}^0_{+1}\beta + \nu$

٣- الأسر الإلكترونى $_{1}^{1}p + {}_{-1}^{0}e \rightarrow {}_{0}^{1}n$

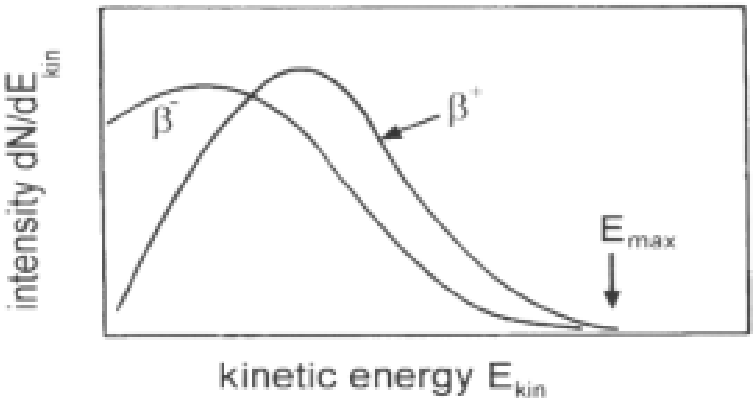
بشكل عام، عندما تتفكك نواة لها رقم كتلة $A = Z + N$ مصدرة لجسيمات بيتا، يكون الناتج إشعاع إلكترون و تكون ذرة ذات نواة لها رقم ذري $z + 1$ وعدد من النيترونات $N - 1$، يطلق على النواة الأولى النواة الأم (parent nuclei) والنواة الناتجة النواة البنت (Daughter nuclei) كما هو موضح على سبيل المثال بالشكل (٣) لنظيري السترانشيوم ^{90}Sr والسيزيوم ^{137}Cs.



الشكل(٣)

كتلة النواة الناتجة (البنت) أكبر بكثير من كتلة جسيم بيتا فإن طاقة الارتداد تكون مهملة (للنواة الناتجة) بناءً عليه نتوقع أن تكون جسيمات بيتا وحيدة الطاقة (خطية) Monoenergetic.

وعند التجارب المخبرية ثبت بدون أي مجال للشك أن جسيمات بيتا تصدر من الأنوية الذرية في صورة أطياف غير خطية ولكنها خطوط مستمرة تشمل مدى واسع من طاقات الحركة، مما استدعى دراسة هذه الظاهرة غير المتوقعة دراسة واسعة حتى تمكن العالم الأمريكى/الإيطالى إنريكو فيرمي من وضع تصور رياضي بارع يفسر هذه الظاهرة مما إستدعى فرضية خروج جسيمات إضافية مصاحبة لجسيمات بيتا.



الطيف المستمر لكل من β^- و β^+

حيث أن انبعاث كل من جسيمات بيتا البوزيترون هي عمليات ثلاثية الجسيمات وبناءً عليه فإن طيف الطاقة لكل من الإلكترونات والبوزيترونات يكون مستمراً.

ولحل الإشكال تمَّ افتراض وجود جسيمات إضافية تشارك في عملية الانبعاث ذاتها، و أطلق عليها " النيوترينو ν او النيترينو المضاد $\overline{\nu}$ " وهذا بدوره ساعد في تحقيق قوانين حفظ كل من الطاقة والدفع (كمية الحركة) والدفع الزاوى و أضافت سلوكاً جديداً حول قانون حفظ عدد اللبتونات. ونقصد بها تلك الجسيمات (المجهولة الطبيعة) حتى وقتنا هذا والتي يطلق عليها مجازاً (الجسيمات الشبحية) أو النيوترينو(neutrino) و النيوترينو المضاد (antineutrino) و التي أقترحها العالم الألماني بولي مسبقا. وقد تم الإستدلال عليها عملياً نتيجة للأشعة المصاحبة لإنفجارات النجوم، على سبيل المثال "المستعر الأعظم 1987 Supernova" في تجربة تعتبر من تجارب الفيزياء الأكثر تشويقاً وكلفة. والتفاعل الآتي يوضح انبعاث جسيم نيوترينو مضاد مصاحباً لإشعاع جسيم بيتا

$$^{A}_{Z}P_N \rightarrow {}_{Z+1}{}^{A}D_{N-1} + {}^{0}_{-1}\beta + \bar{\nu}$$

وليأخذ بعضاً من طاقة حركة جسيمات بيتا تبعاً للعلاقة الآتية، محققة لقانون حفظ الطاقة:

$$m_p c^2 = m_D c^2 + m_e c^2 + Q$$

$$(M_P - ZM_e)c^2 = (M_D - (Z+1)m_e)c^2 + m_e c^2 + Q$$

حيث أن m_p و m_D كتلة النواة الأصل والأبنة على الترتيب، و M_P و M_D الكتل الذرية، و Q المعروفة بالقيمة الفعالة للتفاعل والمعبرة عن طاقة الحركة المتوفرة للنواة البنت والإلكترون والنيوترينو.

$$Q = (M_P - M_D)c^2$$

و العلاقة العملية لانبعاث جسيمات بيتا تعطى بالعلاقة كما أستنتجها العالم فيرمي وكوري **[12,13]**

$$N(E)dE \cong F(Z,E).pE(E-E_0)dE \qquad (6)$$

5. مواد وطرق البحث:

قمنا بدراسة طيف بيتا الطاقي من أجل نظير ^{90}Sr ومطابقته مع تابع توزع غاوص الطبيعي، وتم استخدام برنامج mathcad، لإجراء تنعيم للقيم التجريبية وأهم التعليمات المستخدمة في برنامج mathcad كانت كالتالي:

$\mathrm{DATA} := \mathrm{csort}(\mathrm{data}, 0)$ تعليمة قراءة بيانات الجدول

$\mathrm{X} := \mathrm{Data}^{\langle 0 \rangle}$

$\mathrm{Y} := \mathrm{Data}^{\langle 1 \rangle}$

$\mathrm{sum} := \mathrm{supsmooth}(\mathrm{X}, \mathrm{Y})$ تعليمة تنعيم وتدقيق البيانات التجريبية

6.النتائج والمناقشة:

❖ **أولاً:** إن الطيف التجريبي لبيتا المدروس في هذا البحث عبارة عن صورة، لذلك قمنا بإيجاد القيم العددية لطاقة جسيمات بيتا ومعدل العد لها من النقاط البيانية الموافقة في الطيف يدوياً. حيث يمثل محور x قيم الطاقة E مقدرة ب (KeV)،

ويمثل محور y عدد الجسيمات N خلال زمن مقداره $(100sec)$والذي سيتم تحويله لاحقاً إلى القيم الاحتمالية $P(x) \equiv P(E)$.

- من أجل المحور x تم جعل الطيف أكثر شمولية من خلال الانتقال بخطوات طاقية صغيرة، حيث تمَّ إيجاد القيمة العظمى للطاقة $(E_{max} = 2180\text{keV})$ وتقسيمها على العدد الكلي للبيانات $(x = 58)$ فنجد أن عرض البيان يعطى بالشكل $\Delta E = \frac{E_{max}}{x} = \frac{2180}{58} = 37.5\text{keV}$ ونعطي رقم للبيان الأول هو (1) ونكمل أرقام البيانات بشكل متسلسل.
- أما من أجل المحور y الذي تم وصفه بالرمز $P(x)$ حيث $P(x)$ يجب أن يمثل الاحتمال، لكن عملياً نحصل على مقدار يتناسب مع الاحتمال من أجل الحصول على الاحتمالات ونجري عملية توحيد باستخدام العلاقة التالية:

$$P(x) \equiv P(x_i) = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{58} N_i}$$

حيث:

N_i : العد من أجل قيم xفي المجالات المتتالية التي عرض المجال الواحد منها ΔE.

$N = \sum_{i=1}^{58} N_i$: تمثل العد في كامل الطيف.

يوضح الجدول (1) القيم التجريبية لطيف بيتا من أجل نظير ^{90}Sr

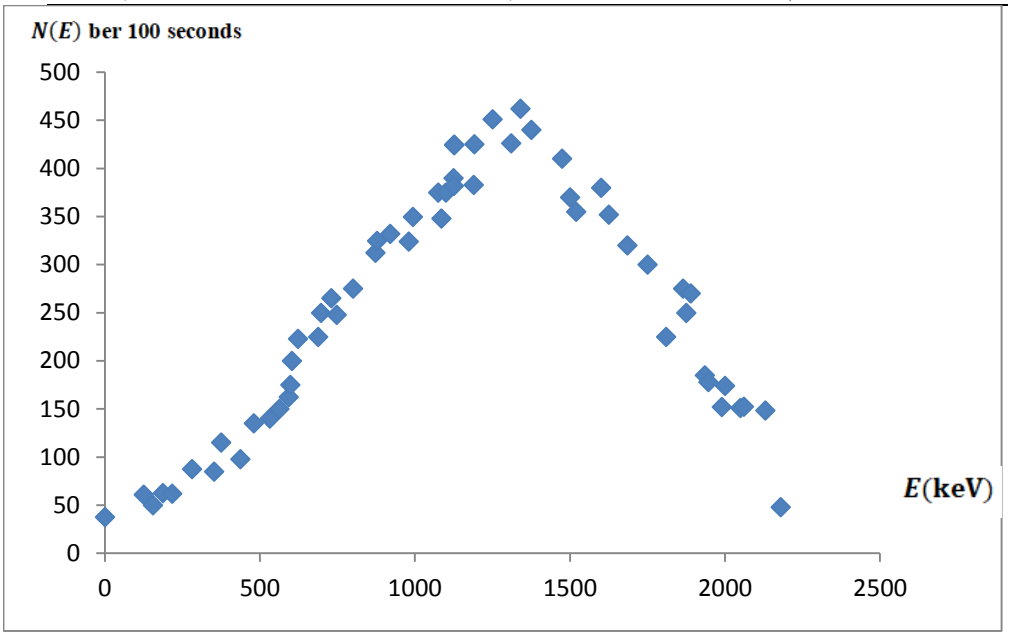
$p(x)$	x	$N(E)$	$E(\text{keV})$
0.002542	1	37.5	0
0.004135	2	61	125
0.003389	3	50	155
0.004237	4	62.5	187.5
0.004203	5	62	217.5
0.005932	6	87.5	281

0.005762	7	85	352
0.007796	8	115	375
0.006643	9	98	437.5
0.009151	10	135	480
0.00949	11	140	531.5
0.010168	12	150	562.5
0.011016	13	162.5	592.5
0.011863	14	175	598
0.013558	15	200	603
0.015117	16	223	623
0.015252	17	225	687.5
0.016947	18	250	697.5
0.017964	19	265	730
0.016812	20	248	748
0.018641919	21	275	800
0.021183999	22	312.5	873
0.022011022	23	324.7	878
0.022505881	24	332	920
0.02196357	25	324	980
0.023705742	26	349.7	993
0.025420799	27	375	1075
0.023590501	28	348	1085
0.025420799	29	375	1100
0.026437631	30	390	1125
0.025895321	31	382	1126
0.028796681	32	424.8	1126.5
0.02874245	33	424	1127
0.025963109	34	383	1190
0.028810239	35	425	1192

0.030572748	36	451	1250
0.028878028	37	426	1310
0.031318424	38	462	1340
0.029827071	39	440	1375
0.027793407	40	410	1475
0.025081855	41	370	1500
0.024065023	42	355	1520
0.025759743	43	380	1600
0.023861657	44	352	1625
0.021692415	45	320	1685
0.020336639	46	300	1750
0.015252479	47	225	1810
0.018655477	48	275.2	1865
0.016947199	49	250	1875
0.018302975	50	270	1890
0.012540927	51	185	1935
0.012066406	52	178	1946
0.010303897	53	152	1990
0.011795251	54	174	2000
0.010236108	55	151	2050
0.010337792	56	152.5	2061
0.010053079	57	148.3	2130
0.003253862	58	48	2180

الجدول (1)

إن التمثيل البياني$N(E)$ بدلالة E في الشكل (٦) هو طيف بيتا لنظير ^{90}Sr حيث أن القيم موجودة في الجدول (١).



الشكل (٤): يمثل طيف بيتا من أجل عنصر ^{90}Sr ويوضح العلاقة بين الطاقة $E(\text{keV})$ وعد الجسيمات N خلال 100 ثانية

مناقشة الشكل (٤):

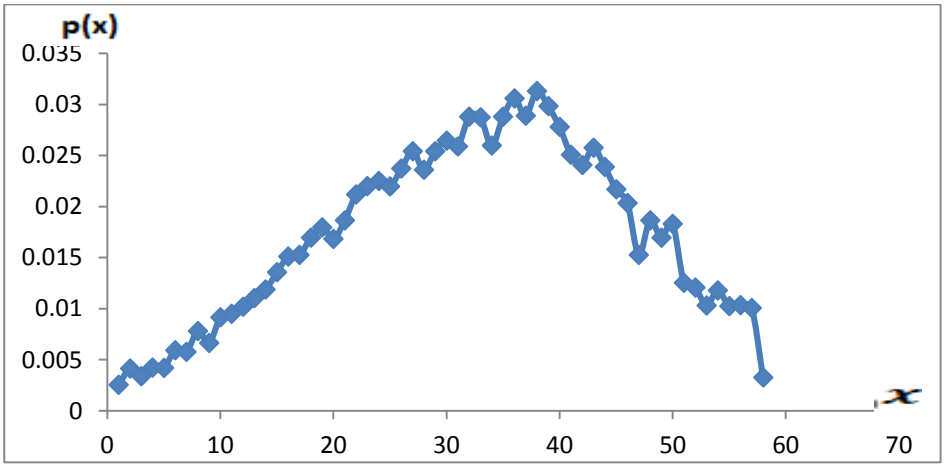
بناء على فرضيتنا بأن توزع الطيف المبين بالشكل (6) ناتج عن عملية تفكك عشوائية إحصائية فيمكننا تفسيره فيزيائياً كما يلي:

بما أن جسيم بيتا يصدر عن نترون مرتبط بالنواة، والنواة مرتبطة بذرتها، والذرة مرتبطة بالجسم الصلب في موضع معين بالشبكة البلورية. وبما أن الذرة بكاملها تتحرك في الفراغ بحركة اهتزازية عشوائية حرارية حول موضع توازن ما. وبما أن عملية إصدار جسيمة بيتا يمكن أن تكون بأي اتجاه ممكن في الفراغ فيمكن أن تكون جهة إصدار الالكترون أو جسيم بيتا إما متفقة مع جهة حركة الذرة أو مختلفة عنها وبصورة عامة يمكن أن يكون متجه الدفع للإلكترون يشكل زاوية ما مع متجه الدفع للذرة يمكن أن تتراوح بين

$(-\pi/2\ ,+\pi/2)$ ولذلك فإن دفع الالكترون سيكون تابعاً ما للزاوية ولدفع الذرة ولهذا فإن طاقة الالكترون يمكن أن تتراوح بين الصفر وقيمة عظمى ما.

- في أثناء الحركة الاهتزازية للنواة (الذرة) في الشبكة البلورية يكون تسارع النواة أعظمياً عند $(-\pi/2\ ,+\pi/2)$ وأصغرياً عند الصفر وبالتالي إذا ما قسمنا مجال الاهتزاز إلى مجالات متساوية قيمة كل منها dx فإن احتمال وجود النواة في المجالات المجاورة للتسارع صفر يكون أصغر من التي تليها وذلك لأن الزمن الذي تستغرقه في جوار التسارع صفر يكون أصغر ويكون احتمال وجود النواة عندما يكون التسارع أعظمي كبير لأن الزمن الذي تستغرقه في جوار التسارع الأعظمي أكبر. وكلما كان الزمن المستغرق لقطع المجال dx أكبر كان عدد الالكترونات المنبعثة خلال هذا المجال أكبر وهذا ما يفسر لنا السبب الفيزيائي لشكل طيف بيتا صعوداً ونزولاً، فعند الطاقة 0 والطاقة العظمى توافق احتمال انبعاث أصغري للالكترون، بينما عندما تكون طاقة بيتا وسطى بين القيمتين تقريباً فيكون احتمال انبعاث الالكترون أعظمي.

يبين الشكل (٧) التمثيل الاحتمالي لطيف بيتا من أجل نظير ^{90}Sr وفق البيانات الموجودة في الجدول (١)



الشكل (٥) يمثل طيف بيتا من أجل عنصر ^{90}Sr ويوضح تابعية الاحتمال $P(x)$ بدلالة الطاقة $x \equiv E$ بيانياً حيث المساحة الواقعة تحت المنحني البياني تساوي الواحد

نلاحظ من الشكل السابق: أن الاحتمال $P(x)$ يزداد بشكل خطي تقريباً ليصل إلى قيمة عظمى هي (0.031) تقابل قيمة طاقية (1340keV)، ثم يتابع بسلوك معاكس بعد هذه القيمة العظمى ليتناقص حتى يصل إلى قيمة (٠,٠٠٣٢) تقابل قيمة طاقية (2180keV).

❖ **ثانياً معالجة طيف بيتا من أجل نظير ^{90}Sr :**

- تم إجراء مطابقة بين البيانات التجريبية وتوزع غاوص المعطى بالعلاقة الاتية:

$Y = A.e^{-\left(\frac{(x-B)^2}{2c^2}\right)}$، ثم تم الحصول على البيانات الموضحة بالجدول (2)

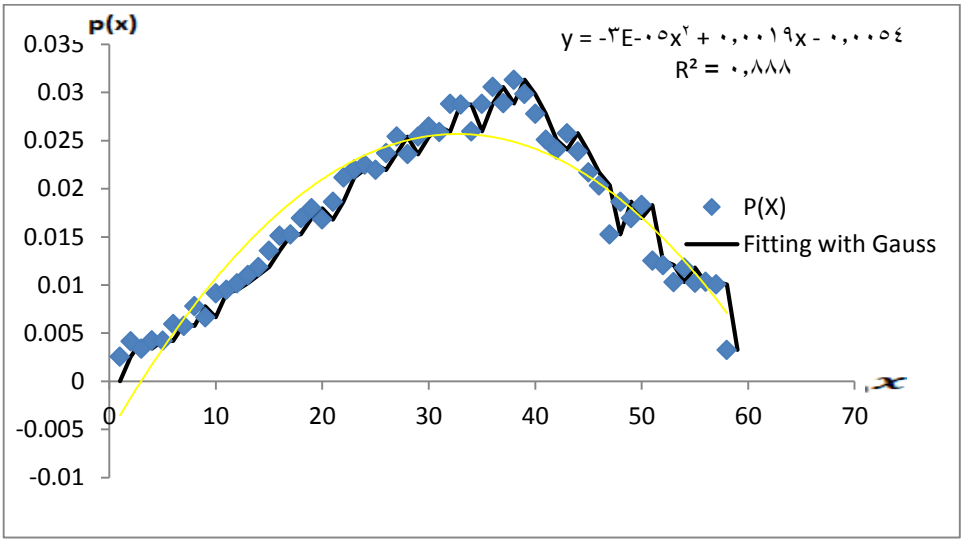
x	$p(x)$	Fitting with Gauss
1	0.002542	0.067667642
2	0.004135	0.00042194
3	0.003389	5.71034E-05
4	0.004237	7.7281E-06
5	0.004203	1.04588E-06
6	0.005932	1.41545E-07
7	0.005762	1.9156E-08
8	0.007796	2.59249E-09
9	0.006643	3.50855E-10
10	0.009151	4.74831E-11
11	0.00949	6.42614E-12
12	0.010168	8.69683E-13
13	0.011016	1.17699E-13
14	0.011863	1.59288E-14
15	0.013558	2.15573E-15
16	0.015117	2.91746E-16
17	0.015252	3.94836E-17
18	0.016947	5.34352E-18
19	0.017964	7.23167E-19

9.787E-20	**0.016812**	**20**
1.32453E-20	**0.018642**	**21**
1.79255E-21	**0.021184**	**22**
2.42595E-22	**0.022011**	**23**
3.28317E-23	**0.022506**	**24**
4.44329E-24	**0.021964**	**25**
6.01334E-25	**0.023706**	**26**
8.13817E-26	**0.025421**	**27**
1.10138E-26	**0.023591**	**28**
1.49056E-27	**0.025421**	**29**
2.01725E-28	0.026438	**30**
2.73005E-29	0.025895	**31**
3.69472E-30	0.028797	**32**
5.00026E-31	0.028742	**33**
6.76712E-32	0.025963	**34**
9.1583E-33	0.02881	**35**
1.23944E-33	0.030573	**36**
1.6774E-34	0.028878	**37**
2.27012E-35	0.031318	**38**
3.07227E-36	0.029827	**39**
4.15786E-37	0.027793	**40**
5.62706E-38	0.025082	**41**
7.61539E-39	0.024065	**42**
1.03063E-39	0.02576	**43**
1.39481E-40	0.023862	**44**
1.88767E-41	0.021692	**45**
2.55468E-42	0.020337	**46**
3.45738E-43	0.015252	**47**
4.67906E-44	0.018655	**48**
6.33242E-45	0.016947	**49**
8.56999E-46	0.018303	**50**
1.15982E-46	0.012541	**51**
1.56965E-47	0.012066	**52**
2.12429E-48	0.010304	**53**

54	0.011795	2.87491E-49
55	0.010236	3.89077E-50
56	0.010338	5.26559E-51
57	0.010053	7.1262E-52
58	0.003254	9.64426E-53

الجدول (2)

التمثيل البياني للقيم السابقة كان وفق التالي:



الشكل (٦): طيف بيتا التجريبي لنظير ^{90}Sr مع مطابقة لتوزع غاوص وفق القيم قبل عملية التنعيم.

نلاحظ من الشكل السابق:

- أن الانحراف المعياري للبيانات التجريبية عن تابع غاوص كان $\sigma =$ 0.018312.
- النقاط الموضحة بالشكل ذو اللون الأزرق تمثّل البيانات التجريبية قبل إجراء أي تنعيم لها.
- الخط البياني باللون الأسود يمثل الطيف الناتج عن المطابقة بين البيانات التجريبية قبل مطابقتها مع تابع توزع غاوص.

❖ **الخط البياني باللون الأصفر يمثِّل طيف متعدد الحدود تم من خلاله حساب معامل التباين الذي كانت قيمته $R^2 = 0.888$، ونلاحظ أن هذه القيمة ليست متقاربة بشكل كاف من 1 فهذا يُشير إلى توافق غير كافٍ، وُعزى سبب هذا التباين لعدم إجراء التنعيم للبيانات ومطابقتها مع القيم التجريبية.**

ثالثاً: قمنا بتنعيم البيانات التجريبية باستخدام برنامج ماثكاد (Mathcqd) مرة واحدة وتمت مطابقة البيانات المنعمة مع توزع غاوص، كما هو موضح في الجدول (3)

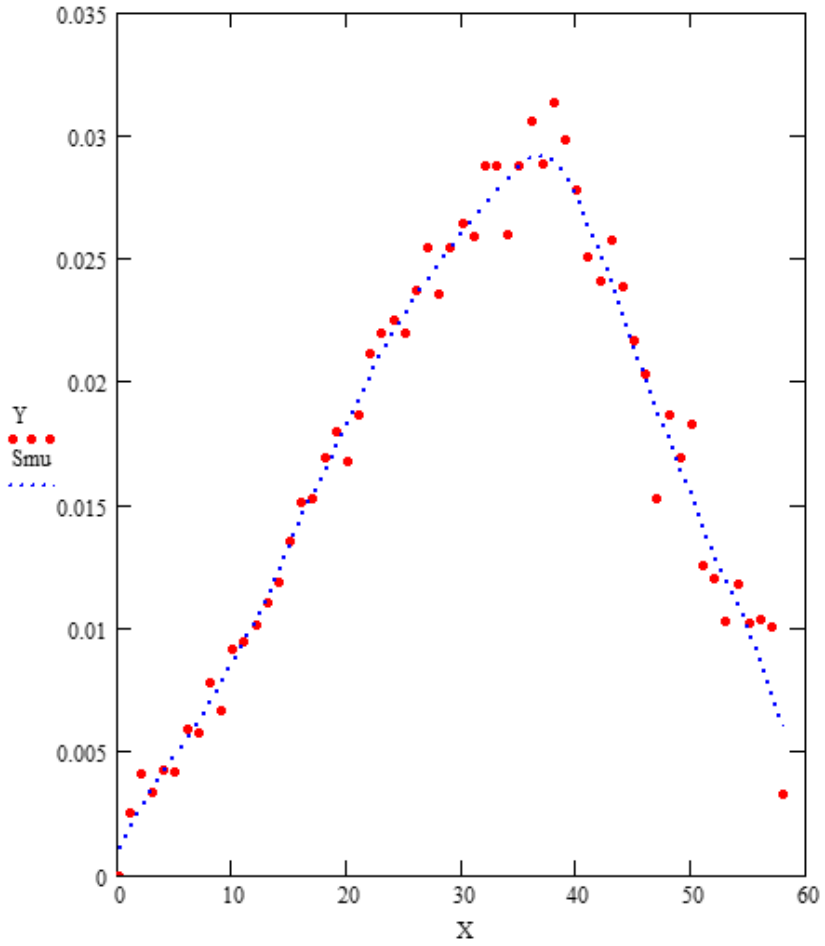
Fitting with Gauss	Smooth $p(x)$	x
0.001361068	0.00106552	1
0.000184201	0.00191935	2
2.49288E-05	0.00277318	3
3.37375E-06	0.00351482	4
4.56587E-07	0.00424632	5
6.17924E-08	0.00488764	6
8.36269E-09	0.00555876	7
1.13177E-09	0.0062366	8
1.53168E-10	0.0070256	9
2.0729E-11	0.00776712	10
2.80537E-12	0.0086212	11
3.79666E-13	0.00945364	12
5.13821E-14	0.01036884	13
6.95382E-15	0.01131116	14
9.41097E-16	0.01236192	15
1.27364E-16	0.01344792	16
1.72368E-17	0.0144878	17
2.33275E-18	0.0154436	18

19	0.01643332	3.15703E-19
20	0.01738836	4.27257E-20
21	0.01828104	5.7823E-21
22	0.01924964	7.82549E-22
23	0.0202798	1.05906E-22
24	0.02124216	1.43329E-23
25	0.02206516	1.93975E-24
26	0.02282308	2.62516E-25
27	0.02355388	3.55277E-26
28	0.02416968	4.80815E-27
29	0.02475104	6.50712E-28
30	0.02547524	8.80643E-29
31	0.02610452	1.19182E-29
32	0.02664972	1.61295E-30
33	0.02729448	2.1829E-31
34	0.02780744	2.95423E-32
35	0.0282174	3.99811E-33
36	0.02876024	5.41086E-34
37	0.02916752	7.3228E-35
38	0.02916804	9.91033E-36
39	0.0289728	1.34122E-36
40	0.0284522	1.81514E-37
41	0.02753844	2.45653E-38
42	0.02642132	3.32455E-39
43	0.02533404	4.49928E-40
44	0.02408676	6.08912E-41

8.24072E-42	0.0227776	45
1.11526E-42	0.02143044	46
1.50934E-43	0.02019176	47
2.04267E-44	0.01883104	48
2.76446E-45	0.0176954	49
3.74128E-46	0.01650992	50
5.06328E-47	0.01539496	51
6.8524E-48	0.01409288	52
9.27371E-49	0.01301452	53
1.25506E-49	0.01198308	54
1.69854E-50	0.01100368	55
2.29872E-51	0.00988506	56
3.11098E-52	0.00874382	57
4.21026E-53	0.00737705	58

الجدول(3)

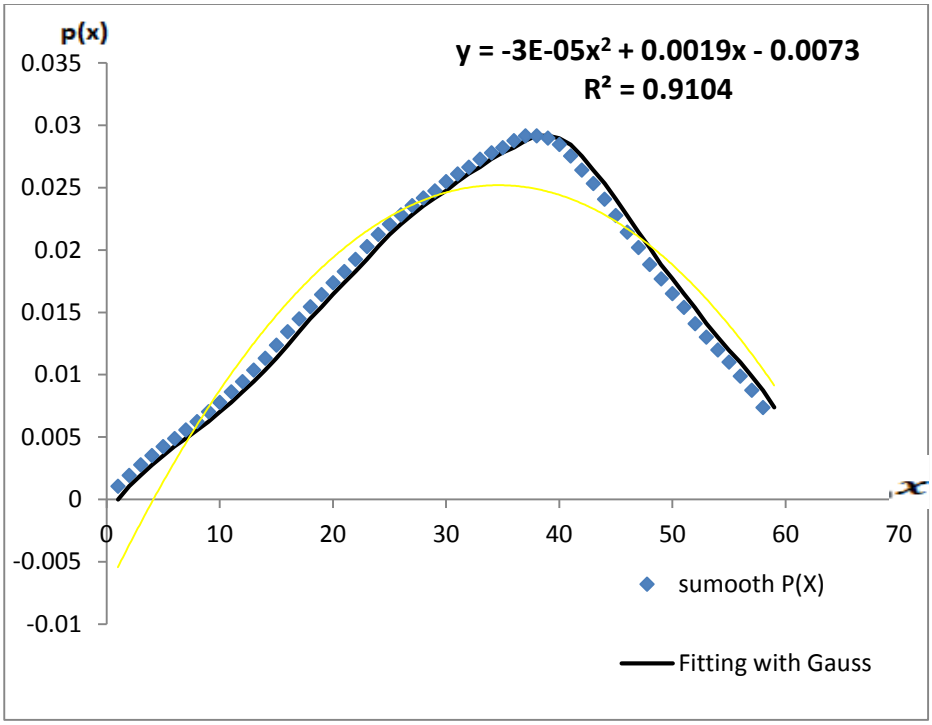
التمثيل البياني للبيانات المنعمة مرة واحدة باستخدام برنامج mathcad كان وفق الشكل التالي:



الشكل (٧): الطيف التجريبي من أجل أشعة بيتا الصادرة عن نظير ^{90}Sr المنعم مرة واحدة.

نلاحظ من الشكل:

- النقاط الدائرية الحمراء تمثل البيانات التجريبية لطيف أشعة بيتا من أجل نظير ^{90}Sr.
- أما النقاط الزرقاء شبه المتصلة تمثل البيانات التجريبية التي تم تنعيمها للمرة الأولى وفق برنامج ماثكاد(Mathcad).



الشكل (٨): طيف بيتا التجريبي لنظير ^{90}Sr مع محاكاة لتوزع غاوص وفق قيم منعمة للمرة الأولى

نلاحظ من الشكل السابق:

- أن الانحراف المعياري للبيانات التجريبية المنعمة للمرة الأولى عن تابع غاوص كان $\sigma = 0.017036$.
- النقاط الزرقاء تمثل نقاط بيانية تجريبية تم تنعيمها للمرة الأولى.
- المنحني البياني باللون الأسود يمثل طيف المطابقة بين البيانات التجريبية المنعمة مرة واحدة وتوزع غاوص.
- **المنحني البياني باللون الأصفر بمثل طيف متعدد الحدود تم من خلاله حساب معامل التباين الذي كانت قيمته $R^2 = 0.9104$، ونلاحظ أن هذه**

القيمة قريبة من الواحد وهذا يدل أن الدقة في المطابقة تمت بعد تنعيم البيانات.

❖ **رابعاً:** قمنا بتنعيم البيانات التجريبية باستخدام برنامج ماثكاد (Mathcqd) مرة ثانية وتمت مطابقة البيانات المنعمة مع توزع غاوص، كما هو موضح في الجدول (4):

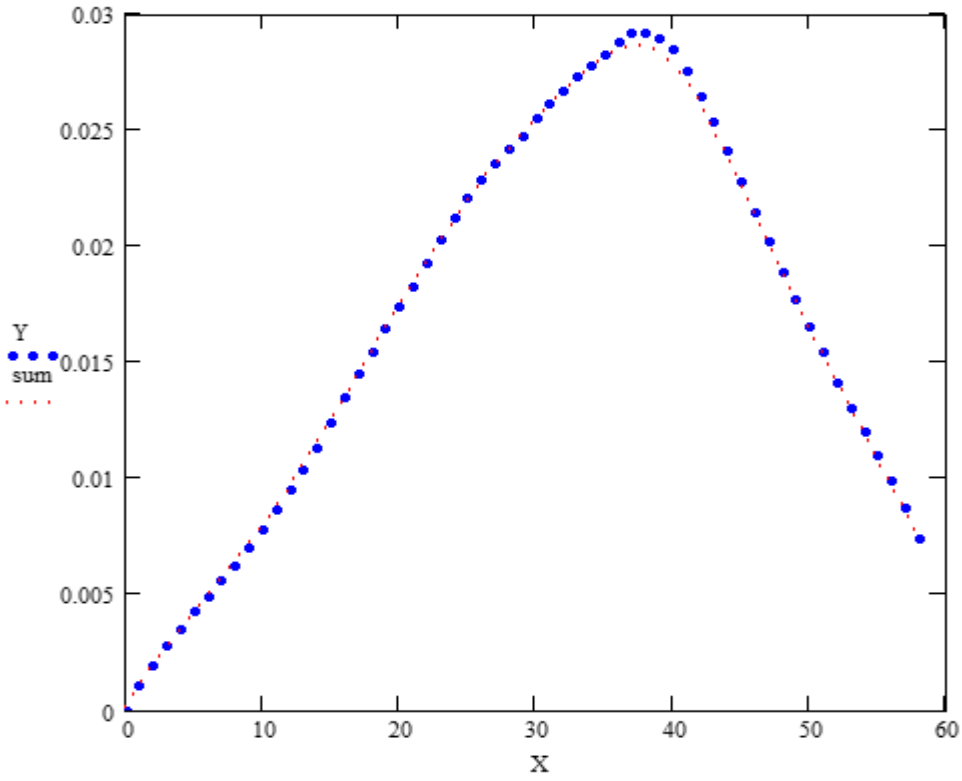
Fitting with Gauss	Smooth $p(x)$	x
0.000761	0.001066	1
0.000103	0.001919	2
1.39E-05	0.002773	3
1.89E-06	0.003515	4
2.55E-07	0.004246	5
3.45E-08	0.004888	6
4.67E-09	0.005559	7
6.33E-10	0.006237	8
8.56E-11	0.007026	9
1.16E-11	0.007767	10
1.57E-12	0.008621	11
2.12E-13	0.009454	12
2.87E-14	0.010369	13
3.89E-15	0.011311	14
5.26E-16	0.012362	15
7.12E-17	0.013448	16
9.63E-18	0.014488	17
1.3E-18	0.015444	18
1.76E-19	0.016433	19
2.39E-20	0.017388	20
3.23E-21	0.018281	21

4.37E-22	0.01925	22
5.92E-23	0.02028	23
8.01E-24	0.021242	24
1.08E-24	0.022065	25
1.47E-25	0.022823	26
1.99E-26	0.023554	27
2.69E-27	0.02417	28
3.64E-28	0.024751	29
4.92E-29	0.025475	30
6.66E-30	0.026105	31
9.01E-31	0.02665	32
1.22E-31	0.027294	33
1.65E-32	0.027807	34
2.23E-33	0.028217	35
3.02E-34	0.02876	36
4.09E-35	0.029168	37
5.54E-36	0.029168	38
7.5E-37	0.028973	39
1.01E-37	0.028452	40
1.37E-38	0.027538	41
1.86E-39	0.026421	42
2.51E-40	0.025334	43
3.4E-41	0.024087	44
4.61E-42	0.022778	45
6.23E-43	0.02143	46
8.44E-44	0.020192	47
1.14E-44	0.018831	48
1.54E-45	0.017695	49
2.09E-46	0.01651	50

51	0.015395	2.83E-47
52	0.014093	3.83E-48
53	0.013015	5.18E-49
54	0.011983	7.01E-50
55	0.011004	9.49E-51
56	0.009885	1.28E-51
57	0.008744	1.74E-52
58	0.007377	2.35E-53

الجدول(4)

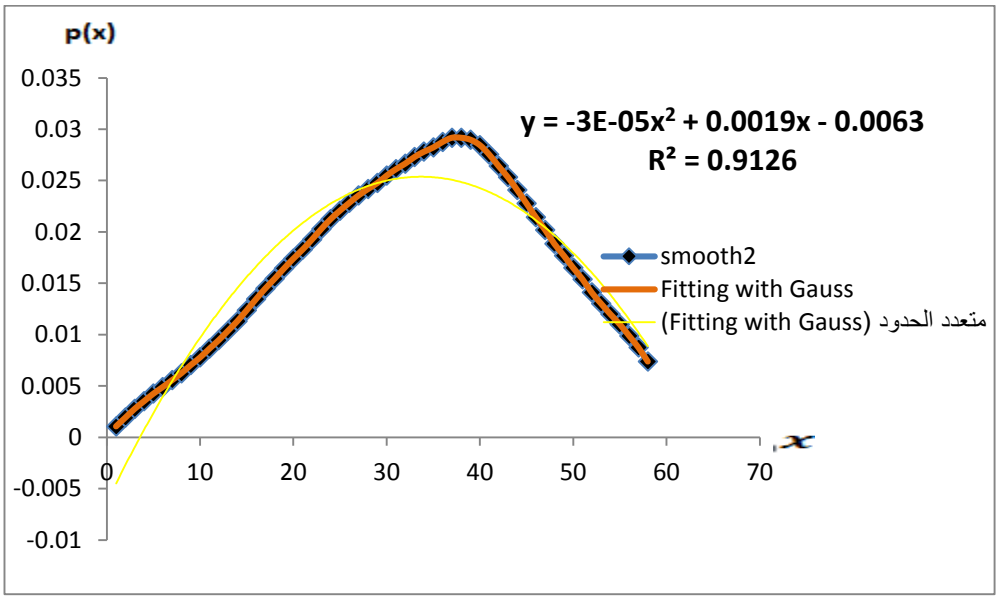
التمثيل البياني للبيانات المنعمة مرتين باستخدام برنامج mathcad كان وفق الشكل التالي:



الشكل (٩): الطيف التجريبي من أجل أشعة بيتا الصادرة عن نظير ^{90}Sr المنعم مرة ثانية.

في الشكل السابق نلاحظ:

- النقاط الحمراء تمثل البيانات التجريبية المنعمة للمرة الأولى من أجل طيف أشعة بيتا لنظير ^{90}Sr.
- أما النقاط الزرقاء شبه المتصلة تمثل البيانات التجريبية التي تم تنعيمها للمرة الثانية وفق برنامج ماثكاد(Mathcad).



الشكل (١٠): طيف بيتا التجريبي لنظير ^{90}Sr مع محاكاة لتوزع غاوص وفق قيم منعمة للمرة الثانية.

نلاحظ من الشكل السابق:

- أن الانحراف المعياري للبيانات التجريبية المنعمة للمرة الثانية عن تابع غاوص كان $\sigma = 0.017022$.
- المنحني البياني باللون الأسود يمثل البيانات التجريبية التي تم تنعيمها للمرة الثانية.

- المنحني البياني باللون البرتقالي يمثل طيف المطابقة بين البيانات التجريبية المنعمة مرتين وتوزع غاوص.
- المنحني البياني باللون الأصفر يمثل طيف متعدد الحدود تم من خلاله حساب معامل التباين الذي كانت قيمته $R^2 = 0.9126$، ونلاحظ أن هذه القيمة أقرب من القيمة 1 فهذا يدل أن الدقة الأكبر في المطابقة تمت بعد تنعيم البيانات مرتين.

٧. الاستنتاجات والتوصيات:

بعد إجراء عملية دراسة إحصائية لطيف بيتا الصادر عن نظير ^{90}sr تمَّ التوصل لكل مما يلي:

١. كلما كان زمن تركيم الطيف أطول كلما أصبحت البيانات التجريبية متطابقة بشكل أكبر مع توزع غاوص.
٢. عملية تفكك بيتا تخضع لتوزع غاوص بانحراف معياري صغير جداً.
٣. عند دراسة تابعية الاحتمال $P(x)$ بدلالة الطاقة $x \equiv E$ بيانياً، وجدنا أنه ذا سلوك خطي تقريباً حيث يزداد حتى يصل إلى قيمة عظمى 1340KeVليتناقص وصولاً للقيمة 2180KeV.
٤. عند إجراء عملية المطابقة والمحاكاة مع القيم التجريبية (دون تنعيم) لطيف بيتا الصادر عن نظير ^{90}sr، لاحظنا وجود بعض الانحرافات والشذوذ عن القيم التجريبية وبالتالي لم نحصل على أفضل تطابق.
٥. عند إجراء عملية التنعيم لمرة واحدة باستخدام برنامج (Mathcqd) من أجل طيف بيتا الصادر عن نظير ^{90}sr، حصلنا على توافق أفضل من ذلك المحسوب دون عملية تنعيم.

٦. بعد إجراء عملية التنعيم للمرة الثانية باستخدام برنامج (Mathcqd) من أجل طيف بيتا الصادر عن نظير ^{90}sr، حصلنا على تطابق تام تقريباً مع تابع توزع غاوس الطبيعي الممثل تجريباً، حيث لم نلاحظ وجود أي انحرافات أو شذوذ في سلوك الخط البياني.

٧. توصلنا إلى معادلة نستطيع من خلالها حساب المقدار $p(x)$ بدلالة $x \equiv E$ من أجل كل خطوة طاقية:

$$p(x) = -3e^{-5E^2} + 0.0019\,E - 0.0063$$

دون الحاجة لإجراء عملية تنعيم، وكانت القيم المحسوبة وفق هذه المعادلة مطابقة للقيم التجريبية.

٨. المراجع:

[1] Broda R. *et al.* (2007) Radionuclide metrology using liquid scintillation counting, *Metrologia* **44**, S36-S52.

[2] Bobin C. *et al.* (2010) Application of a stochastic TDCR model based on Geant4 for Cherenkov primary measurements, *Appl. Radiat. Isotopes* **68**, 2366-2371.

[3] Boswell C.A., Brechbiel M.W. (2007) Development of Radioimmunotherapeutic and Diagnostic Antibodies: An Inside-Out View, *Nucl. Med. Biol.* **34**, 757-778.

[4] BardièsM., Chatal J.-F. (٢٠٠٢) Absorbed doses for internal radiotherapy from 22 beta-emitting radionuclides: beta dosimetry of small spheres, *Phys. Med. Biol.* **39**, 961-981.

[5] Kassis A.I. (2004) The amazing world of auger electrons, *Int. J. Radiat. Biol.* **80**, 789-803.

[6] L R. D. Evans, *The Atomic Nucleus*, Krieger, New York, 1982, Chaps. 26-28.

[7] W. Feller, An *Introduction to Probability Theory and Its Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 1957.

[8] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York, 1969.

[9] L. A. Currie, *Anal. Chem*. **40(**3), 586 (1968).

[10] "Particle Counting in Radioactivity Measurements," ICRU Report 52, ICRU, Bethesda (٢٠٠٦).

[11] J. W. Miiller, *Nucl*. *Instrum*. *Meth*. **A309**, 555 (1991).

[12] Singh, A., Mougeot, X., Sabot, B., Lacour, D., & Nourreddine, A. M. (2020). Experimental study of β spectra using Si detectors. In *EPJ Web of Conferences* (Vol. 239, p. 02001). EDP Sciences.

[13] Alton, T. T., Monk, S. D., & Cheneler, D. (2017). Beta particle energy spectra shift due to self-attenuation effects in environmental sources. *Nuclear Engineering and Technology*, *49*(7), 1483-1488.

اصطناع و دراسة طيفية لأساس مانيخ مشتق من حمض الغاليك ومعقداته مع أيونات المعادن (Zr^{4+}, Cr^{3+}, Cu^{2+})

علاء البابا* د. عبد الهادي دله** د. ثناء شريتح***

ملخص البحث

تم تحضير مرتبطة جديدة (M) : 2-[4- نتروفنيل أمينو متيل]-3,4,5 – ثلاثي هيدروكسي حمض البنزوئيك و معقداتها المعدنية مع أيونات المعادن : (Zr^{4+}, Cr^{3+}, Cu^{2+})
حيث اصُطنعت المرتبطة على ثلاث مراحل وفق تفاعل مانيخ وذلك بتفاعل حمض الغاليك مع كل من الفورم ألدهيد و بارا نترو الأنيلين بنسبة مولية (1:1:1) ، ومن ثم تعقيد المرتبطة الناتجة مع أيونات المعادن (Zr^{4+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}) بنسبة مولية (1:1) مما أدى لتشكل معقدات معدنية أحادية النوى (Mononuclear).
دُرست بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية للمرتبطة والمعقدات المصنعة بوساطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR)، ومطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، وبينت نتائج هذه الدراسة أنها كانت متفقة مع الصيغ التركيبية المقترحة لهذه المعقدات.

كلمات مفتاحية: مرتبطة ، معقدات معدنية ، تفاعل مانيخ ، حمض الغاليك .

---

*) طالب دكتوراه : قسم الكيمياء- كلية العلوم – جامعة البعث – حمص – سوريا.

**) أستاذ الكيمياء اللاعضوية : قسم الكيمياء- كلية العلوم – جامعة البعث – حمص – سوريا.

***) أستاذ الكيمياء العضوية : قسم الكيمياء- كلية العلوم الثانية – جامعة البعث – حمص – سوريا.

Synthesis and Spectral Study of Mannich base derived from Gallic acid and its Complexes with [Zr^{4+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}] Metal ions

A.Albaba*), Ab.Dallah**), Th.Shriteh***)

Abstract :

A new ligand (M) : 2-[4-nitrophenyl aminomethyl]- 3,4,5-trihydroxy benzoic acid and its metal complexes with metal ions: (Zr^{4+}, Cr^{3+} ,Cu^{2+}) were prepared. The ligand was synthesized in three stages according to a Mannich reaction by reacting gallic acid with formaldehyde and para-nitroaniline in a molar ratio (1:1:1) , and then reacting the resulting ligand with metal ions (Zr^{4+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}) in a molar ratio (1:1), which led to the formation of mononuclear metal complexes. Some physical and spectral properties of the synthesized complexes were studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR), infrared spectroscopy (FT-IR), and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and the results of this study were in agreement with the proposed structural formulas of these complexes.

Keywords : Ligand, metal complexes, Mannich condensation, gallic acid.

***)** PhD student, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.
**) professor of inorganic chemistry, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.
***) professor of organic chemistry, Department of chemistry-Faculty of second science-Al-baath university Homs-Syria.

1- مقدمة :

تُعد أسس مانيخ مجموعة من أهم المركبات العضوية التي يتم تحضيرها وفق تفاعلات تشكيل الرابطة كربون- كربون على عدة مراحل بهدف الحصول على أمينات ثانوية وثالثية، واكتسبت أهمية كبيرة في مجال الكيمياء الطبية [1] والصيدلانية كمضادات بكتيريا[2] وفيروسات [3] وسرطان والتهاب وكمسكنات [4]، وأيضاً كمضادات اكتئاب [5] ، كما بينت الأبحاث أهمية هذه المركبات على الصعيد البيئي والصحي، حيث أبدت بعض أسس مانيخ المشتقة من حمض الفانيليك فعالية عالية كمضادات أكسدة [6].

لذا تم في هذا البحث اصطناع مرتبطة جديدة لأساس مانيخ انطلاقاً من حمض الغاليك وبارا نترو الانيلين.

ويُعتبر حمض الغاليك (Gallic acid) أو 3,4,5 ثلاثي هيدروكسي حمض البنزوئيك من عديدات الفينول والأحماض الفينولية الأكثر وفرة في المملكة النباتية ويتواجد في الفواكه والخضار والأعشاب الطبية [7] ويكون على شكل بلورات عديمة اللون أو بيضاء مصفرة ويتميز بتطبيقات واسعة في مجال الصناعات الغذائية والدوائية [8]، حيث يتمتع بالعديد من الخصائص الحيوية المهمة، كمضادات للأكسدة و الالتهابات والسرطان و كمضاد بكتيري، كما تبين أن لهذا المركب ومشتقاته استخدامات صناعية عديدة كمدعمات ومكملات غذائية[9].

و تجدر الإشارة الى أهمية المعقدات المعدنية التي يشكلها هذا المركب، حيث أُستخدمت معقداته مع أيونات (Mn^{2+},Fe^{2+},Co^{2+},Ni^{2+}, Cu^{2+}) كبادئات لاصطناع أكاسيد معدنية نانوية [10]، وبدراسة التفاعل بين حمض الغاليك وأيونات الذهب(Au(III تبين أن زمر الهيدروكسيل لهذا المركب تلعب دوراً في عملية امتزاز و إرجاع أيونات الذهب Au(III) إلى معدن الذهب الحر Au(0) [11].

وكذلك تم تحضير ودراسة معقدات مختلطة لبعض أسس مانيخ ومرتبطات ثنائية الأمين مع أيونات المعادن Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ، التي أبدت فعالية مضادة للبكتيريا [12]، كما صنعت بعض معقدات أسس مانيخ مع أيونات المعادن :

Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) , Hg(II)، ودرست طيفياً وبنيوياً وحُدد الشكل الهندسي والفراغي لها [13].

2- هدف البحث:

- تحضير مرتبطة جديدة مشتقة من حمض الغاليك بتفاعل مانيخ.
- تحضير معقدات معدنية للمرتبطة، وذلك بتفاعلها مع أيونات المعادن : (Zr^{4+} Cr^{3+},Cu^{2+})، وذلك لندرة الدراسات والبحوث على مثل هذا النوع من المرتبطات ولأهميتها الكبيرة في مجالات الكيمياء الحيوية والصناعة وفي مجال البيئة ولتكون إضافة جديدة إلى علم الكيمياء التساندية.
- التأكد من هوية المرتبطة طيفياً من خلال مطيافيتي الرنين النووي المغناطيسي الكربوني والبروتوني ^{1}H- NMR,^{13}C-NMR، والأشعة ما تحت الحمراء، والمعقدات المصنعة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الأحمر (FT-IR) ومطيافية الأشعة المرئية –فوق البنفسجية (UV-Vis)، مع التنويه أنه لم نصادف أثناء المسح المرجعي تحضير مثل هذه المشتقات لحمض الغاليك ومعقداتها.

3- مواد و طرائق البحث:

3-1- الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة:

✓ جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :

Jascow – Infrared Spectrophotometer Fourier Transform spectrum
FT/ IR – 4100 (KBr)

✓ جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) :

Jascow – (UV-Visible) Spectrophotomete

✓ جهاز الرنين المغناطيسي النووي (^{13}C–NMR , ^{1}H–NMR) :

spectrum NMR proton and carbon device 400 MHz model Bruker by Switzerland company .

✓ جهاز قياس درجة الانصهار: Electrothermal Melting Point Apparatus

✓ صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكاجل $60F_{254}$ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.

- ✓ جهاز الأمواج مافوق الصوتية Ultra sonic، ميزان حساس .
- ✓ سخان مزود بمحرك مغناطيسي ، ومجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

3-2-المواد الكيميائية المستخدمة:

- حمض الغاليك اللامائي بنقاوة 98%.
- بارا نترو الأنيلين بنقاوة 99%.
- محلول الفورم ألدهيد بنقاوة 37%.
- كلوريد الزركونيوم الرباعي اللامائي بنقاوة 98%.
- كلوريد الكروم الثلاثي سداسي الماء 98%
- كلوريد النحاس الثنائي اللامائي بنقاوة 99%.
- ثلاثي إتيل أمين.
- مذيبات عضوية مختلفة (ديوكسان ، ايتانول ، ميتانول ، ثنائي متيل فورم أميد ، ثنائي ميتيل سلفوكسيد).

من إنتاج الشركات الآتية: Sigma– Aldrich , Fluka , Merck , BDH

وقد استخدمت مباشرة بدون إعادة بلورة أو تنقية لأنها ذات درجة نقاوة عالية.

3-3- اصطناع المرتبطة (M) :

تم اصطناع المرتبطة وفق ثلاث مراحل:

المرحلة الأولى: تفاعل بارا نترو الأنيلين مع الفورم ألدهيد وتشكيل أيون الإيمينيوم:

يضاف إلى دورق كروي ثنائي الفتحة سعة 250 ml مزود بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (1mmol , 0,138 g) بارا نترو الأنيلين و 10ml ديوكسان مع التحريك في حمام زيتي بحيث تكون درجة الحرارة $60^{o}C$ حتى الانحلال التام، ومن ثم تتم إضافة (1 mmol , 0,25 ml) فورم ألدهيد(37%) ويستمر التحريك مع التسخين لمدة نصف ساعة.

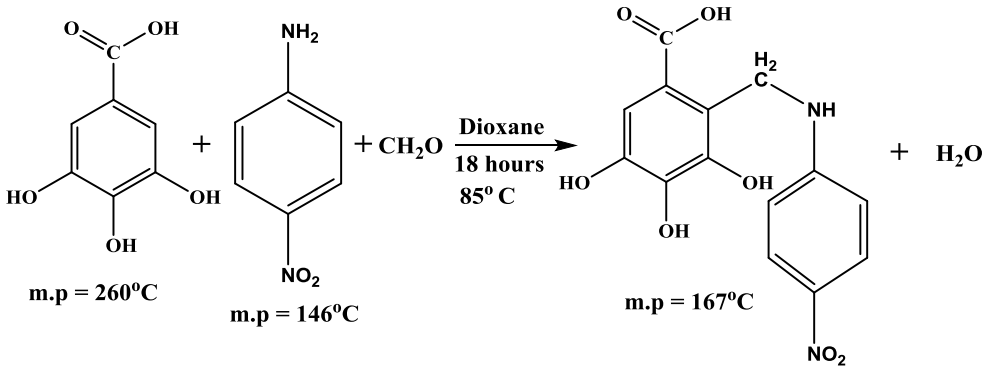
المرحلة الثانية: إضافة محلول حمض الغاليك :

يتم تحضير محلول (1mmol , 0,170gr) من حمض الغاليك اللامائي بـ 10ml من الديوكسان ومن ثم يُضاف بالتنقيط ببطء قطرة فقطرة عبر الفوهة الجانبية للحوجلة ، ومن

ثم يتابع التحريك وتُرفع درجة الحرارة تباعاً الى 85^oC و يجري غليان مرتد بشكل هادئ (Reflux) لمدة 18 ساعة ، حيث تم تتبع سير التفاعل باستخدام صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC.

المرحلة الثالثة: تنقية ناتج التفاعل :

يُترك ناتج التفاعل ليبرد في درجة حرارة الغرفة وبعدها يُفرغ محتوى الحوجلة الى زجاجة ساعة بهدف التخلص من المحل المستخدم ، وبعد 24 ساعة نلاحظ ترسب بلورات صفراء يتم غسلها بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من الميتانول، وتجفف ليتم إعادة بلورتها بالإيتانول المطلق، فتم الحصول على ناتج بشكل بلورات نقية بلون برتقالي و بمردود 62.5% ودرجة انصهار 167^oC وهي تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.



3-4- اصطناع معقدات لأيونات (Zr^{4+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}) مع المرتبطة [M] :

- يُذاب (0.160g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في أرلينة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي في (10ml) ميتانول.
- يُذاب (0.116 g , 0.5mmol) من كلوريد الزركونيوم الرباعي اللامائي في (10ml) ميتانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتنقيط وكان لون المحلول أصفر فاتح نقوم بإضافة عدة نقاط من ثلاثي إتيل الأمين فنلاحظ بدء تشكل راسب بلون بني ونتوقف عن إضافة ثلاثي اتيل الأمين عند الوصول لـ pH=7-8 ..
- يستمر التحريك ولمدة (2) ساعة وعند درجة حرارة الغرفة، فيتشكل راسب بلون بني.
- يُرشح الراسب الناتج و يُغسل بالميتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إتيل الإيتر، ويُجفف وكان وزن الراسب (0.08 g) و المردود (59.88%).
- تمَّ التحقق من عدم وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الخارجية للمعقد ، وذلك باستخدام محلول نترات الفضة، حيث لم يلاحظ تشكل راسب أبيض من AgCl.
- تبين وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الداخلية للمعقد ، حيث لوحظ تشكل راسب أبيض من AgCl وذلك بعد اضافة محلول نترات الفضة الى محلول المعقد المخرب بحمض الآزوت والتسخين ، و تم قياس الناقلية الكهربائية المولية لمحلول المعقد ذي التركيز 10^{-3} M فكانت تساوي $10\ \Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$ بالتالي فهو غير كهرليتي.

وبنفس الطريقة تم تحضير معقدات الكروم والنحاس ودراسة خصائصها.

ويمكن التعبير عن تفاعلات تحضير المعقدات بالمعادلات الآتية:

$$M + ZrCl_4 \xrightarrow[N(Et)_3]{MeOH} \left[Zr^*M(H_2O)Cl_3\right] + HCl$$

$$M + CrCl_3.6H_2O \xrightarrow[N(Et)_3]{MeOH} [Cr^*M(H_2O)_2Cl_2] + HCl + 4H_2O$$

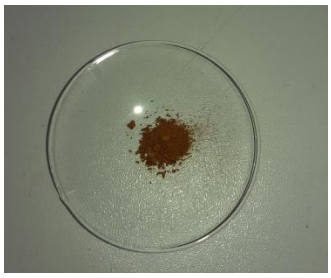
$$M + CuCl_2 \xrightarrow[N(Et)_3]{MeOH} [Cu^*M(H_2O)Cl] + HCl$$

ويبين الجدول (1) بعض الخواص الفيزيائية للمرتبطة المصنعة ومعقداتها.

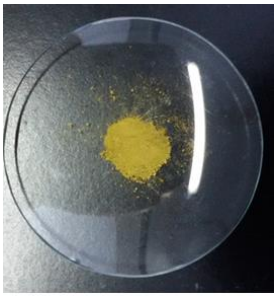
الجدول (1): بعض الخصائص الفيزيائية والمردود للمرتبطة (M) ومعقداتها المعدنية

Comp.	Formulas (MW) $g.mol^{-1}$	Color	M.p (^{o}C)	Conductivity $\Omega^{-1}.Cm^{2}.mol^{-1}$	Yield (%)
M	320.2	برتقالي	167	-	62.5
$Zr^{*}M(H_2O)Cl_3$	534.84	بني	>>300	10	59.88
$Cr^{*}M(H_2O)_2Cl_2$	478.18	أخضر عفني	>>300	22	63.65
$Cu^{*}M(H_2O)Cl$	436.26	بني	>>300	18	56.98

وفيما يلي صور توضح ألوان المعقدات المتشكلة :



معقد الزركونيوم



معقد الكروم

معقد النحاس

4-1- دراسة المرتبطة (M) :

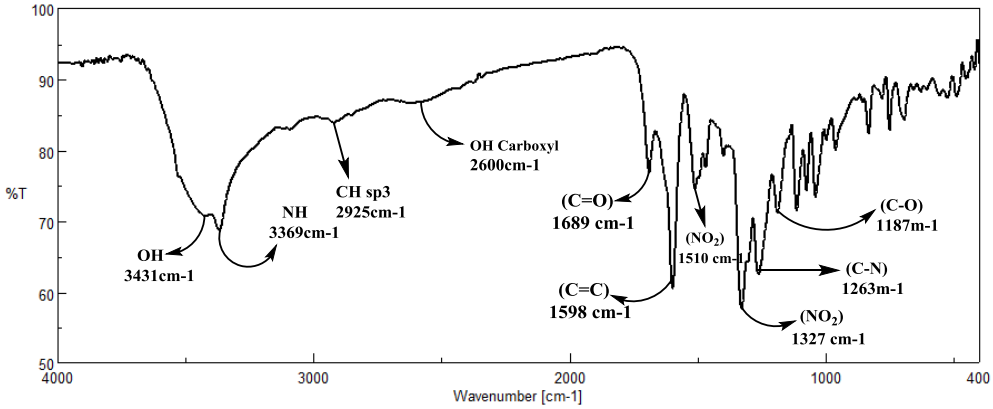
حددت هوية المرتبطة (M) باستخدام المطيافيات الآتية:

^{1}H-NMR,^{13}C-NMR و(FT-IR) و(UV-Vis) .

حيث أظهر طيف الأشعة ما تحت الحمراء الشكل (1) للمرتبطة وجود عصابات امتصاص رئيسية عند الأعداد الموجية ($3431cm^{-1}$) تعود لامتطاط مجموعة (O-H) الفينولية ، و($3370cm^{-1}$) تعود لإمتطاط NH، و ($2925cm^{-1}$) تعود لامتطاط مجموعة (C-H SP^3) ، كما أظهر الطيف عصابة امتصاص عريضة عند المجال ($2500-2700cm^{-1}$) تعود لإمتطاط (O-H) كربوكسيلية ، و عصابة امتصاص عند ($1689cm^{-1}$) تعود لإمتطاط C=O في مجموعة الكربوكسيل ، بالاضافة لعصابات امتصاص أخرى موضحة بالجدول(2) التالي:

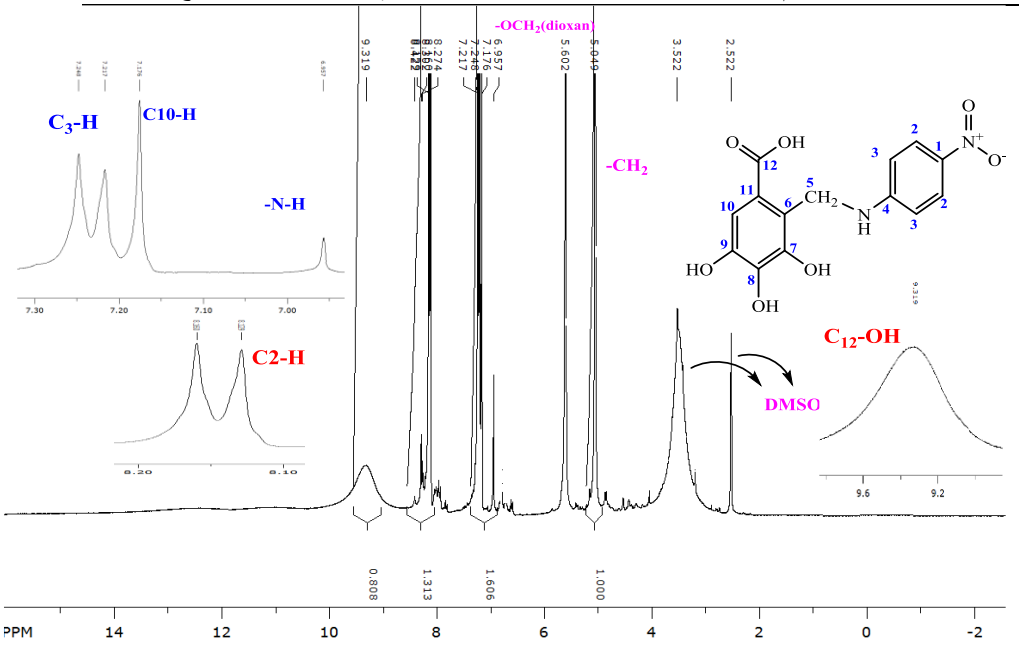
الجدول(2): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT−IR) للمرتبطة(M)

الزمرة الوظيفية	العدد الموجي $\tilde{\nu}(cm^{-1})$
O-H(phenol)	3431
NH	3370
C-H SP^3 امتطاط	2925
O-H(carboxyl)	2500-2700
C=O	1689
C=C	1598
C- NO_2	1510(symmetric) 1327(asymmetric)
(C-H SP^3) حني	1400
C-N	1263
C-O(Carboxyl)	1187
C-O(phenol)	1112-1075

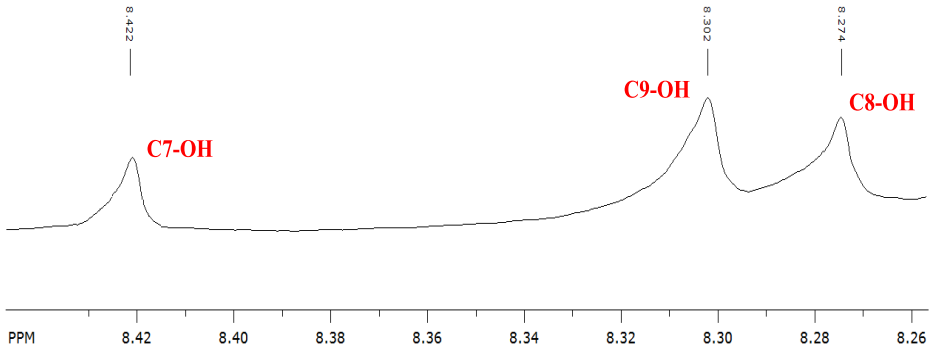


الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (M) في (KBr)

كما سُجل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني الشكلان (2) و(3) للمرتبطة M في دي ميتيل سلفوكسيد المديتر (DMSO) الذي يظهر له إشارتين عند الانزياحين2,52ppm و3.52ppm، كما تظهر أحادية عند الانزياح 5,60ppm تعود لمذيب الديوكسان المستخدم في التفاعل، ويبين الطيف إنزياحات موضحة في الجدول (3).

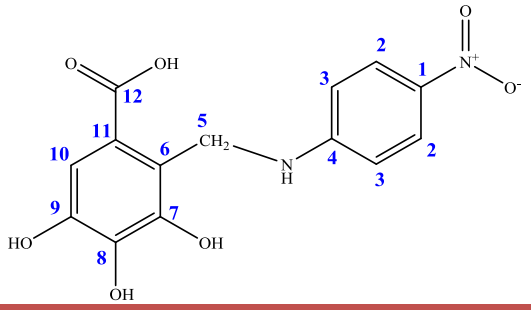


الشكل(2): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H-NMR للمرتبطة M



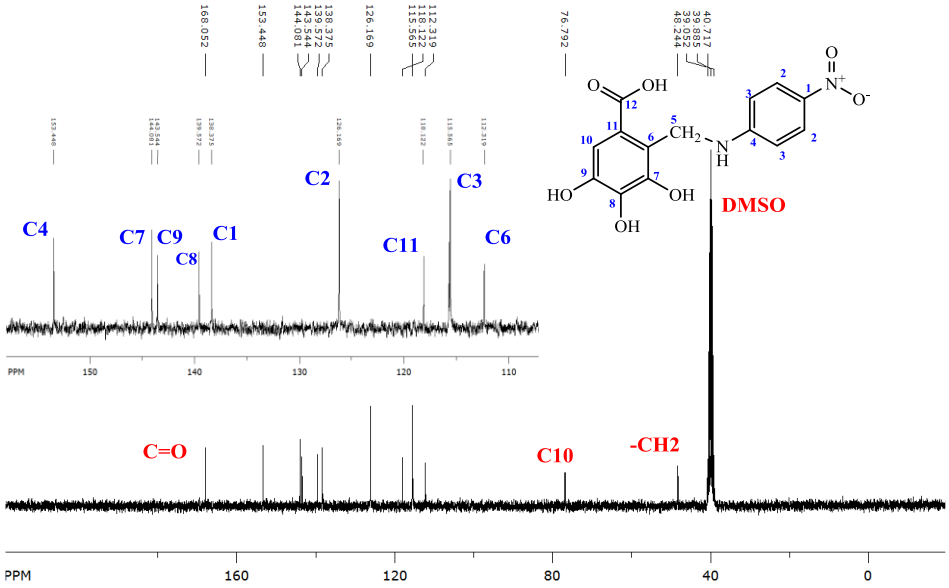
الشكل(3): توسيع طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H-NMR للمرتبطة M

الجدول(3): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H:NMR للمرتبطة M



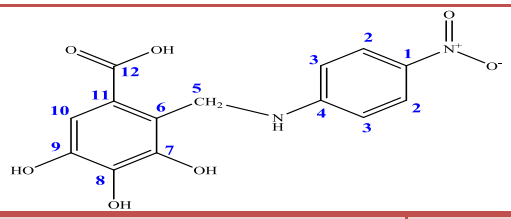
No	الانزياح الكيميائي ppm
C2-H	8.16(d, 2H, j=12Hz)
C3-H	7.25(d, 2H, j=12Hz)
- CH_2	5.05(s,2H)
C7-OH	8.42(s,1H)
C8-OH	8.28(s,1H)
C9-OH	8.30(s,1H)
C10-H	7.18(s,1H)
C12-OH	9.32(s,1H)
-N-H	6.96(s,1H)

كما سُجل الرنين النووي المغناطيسي الكربوني الشكل (4) للمرتبطة M في ثنائي ميتيل سيلفوكسيد المديتر (DMSO)، ويبين طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR باستخدام d6-DMSO للمركب الناتج عدة انزياحات موضحة بالجدول (4) التالي:



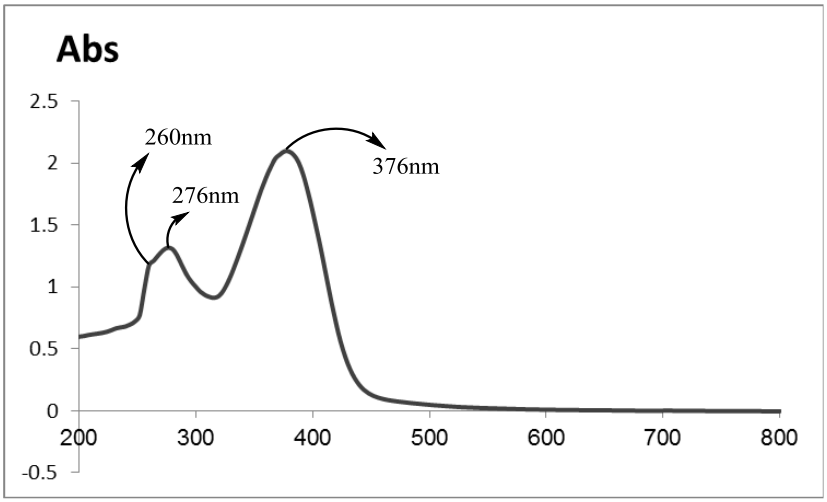
الشكل(4): طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR للمرتبطة M

الجدول(4): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR للمرتبطة M



No	الانزياح الكيميائي ppm
C=O	168.05
C1	138.38
C2	126.17
C3	115.57
C4	153.45
C5	48.24
C6	112.32
C7	144.08
C8	139.57
C9	143.54
C10	76.79
C11	118.12

وأظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمرتبطة (M) في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1Cm ، وبدرجة حرارة الغرفة. قمتين واضحتين عند (276 nm , 376nm) كما يوضح الشكل (5) يمكن أن تُعزى إلى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى عند (276nm) وجوارها عند (260nm) الانتقال الالكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية في الحلقات العطرية والروابط الثنائية في مجموعة (C=O) الكربوكسيلية، أما القمة الثانية الاعلى امتصاصية عند (376 nm) تمثل الانتقال الالكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على أزواج الكترونية كثيفة عائدة لمجموعات (C=O , C-OH , NH , NO_2)

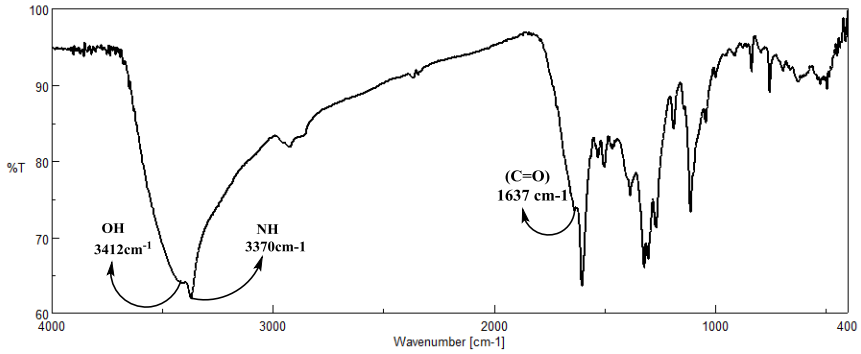


الشكل(5) : طيف (UV-Vis) للمرتبطة (M)

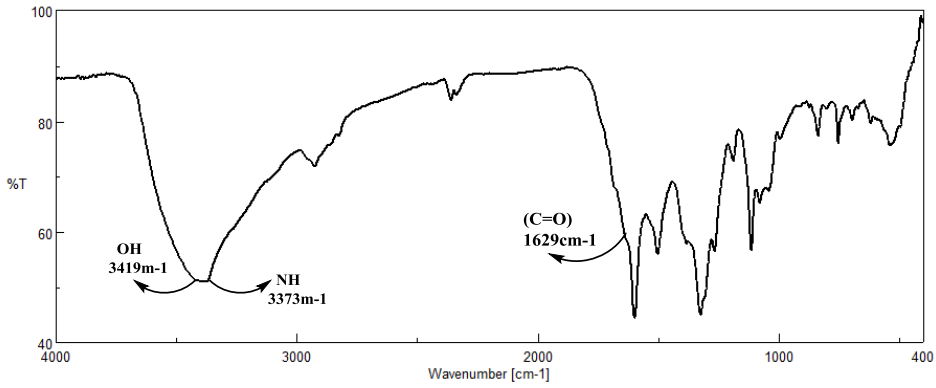
4-2- دراسة بنية المعقدات المعدنية المحضرة باستخدام المرتبطة (M):

دُرست بنية المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) الأشكال (6,7,8) والجدول(5)، حيث تبين الأطياف المسجلة للمعقدات ومن خلال

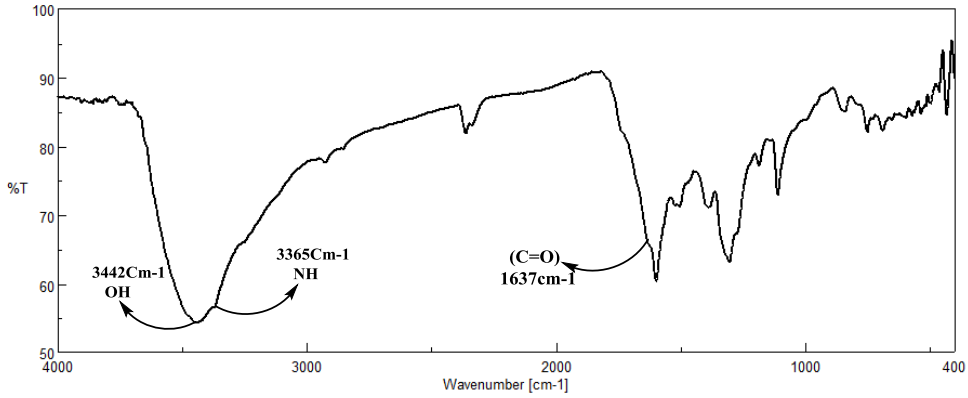
مقارنتها مع طيف المرتبطة (M)، انزياح عصابات الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=O) في المرتبطة نحو الأعداد الموجية الأدنى من $1689Cm^{-1}$ في المرتبطة إلى ($1637-1629-1637Cm^{-1}$) في المعقدات، وأيضاً اختفاء القمة العائدة لامتطاط الرابطة OH كربوكسيلية مما يدل على ارتباط المعدن مع زمرة الكربوكسيلات وتشكيل رابطة مشتركة قطبية أقوى، إضافةً إلى انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة OH (فينولية) نحو الأعداد الموجية الأدنى من ($3431\ cm^{-1}$) في المرتبطة ، إلى القيمة ($3419-3421cm^{-1}$) في معقدي الزركونيوم والكروم، بينما نحو الأعداد الموجية الأعلى ($3442\ cm^{-1}$) في معقد النحاس بسبب ظاهرة المنح العكسي مما يدل على حدوث التساند في هذا الموقع ، فيما تم التأكد من عدم مشاركة مجموعة NH في تشكيل المعقد من خلال عدم انزياح عصابة امتطاط مجموعة NH في أطياف المعقدات. مما سبق يمكن القول بأن ارتباط الأيون المعدني مع المرتبطة (M)يمكن أن يتم من خلال ذرات اكسجين مجموعات الكربوكسيلات COO^- و OH الفينولية، بالإضافة لإنزياحات أخرى موضحة في الجدول(5).



الشكل (6): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Zr^*M(H_2O)Cl_3]$



الشكل (7): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Cr*M(H_2O)_2Cl_2]$

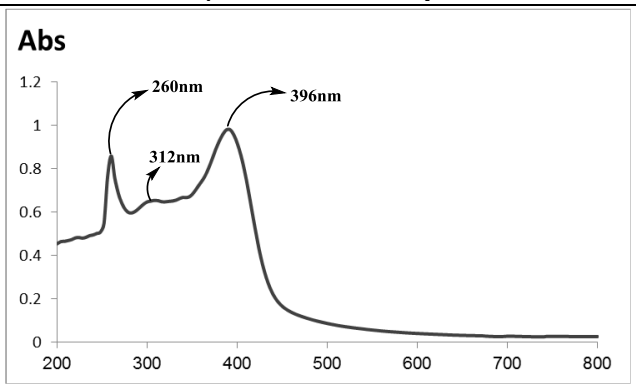


الشكل (8): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Cu*M(H_2O)\ Cl]$

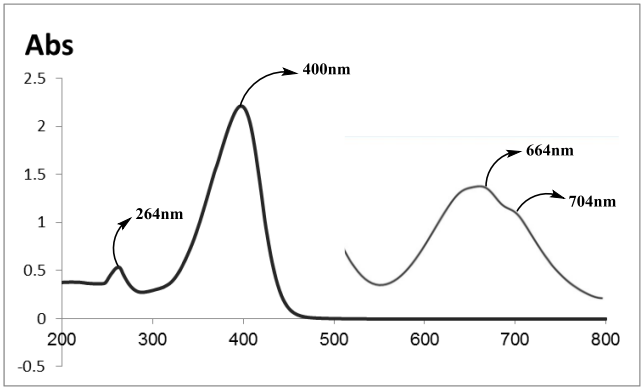
الجدول(5): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT−IR) للمرتبطة(M) ومعقداتها

الزمرة الوظيفية	العدد الموجي $\tilde{\upsilon}(cm^{-1})$			
	(**M**)	$[Zr^*M(H_2O)Cl_3]$	$[Cr^*M(H_2O)_2Cl_2]$	$Cu^*M(H_2O)\ Cl]]$
O-H(phenol)	3431 br	3412 br	3419 br	3442 br
NH	3369 s	3370 s	3374 s	3365 s
امتطاط $C\text{-}H\ SP^3$	2925 w	2923 w	2925 w	2920 w
O-H(carboxyl)	2500-2700 br	-	-	-
C=O	1689 s	1637 m	1629 w	1637 w
C=C	1598 s	1602 s	1599 s	1598 s
C- NO_2	1510(symmetric) 1327(asymmetric)	1500(symmetric) 1321(asymmetric)	1504(symmetric) 1324(asymmetric)	1504(symmetric) 1304(asymmetric)
C-N	1263	1267	1267	1266
C-O(Carboxyl)	1187	1187	1188	1186
C-O(phenol)	1112-1075	1111-1043	1114-1079	1110

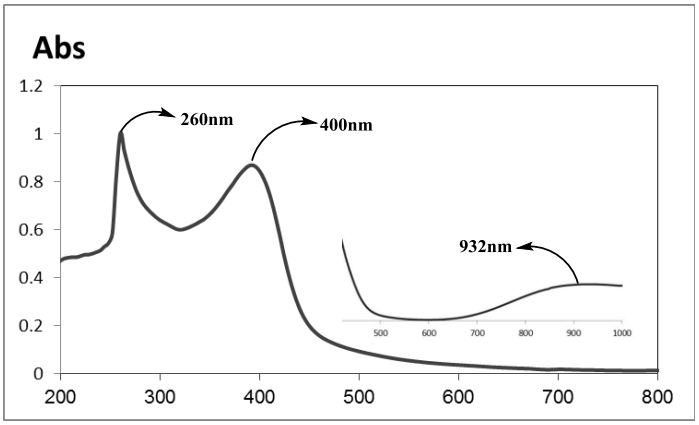
ومن خلال دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمعقدات المحضرة في الأشكال (9,10,11) ومقارنتها مع طيف المرتبطة وفق الجدول (6)، نلاحظ ظهور القمم العائدة للانتقال الالكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود روابط ثنائية في الحلقات العطرية (C=C)، في حين انزاحت القمم العائدة للانتقال الالكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi^*$) نحو الأطوال الموجية الأكبر، نتيجة لتشارك الأزواج الالكترونية الحرة الموجودة على ذرات الأكسجين مع المعدن ، كما ظهرت بعض القمم منخفضة الشدة عائدة للانتقالات الالكترونية d-d في أطياف معقدي النحاس والكروم ، وظهرت قمة عائدة لانتقال الشحنة من النوع L→M في طيف معقد الزركونيوم.



الشكل(9): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد $[Zr^*M(H_2O)Cl_3]$



الشكل(10): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد $[Cr^*M(H_2O)_2Cl_2]$



الشكل(11): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد$[Cu^*M(H_2O)Cl]$

الجدول (6) : الامتصاصات فوق البنفسجية والمرئية للمركبات المحضرة

Comp	$\pi \rightarrow \pi *$	$n \rightarrow \pi *$	d–d	انتقال شحنة
M	260-276nm	376nm	----	----
[Zr*M(H_2O)Cl_3]	260nm	396nm	----	312nm
[Cr*M(H_2O)$_2Cl_2$]	264nm	400nm	664-704nm	----
[Cu*M(H_2O)Cl]	260nm	400nm	932nm	----

4-3- دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية :

لقد تمت الدراسة من خلال طريقة الترميد حيث تم ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة 800^{o} C كما يلي :

تم وضع 0.0340 g من معقد الزركونيوم في جفنة حرارية وأضيف إليه 1.5ml من حمض الآزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800^{o} C لمدة ساعة ونصف ، فيتشكل لدينا أكسيد الزركونيوم ZrO_2 وكان وزنه 0.0084 g

حساب نسبة المعدن:

✓ النسبة المئوية النظرية = $\frac{\text{كتلة الزركونيوم}}{\text{وزن المعقد}} \times 100$

$$17.063\ \% = 100 \times \frac{91.244}{534.744}$$

النسبة المئوية النظرية للزركونيوم = 17.063 %

✓ النسبة المئوية العملية للزركونيوم :

كل 123.2228 g من ZrO_2 تحوي 91.224 g من Zr

كل 0.0084 g من ZrO_2 تحوي Xg من Zr

$$X = 0.00621\ g$$

وبالتالي نسبة الزركونيوم العملية في المعقد :

$$18.289\ \% = 100 \times \frac{0.00621}{0.0340}$$

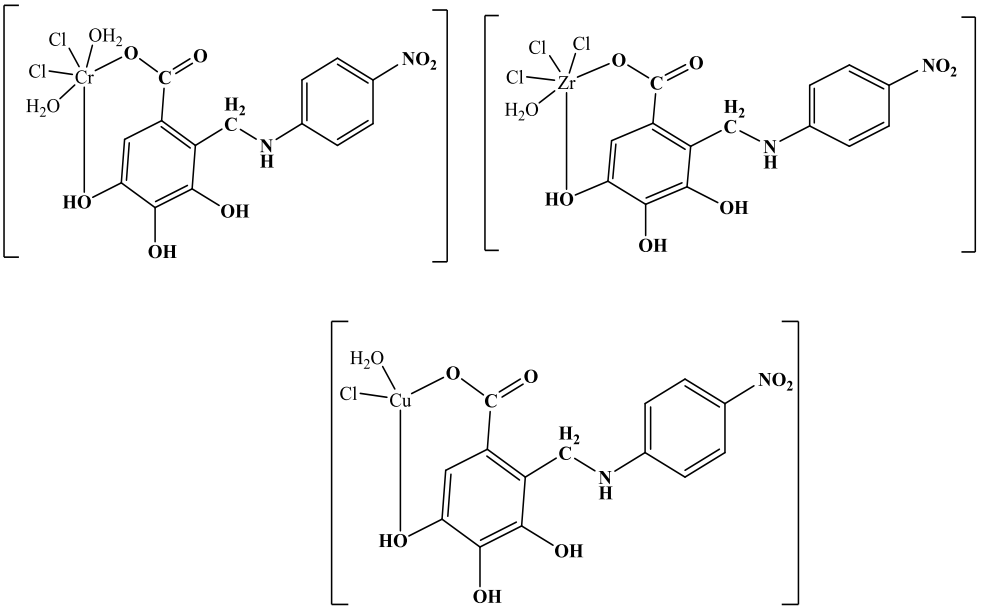
النسبة المئوية العملية للزركونيوم = 18.289 %

وبنفس الطريقة تم حساب نسبة معدن الكروم في المعقد**[$Cr^*M(H_2O)_2Cl_2$]**، ومعدن النحاس في المعقد**[$Cu^*M(H_2O)Cl$]**، حيث يبين الجدول (7) الآتي النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات:

الجدول (7) : النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات

Comp.	Metal ratio	
	Calculated %	**(Found) %**
[$Zr^*M(H_2O)Cl_3$]	17.06	18.28
[$Cr^*M(H_2O)_2Cl_2$]	10.87	12.91
[$Cu^*M(H_2O)Cl$]	14.57	15.72

نتيجة لما تقدم أعلاه، واعتماداً على الدراسة الطيفية والتجريبية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة نقترح لها الصيغ التالية:



5- الاستنتاجات والمقترحات:

- تم تحضير مرتبطة جديدة (M) لأساس مانيخ 3,4,5 – ثلاثي هيدروكسي-2- [4- نتروفنيل أمينومتيل] حمض البنزوئيك مشتقة من حمض الغاليك.

- أطياف الـ NMR (^{13}C-NMR,^{1}H-NMR) و الـ IR للمرتبطة متفقة تماماً مع البنية الجزيئية المقترحة.
- تم مفاعلة المرتبطة (M) مع أيونات المعادن (Zr^{4+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}) لتشكيل معقدات معدنية بمراديد جيدة، إذ وجد أن نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكيل المعقدات المعدنية (1:1) وبذلك تسلك المرتبطة (M) سلوك مرتبطة ثنائية السن (Bidentate).
- نقترح تعقيد المرتبطة مع أيونات معادن انتقالية أخرى.
- نقترح دراسة الفعالية البيولوجية للمرتبطة والمعقدات المحضرة.

6- المراجع :

[1]. Kapkoti D.S, Singh S., Alam S., Khan F., Luqman S., Bhakuni R.S., In vitro antiproliferative activity of glabridin derivatives and their in silico target identification, Nat. Prod. Res. 22 (2018) 1–8Fernandes F and Salgado H., Gallic acid: review of the methods of determination and quantification., Crit Rev Anal Chem , 2016 ; 46 pp :257-265.

[2]. Holla B.S., Shivananda M.K., Shenoy M.S., Farmac,.1998, 53, 531-535.Absalan Y, Complex compounds of transition metals with hydroxyaromatic carboxylic acids as precursors for the synthesis of nanosized metal Oxides, Russian Chemical Bulletin ,January 2020; (5) pp: 934-940.

[3]. Holla B.S., Veerendra B., Shivananda M.K., Poojary B., Eur. J. Med.Chem, 2003, 38, 759-767.

[4]. Gokce E., Bakir G.,. Sahin M.F, Kupeli E., Yesilada E., Arzneim. Forsch. 2005, 55, 318- 325

[5]. Knabe J., Buch H.P., Schmitt W., Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 1983, 316, 1051-1053.

[6]. Hayun H, Gavrila I, Silviana S, Siahaan AE, Vonna RF, Latifah MI. Synthesis and antioxidant activity study of new mannich bases derived from vanillic acid. Rasayan J. Chem. 2020 Jan 1;13(1):131-8.

[7]. kahkeshani N, Farzaei F, Fotouhi M, Alavi SS, Bahramsoltani R, Naseri R, Momtaz S, Abbasabadi Z, Rahimi R, Farzaei MH, Bishayee A. Pharmacological effects of gallic acid in health and diseases: A mechanistic review. Iranian journal of basic medical sciences,2015Mar;22(3):225.

[8]. Fernandes F and Salgado H., Gallic acid: review of the methods of determination and quantification., Crit Rev Anal Chem , 2016 ; 46 pp :257-265.

[9]. Yang K, Zhang L, Liao P, Xiao Z, Zhang F, Sindaye D, Xin Z, Tan C, Deng J, Yin Y, Deng B. Impact of gallic acid on gut health: focus on the gut microbiome, immune response, and mechanisms of action. Frontiers in immunology. 2020 Sep 16;11:580208.

[10]. Absalan Y, Complex compounds of transition metals with hydroxyaromatic carboxylic acids as precursors for the synthesis of nanosized metal Oxides, Russian Chemical Bulletin ,January 2020; (5) pp: 934-940.

[11]. Yanti I, Santosa SJ, Kartini I. Interaction study between 3, 4, 5-trihydroxy benzoic acid-modified Mg/Al-hydrotalcite with Au ions on the adsorption process of AuCl4−. InAIP Conference Proceedings 2018 Oct 29 (Vol. 2026, No. 1).

[12]. Al-Dobony BS, Al-Assafe AY. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of some metal complexes with mixed ligands derived from Mannich bases and diamine ligands. InJournal of Physics: Conference Series 2019 Sep1 (Vol. 1294, No5, p. 052068).

[13]. Al-Jeboori MJ, Abdul-Ghani AJ, Al-Karawi AJ. Synthesis and structural studies of new Mannich base ligands and their metal complexes. Transition metal chemistry. 2008 Oct;33:925-30.

تحديد المحتوى الكلي للفينولات والفلافونوئيدات في بعض مستخلصات الختمية الدمشقية *Alcea damascena* وتحديد التركيب الكيميائي للزيت الأساسي في البذور

[١]نور الجوجو [٢]رندة أبو طارة [٣]عهد أبو يونس

الملخص

هدفت هذه الدراسة إلى تحديد المحتوى الإجمالي من الفينولات والفلافونوئيدات في المستخلصين المائي والكحولي (الميثانول) من أوراق وأزهار وبذور نوع الختمية الدمشقية *Alcea damascena* المحضرين باستعمال جهاز Soxhlet، كما تم تحديد التركيب الكيميائي للزيت الطيار من البذور بتقنية الكروماتوغرافيا الغازية بعد استخلاصه بطريقة التقطير البخاري باستخدام جهاز Clevenger. أوضحت النتائج أن المستخلص المائي و الكحولي للأزهار يحتوي أعلى نسبة من الفينولات حيث بلغت (١١٣,٣٣، ١١٢,١٨٨ ملغ/غ) على التوالي، يليه مستخلصي الأوراق الذي بلغ (٩٧,٢٩٤، ٦٧,٤٩٩ ملغ/ غ) على التوالي، بينما احتوى مستخلصي البذور أقل نسبة من الفينولات والتي كانت (١٥,٦٩٦، ٥٥,١٨٣ ملغ/غ) على التوالي، كما تفوق المستخلصين المائي والكحولي للأزهار أيضاً في نسبة المحتوى الكلي من الفلافونوئيدات و كانت (٨٩,٢٠٥، ١٥٤,٢٤٧ملغ/غ)على التوالي، ثم تلاه مستخلصي الأوراق الذي بلغ (٧٦,١٣٨، ٧٣,٥٢٧ ملغ/غ)، أما مستخلصي البذور كانت نسبتهما(١٧,٤٧١، ١٧,٣١٩ملغ/غ) على التوالي. بينت النتائج في التحليل الكيميائي للزيت الطيار لبذور النبات بواسطة GC/MS احتواء الزيت على حوالي ٥٢ مركب كيميائي بنسب مختلفة، كانت المركبات الرئيسة: (١١,٨٨١٤% Linoleic acid)،

(%٧,٠٢٩٦) ،Palmitic acid (%8.9552) ،Cedrol (%9.0215)
١٣-Docosenamide.

الكلمات المفتاحية: الختمية الدمشقية، المستخلصات النباتية، الفينولات، الفلافونوئيدات، الزيت الطيار.

[١] طالبة ماجستير-قسم علم الحياة النباتية-كلية العلوم-جامعة دمشق-سورية. noor.aljojo@damascusuniversity.edu.sy
[٢] مدرس في قسم علم الحياة النباتية-كلية العلوم-جامعة دمشق-سورية randa.aboutara@damascusuniversity.edu.sy
[٣] أستاذ دكتور في قسم علوم الأغذية _ كلية الزراعة جامعة دمشق-سورية
ahed.abouyounes@damascusuniversity.edu.sy

Determination of The Total Phenolic Content and Flavonoids in Some Plant Extracts of *Alcea damascena* L and Determination of Chemical Composition of Seeds Essential Oil.

[1]NOOR ALJOJO **[2]RANDA ABO TARA** **[3]Ahed Abou younes**

Abstract

This study aimed to determine the total content of phenols and flavonoids in aqueous and alcoholic (methanol) extracts from the leaves, flowers and seeds of the *Alcea damascena* species, prepared using a Soxhlet device. The chemical composition of the volatile oil from the seeds was also determined by gas chromatography after it was extracted by steam distillation using a device Clevenger. The results showed that the aqueous and methanolic extracts of the flowers contained the highest percentage of phenols, which amounted to (113.33, 112,188 mg/g), respectively, followed by the leaf extracts, which amounted to (97,294, 67,499 mg/g), while the seed extracts contained the lowest percentage of phenols, which they were (15.696 and 55.183 mg/g), respectively. The aqueous and methanolic extracts of the flowers also excelled in the total content of

flavonoids, as they were (154.247, 89.205 mg/g), then they were followed by the leaf extracts, which amounted to (73.527, 76.138 mg/g). As for the two seed extracts, their percentages were (17.319 and 17.471 mg/g), respectively. The results of the chemical analysis of the essential oil of the seeds by GC/MS also showed that the oil contained approximately 52 chemical compounds in different proportions. The main compounds were: (11.8814%) Linoleic acid, Cedrol (9.0215%), (8.9552%) Palmitic acid, (7.0296%) 13- Docosenamide.

Keywords: *Alcea damascena*, Plant Extracts, Phenols, Flavonoids, Essential Oil.

---

[1]MA Student, Botany Department, Faculty of Sciences, Damascus University, Damascus, Syria.
[2] Teacher, in Botany Department, Faculty of Sciences, Damascus University, Damascus, Syria.
[3] Professor, Department of Food Science, Faculty of Agriculture, Damascus University, Syria.

أولاً: المقدمة:

ينتمي جنس *Alcea* إلى الفصيلة الخبازية Malvaceae، تعد هذه الفصيلة ذات نباتات استثنائية من بين النباتات الورقية بسبب محتواها العالي من مادة Polyprenols، والتي تُعد علامة تصنيفية كيميائية، كما أظهرت أيضًا محتوىً عاليًا من أحماض Cyclopropane، والتي لم يتم ملاحظتها في نباتات فصائل أخرى. حتى الآن لا يوجد سوى عدد قليل من الدراسات حول أنواع *Alcea* التي تحوي على Polyprenols Terpenoids ,Polysaccharides، على الرغم من أن استعمال نباتات هذه الفصيلة للعلاج بالأعشاب بات أمرًا شائعًا جدًا في الشرق الأوسط، لاسيما [1] *Alcea rosea*، ومن أنواع هذا الجنس نخص بالذكر نوع الختمية الدمشقية *Alcea damascena*، ينتشر في سورية وخاصة في مناطق دمشق وحمص وحماه، وكذلك موجود في لبنان ضمن مناطق بعلبك والبقاع، ينمو في الأراضي الجافة، في مناخ شبه جاف، قريبة في كثير من الأحيان من الأماكن المأهولة [2]. يزهر بين أيار–أيلول، يُعد عشب معمر يبلغ طوله متراً واحداً أو يتجاوزه قليلاً، ساقه بسيطة عادة، أوراقه طويلة المعلاق، يغطيها أوبار، مسننة الحافة، الأزهار خنثوية، مفردة أو في أشفاع،

قصيرة الشمراخ، بتلاته كبيرة بيضاء اللون ذات شكل قلبي مقلوب، تلتحم خيوط الأسدية في شكل أنبوبة سدوية وتتفرع المآبر إلى أعداد كبيرة جداً، مآنثها عديدة الكرابل متعددة الحجرات، ثمارها مؤلفة من عدة أقسومات ثمرية ببذور كلوية الشكل مجعدة.[٣]

تأتي أهمية نباتات هذا الجنس من امتلاكها خواص شفائية متعددة وهي كلمة مشتقة من اليونانية وتعني يشفي [4]، حيث استُعملت كمضادات جرثومية وفطرية ومضادات تأكسد إضافةً إلى خواصها المسكنة نتيجة غناها بمكونات مخاطية Mucilage [٥]، تكمن القيمة الطبية لهذه النباتات في المكونات الكيميائية النباتية النشطة بيولوجيًا والتي تنتج تأثيرًا فيزيولوجيًا محددًا على جسم الإنسان، من أهم هذه المكونات الكيميائية النباتية المركبات الفينولية والفلافونوئيدية والزيوت الأساسية. [6]

أثبتت الدراسات امكان استعمال الزيوت الأساسية كمضادات جرثومية وفطرية ومضادات للتأكسد، حيث أفاد بعض الباحثين أن هناك علاقة بين التركيبات الكيميائية لأكثر المركبات وفرة في الزيوت الأساسية وبين النشاط المضاد للميكروبات [٧]، تأتي أهمية هذه المركبات من توفرها على نطاق واسع في النباتات خاصة المركبات الفينولية التي توجد على شكل فينولات بسيطة، أحماض فينولية، فلافونوئيدات، وغيرها من المركبات التي ثبت أن لها نشاط مكثف مضاد للتأكسد ومضاد للحساسية، كما وتؤدي دوراً علاجياً هاماً في مضادات الأحياء الدقيقة، والأنشطة المضادة للالتهابات.[8]

تُعد الفينولات مركبات عضوية ذات حلقة عطرية (البنزن) يرتبط بها جزيء أو أكثر من الهيدروكسيل ^{-}OH، تعد من المركبات الثانوية، وتكون متنوعة ضمن النباتات، ويبدو أن إنتاجها أولاً ليس لنمو الخلية النباتية أو نضجها؛ كالمنتجات الأساسية (السكريات، والبروتينات، والدهون، والحموض النووية)، ولكنها تؤدي دوراً مهماً في حماية النبات؛ حيث تزيد كميتها بعد إصابة النبات بالعوامل الممرضة، وتدخل في لون الأزهار والثمار، والرائحة والحفاظ على التوازن الهرموني [٩]، فضلاً كن كونها تمنح طعمًا ونكهةً فريدةً وخصائص تعزز الصحة الموجودة في الخضروات والفواكه، لذلك فإن زيادة المحتوى الفينولي في هذه النباتات يمكن أن يعزز جودتها. كما تُعد الفلافونوئيدات مستقلبات ثانوية للنباتات ذات البنية البوليفينولية، ذات حلقتين عطريتين

C6 وحلقة غير متجانسة (C) تحتوي على ذرة أكسجين واحدة. كانت المركبات الفينولية ومركباتها موضوعًا لعدد كبير من الدراسات الزراعية والبيولوجية والكيميائية والطبية، فقد باتت تشكل واحدة من أكثر المجموعات النباتية انتشارًا، نظراً لأهميتها للنباتات وصحة الإنسان، ولامتلاكها أنشطة مضادة للتأكسد كما لها دوراً مهماً في مكافحة السرطان. [١٠]. بينت الدراسات المرجعية احتواء نباتات هذا الجنس (*ALCEA*) على الكثير من المركبات الكيميائية الفعالة بيولوجياً، في جميع أجزاءها، منها: السكريات الحمضية (mucilage)، البكتين، النشاء، سكريات أحادية وثنائية، قلويدات، أحماض فينولية مثل: Caffeic، Ferulic، *P*-Coumaric، Tannins، Vanillic، Quercetin [4]، كما تبيّن وجود الزيوت الطيارة في كل من أوراق وأزهار وبذور هذه النباتات [11,12,13]. وتناولت الدراسات السابقة تحديد محتوى الفينولات والفلافونوئيدات في العديد من المستخلصات النباتية لأنواع نباتية ضمن هذا الجنس، باستعمال طرق متباينة للاستخلاص ومذيبات عديدة منها: ماء، ميثانول، إيثانول، هكسان، إيثر يترولي، [14,15]، كما وأشارت دراسات أخرى إلى التركيب الكيميائي للزيوت الطيارة في أجزاءه النباتية. [16]

تنوعت الدراسات التي تناولت الأنواع النباتية من جنس Alcea ولكن ندرت الدراسات التي تناولت نوع الختمية الدمشقية *Alcea damascena* وفيما يتعلق بمستخلصاته ومركباته الفينولية والفلافونوئيدية والتحليل الكيميائي للزيوت الأساسية لم يتم العثور على أي دراسات سابقة تم إجراؤها على هذا النوع، لتكون بذلك هذه الدراسة الأولى في هذا السياق.

ثانياً: مبررات البحث وأهدافه:

أُجريت بعض الدراسات الطبية والكيميائية على نباتات هذا الجنس، وبينت هذه الدراسات محتوى الأنواع من المركبات الكيميائية، كما وأُجريت دراسات على فاعلية مستخلصاتها ضد العديد من الكائنات الممرضة وخاصة نوع الختمية الوردية *Alcea rosea*، ولكن نوع الختمية الدمشقية *Alcea damascena* والذي يُعد أحد أنوع هذا الجنس لم يحظَ بالاهتمام مقارنةً مع الأنواع الأخرى، كما لم يكن لهذا النوع أي دراسة

كيميائية تبين محتواه من المركبات الكيميائية، ونظراً لأهمية النوع من الناحية الطبية، هدفت الدراسة إلى تحضير المستخلصات المائية والكحولية لنوع الختمية الدمشقية *Alcea damascene* وتحديد إجمالي محتوياتها الفينولية والفلافونوئيدية، كما هدفت إلى تحليل كيميائي للزيت الطيار لمستخلص البذور بوساطة GC/MS لتحديد تركيبه الكيميائي.

ثالثاً: مواد البحث وطرائقه:

١_ المادة النباتية

جُمعت العينات النباتية من محافظة ريف دمشق من عدة مناطق (سرغايا – عين حور –الزبداني) خلال الأشهر تموز– أب – أيلول، من عامي 2019–2020، وأخذ بعين الاعتبار لون الأزهار وقطرها ووجود الأنبوب السدوي كصفة تصنيفية، [2,3]، مع مراعاة النباتات الخالية من الإصابات المرضية الواضحة، على أن يكون النبات حاوي على جميع أجزاءه سليمة، فُصلت الأجزاء النباتية كلٍ على حدة وغُسلت مرات عديدة بالماء لإزالة المواد العالقة والغبار، ثم جُففت في الظل، طُحنت العينات على شكل بودرة وحفظت في أكياس معقمة في البراد لحين الاستعمال.

٢_ الأجهزة والمواد المستعملة

المادة	الشركة المصنعة والبلد
جهاز التقطير طراز AL-L8	Optic Ivymen system – Japan
جهاز سوكسيليه	ml ٢٠٠
جهاز كلافنجر	-
جهاز كروماتوغرافيا الغازيةGC-MS	Agilent Technologies - 7890A - USA
جهاز مبخر دوار طراز RV10 IKA	IKA – Germany
جهاز مطياف الضوئي	Cleaver Scientific – UK
مجمدة طراز Hilife	Joud – Syria
ميكروبيبيت	Eppendorf – Germany
أوراق ترشيح Ash	Thickness o.33 mm
ميثانول نقي	Emsure – Germany
كربونات الصوديوم ٩٩,٥%	Avonchem – UK
كلوريد الألمنيوم ٩٩,٩٩%	Atom Scientific- UK
حمض الغاليك ٩٨,٠%	Titan Biotech – India
خلات البوتاسيوم ٩٩,٥%	Himedia , India
الكيرسيتين ٩٥%	Cas- India
كاشف فولين -سيوكالتو 2N	Sigma – Aldrich – USA
أنابيب تثفيل بلاستيكية	ml 50
كوفيتات مقياس الطيف الضوئي	Pcs

٣_ الجزء العملي للبحث:

١_ تحضير المستخلص المائي والكحولي

غُسلت العينات النباتية جيداً بالماء عدة مرات للتخلص من الملوثات العالقة، ثم جففت في الظل، وضع ٢٥ g من كل جزء من الأجزاء المجففة والمطحونة في جهاز سوكسيلييه Soxhlet [17]، وجرى الاستخلاص باستعمال ٥٠٠ مل من المذيبات (ماء مقطر، ميثانول ١٠٠%)، رُشحت الخلاصات باستعمال ورق الترشيح Whatman GF/A، ثم وُضعت في جهاز المبخر الدوار Rotary evaporator على حرارة ٥٠ وتحت ضغط ١,٥ ميلي بار ليتم تبخير المذيبات، حُفظت العينات في أوعية معقمة محكمة الإغلاق

في المجمدة (−٢٠°C) لحين استعمالها.[18] حُسب مردود الاستخلاص من العلاقة التالية: وزن ناتج الاستخلاص × 100 / وزن العينة المستخلص منها.[19]

٢_ تعيين الفينولات الكلية

تستعمل طريقة فولين_ سيوكالتو لتعيين الفينولات الكلية [20]، وضع ١ ml من المحلول مع 4.8 ml ماء منزوع الشوارد و 4 ml من كربونات الصوديوم اللامائية (2% w/v) و ٢٠٠ µl من كاشف فولين− سيوكالتو، مُزجت جيداً ثم تُركت في مكان مظلم في درجة حرارة الغرفة مدة ساعة، قيست الامتصاصية عند ٧٦٠ nm مقارنة بعينة شاهدة[21]. عُينت الفينولات الكلية بدلالة منحنى معياري لحمض الغاليك Gallic acid في الميتانول بتراكيز عديدة من ٠ الى ١٠٠ mg\l وقُدرت النتائج بمكافئات من حمض الغاليك لكل ١ g من الخلاصة المائية والكحولية الجافة.

٣_ تعيين المحتوى من الفلافونوئيدات

استُعملت طريقة كلوريد الألومنيوم اللونية لتقدير الفلافونوئيدات الكلية [22]، وضع ٢ ml من المحلول مع ٠,١ ml كلوريد الألمنيوم و ٠,١ ml خلات البوتاسيوم و ٢,٨ ml ماء منزوع الشوارد، مُزجت جيداً ثم تُركت في مكان مظلم في درجة حرارة الغرفة مدة نصف ساعة، قيست الامتصاصية عند ٤١٥ nm مقارنة بعينة شاهدة [١٤]. عُينت الفلافونوئيدات الكلية بدلالة منحنى معياري خطي للكيرسيتين quercetin في الميتانول بتراكيز عديدة من ٠ الى ١٠٠ mg\l وقُدرت النتائج بمكافئات من الكيرسيتين لكل ١ g من الخلاصة المائية والكحولية الجافة.

٤_ استخلاص الزيت الطيار في البذور وتحديد تركيبه الكيميائي

استُخلص الزيت الأساسي من البذور بالتقطير المائي البخاري باستعمال جهاز كلافنجر Clevenger، مدة ٣ ساعات [1]. وضع ٥٠ g من البذور المجففة والمطحونة و٤٠٠ ml ماء مقطر. حُلل الزيت الناتج بتقانة الكوماتوغرافيا الغازية Gas Chromatography المرتبط بمطياف الكتلة MS، بحقن ١ µl من الزيت الأساسي الممدد بالهكسان، طُبق البرنامج الحراري على النحو الاتي: بدأ بحرارة ٦٠°c ثم بمعدل

°C/min 2.5 إلى الدرجة 70 °C لمدة 0 min، ثم بمعدل 3 °C/min إلى الدرجة 130 °C لمدة 0 min، ثم بمعدل 4 °C/min إلى الدرجة 160 °C لمدة٢ min، ثم بمعدل 3 °C/min إلى الدرجة 200 °C لمدة ٢ min، ثم بمعدل 4 °C/min إلى الدرجة 160 °C لمدة ٢ min، ثم بمعدل 10 °C/min إلى الدرجة 240 °C لمدة 5 min، زمن العملية، أُستعمل غاز الهليوم كطور متحرك، بمعدل تدفق 1.5 ml/min، وضغط 13.385 psi، وباستعمال العمود HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox، 30 m x 250 µm x 0.25 µm: 325 °C, 1785.43335 وحُددت الأطياف بالاعتماد على المكتبة (NIST; National Institute of Standards and Technology) وعُرضت أهم المركبات حسب نسبتها المئوية.

رابعاً: النتائج والمناقشة

كانت النتائج على الشكل التالي:

١_ تحديد مردود المستخلصات للأجزاء الهوائية

نظرًا لتنوع المركبات النشطة بيولوجيًا الموجودة في المواد النباتية واختلاف خصائص قابليتها للذوبان في المذيبات المختلفة، فإن المذيب الأمثل للاستخلاص يعتمد على المواد النباتية المعينة، والمركبات التي سيتم عزلها، لذلك استُعمل مذيبين مختلفين في القطبية هما الماء والميثانول وذلك للحصول على أكبر قدر ممكن من المركبات الفعالة. أظهر الجدول(١) مردود الاستخلاص لجميع المستخلصات المائية والكحولية المحضرة من الأجزاء الهوائية (أوراق_ أزهار_ بذور) لنبات الختمية الدمشقية *Alcea damascena*، حيث كان المردود الأعلى للمستخلصات المائية عند الأوراق وقُدر بـ ٣٠,١٩٨% من النبات الجاف وقد يعود ذلك إلى احتواء الأوراق على نسبة عالية من المركبات القطبية التي تحتاج إلى مذيب ذات قطبية عالية مثل الماء بينما أدى وجود الأصبغة في الأزهار ووجود نسبة من الزيوت والمواد اللاقطبية في البذور التي تحتاج إلى مذيبات لاقطبية لاستخراجها; أدى ذلك إلى نسبة مردود أقل من الأوراق. تفوق المستخلص الكحولي

للأزهار بالمردود الذي قُدر بـ ٣١,٥١٤% من النبات الجاف وقد يعود ذلك إلى تركز نسبة أعلى من المركبات ذات القطبية الأقل والتي جرى انحلالها بوساطة الميثانول، وهذا ما أدى إلى ارتفاع نسبة المرود للبذور في المستخلص الكحولي عنه في المستخلص المائي. لم تتفق نتائج هذه الدراسة مع نتائج الدراسة التي أجريت عام ٢٠٢٣ على نوع *Alcea calvertii* حيث كانت النسبة الأعلى من المردود عند المستخلص الإيثانولي للبذور تليها الأوراق بينما المردود الأقل كان عند الأزهار بنسب بلغت على التوالي ٤٠,٦٧، ١٣,٥٠، ٨,٩٣% [19] ، بينما تفوقت نتائج هذه الدراسة على نتائج دراسات أخرى من حيث مردود المستخلص المائي للأزهار الذي بلغ (١١,٨%) وبطريقة الاستخلاص نفسها بينما كان (٥,١%) عند الاستخلاص بالسوكسيليه وذلك عند نوع الختمية الطبية *Althaea officinalis*، وقد يعود ذلك إلى اختلاف الأنواع النباتية والظروف البيئية المحيطة وكذلك باختلاف الطبيعة الكيميائية للمواد الفعالة.[17] ، [23]

الجدول ١. يوضح مردود الاستخلاص من المستخلصات المائية والكحولية النباتية المحضرة من الأجزاء الثلاثة في نوع الختمية الدمشقية *Alcea damascena*.

الأجزاء النباتية Plant parts	المستخلصات المائية % / غ نبات جاف Aqueous Extracts % / g dry plant	المستخلصات الكحولية % / غ نبات جاف Alcoholic Extracts % / g dry plant
الأوراق Leaves	%٣٠,١٩٨±٠,٥٣٧	%٢١,٦١٢±٠,١٥٢
الأزهار Flowers	%٢٧,٣٦٧±٠,٦٣٣	%٣١,٥١٤±٠,٥١٤
البذور Seeds	%٨,٧٦٨±٠,٠٩٦	%١٥,٢٧±٠,٠٦٦
LSD	2.0266	

٢_ تحديد اجمالي المحتوى من الفينولات والفلافونوئيدات

حُدد إجمالي الفينولات والفلافونوئيدات للمستخلصات المائية الجافة لكل من الأوراق، الأزهار والبذور، حيث بلغت النسبة الأعلى عند الأزهار تلاها الأوراق ومن ثم البذور حيث احتوى على النسبة الأقل من الفينولات والفلافونوئيدات على التوالي ١١٣,٣٣٣، ٩٧,٢٩٤، ٥٥,١٨٣ ملغ/غ، ٨٩,٢٠٥، ٧٦,١٣٨، ١٧,٤٧١ ملغ/غ من الخلاصة الجافة لكل من الأجزاء الهوائية السابقة. في المستخلصات الكحولية أيضاً كانت النسبة الأعلى من إجمالي الفينولات والفلافونوئيدات عند مستخلص الأزهار وتلاه الأوراق ومن ثم البذور على التوالي ١١٢,١٨٨، ٦٧,٤٩٩، ١٥,٦٩٦ ملغ/غ، ١٥٤,٢٤٧، ٧٣,٥٢٧، ١٧،٣١٩ ملغ/غ من الخلاصة الجافة. الجدولين ٢،٣. نلاحظ تركز النسبة الأعلى من إجمالي الفينولات والفلاونوئيدات في مستخلص الأزهار وقد يعود ذلك إلى وجود الأصبغة الأنتوسيانية في الأزهار بنسبة أعلى من نسبة وجودها في الأوراق والبذور التي تحوي على النسبة الأعلى من الزيوت، وكذلك نلاحظ ارتفاع في نسبة الفينولات في المستخلصات المائية لجميع الأجزاء النباتية السابقة أكثر من المستخلصات الكحولية وقد يعود ذلك على أن هذه المواد ذات قطبية عالية مما أدى إلى ارتفاع نسبة وجودها في المستخلص المائي وخاصة عند الأوراق والبذور و بشكل أوضح، كذلك كانت نسبة الفلافونوئيدات أعلى عند المستخلص المائي للأوراق من المستخلص الكحولي، على العكس تماماً عند الأزهار حيث تفوق المستخلص الكحولي على المستخلص المائي في نسبة الفلافونوئيدات الكلية، في حين تساوى المستخلصين في نسبة وجود الفلافونوئيدات عند البذور، وقد يعود ذلك إلى الطبيعة الكيميائية للمواد الفعالة ونسبة تركزها في الأجزاء النباتية السابقة.

تفوقت النتائج على نتائج دراسة أُجريت على نفس الأجزاء النباتية التابعة لنوع *Alcea hyrcana Grossh* باستعمال طريقة النقع والميثانول كمذيب، حيث كانت نسبة الفينولات الأعلى عند البذور على خلاف نتائج هذه الدراسة، وكانت النسب عند النوع السابق 3.7± 68.9، 3.2± 48.1 ، 0.9± 14.7 ملغ/غ خلاصة جافة عند كل من البذور، الأزهار والأوراق على التوالي، بينما كانت نسبة الفلافونوئيدات ٢,٦± ٢٨,٣،

١,٨± ٢٤,٧، ٢,١± ٢٤,٣ ملغ/غ وهي نسبة أقل مقارنة بمستخلصات الأوراق والأزهار وأعلى مقارنة بمستخلصات البذور عند نوع الختمية الدمشقية *Alcea damascena* [١٤]، وقد يعود ذلك إلى التباين في النوع النباتي، كما و كانت نتائج المحتوى الكلي من الفينولات عند مستخلصي الأزهار والمستخلص المائي للأوراق قريبة من نتائج دراسة أجراها الباحث ERTAS وزملاؤه و التي بينت المحتوى الإجمالي للفينولات والفلافونوئيدات من المستخلصات المائية والكحولية المحضرة من الأجزاء الهوائية المأخوذة من نوعي*Alcea apterocarpa ,Alcea pallida*، حيث بلغت نسبة الفينولات للمستخلصين المائي والكحولي ٠,٧٦± ١٥٢,٧٤، ٠,٨± ١٠٦,٥١ ملغ/غ، ٠,٠٤ ±١٠٩,٩٣ ،٠,٠٨± ٩٦,٢٣ ملغ/غ من الخلاصة الجافة وذلك عند كِلا النوعين السابقين. بينما تقاربت نتائج دراستنا من حيث نسبة الفلافونوئيدات لِكلا مستخلصي البذور في نوع الختمية الدمشقية *Alcea damascena* مع نسبة الفلافونوئيدات عند النوعين *Alcea pallida*، *Alcea apterocarpa* والتي كانت ٠,٠٩± ١٢,١٩، ٠,٤٥± ١٣,٣٠ملغ/غ، ٠,١٧± ١١,٤٧، ٠,١٠± ١٠,٩٤ملغ/غ من الخلاصة الجافة.[1]

تشابهت نتائج دراستنا مع نتائج دراسة أخرى [24] من حيث تفوق المستخلص الكحولي للأوراق على المستخلص الكحولي للبذور في المحتوى الإجمالي للفينولات في نوع *Alcea rosea* مع تقارب في نسبة المحتوى الإجمالي من الفينولات في البذور والتي بلغت ٠,٠٤١± ٤٢,٠٦، ٠,٠٢٩± ١٢,٢٣ ملغ/غ، بينما تفوق نوع الختمية الدمشقية *Alcea damascena* على نوع الختمية الوردية *Alcea rosea* في نسبة المحتوى الإجمالي من الفلافونوئيدات والتي كانت ٠,٠± ١,٨٩، ٠,٠٠٨ ±٠,٦٥ ملغ/غ.[24]

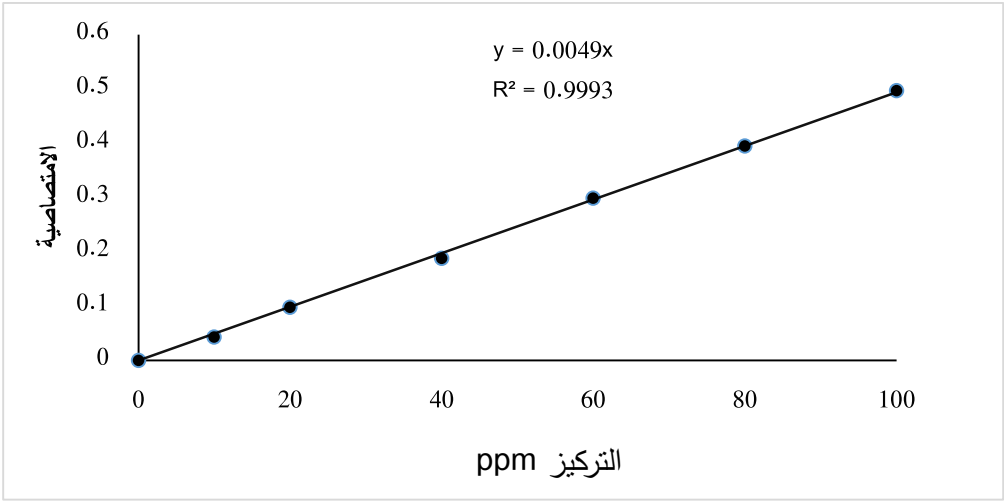
الجدول ٢. يوضح إجمالي المحتوى الكلي من الفينولات في المستخلصات المائية والكحولية للأجزاء الثلاثة في نوع الختمية الدمشقية*Alcea damascena* .

الأجزاء النباتية Plant parts	المستخلصات المائية ملغ/ غ خلاصة Aqueous Extracts mg/g extract	المستخلصات الكحولية ملغ/غ خلاصة Alcoholic Extracts mg/g extract
الأوراق Leaves	٩٧,٢٩٤ ±0.542	٦٧,٤٩٩ ±1.674
الأزهار Flowers	١١٣,٣٣٣ ±1.364	١١٢,٥٢١ ±0.445
البذور Seeds	٥٥,١٨٣ ±0.914	١٥,٦٩٦ ±0.751

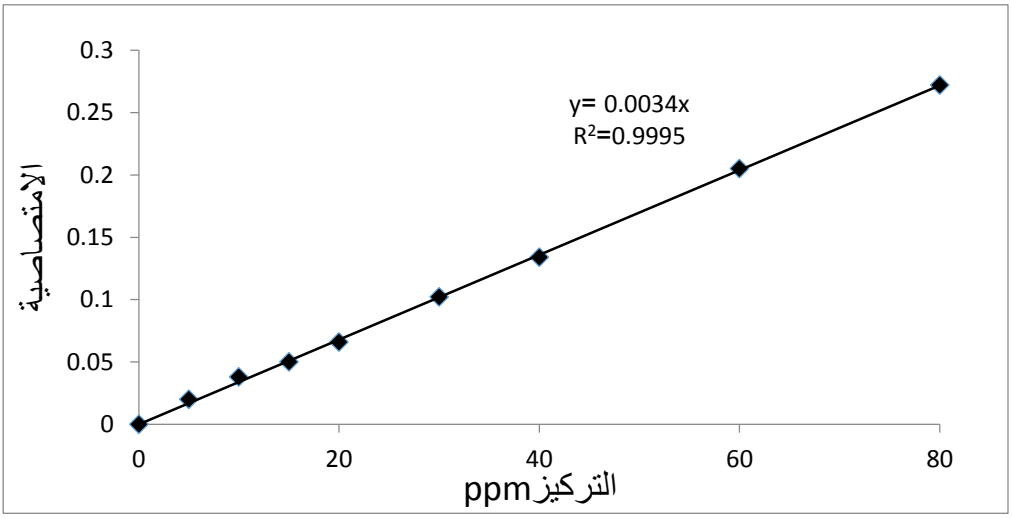
الجدول ٣. يوضح إجمالي المحتوى الكلي من الفلافونوئيدات في المستخلصات المائية والكحولية للأجزاء الثلاثة

في نوع الختمية الدمشقية *Alcea damascena*.

الأجزاء النباتية Plant parts	المستخلصات المائية ملغ/ غ خلاصة Aqueous Extracts mg/g extract	المستخلصات الكحولية ملغ/ غ خلاصة Alcoholic Extracts mg/g extract
الأوراق Leaves	٧٦,١٣٨ ±2.0457	٧٣,٥٢٦ ±1.957
الأزهار Flowers	٨٩,٢٠٥ ±1.693	١٥٤,٢٤٧ ±0.749
البذور Seeds	١٧,٤٧١ ±3.151	١٧,٣١٩ ±2.316



الشكل 1. السلسلة المعيارية لحمض الغاليك



الشكل 2. السلسلة المعيارية لمركب الكيرسيتين.

٣_ تحديد التركيب الكيميائي للزيت

تُظهر النتائج في الجدول 4. أهم مكونات الزيت الأساسي المستخرج من بذور نبات الختمية الدمشقية *Alcea damascena* باستعمال طريقة التقطير بالبخار وباستعمال جهاز Clevenger. جرى تحليل مكونات الزيت بتقانة الكروماتوغرافيا الغازية المرتبط بمطياف الكتلة GC/MS، وبينت النتائج وجود ما يقارب ٥٢ مركب، أهمها: Linoleic acid، Cedrol، Palmitic acid، Oleamide، 13-Docosenamide، Hexadecanoic acid. أما بقية المركبات فكانت بنسب تتراوح من ٠,٣-٣%. الجدول 5. توافقت النتائج مع نتائج دراسة أُجريت على نوع *Althaea Officinals* حيث بينت احتواء التركيب الكيميائي للزيت الأساسي للبذور على وجود مركبات متماثلة مثل: (Nonanal, Decanal, Pentadecane, Pentatriacontane, Octadecane مع الاختلاف بالنسب المئوية[25]، كما توافقت نتائج دراستنا مع نتائج دراسة أخرى بينت احتواء التركيب الكيميائي للزيت الأساسي على وجود حمضي palmitic acid, linoleic acid.[٢٦]

الجدول ٤. أهم المركبات في الزيت الطيار لبذور نبات الختمية الدمشقية *Alcea damascena* بتقانة GC/MS.

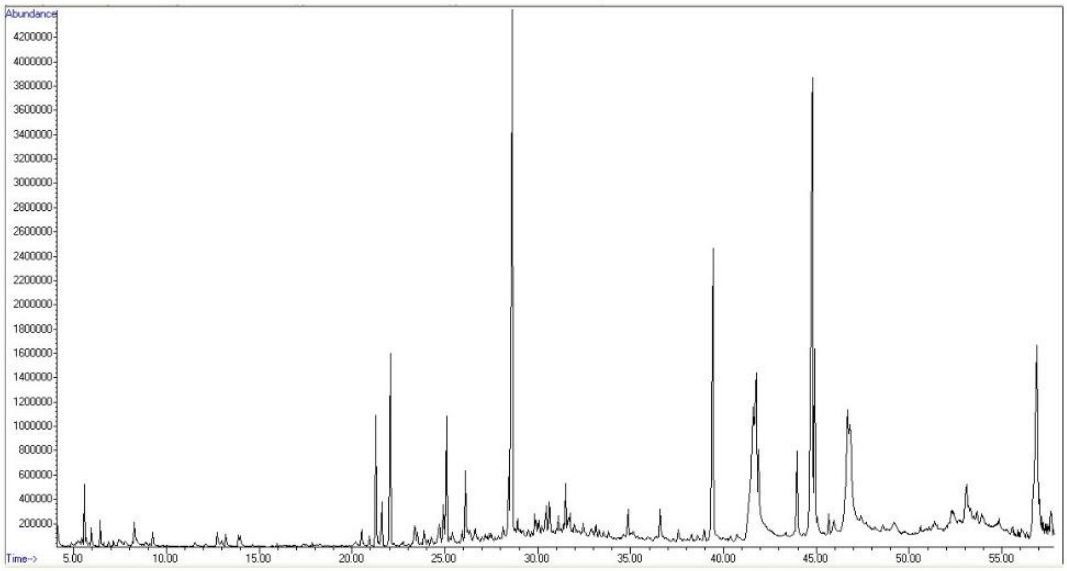
النسبة المئوية % Percentage %	المركب الكيميائي Chemical compound
11.8814	Linoleic acid $C_{18}H_{32}O_2$
9.0215	Cedrol $C_{15}H_{26}O$
8.9552	Palmitic acid $C_{16}H_{32}O_2$
7.0296	13-Docosenamide $C_{22}H_{43}NO$
5.0644	Hexadecanoic acid $C_{16}H_{32}O_2$
4.3088	Oleamide $C_{18}H_{35}NO$

الجدول ٥. نتائج تحليل لتركيب الكيميائي لزيت البذور في نوع الختمية الدمشقية *Alcea damascena* بتقانة GC/MS.

PK	RT	Area Pct	library/id
١.	5.5735	0.4411	furan, 2-pentyl
٢.	5.9469	0.2103	octanal (cas)
٣.	6.4357	0.2254	methylenecyclopropyl)-
٤.	7.4472	0.2225	Benzeneacetaldehyde
٥.	8.2686	0.4347	1,3-cyclooctane
٦.	9.253	0.1904	nonanal (cas)
٧.	12.7219	0.2463	2-decanone
٨.	13.1836	0.1798	decanal (cas)
٩.	13.9643	0.2025	methyl n-nonanoate
١٠.	20.5085	0.2118	beta – damascenone
١١.	21.2892	1.6271	alfa-cedrene
١٢.	21.6015	0.584	gamma-muurolene
١٣.	22.0563	2.3689	Widdrene
١٤.	23.3869	0.4228	alpha.-longipinene
١٥.	23.8689	0.2039	beta.-chamigrene
١٦.	24.7107	0.4671	1-(2-hexylphenyl)ethanone
١٧.	24.9076	0.6697	Pentadecane
١٨.	25.0908	1.5047	Cuparene
١٩.	25.3963	0.2153	8-amino-3-t-butylquinoline
٢٠.	26.1024	1.0446	phenol, 2,4-di-tert-butyl-
٢١.	26.6183	0.2775	6-hydroxymethyl-1,4,4-trimethyl-bicyclo(3.1.0)hexan-2-ol

.٢٢	28.1321	0.2321	8.beta.h-cedran-8-ol
.٢٣	28.4241	0.706	Cetane
.٢٤	28.6413	9.0215	.alpha.-cedrol
.٢٥	28.8993	0.2862	4,6,8-trimethyl-7,9-undecadien-5-ol
.٢٦	29.8429	0.4454	pentatriacontane (cas)
.٢٧	30.0466	0.2056	heptyl – cyclohexane
.٢٨	30.4539	0.5263	1-(4-isopropylphenyl)-2-methylpropyl acetate
.٢٩	30.6304	0.7342	alpha.-Cedrol
.٣٠	31.1056	0.362	phenol, 2,4-di-t-butyl-6-nitro- $$ 2,4-ditert-butyl-6-nitrophenol
.٣١	31.4993	0.6433	Heptadecane
.٣٢	31.6487	0.3069	nonadecane (cas)
.٣٣	31.7301	0.3528	Pentacosane
.٣٤	31.9541	0.4421	tetrapentacontane, 1,54-dibromo-
.٣٥	32.4429	0.4733	methyl tetradecanoate
.٣٦	34.8597	1.0213	Octadecane
.٣٧	36.5908	0.7376	2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
.٣٨	37.548	0.338	phthalic acid, butyl tetradecyl ester
.٣٩	39.4352	5.0644	methyl palmitate $$
.٤٠	41.7773	8.9552	palmitinic acid
.٤١	41.8859	4.5126	9,12-octadecadienoic acid (z,z)- (cas)
.٤٢	43.9565	1.8726	8-hexadecyne
.٤٣	44.7915	9.7101	linoleic acid, methyl ester
.٤٤	44.9205	3.6828	methyl oleate

.٤٥	45.6808	1.6776	kemester 9718
.٤٦	46.6787	11.8814	Linoleic
.٤٧	51.39	5.9212	Hentriacontane
.٤٨	52.3133	2.5694	9-octadecenamide
.٤٩	53.094	4.3088	Oleamide
.٥٠	53.9086	3.7734	Nonadecane
.٥١	56.0402	0.2561	eicosane (cas)
.٥٢	56.882	7.0296	13-docosenamide



الشكل ٣. كروماتوغرام الزيت الأساسي لبذور نبات الختمية الدمشقية *Alcea damascena* بواسطة GC

خامساً: الاستنتاجات

١ـ احتواء الأوراق والأزهارفي نبات الختمية الدمشقية *Alcea damascena* على أعلى نسبة من المردود في المستخلصات المائية والكحولية على التوالي.

٢ـ تفوقت المستخلصات المائية على المستخلصات الكحولية في إجمالي الفينولات وحظيت الأزهار بالنسبة الأعلى من بين الأجزاء النباتية.

٣ـ تفوق المستخلص المائي لأوراق الختمية الدمشقية *Alcea damascena* على مستخلصه الكحولي في إجمالي الفلافونوئيدات، بينما كان المستخلص الكحولي للأزهار هو الأعلى نسبة مقارنة بالمستخلص المائي، في حين تشابه المستخلصين المائي والكحولي للبذور في إجمالي الفلافونوئيدات.

٤ـ احتوى التركيب الكيميائي للزيت الطيار في بذور الختمية الدمشقية *Alcea damascena* على 52 مركب كيمائي بنسب مختلفة.

سادساً: التوصيات

١ـ تحديد نوعي للفينولات والفلافونوئيدات في نوع الختمية الدمشقية *Alcea damascena* بوساطة HPLC وذلك لأهميته الطبية.

٢ـ عزل المركبات الفعالة ذات الأهمية الطبية لنوع الختمية الدمشقية *Alcea damascena* ودراسة فاعليتها الحيوية.

٣ـ الاعتماد على المستخلص المائي لأزهار الختمية الدمشقية *Alcea damascena* للحصول على أعلى محتوى من الفينولات والفلافونوئيدات الكلية لأغراض طبية.

٤ـ الاهتمام بالزيت الطيار لبذور الختمية الدمشقية *Alcea damascena* لكونه يحتوي على العديد من المركبات الكيميائية التي قد تحقق تأثير فعال طبي مستقبلاً.

المراجع

[1]_ ERTAS, A., BOGA, M., GAZIOGLU, I., YESIL, Y., HASIMI, N., OZASLAN, C., & KAPLAN, M. (2016). Fatty acid, essential oil and phenolic compositions of alcea pallida and alcea apterocarpa with antioxidant, anticholinesterase and antimicrobial activities. Chiang Mai Journal of Science, 43(1), 1143-53.

[2]_ MOUTERDE, P. (1970). Nouvelle Flore du Liban et de la Syrie. PAR paul mouterde, s.j. tome ii texte dar el-maghre éditeurs(imprimerie catholique) BEYROUTH, LIBAN. B.P. 946,

[3]_ The Arab Center for Studies of Arid Zones and Dry Lands (ACSAD),(2008). Atlas of the flora of the Syrian Badia Plants.513

[4]_ FAHAMIYA,N,, (2011). Pharmacological, physicochemical and phytochemical investigation of *Althaea rosa*. IJPRD 2011; 4(03):129 - 140.

[5]_ MERT T, FAFAL T, KIVCAK B, AND OZTURK HT (2010) . Antimicrobial and cytotoxic activities of the extracts obtained from the flowers of *Alcea Rosea* L. Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy 2010;30(1) :17-24.

[6]_ BAJES, H. R., ORAN, S. A., & BUSTANJI, Y. K. (2021). Chemical composition and antiproliferative and antioxidant activities of methanolic extract of *Alcea setosa* A. Malvaceae. Research Journal of Pharmacy and Technology, 14(12), 6447-6454.

[7]_ ALPSOY, L. (2010). Inhibitory effect of essential oil on aflatoxin activities. African Journal of Biotechnology, *9*(17), 2474-2481.

[8]_ TIAN, C., WANG, M., LIU, X., WANG, H., & ZHAO, C. (2014). HPLC Quantification of Nine Chemical Constituents from the Five Parts of Abutilon theophrasti Medic. Journal of chromatographic science, *52*(3), 258-263.

[9]_ RAMADAN,KH, (2018). Characterization of biodiesel produced from orange waste (Valencia varity *Citrus sinensis* L. "Osbeck"), and the effect of environmental factors on it. Damascus University - Faculty of Science. (In Arabic).

[10]_ GHASEMZADEH, A., & GHASEMZADEH, N. (2011). Flavonoids and phenolic acids: Role and biochemical activity in plants and human. J. Med. Plants Res, *5*(31), 6697-6703.

[١١] _ Tešević, V., Vajs, V., Lekic, S., Đorđević, I., Novaković, M. M., Vujisić, L. V., & Todosijević, M. (2012). Lipid composition and antioxidant activities of the seed oil from three Malvaceae species. Archives of biological sciences, *64*(1), 221-227.

[12] _ Golshani, Y., Zarei, M., & Mohammadi, S. (2015). Acute/Chronic Pain Relief: Is Althaea officinalis Essential Oil Effective?. Avicenna Journal of Neuro Psycho Physiology, *2*(4), 100-105.

[13] _ Armijos, C., Matailo, A., Bec, N., Salinas, M., Aguilar, G., Solano, N., ... & Vidari, G. (2020). Chemical composition and selective BuChE inhibitory activity of the essential oils from aromatic plants used to prepare the traditional Ecuadorian beverage horchata lojana. Journal of Ethnopharmacology, *263*, 113162.

[14]_ ZAKIZADEH, M., NABAVI, S. F., NABAVI, S. M., & EBRAHIMZADEH, M. A. (2011). In vitro antioxidant activity of flower, seed and leaves of *Alcea hyrcana* Grossh. European Review for Medical & Pharmacological Sciences, *15*(4).

[15]_ Ozturk, R. B., Zengin, G., Sinan, K. I., Montesano, D., Zheleva-Dimitrova, D., Gevrenova, R., ... & Mahomoodally, M. F. (2022). Which extraction solvents and methods are more effective in terms of chemical composition and biological activity of Alcea fasciculiflora from Turkey?. *Molecules*, *27*(15), 5011.

[16]_ SHAHSAVARI, S., & DERIKVAND, Z. (2022). Extraction and Identification of Compounds of *Althaea officinalis* L. and Anchusa italica Retz. Native to Ilam Province by Using HS-SPME, GC-MS, and FTIR, and Study of Their Antioxidant Capacity. Progress in Chemical and Biochemical Research, *5*(4), 338-350.

[17]_ AMINNEZHAD, S., KERMANSHAHI, R. K., & RANJBAR, R. (2016). Effect of Althaea officinalis extract on growth and biofilm formation in Pseudomonas aeruginosa. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, *10*(3), 1857-1863.

[18]_ GAUTAM, S. S., KUMAR, S., & CHAUHAN, R. (2015). Antimicrobial efficacy of *Althaea officinalis* Linn. seed extracts and essential oil against respiratory tract pathogens. Journal of Applied Pharmaceutical Science, *5*(9), 115-119.

[19]_ BİÇEK, A. G., KARTAL, D. İ., ÖZGÖKÇE, F., & ÖZAKTAŞ, T. Comparison of Antioxidant Activity, Metal Chelating Power and Antibacterial Activity in Different Tissues of *Alcea calvertii* (Boiss.) Boiss. Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, *12*(4), 1160-1170.

[20]_ SINGLETON, L., ORTHOFER, R., AND LAMUELA-RAVENTS, R. (1999). Analysis of Total henols and Other Oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent, Methods in enzymology, 299: 152-178.

[21]_ AZAAT, A., BABOJIAN, G., & NIZAR, I. S. S. A. (2022). Phytochemical Screening, Antioxidant and Anticancer Activities of Euphorbia hyssopifolia L. against MDA-MB-231 Breast Cancer Cell Line. Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry, *9*(1), 295-310.

[22]_ CHANG, C. C., YANG, M. H., WEN, H. M., & CHERN, J. C. (2002). Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. Journal of food and drug analysis, 10(3).

[٢٣]_ VALIEI, M., SHAFAGHAT, A., & SALIMI, F. (2011). Chemical composition and antimicrobial activity of the flower and root hexane extracts of *Althaea officinalis* in Northwest Iran. Journal of medicinal plants research, *5*(32), 6972-6.

[24]_ NAWAZ, H., AKRAM, H., ISHAQ, Q. H. M., KHALID, A., ZAINAB, B., & MAZHAR, A. (2022). Polarity-dependent response of phytochemical extraction and antioxidant potential of different parts of *Alcea rosea*. Free Radicals and Antioxidants, *12*(2), 49-54.

[25]_ SHAHSAVARI, S., & DERIKVAND, Z. (2022). Extraction and Identification of Compounds of *Althaea officinalis* L. and Anchusa italica Retz. Native to Ilam Province by Using HS-SPME, GC-MS, and FTIR, and Study of Their Antioxidant Capacity. Progress in Chemical and Biochemical Research, *5*(4), 338-350.

[٢6]_ DUNG, N. X., VAN KHIEN, P., NHUÂN, D. D., HOI, T. M., BAN, N. K., LECLERCQ, P. A., ... & CASANOVA, J. (1999).

Composition of the seed oil of Hibiscus abelmoschus L.(Malvaceae) growing in Vietnam. Journal of Essential Oil Research, *11*(4), 447-452.