

المؤتمر العلمي الدولي الأول

وقائع بحوث المؤتمر العلمي الدولي الأول المنعقد في تكريت للمدة

٢٩ - ٣٠ / آب / ٢٠١٧

تكريت :- جامعة ، كلية التربية للبنات ٢٠١٧

٢٠١٧ ص ١٤٢١

١- التربية والتعليم مؤتمرات

رقم الإيداع (٣٣٧٥) لسنة ٢٠١٧

١٢٤٣ - ١٠٣٣		علوم الحياة	
١٠٤٩ - ١٠٣٣	أ.د. عاشور رفعت سرحت فاتن عبد الجليل	Hermaturia in Children Under Five Years in Samarra City	٥٢
١٠٥٦ - ١٠٥٠	م.د. رنا جلال شاكر	Histological Changes on Rat Gastrointestinal Tract after Exposure to Aflatoxins (Afs)	٥٣
١٠٦٧ - ١٠٥٧	أ.د. عاشور رفعت سرحان أحمد نعمان حسين	Screening of Asymptomatic hematuria in school age children in Tikrit	٥٤
١٠٧٦ - ١٠٦٨	أ.د. عقيل حسين العاصي هديل عبد الهادي	ارتباط الطفرة الـ SNP (rs2268458) انترن رقم ١ لجين TSHR مع مرض الهشيموتو HT في مجموعة من مرضى محافظة صلاح الدين	٥٥
١٠٩١ - ١٠٧٧	أ.د. جميل ياسين التميمي أ.د. شاكر مهدي صالح أ.م.د. أيوب جمعة البياتي	التأثير الفسلجي لحامض الهيوميكوالأوكسينات على بعض الصفات التشريحية لنبات حشيشة الليمون (Cymbopogon Citratus L.)	٥٦
١٠٩٩ - ١٠٩٢	أ.م.د. أشرف جمال محمود م. آلاء عماد توفيق	التحري عن الأطوار الطفيلية المنقولة بواسطة خنفساء الطحين الصدفية الحمراء Tribolium Castaneum	٥٧
١١٣٠ - ١١٠٠	د. نهاد خورشيد وهاب هشام فاضل شاكر	بعض الجوانب الحياتية للسمكة الذهبية Carassius auratus (Linnaeus, 1758) في بحيرة الثرثار/ العراق	٥٨
١١٣٨ - ١١٣١	م. عمار صلاح الدين عبد الواحد مخلد عريبي حسن	تأثير إضافة المعزز الحيوي (Bio SB-Gold) إلى العليقة في بعض صفات الدم لفروج اللحم	٥٩
١١٤٨ - ١١٣٩	د. مصطفى رياض محمد الآنسة رنا ابراهيم الدليمي السيد غسان فارس السامرائي	تأثير مواعيد الري والتسميد البوتاسي في حاصل وانتاجية محصول الماش Vignamungo L. Hepper	٦٠
١١٥٤ - ١١٤٩	أ.د. محمد جميل محمد أ.د. كركز محمد ثلج إسراء محمود هويدي	تحديد الملوثات بالمعادن الثقيلة في بعض المحاصيل الزيتية في العراق	٦١
١١٦٦ - ١١٥٥	أ.د. حميد سلمان خميس سلام جاسم محمد	تركيز بعض العناصر النزرة في المياه الجوفية لناحية العلم/ محافظة صلاح الدين / العراق	٦٢
١١٧٨ - ١١٦٧	أ.د. جهاد نياض محل م.د. عبد أحمد ارديني السيد عمر موسى رمضان	تشخيص الأجزاء النفطية المفصولة الملوثة للمياه العادمة المطروحة عن مصافي بيجي باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي 1H-NMR	٦٣

١١٧٩ - ١١٩٣	د. تغريد علوم محمد علي د. صباح حسين خورشيد م.م عمر علي كنوش	تقدير فعالية انزيم الليبوكسجيناز LOX وعلاقته مع هرمون الاستراديول E2 في دم النساء المصابات بأورام الثدي	٦٤
١١٩٤ - ١٢١٥	د. منى صلاح رشيد د. سعيد ماهر لفته	دراسة نسيجية مقارنة للجهاز الهضمي في نوعين من الخنافس <i>Oryctes Agamemnon</i> و <i>Trachyderma Parvicollis arabicus</i>	٦٥
١٢١٦ - ١٢٣٢	أ.د عقيل حسين علي العاصي أ.م عدنان فاضل نصيف م.د هالة عبد الخالق عوض فاطمة مصطفى مهدي	مقارنة بين الطرق التقليدية والطرق الجزيئية لتشخيص بعض أنواع البكتريا المسببة لالتهاب المجاري البولية UTI	٦٦
١٢٣٣ - ١٢٤٣	أ.م.د وهبي عبد القادر سلمان الحمداني رشا جمال خضر الجبوري	مقارنة تأثير بعض الأدوية الخافضة لضغط الدم على الهرمون المحفز للدرقية TSH وهرمونات الدرقية T3, T4 في عدد من ذكور الجرذان البيض	٦٧
١٢٤٤ - ١٣٩٦	الكيمياء		
١٢٤٤ - ١٢٥٢	م.د فاضل داود خالد	Synthesis and Characterization of some new 1,5- Benzothiazepine Derivatives from 1-pheny 1-3-methy1-1 (H) pyrazol -5-one	٦٨
١٢٥٣ - ١٢٦٦	أ.م.د ملاذ خلف رشيد	Synthesis and Characterization of cyclic imides derived from Isoniazid, metoclopramide and Evaluation their antibacterial activity	٦٩
١٢٦٧ - ١٢٨٣	م.م مؤمن فريد حمد عماد طارق حنون	استعمال طريقة مشتقة نسبة طرح الأطياف في التقدير الآلي للعقاقير الطبية كلورفينيرامين ماليت والباراسيتامول والسيدوايفيدرين هيدروكلوريك في الأشكال الدوائية (حبوب)	٧٠
١٢٨٤ - ١٢٩٩	أ.م.د محسن حمزه بكر	التقدير الطيفي للترايفلوبيرازين في مستحضراته الصيدلانية بتفاعل الاقتران التأكسدي باستخدام كاشف ٤- امينو ٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم	٧١
١٣٠٠ - ١٣١١	م.م خلف فارس السامرائي م.م محمد محمود عبد لله	التقدير الطيفي ليويد الايزوبرواميد وهيدروكلوريد ثلاثي فلوروبيرازين بطريقة المساحة تحت المنحني	٧٢
١٣١٢ - ١٣٢٦	ديانا عبد الكريم شاكر	تحضير وتشخيص اصباغ ازو جديدة مشتقة من عقار ٤- امينو انتي بايرين	٧٣

١٣٣٩ - ١٣٢٧	أ.م.د. فوزي حميد جمعة نشوان عمر رشيد عمر عبد الله عبد	تحضير وتشخيص بعض المركبات غير المتجانسة الثنائية المشتقة من ٤- أمينو حامض البنزويك	٧٤
١٣٥١ - ١٣٤٠	م.د. فدعم متعب عبدون م.د. شذى يونس يحيى	تصنيع وتقييم أقطاب انتقائية غشائية تقليدية لتقدير عقار اللايسينوبريل جهدياً في شكله النقي وفي مستحضره الصيدلاني	٧٥
١٣٨٤ - ١٣٥٢	أ.د. أحمد سعيد عثمان أ.م.د.عطا الله برجس دخيل بلقيس عبد خضير	دراسة الخواص الثرموديناميكية والعوامل المؤثرة على امتزاز عدد من الصبغات الطبية على سطح بعض من المواد المازة	٧٦
١٣٩٦ - ١٣٨٥	أ.م.د. فائز محسن حامد م. نور حازم محمد ثلجي	دراسة نظرية لحساب ثوابت التآين لعدد من مشتقات الأحماض الأمينية باستخدام طرق الحسابات الأساسية	٧٧
١٤٤٠ - ١٣٩٧	الرياضيات وعلوم الحاسوب		
١٤٠٣ - ١٣٩٧	م.م. فيصل غازي الشرقي ماجد محمد عبد	A Certain Conditions on some rings give P.P.Ring	٧٨
١٤١٥ - ١٤٠٤	د. صباح محمود أمان الله م. لمى سعد عبد الباقي سحر ناجي رشيد سيف عامر مهدي	Penetration Coefficients of Slow Protons in Gold	٧٩
١٤٢٥ - ١٤١٦	أ.م. عوني محمد كفطان م.م. علي خليل صالح	Using Mathematical java script functions in steganography to hidden and transport cipher text in image	٨٠
١٤٣٩ - ١٤٢٦	أ.د. هيبه كريم محمد أ.م.د. أكرم سالم محمد محمد داود سلمان	2- Maximal Ideals and 2-Maximal R-Modules	٨١
١٤٨٤ - ١٤٤٠	الفيزياء		
١٤٥٢ - ١٤٤٠	أ.د. عواطف صابر جاسم	Study the Effect of Irradiation by Co ₂ laser on Optical Properties of pbs thin films	٨٢
١٤٦٣ - ١٤٥٣	أ.م. أسماء أحمد عزيز هدى سعدي علي عمار عبد الله	دراسة مقارنة بين تركيز الرادون في الترب السطحية والعميقة باستخدام كاشف الأثر النووي CN-85	٨٣
١٤٧٣ - ١٤٦٤	أ.م. أسماء أحمد عزيز	كشف وقياس غاز الرادون Rn ²²² في بعض نماذج البستوالنساتل المحلية والمستوردة والمتوفرة في الأسواق المحلية باستخدام كاشف الأثر النووي CN-85	٨٤

١٤٨٤ - ١٤٧٤	أ.م نيران فاضل عبد الجبار	The Study of the Electrical Properties of the Membrane Cadmium Sulfide tinged with chlorine CdS:Cl	٨٥
١٤٩٣-١٤٨٥	ملحق علوم الحياة		
١٤٩٣ - ١٤٨٥	د. محمد جميل محمد د. كركن محمد تلج د. امين سليمان بدوي	تقدير وجود برومات البوتاسيوم في بعض منتجات الخبث في الأسواق العراقية وتحديد تأثيره في بعض المعايير الكيموحيوية والانزيمية في الجرذان	٨٦

بحوث

علوم الحياة

Macroscopic hematuria: As the name indicates, is visible to the naked eye. The first step in the of a patient with macroscopic hematuria is the color of the urine. Tea-colored, brown-color or cola-colored urine is indicative of glomerular hematuria. The differential diagnosis includes post-infectious glomerulonephritis, membrano-proliferative glomerulonephritis, rapidly progressive glomerulonephritis, IgA nephropathy, Henoch-Schönlein purpura, and hemolytic-uremic syndrome. The conditions mentioned above are usually associated with proteinuria and RBC casts and need prompt evaluation. In addition, some of the patients with these conditions can present with life-threatening hypertension or oliguria/anuria. Bright red-or pink-colored urine is indicative of bleeding from the urinary tract, past the glomerulus. The differential diagnosis includes tumor, trauma, hydronephrosis, renal calculus, cystitis, urinary tract infection, schistosomiasis (bilharziasis, Middle Eastern or African countries), tuberculosis of the urinary tract (endemic areas for tuberculosis), sickle cell trait, vascular anomalies, polyps, coagulopathy, renal artery or renal vein thrombosis, terminal hematuria (urethrorrhagia), or polycystic kidney disease [3, 4]. Terminal hematuria (urethrorrhagia) can also result in gross hematuria (bright red color) or red staining of the undergarment. It is usually seen in prepubescent boys and can be associated with dysuria. Urethrorrhagia resolves spontaneously and does not need a detailed workup [5].

Microscopic hematuria: Means that the urine is normal in color, but it has an increased number of red blood cells (blood) as seen with a microscope. Commonly, in office settings, urine specimens are screened for microscopic hematuria by urine dipstick (not by microscopy). If your child's urine dipstick shows blood in the urine, the urine should be examined with a microscope to confirm that blood is present. A positive finding on dipstick may not always be correct, so the presence or absence of blood needs to be confirmed by urine microscopic examination. [1] The incidence of macroscopic hematuria in children has been estimated to be 0.13% based on the data collected from 128,395 outpatient patient visits. In 56% of these patients, the cause was readily identifiable. In 26% of the children, the urine culture was positive, and only 9% had glomerular disease [9]. The incidence/prevalence of microscopic hematuria, which is more common than gross hematuria, varies in different studies due to the different criteria used to define microscopic hematuria. Using the definition of 10 or more red blood cells (RBCs) per high-power field (HPF) in two of the three consecutive urine samples, the point prevalence is 1-2%. Using the criteria of 6 or more RBC/HPF in 4 or more urine samples, Vehaskari et al. showed the

prevalence to be 0.37% [9]. The detection of hematuria results in immense anxiety for both the family and the pediatrician. In addition, detailed workup of every child with isolated hematuria results in a needless expense. However, it is important to identify children who could have serious underlying renal pathology. The next table shows the pathophysiology of hematuria [9]

Patients and Method

Ethical approval: The study protocol was approved by the Iraqi board council of pediatric department. A cross sectional study conducted in Samara general hospital for 6 months duration from the 1st of March to the end of September 2016. Study include 412 sample taken from children within the age < 5 years old, with and without sign and symptom of hematuria were enrolled in the present study. A specially designed questionnaire form was used to gathering the information from the mother, aunt, grandmother and other attendance with the patients. This form was made by researcher, supervisor. The information include: Demographic characteristics (age, gender, residency etc....). Association: sign and symptom, medical history, throat infection, skin infection, trauma, hearing problem in child and family, history of stones in child and family, drug ingestion, sickle cell anemia.

Sample collection: Under 4 years: urine bag was used for collection of urine after cleansing with water and soap. Above 4 years: clean catch (midstream urine), the parents or relative were instructed how to obtain a clean mid-stream urine specimen from their children.

Test: After checking the strip and confirm that strip is not expire, dip the stripe completely for not more than 1second in fresh well mixed un centrifuged urine (the urine was used immediately after collection). The result obtained by direct comparison of test strip with the color blocks printed on bottle label. Consider positive: when color of strip change from yellow green to the dark green.

Each positive sample sends for microscopic examination. 5–10 ml of urine put it in test tube (by using conical bottom test tube). And place the tube in centrifuge and balance it with other tube with same volume of urine or water and spine for 5 minutes then remove tube. Decant the supernatant in sink, resigned the sediment in residual urine that cling to bottom of tube by tapping sedimentation on glass microscope slide

- (1 drop), then put cover slide over drop and place it under light power microscope for hylain and cellular cast,
- Light power microscope for RBC, WBC.

- Normally no or occasional RBC in urine of healthy individual.

The study tool was pretested on 10 participants, who were excluded from the study sample to assess the reliability and applicability of the tool, to show:

- 1- Time needed to fulfill the questionnaire.
- 2- Test the difficulty of questions if present.

Statistical analysis: Data of the 412 under five children were entered and analyzed using the statistical package for social sciences (SPSS), version 23. Descriptive statistics presented as median, interquartile range (IQR), frequencies and proportions (%). Cross-tabulation and Chi square test was used to assess the significance of the association between hematuria and other variables and parameters, Fisher's exact test was used as an alternative test when chi square was inapplicable. Level of significance, (P.value), of ≤ 0.05 was considered for significant association. The results and findings were presented in table and figures with an explanatory paragraph for each using the Microsoft Office Word software for windows, version 2010.

Limitations of these studies were the absence of long term follow-up and thus, the frequency of development of complications and occult kidney disease was not known. Moreover, it seems that in patients with microscopic hematuria due to occult glomerular disorders, progression to clinically significant disease will be accompanied by the development of hypertension with or without proteinuria or gross hematuria. Thus, long term follow-up in children with microscopic hematuria is mandatory.

Result: Four hundreds and twelve under five children were enrolled in this study, with a median age of 12 (IQR: 5 – 36) months, moreover, 52 patients (12.6%) aged less than one month, 221 (53.6%) aged 1 – 12 months, 33 (8. %) aged 13 – 24 months, 40 (9.7%) aged 25–36 months and 66 patients (16%) aged more than 36 months. Males were the dominant gender among the studied group, represented 59.2% while females represented the remaining 40.8%. Six patients (1.5%) out of the 412, reported blood in urine for lasting for 1 – 9 days, and not associated with exercise, (Table 1).

Table 1 Distribution Age, gender and history of blood in urine of the studied group (N = 412)

Variable*		No.	%
Age (month)	< 1	52	12.6
	1 – 12	221	53.6
	13 – 24	33	8.0
	25 – 36	40	9.7
	> 36	66	16.0
	<i>Median (IQR)</i>	12 (5 – 36)	
Gender	Male	244	59.2
	Female	168	40.8
Blood in urine	Present	6	1.5
	Absent	406	98.5

*IQR: inter-quartile range, Blood in urine last for 1–9 days

The Distribution of symptoms and signs of the studied group revealed that Frequent urination was the more frequent symptom, (28.2%), followed by slow urine stream (22.8%), bladder pain (13.1%), back pain (6.8%) and more frequent urine (11.7%), from other point of view, color of urine was brown in 330 patients (80.1%), pink in 53 (12.9%) and red in 29 patients (7%), (Table 2)

Table 2 Distribution of symptoms and signs of the studied group

Symptom	No.	%
Frequent urination	116	28.2
Slow urine stream	94	22.8
Bladder pain	54	13.1
Back pain	28	6.8
More frequent urine	48	11.7
Color of urine		
Brown	330	80.1
Pink	53	12.9
Red	29	7.0

Table 3 summarizes the medical and family history of the studied group, respiratory infection was reported in more than half of the patients, (51.9%), Throat infection in 113 (27.4%), Renal stone in family in 118 patients (28.6%), Hearing problem in child reported by 82 (19.9%), other medical and family history were less frequent and more detailed in table 3. It is worth mentioning that none of the patients had neither a history of trauma of kidney nor of bladder, additionally the 23 patients who had a history of drug ingestion were using their medications since 4–5 months on daily divided doses.

Table 3 Medical and family history of the studied group

History	No.	%
Respiratory infection	214	51.9
Throat infection	113	27.4
Skin infection	10	2.4
Renal stone in patient	8	1.9
Renal stone in family	118	28.6
Radiation exposure	48	11.7
Hearing problem in child	82	19.9
Hearing problem in family	29	7.0
Family history of PCS	28	6.8
Sickle cell disease	3	0.7
History of drug ingestion	23	5.6
Trauma of genitalia	1	0.2

Ultrasound or Imaging study of kidney was performed in 116 patients (28.2%) while CT of kidney or abdomen was done in only 6 patients (1.5%), (Table 4)

Table 4. Distribution of Radiological examination of the studied group

Investigation		No.	%
Ultrasound of kidney or Imaging study for last 6 months	Yes	116	28.2
	No	296	71.8
	Total	412	100.0
CT of kidney or abdomen	Yes	6	1.5
	No	406	98.5
	Total	412	100.0

According to the urinalysis results which are summarized in table 5, Albuminuria was found in 12 patients (2.9%), pyuria in 11 (2.7%), ketone bodies was positive in 3 patients (0.7%), bile pigment in 7 (1.7%), bile salts in 6 (1.5%), casts in 27 (6.6%), crystals in 264 patients (64.1%), epithelial cells in 39 (9.5%) and bacteruria in 13 patients (3.2%), (Table 5), moreover, according to the last urinalysis UTI was reported in 34 patients (8.3%), (Fig. 1)

Table 5. Distribution of abnormal findings on urinalysis of the studied group

Positive Finding in urine	No. of patients	%
Albumin	12	2.9
Pyuria	11	2.7
Ketone bodies	3	0.7
Bile pigment	7	1.7
Bile salts	6	1.5
Casts	27	6.6
Crystals	264	64.1
Epithelial cells	39	9.5
Bacteruria	13	3.2

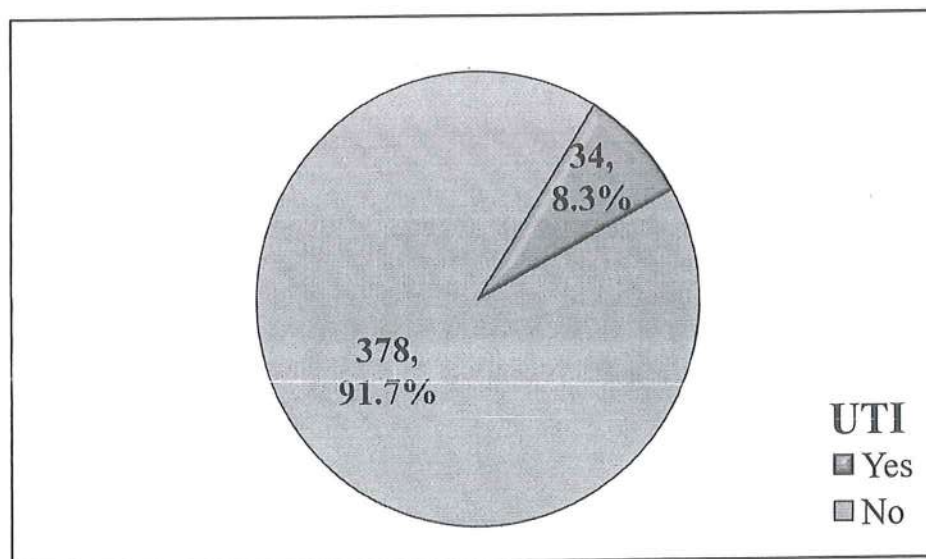


Figure 1. Distribution of UTI reported among the studied group according to the last urinalysis

Prevalence of Hematuria and relationship with other parameters:

As it shown in **figure 2**, only 9 patients had hematuria giving a prevalence of (2.2%) among the studied group. The cross tabulations between hematuria status and each of age and gender was used to assess the relationship between these variables are shown in **table 6**, where the age of the patients was significantly associated with hematuria, patients aged more 12 months were more likely to have hematuria than younger ones, however, the peak prevalence was reported among those aged 13–24 months where (9.1%) of patients in this age group had hematuria, followed by those aged 25–36 months (5%) and those aged > 36 months with a proportion of (3%) while none of the patients aged < 1 month and only 0.9% of those aged 1 – 12 months had hematuria, (P= 0.017), (**Fig.3**).

Regarding the gender, hematuria was more frequent among females than males, (3.6%) vs. 1.2%), respectively, however, the association between female gender and hematuria didn't reach the statistical significance, (P> 0.05).

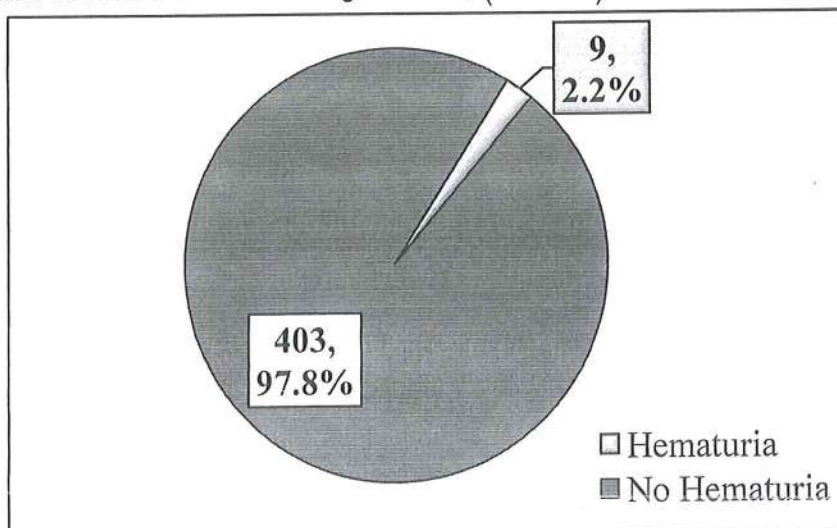


Figure2. Prevalence of hematuria among the studied group

Table 6. Relationship of hematuria with age and gender of the patients

Variable	Hematuria		No Hematuria		P	
	No.	%	No.	%		
Age (month)	< 1	0	0.0	52	100.0	0.017
	1 - 12	2	0.9	219	99.1	
	13 - 24	3	9.1	30	90.9	
	25 - 36	2	5.0	38	95.0	
	> 36	2	3.0	64	97.0	
Gender	Male	3	1.2	241	98.8	0.16
	Female	6	3.6	162	96.4	

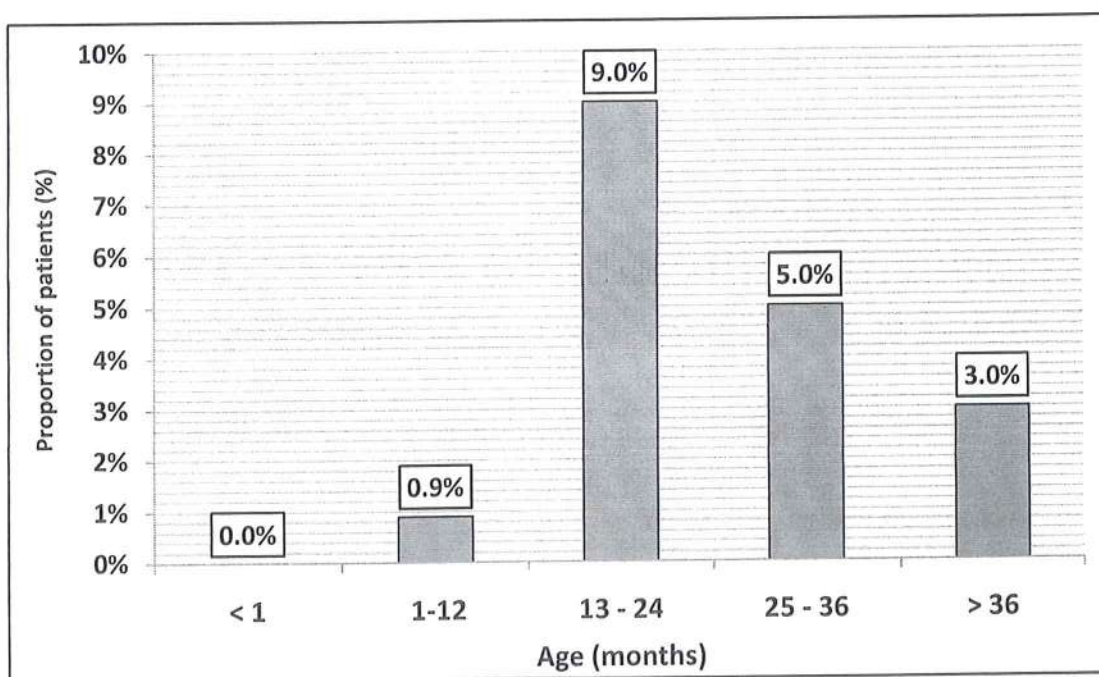


Figure 3 Proportional distributions of the 9 cases with hematuria according to age groups

Hematuria was significantly associated with bladder pain and more frequent urine while other symptoms were insignificantly associated with hematuria. As it shown in table 7, hematuria was more frequent in patients presented with bladder pain (11.1%) compared to only (0.8%) of patients with no bladder pain, ($P < 0.001$), additionally, 6.3% of patients who presented with more frequent urine had hematuria compared to only (1.6%) of patients with no such presentation, ($P = 0.04$), (Table 7)

Table 7. Relationship of hematuria with presenting symptom of the patients

Symptom		Hematuria		No Hematuria		P
		No.	%	No.	%	
Frequent urination	Yes	3	2.6	113	97.4	0.72
	No	6	2.0	290	98.0	
Slow urine stream	Yes	2	2.1	92	97.9	0.96
	No	7	2.2	311	97.8	
Bladder pain	Yes	6	11.1	48	88.9	< 0.001
	No	3	0.8	355	99.2	
Back pain	Yes	1	3.6	27	96.4	0.6
	No	8	2.1	376	97.9	
More frequent urine	Yes	3	6.3	45	93.8	0.04
	No	6	1.6	358	98.4	

Hematuria was more frequent in patients with than those without history of throat infection, (5.3%) vs. (1%), respectively, ($P=0.008$). Also hematuria was significantly associated with the presence of sickle cell disease where patients with this disease were more likely to have hematuria than those without, 33.3% vs. 2%, respectively, ($P < 0.001$). The relationship with other medical and family histories, didn't reach the statistical significance, ($P > 0.05$), (Table 8).

Table 8. Relationship of hematuria with medical and family history of the patients

History		Hematuria		No Hematuria		P
		No.	%	No.	%	
Throat infection	Yes	6	5.3	107	94.7	0.008
	No	3	1.0	296	99.0	
Skin infection	Yes	0	0.0	10	100.0	0.63
	No	9	2.2	393	97.8	
Respiratory inf.	Yes	6	2.8	208	97.2	0.37
	No	3	1.5	195	98.5	
Renal stone in patient	Yes	0	0.0	8	100.0	0.69
	No	9	2.2	395	97.8	
Renal stone in family	Yes	3	2.5	115	97.5	0.75
	No	6	2.0	288	98.0	
Radiation exposure	Yes	0	0.0	48	100.0	0.27
	No	9	2.5	355	97.5	
Hearing problem in child	Yes	1	1.2	81	98.8	0.54
	No	8	2.4	322	97.6	
Hearing problem in family	Yes	0	0.0	29	100.0	0.44
	No	9	2.3	374	97.7	
Family history of PCS	Yes	0	0.0	28	100.0	0.41
	No	9	2.3	375	97.7	
Sickle cell disease	Yes	1	33.3	2	66.7	< 0.001
	No	8	2.0	401	98.0	
History of drug ingestion	Yes	0	0.0	23	100.0	0.46
	No	9	2.3	380	97.7	

The cross tabulation for the hematuria and the results of urinalysis revealed that hematuria was significantly associated with the presence of albuminuria, ($P < 0.001$), casts ($P < 0.001$),

crystals ($P=0.023$) and Bacteruria ($P< 0.001$), where patients who positively had these abnormal findings were significantly more likely to have hematuria. Other results of urinalysis including the presence of ketone bodies, bile pigments, bile salts and epithelial cells showed insignificant association with hematuria, ($p> 0.05$).

Table 9. Relationship of hematuria with Urinalysis findings of the patients

Finding		Hematuria		No Hematuria		
		No.	%	No.	%	
Albumin	Positive	2	16.7	10	83.3	< 0.001
	Negative	7	1.8	393	98.3	
ketone bodies	Positive	0	0.0	3	100	0.79
	Negative	9	2.2	400	97.8	
Bile pigment	Positive	0	0.0	7	100	0.69
	Negative	9	2.2	396	97.8	
Bile salts	Positive	0	0.0	6	100.0	0.71
	Negative	9	2.2	397	97.8	
Casts	Positive	6	22.2	21	77.8	< 0.001
	Negative	3	0.8	382	99.2	
Crystals	Positive	9	3.4	255	96.6	0.023
	Negative	0	0.0	148	100.0	
Epithelial cells	Positive	0	0.0	39	100.0	0.33
	Negative	9	2.4	364	97.6	
Bacteruria	Positive	3	23.1	10	76.9	< 0.001
	Negative	6	1.5	393	98.5	

Discussion:

The urinary screening test for detection of silent renal diseases considered as one of the strategies to reduce the burden of chronic kidney disease in the pediatric population. In a asymptomatic children the most common test that used for detecting of the urinary

abnormalities is the Dipstick urinalysis which is the best rapid screening procedure that could be helpful in the early detection of renal or urinary tract diseases. [10] Rapid screening procedure that could be helpful in the early detection of renal or urinary tract diseases among apparently healthy or asymptomatic subjects in the hope of preventing and retarding progression to chronic renal failure. [11]. The current study revealed that the median age of child was 12 months and males were the dominant gender among the studied group. This is not agreeing with that revealed by Abdulla A. Alharthi et al. in his study in Saudi Arabia in which the main age group was between 60–<72 months and the female was dominant than male. [12] This may be attributed to the difference in sample size collection, in which the collected the sample from the age 36 months and above. Glycosuria, positive nitrate and leucocyturia were not present in any subject in the current study which is same that registered by Justin Fenderet al study in 2010 [13] where there is negative present of glucose, nitrite and leucocyte, in addition to that it is same that found in Hajar F et al.[14] study in 2011 where the Glycosuria and leucocyturia not present and not agree with Shajari A, et al. study in Shiraz, Iran were they registered that (glucose uria was 0.2% and positive nitrite was 18%).[10]

The present study concluded that the hematuria was found in 2.2% of the child and regarding to the gender, hematuria was more frequent among females than males, (3.6% vs. 1.2%), which is same that found by Hajar F et al.[14] when he revealed that most positive findings were more common in girls than in boys in his screening, Moreover it was similar to the results of the Nigerian study [15] but contrasted with the results of the Egyptian study which showed that age and sex had no impact in the results of the screening done [16]. Furthermore it is less than that registered in Vinoth P et al. study in 2015 in India when the hematuria seen in 2.5% of children with significant male predominance. [17] Several studies demonstrated increased prevalence of hematuria as the age of the study population increased.[18] Carel et al. study [19] found hematuria to be more common in females than males in his urine screening, while Hanif et al.[20] found there is no significant difference between two sex in the prevalence of hematuria. Regarding to the pyuria it had been found that about 5.3% was present in the urine of the children in the current study and male was preponderance than female, which is in accordance with that mentioned by Hanif et al.[20] and Plata et al.[21] in which pyuria was present in male more than female Crystalluria is a global reflection of the risk of stone formation and therefore, the physician should be alerted by this finding in urine analysis. The most prevalent microscopic finding in

our study was crystalluria, which was evident in more than half of the patients which are in concordance but more that revealed by Arustamov and Nurullaev study in Uzbekistan, who found that crystalluria among children aged between one and 5 years, was encountered in 17.3% of the cases. [22]

Proteinuria and hematuria are the most important laboratory signs of renal disease in children.[23] Proteinuria is considered a strong independent risk. In the current study, the proportion of students with proteinuria was 2.9%, while in Northern Iran and Nigeria, they reported that the prevalence of proteinuria was 1.6% and 3.5% respectively [15, 24]. These reports were higher than those of Egypt and Tokyo with prevalence 0.12% and 0.08% respectively [16, 25]. And less than that reported by Vinoth P. study in 2015 [41] in India when he revealed that the Proteinuria was found in 4.3% of children, and it is similar with the current study in which the male is more than female and also in concordance with Aladekoma et al study. [26] Bile pigment was found to constitute about 1.7%, hyperbilirubinaemia, tends to suggest increased haemolysis or obstruction. The most common causes of haemolysis in the local environment include infections and sickle cell disease. The study subjects were apparently healthy children who had no clinical evidence of liver dysfunction or hepatomegaly. Elegbeet al. in their study did not find any urobilinogen in the urine, while bilirubinuria occurred in 0.2%. [27] The higher prevalence in this study cannot be readily explained since bilirubin is normally not detected in urine while there may be a trace of urobilinogen in the urine. However, environmental factors may play a role. Urobilinogenuria is also an indicator of increased haemolysis or conjugated hyperbilirubinaemia. Keton bodies was present in 2.7% of the child in the current study, which is more than (0.6%) that present in Akor F. et al., the presence of ketones in the absence of glycosuria might have resulted from some form of caloric deprivation (starvation) or an overnight fast. Subjects with urinary abnormalities had poorer nutritional status, compared with the general study population (22.2% v. 17.8% respectively), which could be because most of those with abnormalities were from poor socio-economic backgrounds.[15].

Conclusion:

The current study revealed that the prevalence of hematuria in preschool children predominant in female. Pyuria predominant finding in preschool male. Crystalluria is the most prevalence finding present in halves of cases. Proteinuria and hematuria are the most important lab signs of renal disease in children. The most common causes of bile pigmentation in urine in the absence of liver disease is hemolysis occur in local

environment due to infection and sickle cell disease. presence of keton bodies in urine in the absence of glycosuria might have resulted from some forms of caloric deprivation and majority related to poor socio-economic backgrounds.

References

1. Ria To. Patient information: Blood in the urine (hematuria) in adults (Beyond the Basics). Uptodate. 2013.
2. Chung HM, Liao YM, Tsai YC, et al. Microscopic hematuria in children. *Urological Science*. 2011 Sep 30;22(3):93-6.
3. Meyers K. "Evaluation of hematuria in children," *Urologic Clinics of North America*, 2004: 31(3):559-573.
4. Phadke KD, Vijayakumar M, Sharma J, et al, Indian PN. Consensus statement on evaluation of hematuria. *Indian pediatrics*. 2006 Nov;43(11):965.
5. Walker BR, Ellison ED, Snow BW, Cartwright PC. The natural history of idiopathic urethrorrhagia in boys. *The Journal of urology*. 2001 Jul 31;166(1):231-2.
6. Marcante K, Kliegman RM. *Nelson essentials of pediatrics*. Elsevier Health Sciences; 2014 Feb 25. 22(163): 558-560.
7. Fogazzi GB, Ponticelli C. Microscopic hematuria diagnosis and management. *Nephron*. 1996 Jul 1;72(2):125-34.
8. Vijayakumar M, Nammalwar BR. Diagnostic approach to a child with hematuria. *Indian pediatrics*. 1998 Jun;35:525-32.
9. Gattineni J. Highlights for the Management of a Child with Proteinuria and Hematuria. *International journal of pediatrics*. 2012 Jul 12;2012.
10. Shajari A, Shajari MHFZH. Screening of renal diseases in the first primary school children in Shiraz. *ActaMedicalranica*. 2007;45(3):215-8.
11. Devillé W, Yzermans J, Van Duijn N, et al. The urine dipstick test useful to rule out infections. A meta-analysis of the accuracy. *BMC Urology*. 2004;4:4.
12. Alharthi AA, TahaAA, Edrees AE, et al. Screening for urine abnormalities among preschool children in western Saudi Arabia. *Saudi medical journal*. 2014 Dec 9;35(12):1477-81.
13. Fender J, Willis MS, Fedoriw Y. Urine Crystals in a 1-Year-Old Male. *Laboratory Medicine*. 2010 Jul 1;41(7):388-92.

14. Hajar F, Taleb M, Aoun B, et al. Dipstick urine analysis screening among asymptomatic school children. *North American journal of medical sciences*. 2011 Apr 1;3(4):179.
15. Akor F, Okolo S, Agaba E, et al. Urine examination findings in apparently healthy new school entrants in Jos, Nigeria. *SA J Child Health* 2009; 3 (2): 60–63.
16. Bakr A, Sarhan A, Hammad A, et al. Asymptomatic urinary abnormalities among primary school children in Egypt. *World J Pediatr* 2007; 3 (3): 214–217.
17. Vinoth PN, Kumar BV, Chacko B. Screening for Asymptomatic Renal Disease among School Children from Chennai City, India. *International Journal of Scientific Study*. October 2015; 3(7): 207–211.
18. Iyengar A, Goud BR, Kamath N, et al. Feasibility of screening for urinary abnormalities as a part of school health appraisal. *Indian J Nephrol* 2012;22:235–6.
19. Carel RS, Silverberg DS, Kaminsky R, et al. Routine urinalysis (dipstick) findings in mass screening of healthy adults. *ClinChem* 1987;33:2106–8.
20. Hanif R, Ally SH, Jalal-ud-Din, et al. Effectiveness of routine urine analysis of patient attending rural health centers in Abbottabad. *J Ayub Med Coll Abbottabad* 2006;18:63–4.
21. Plata R, Silva C, Yahuita J, et al. The first clinical and epidemiological programme on renal disease in Bolivia: A model for prevention and early diagnosis of renal diseases in the developing countries. *Nephrol Dial Transplant* 1998;13:3034–6.
22. Arustamov D, Nurullaev R. Prevalence of the most significant urological diseases among the rural population of Uzbekistan. *Urology [Urologiya], Russian* 2004; 6: 3–6.
23. Leung AK, Wong AH. Proteinuria in children. *AmFam Physician* 2010; 82: 645–6451.
24. Badeli H, Heidarzadeh A, Ahmadian M. Prevalence of Hematuria and Proteinuria in Healthy 4 to 6 Year Old Children in Daycare Centers of Rasht (Northern Iran). *Iran J Pediatr* 2009; 19 (2): 169–172.
25. Murakami M, Yamamoto H, Ueda Y, et al. Urinary screening of elementary and junior high-school children over a 13 year period in Tokyo. *PediatrNephrol* 1991; 5: 50–53.
26. Aladekomo T, Oyebu O, Gabriel O, et al. Proteinuria in the rural primary school setting in Nigeria—using combi test strips. *Internet J Third World Med* 2007;4:228–34.
27. Elegbe IA, Elegbe I, Amusan K. Screening for urinary tract infections in asymptomatic elementary school children in Ile-Ife, Nigeria. *J Trop Paediatr* 1987; 33: 249–253.

Histological Changes on Rat Gastrointestinal Tract after Exposure to Aflatoxins (Afs)

Rana Jalal Shaker

Department of Biological for pure sciences ,Tikrit University

Abstract

Aflatoxin (AFS) are a mycotoxin produced mainly by the fungus *Aspergillus flavus* and *A. parasiticus* in food and feed. Its is considered as acarcinogenic toxin for human and animals .the current study was designed to investigate the histological Changes on Rate Gastrointestinal tract Tract after Exposure to Aflatoxins (Afs) Aflatoxins poisons are the most dangerous toxins for human health . The biological studies ,Showed that giving aflatoxin with the food of experimental animals , There are different pathogenic effects take place .these effects include ; some disorder with immune system,mutation,carcinogenic effects with different organs of the body.Aflatoxin poisons were produced with gradient concentration(0.312,0.625,1.250,2.5 mg/kg of feed). These concentrations mixed with food and feed to the animals for 21 days in different treatments. Then the animals were killed , and histopathology of the tissues slices were made from Gastrointestinal tract . Physiological changes in Gastrointestinal tract tissues recorded. These changes ,represented a Alination in Epitheliol cells lining the intestinal villi and infiltration in Lymphoma cell in the lamina basic and congestion in the bloody submucosal layer . However , the Gastrointestinal tract tissues , hese changes are increased and become pathogenic especially with high levels of aflatoxin . Also ,Degeneration in the nuclei of cells and thickening Also ,Hemorrhage of blood vessels under layer and Swelling of the cells lining.

1- Introduction

Aflatoxins are group of fungal metabolites produced primarily by the fungi *Aspergillus flavus* and *Aspergillus parasiticus* . The four major naturally produced aflatoxins are Known as B1,B2,G1,and G2.Band G refer to the blue and green fluorescent produced under UV light ,While the Subscript numbers 1 and 2 indicate major and minor compounds ,respectively .Specific P450 enzymes in the liver metabolize aflatoxin into a reactive oxygene species (aflatoxin-8,9-epoxide), Which may then bind to proteins and cause toxicity (aflatoxicosis) or to DNAand induce liver cancer [1,2].

Exposure to aflatoxins can lead to several health-related conditions including acute and chronic aflatoxicosis,aflatoxin-related immune suppression,livercancer,livercirrhosis,as well as nutrition-related problemsin children such as stunded growth in many areas ,due to widespread high-level consumption ,aflatoxin contamination through food and feed is unavoidable due to the absence of alternative food and feed resources. When ingested ,aflatoxin binds to liver proteins . the metabolic products may persist for 2 to 3 months or longer and can be detected through blood tests [3].

Aflatoxins exposure can be measured in two ways: (1) an analysis of prepared foods or (2) through biological markers of exposure from blood or urine samples that are obtained and analyzed for the presence of aflatoxinderivatives .Possibles to minimize biological expoure include (1) chemoprotection through the use of drugs and dietary supplements that detoxify aflatoxin and (2)enterosorptive food additives thah bind to the toxin and render the aflatoxin biologically unavailable to the body [4].

Aims of the study : The main objective of this study was to investigate Histological Changes on Rat Gastrointestinal tract after exposure to Aflatoxins (Afs).

2- Material and Methods

2-1 :preparation of spore suspension for *Aspergillusparasiticus* NRRL2999

After the isolate were cultured on malt extract agar at 37C for 7 days, fungal colonies were covered with 10 ml of sterile saline solution for spore suspension preparing ,and the suspension were prepared by gently agitation of the surface with the steril tip of special glass rod . The spore suspension was filtered through sterilguasze, and then the filtration was transferred to a sterile test tube .Inculums quantification was made by counting the spore using haemocytometer slide ,spores were calculated under high power 40Xof light microscope using the following equation:

Concentration of spores = $(Z \times 4 \times 10^6) / n$ spores /ml .

Where n: total No. of small squares Z: total No. of spores [5].

3- Aflatoxins Production and Analysis

Aflatoxins production was conducted through wetting of 100 g of rice grains in 500 ml conical flask size and sterilized in autoclave at 121 C , 15 Psi for 15 min with three serious times ,after cooling then ,inoculation with 5 ml of *A.parasiticus* suspension ,then incubation for 10 days at 27 Cand 6% humidity,according to (Bhatnagar etal.,2003) .Then dry then dry the rice and grind to afine powder form ,Was estimated rice powder from aflatoxin total by extracted with chloroform according to [7] .Detection of aflatoxin was obtains by High performance liquid chromatography HPLC technique after extraction of aflatoxins used the chloroform solvents.

4- Expermintal Animals

5- 4-1 : Laboratory Animals Initialization

Twenty Alpino–Sprague Dawley Rats groups (110–115g) males at 45 day age have been obtained from the house livestock in the faculty of Veterinary Medicine ,University Tikrit .Were used to determine the toxic effects of Afs reared between 22–25 c .Animals were fed on which formulated from natural ingredients suitable for growing maintinance according to [6] contain 35% weight ,25% soya bean 10% poder milk ,and 1% vitamin and minerals. The experimental design consisted of five groups dietary treatments.

Distributed designed of Rats groups according to the feed with Afs.

First group : Control (only diet without treatment)

Second group :Aflatoxins 0.312 mg/kg diet.

Third group :Aflatoxins 0.625 mg/kg diet.

Fourth group :Aflatoxins 1.250 mg/kg diet.

Fifth group :Aflatoxins 2.5 mg/kg dieted a.

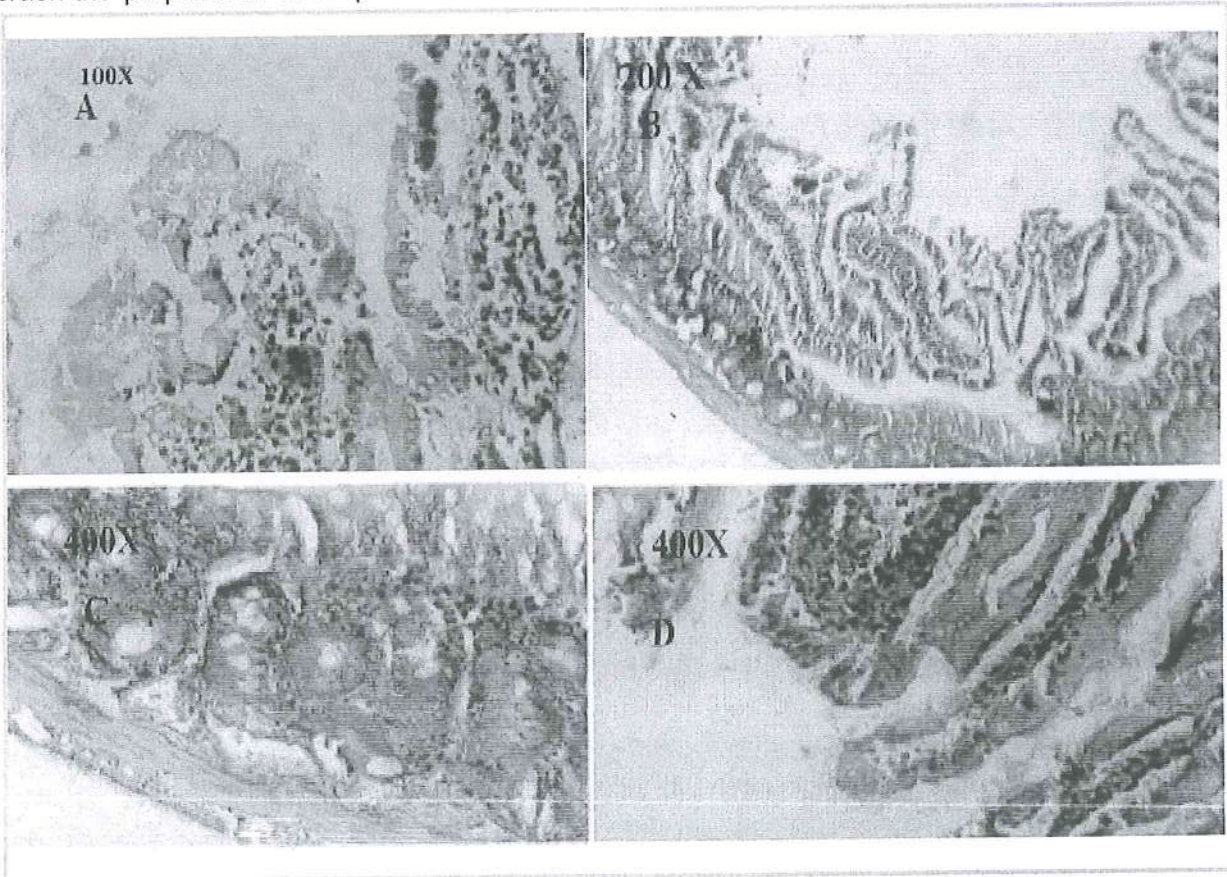
At the end of the experiment All rat were sacrificed after 28 day of the treatment .

Gastrointestinal tract dissected out and were fixed in plastic containers containing 100 ml of formalin 10% Aftervthatparts samples were dehydrated in progressively ,thenembedded in

paraffin and cut in to section 4–5 μm thickness and stained with haematoxylin and eosin (H&E) [7].

6- Results and Discussion

The result of pathological of 0.132 mg/kg diet of aflatoxins shows changes have represented the existence of sharp and significant alienation of the number of vertical epithelial cells Statistics with the connective tissue of the villi intestinal sections and there are number of vertical of these associated with villi cells in astate of degeneration and thickening or break the nuclei as show in (Figure 1 A) and the possible distinction of large numbers of cellular inflammatory and lymphocytes near the surface of the villi in the heart of the villi of the cells lining the glands intestinal also the degeneration of a large and atrophy was observed and contained cavities glands meant to be isolated epithelial cells . In the t hird group with afocus 0.625 mg/kg of diet observed cellular widely cells vertical epithel ial Statistics lining the villi intestinal degeneration with the fall of large numbers of mentioned in the intestinal lumen (Figure 1 B) and notes that there are also eating away at the core of the villi with to contain the numbers of cells inflammatory especially lymphocytes , also observed that the mucous glands basic plate contained aswollen and overgrown and cavity cells amid all the small gland and circular in shape (Figure 1 C) and the mucous glands there are numbers of inflammatory cells and the presence of congestion bloody lymphoma small of these plate vascular and submucosa. But in the fabric of the gastrointestinal tract of animals fourth group was observed that most of the intestinal villi contained the tops of her degeneration and cell necrosis and crash the preparation of simple



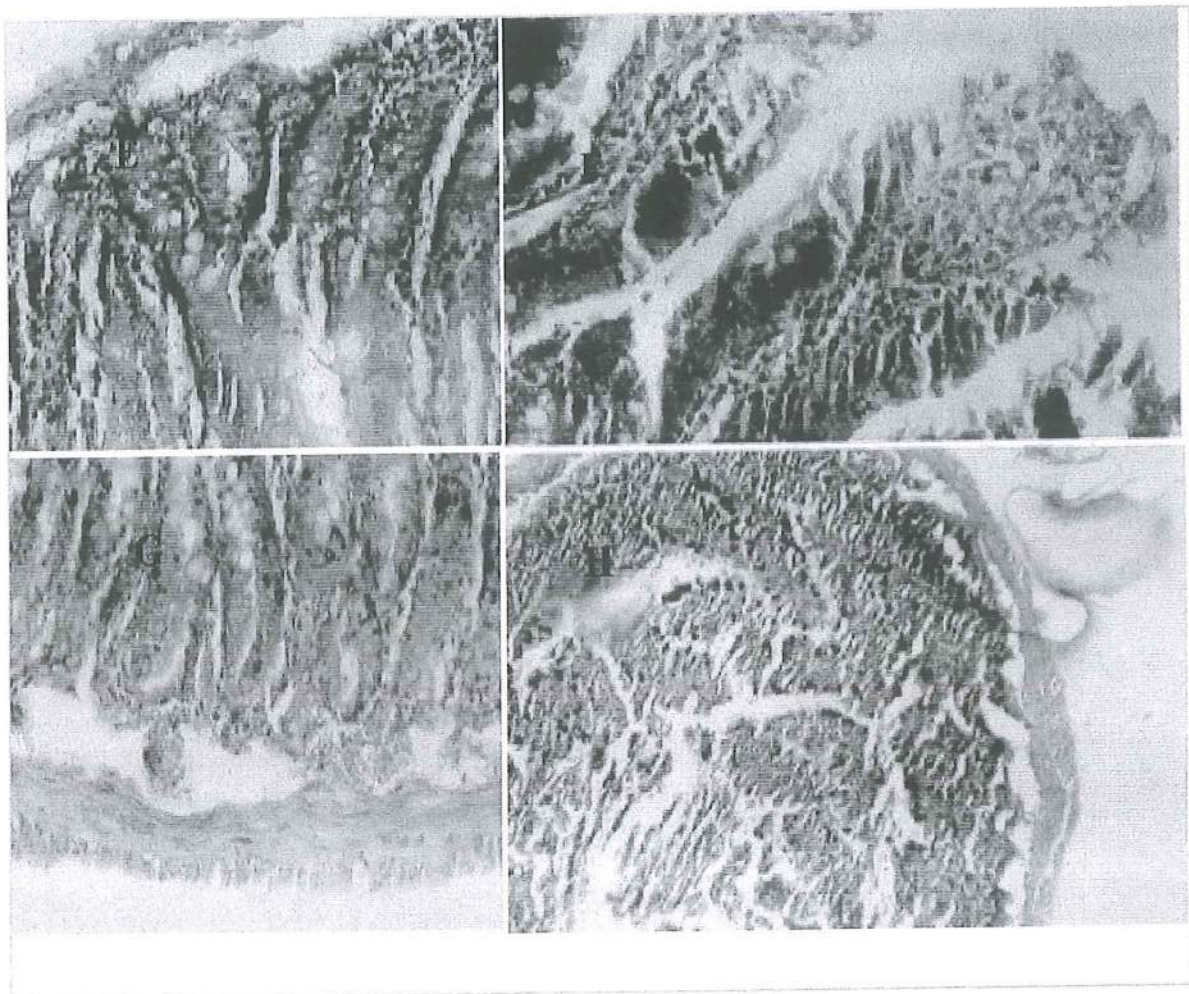


Figure 1 (A,B,C,D,E,F,G,H) : Histological Section in the Gastrointestinal tract of RAT treated with Aflatoxins 0.312mg/kg diet, Aflatoxins 0.625 mg/kg diet, Aflatoxins 1.250 mg/kg diet, Aflatoxins . 2.5 mg/kg diet. (H&E stain, 400X).

vertical cells and fall cavity near the villi sites (Figure 1 D) There is also a quotient damage to the core of the villi at the site degeneration villi tops and most of the parties and sides villi contained aspile of the mucous glands contained swollen adenocarcinoma cells with scarcity Note hols It was noted the presence of focal cell lymphoma under the villi and the mucous glands (Figure 1 D) ,as well as the class submucosal contained a large congestion of blood vessels and observation of red blood cells sometimes.

Extravascular bleeding..

But in the fifth set of laboratory animals , it was observed that the vertical epithelial cells lining Statistics intestinal villi was crashed and puffy surface villi so observed astrip most of the surfaces of the villi of these cells and the emergence of the core of the vlli substitute ,in the outskirts of the villi there is asimple columnar cells overgrown the nuclei (Figure 1E) as there are inflation in the neighboring cells of the epithelial cells,was also noted that the core of the villi contained large numbers of lymphocytes and other inflammatory cells ,and there is hemorrhage in most of the blood vessels in the class submucosal at the core plate when the rules of the villi (Figure 1F).

Gut contained villi where severe atrophy and most of the cells in which flayed inside the gut cavity and there infiltration cell Lymphoma in the core plate and the back of atrophy in the cells lining the glads of the mucous of the channel when the rules of the villi and the rest of tmhe core plate surrounded by numbers of Lymphocytes ,and vascular congestion (Figure 1 G).

Mucous membrane of the diegestive tract contains the villi disjointed and lined vertical cells simple where atrophy and other puffy and disjointed from each other and surrounded by numbers of lymphocytes (Figure 1G) and extended leaching lymphatic to sweat villi down to the basic near the mucous with down to the basic near the mucous with with a degenerative and atrophic cells glands also (Figure 1G) there are bleeding red blood cells of the blood vessels in the mucous layer underneath.

Significant damage to the villi and mucous lost alarge number of epithelial cells vertical lining where diverged within the s and near the villi noon (Figure 1H) pulp villi contains a large number of connective titssue cells and lymphocytes and othere inflammatory intestinal mucosal glands where inflation to cells lining the glands with a large mucous droplets in Its cavities appeared hemorrhage n glands and sharpening the results obtained by Fareed and Inaam [8] showed that female albino rats treated with 80 µg/kg aflatoxin B1 caused Significant damage to the villi and mucous accompanied by lymphocyte infiltration ,while [9] showed that 1807 µg/kg aflatoxin B1 fed to pigs caused changes including moderate to extensive swollen , presence of enlarged nucleus and vacuolation of periportal parenchyma cells .Results were reached by [11] ,reference [10] revealed that treated of Westar rats with 1.5 mg/kg aflatoxin B1 orally cause broad infiltration of lymphocytes and villi cells , disturbed lobular architecture, fatty degenerative changes and focal necrosis,Devendran and Balasubramanian [11] showed that many histological changes gasterointestinal tract include degenerative reversible lesion,mildparenchymatous degeneration characterized by granular appearance of villi cytoplasm ,sever hydrophilic and vacuolar degeneration .The vast majority of muscous cell had significant cyt0plasmic visualization with disseminated necrosis cells on rats treated with 20ppm ,40 ppm, 60 ppm ,80 ppm and 100 ppm aflatoxin B1 for 8 days .

References

- [1]. Wild, C. P and Gong, Y. (2010). Mycotoxins and human disease: A largely ignored global health issue. *Carcinogenesis*. 31(1): 71–82.
- [2]. Wu, F and Khlangwiset, P. (2010). Health economic impacts and cost-effectiveness of aflatoxin reduction strategies in Africa: Case studies in biocontrol and postharvest interventions. *Food. Addit. Contam. Part A. Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* 27(4): 496–509.
- [3]. Wagacha, J.M and Muthomi, J.W. (2008). Mycotoxin problem in Africa: Current status, implications to food safety and health and possible management strategies. *Int. J. Food Microbiol.* 124:1–12.
- [4]. Probst, C.; Schulthess, F and Cotty, P. J. (2010). Impact of *Aspergillus section Flavi* community structure on the development of lethal levels of aflatoxins in Kenyan maize (*Zea mays*). *J. Appl. Microbiol.* 108: 600–610.
- [5]. Faraj, M. K. (1990). Regulation of mycotoxin formation in *zea mays*. Ph.D. Thesis, Department of bioscience and biotechnology. University of Strathclyde, Glasgow, U.K .
- [6]. Bhatnagar, K., Kumar, H. and R. Kuttan. (2003). Inhibition of drug metabolizing enzymes (Cytochrome P450) in vitro as well as in vivo by *Phyllanthus amarus* Schum & Thonn. *Biol. Pharm. Bull.* 29:1310–1313 .
- [7]. Nabila, Salah. H., Khaled G. A., Yasser, A. K., Aziza, A. E., Fathia, A.M and Mosaad A. A. (2013) . Evaluation of radical scavenging properties and the protective role of papaya fruits extracts against oxidative stress in rats fed aflatoxin-contaminated diet. *Comunicata Scientiae*. 4(1): 43–57
- [8]. National Research Council Recommended (NAS-NRC). (2002). *Dietary Allowance* .15th ed. Washington. D.C. National Academy. Press
- [9]. Fareed, H.A .A and Inaam, A. M.A. (2006). Histological study of the effect of aflatoxin on liver and kidney of female Wistar rats. *Tikrit J. Pure Sci.* 11 (1).
- [10]. Guylaine, M. M.; Joelle L.; Nicolas, L.; Etienne, B.; Isabelle, R.; Philippe, P.; Anne-Marie, C.;

Ge´rard, B.; Isabelle, P.O and Pierre, G.(2007). Selective impairment of drug-
metabolizing enzymes

[11]. Shyamal, S.; Latha, P. G.; Suja, S .R.; Shine, V. J.; Anuja, G. I.; Sini. S.; Pradee
p, S.; Shikha, P and

Rajasekharan, S. (2010). Hepatoprotective effect of three herbal extracts on aflatoxin B
1-intoxicated rat

liver. Singapore Med .J. 51(4): 326-331.

[12]. Devendran, G and Balasubramanian, U. (2011). Biochemical and histopath
ological analysis of
aflatoxin induced toxicity in liver and kidney of rat. Asian J.

Pla. Sci. Res.1 (4):61-69.

Screening of asymptomatic hematuria in school age children in Tikrit

Ahmed Numan Hussein, Ashoor R.Sarhat

Abstract

Mass urinary screening is a useful tool to identify children with asymptomatic progressive renal diseases. A dipstick urinalysis screening was conducted to detect such prevalence and to set up a more effective screening program for children. The **Aim of study is** Early detection of kidney diseases in children to help to prevent or delay renal disease progression, reduce the number of patients with end-stage renal diseases(ESRD), and decrease morbidity and mortality.

Patient and method

Cross sectional study on two primary school in Tikrit. Study done by collecting morning mid-stream urine sample. The test done by researcher by using dipstick urine test. The sample collected was 530 cases with exclusion of any student have any sign of urinary tract infection like fever, dysuria, renal abnormalities, and antibiotic taken. The final cases after filtration was 503 cases. 2nd samples and test done for positive results after one month to confirm diagnosis.

Results: The cases was 216 male and 287 female. The positive 1st test was 19 cases (4%). After 2nd test for the positive cases after one month, 15 cases was still have hematuria, male was 6 (2.8%) and 13 cases was female (4.5%). The most cases was in age 6 years, 7cases (36.8%), male was 2 and female was 5 cases. The family history like urolithiasis, recurrent urinary tract infection, and renal problems, was positive in 26 cases, 4 cases was have hematuria (15.4%) and 22 cases have no hematuria (86.4%). About the medical history, 27cases was have it. 7 cases have was have hematuria (25.9%) and 20 cases was not have hematuria (74.1%). The study also divided the cases in two sub group, returnees and IDPs, that because the security issues in Iraq in time of this study. The largest percentage was from IDPs 8 positive cases from 158 cases (5.1%), while in returnees was 11 positive cases from 345 cases (3.2%).

مسح للتبول الدموي عديم الاعراض للاطفال في سن المدرسة

أحمد نعمان حسين، عاشور رفعت سرحت

الخلاصة: فحص البول الشامل هو أداة مفيدة لتحديد الأطفال الذين يعانون من أمراض الكلى التقدمية بدون أعراض. فحص مقياس تحليل البول للكشف عن ذلك هو الفحص الأكثر فعالية للأطفال.

الهدف من الدراسة: الكشف المبكر لأمراض الكلى في الأطفال للمساعدة على منع أو تأخير تطور المرض الكلوي، والحد من عدد المرضى الذين يعانون من الفشل الكلوي وأمراض الكلى ومعدلات الاعتلال وخفض الوفيات الناتجة عنه.

طرق البحث: دراسة مقطعية على مدرستين ابتدائية في تكريت. الدراسة اجريت عن طريق جمع عينات البول في الصباح وفي منتصف عملية التبول. الاختبار كان باستخدام اختبار مقياس البول، وكانت العينات التي تم جمعها ٥٣٠ حالة مع استبعاد أي طالب لديه أي علامة من علامات التهاب المسالك البولية مثل الحمى وعسر البول، أو تشوهات الكلى، أو كان قد تناول المضاد الحيوي حديثاً. وكانت الحالات النهائية بعد الاستثنائات ٥٠٣ حالة. تم اجراء فحص ثاني بعد شهر من الأختبار الاول للحالات الموجبه لتأكيد التشخيص.

النتائج: كان عدد الحالات المفحوصه ٢١٦ حالة ذكور و ٢٨٧ حالة اناث. كانت الحالات الموجبه ١٩ حالة. بعد اجراء الاختبار الثاني كانت الحالات الموجبه ١٥ حالة. الحالات الايجابيه من الذكور ٦ حالات (٢.٨%)، ومن الاناث ١٥ حالة (٤.٥%). معظم الحالات الايجابيه كانت في سن السادسة. تم التحقق من التاريخ المرضي للعائله مثل التهاب المجاري البولية المتكرر، او الحصى الكلوي وكان ايجابيا في ٢٦ حالة، في حين ان حالات التبول الدموي منها كانت ٤ حالات (١٥.٤%). تم اخذ التاريخ المرضي للطلبة ايضا وكان ايجابيا في ٢٧ حالة. من الحالات التي كانت ايجابيه من ناحية التاريخ المرضي كان هناك ٧ حالات ايجابيه (٢٥.٩%) بينما كانت الحالات السلبيه ٢٠ حالة (٧٤.١%). قسمت الدراسة الحالات في مجموعتين، العائدين الى المدينه والنازحين، وذلك بسبب الاوضاع الأمنية في العراق في وقت الدراسة. وكانت النسبة الأكبر من الحالات الايجابيه من النازحين ٨ حالات ايجابية من ١٥٨ حالة (٥.١%)، في حين كان في العائدين ١١ حالة ايجابية من ٣٤٥ حالة (٣.٢%).

Introduction

Hematuria is the medical term for blood in the urine. Blood can come in the urine from the kidney (site of urine is made) or anywhere in the urinary tract. The urinary tract divided to the ureters (tubes from the kidneys to the bladder), the bladder (urine is stored in it), and the urethra (the tube from the bladder to the outside of the body).⁽¹⁾ The occurrence of microscopic hematuria (microhematuria) in children generally often causes worry for parents, patients, and physicians. The condition is usually benign in nature, so unnecessary laboratory tests not be necessary⁽²⁾. A full history and physical examination must be done, but a complete urinalysis with a microscopic examination is usually the laboratory test required and only we need it⁽³⁾. The differential diagnosis of microhematuria is extensive, and it is important to differentiating feature by presence or absence of proteinuria. Urologists should ensure that serious conditions are not overlooked, unnecessary tests not performed, and parents are properly reassured⁽⁴⁾. However, there is still no consensus on the standard evaluation that should be used to determine microhematuria in children.⁽⁴⁾ the study aims at Early detection of kidney diseases in children to help to prevent or delay renal disease progression, reduce the number of patients with end-stage renal diseases(ESRD), and decrease morbidity and mortality.

Patient and method

A cross section study school based was conducted in Almujaheen primary school and Omar BnJundub primary school in Salah Uddin-Tikrit. Duration of collection data of study was period between 1st March till 15th April 2016. The study was approved by ethics committee. I gave each people a paper had instruction for collecting the urine to parents that Children completely emptied their bladders, washed their perineum region at night, and collected midstream first-morning urine samples at home. The researcher distributed 600 cups. 530 cups delivered at morning by students and 70 students not bring a urine samples, and 27 samples was excluded. 2nd sample get for +ve results 2 weeks after 1st sample. All cases that completely free of any sign of renal problems. Twenty-seven students excluded from the study was have dysuria, fever, vomiting, or recently taken antibiotics. A questionnaire was designed by the researcher, information were collected include: Name, gender, age, family history, medical history, IDPs or Non IDPs, any signs of infection like, dysuria, fever, urine incontinence, antibiotic taken, and renal abnormalities. The positive cases was referred to hospital for further management. The Statistical Package for Social Sciences (SPSS, version 18) was used for data entry and analysis as well as excel programs. Chi (χ^2) square test of association was used to compare proportions of different factors among different groups of study sample. P value of ≤ 0.05 was regarded as statistically significant. Pie and Bar chart used to present the data.

The basic dipstick method is the most rapid screening procedure that could be helpful in the early detection of renal or urinary tract diseases among apparently healthy or asymptomatic subjects in the hope of preventing and retarding progression to chronic renal.⁽⁵⁾ Urinary screening is a useful tool to identify children with asymptomatic progressive renal diseases. A dipstick urinalysis screening was conducted to detect such prevalence and to set up a more effective screening program for children.⁽⁶⁾

Results

The sample was 600 subject, 70 subject didn't bring urine samples, plus 27 subject excluded because of presence of dysuria, fever, and vomiting and AB treatment, therefore the remained sample was 503, as shown in Figure 1.

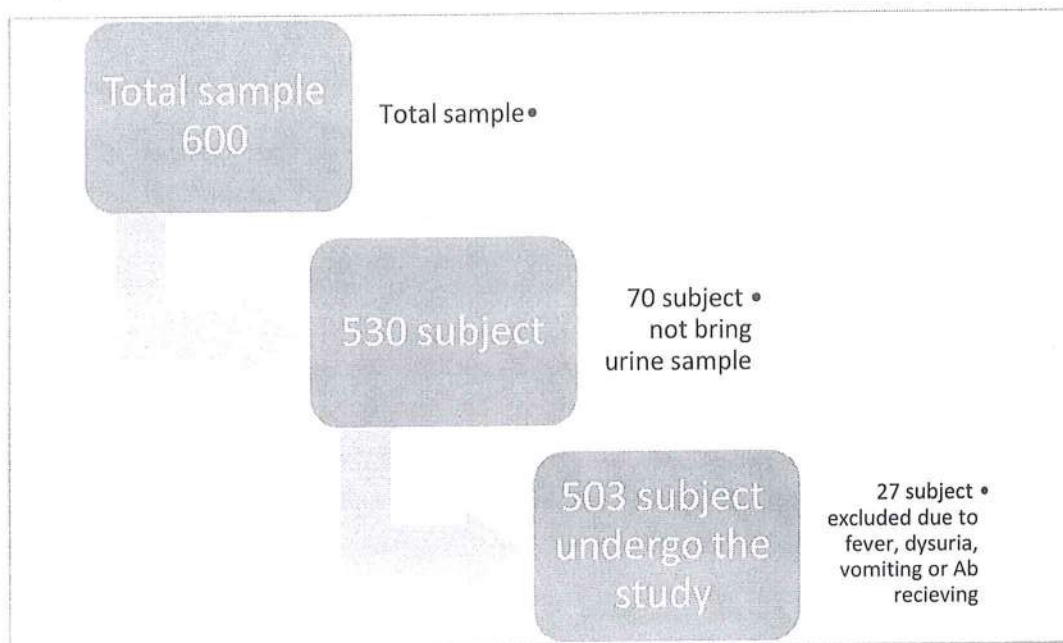


Figure 1 the diagram of the sample collected and dropped out

3.2. About 216 (43%) of the sample was male and 287 (57%) was female, as shown in figure 2.

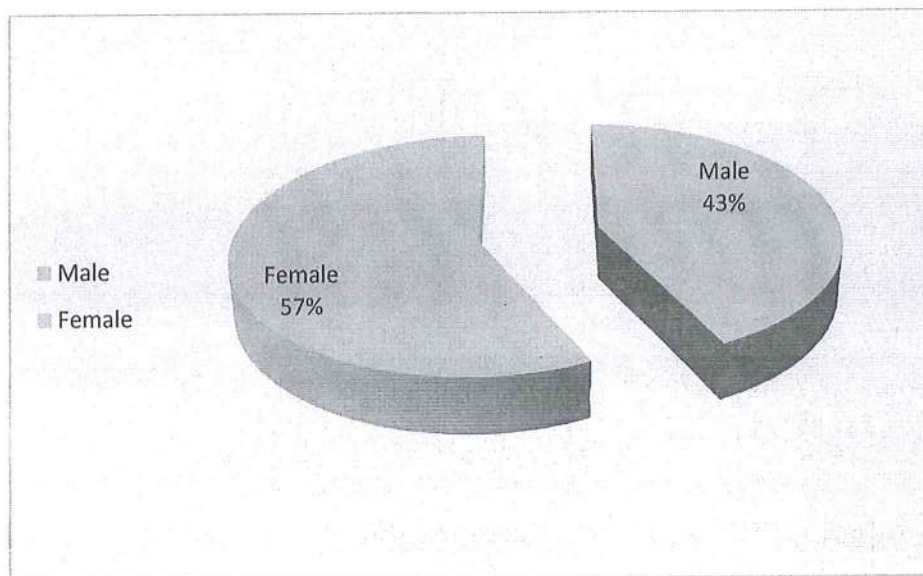


Figure 2 distribution of the sample according to gender

3.3. The prevalence of hematuria was 19(4%) of the sample, as shown in figure 3.

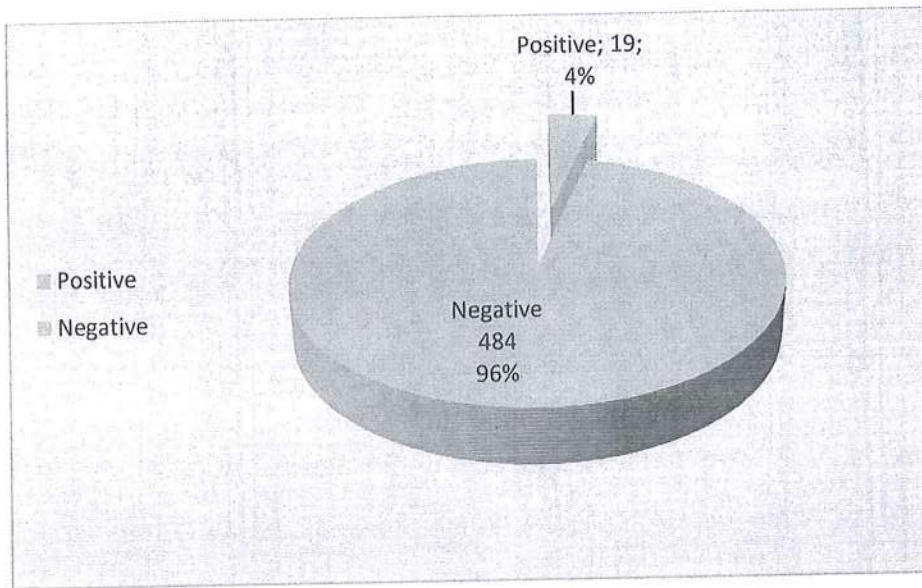


Figure 3 the prevalence of hematuria among study sample at 1st examination

3.4. About 15(78.9%) of the hematuria cases persist to have hematuria, while only 4(21.1%) became negative, as shown in table 1.

Table 1 the prevalence of the hematuria after 1 month follow up among the hematuria patients

	2nd examination after 1 month	
	Frequency	Percentage
Positive	15	78.9
Negative	4	21.1
Total	19	100.0

3.5. The distribution of hematuria cases according to gender, show that 6(2.8%) of male cases was positive vs 13(4.5%) of the female subjects, this relation was statistically not significant, as shown in table 2.

Table 2 the distribution of hematuria cases according to gender

	Male		Female	
	Frequency	Percentage	Frequency	Percentage
Positive	6	2.8	13	4.5
Negative	210	97.2	274	95.5
Total	216	100.0	287	100.0

$\chi^2=1.03$. P value > 0.05 not significant

3.6. Most of the positive cases was aged 6 years 7(36.8%) , followed by 7 years and 9 years, 11years 3(15.8%), this relation was statistically significant , as shown in figure 4 and table 3.

Table 3 the distribution of hematuria cases according to age

Age	positive		Negative	
	Frequency	Percentage	Frequency	Percentage
6	7	36.8	86	17.8
7	3	15.8	85	17.6
8	1	5.3	77	15.9
9	3	15.8	101	20.9
10	2	10.5	57	11.8
11	3	15.8	78	16.1
Total	19	100.0	484	100.0

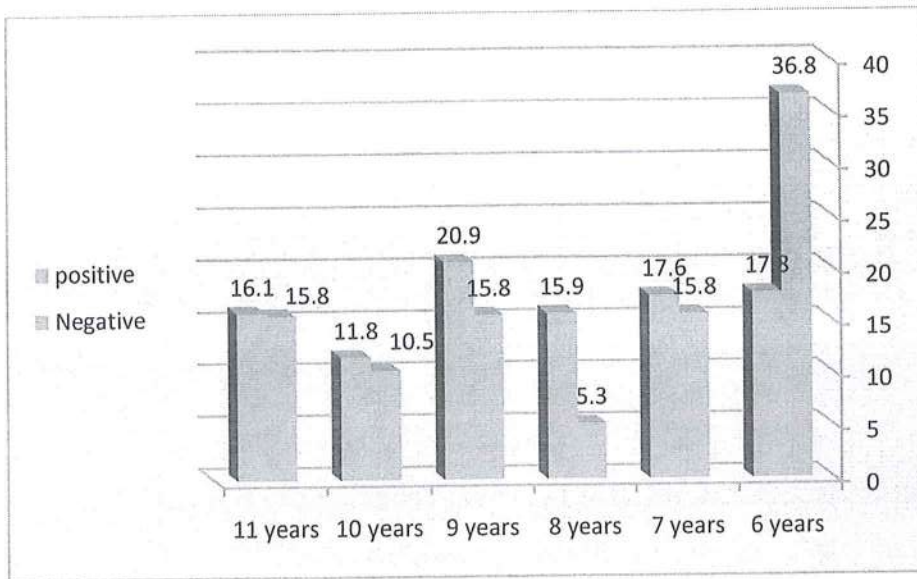


Figure 4 the distribution of cases according to age($X^2=13.35$. P value<0.05 significant)

3.7. Table 4 the distribution of hematuria cases according to gender and age

Age	Male				Female			
	positive		Negative		positive		Negative	
6	2	33.3	38	18.1	5	38.5	48	17.5
7	1	16.7	31	14.8	2	15.4	54	19.7
8	0	0.0	33	15.7	1	7.7	44	16.1
9	1	16.7	38	18.1	2	15.4	63	23.0
10	1	16.7	29	13.8	1	7.7	28	10.2
11	1	16.7	41	19.5	2	15.4	37	13.5
Total	6	100.0	210	100.0	13	100.0	274	100.0

3.8. About 4(15.4%) of those with positive family history had hematuria vs 15(3.1%) of those with negative family history, this relation was statistically significant, as shown in table 5.

Table 5 the distribution of hematuria cases according to family history.

Hematuria	positive family H		Negative family H	
	Frequency	Percentage	Frequency	Percentage
Positive	4	15.4	15	3.1
Negative	22	84.6	462	96.9
Total	26	100.0	477	100.0

$\chi^2=10.66$. P value < 0.05 significant)

3.9. About 7(25.9%) of those with positive medical history had hematuria vs 12(2.5%) of those with negative medical history, this relation was statistically not significant, as shown in table 6.

Table 6 the distribution of hematuria cases according to medical history

	positive Medical H		Negative Medical H	
	Frequency	Percentage	Frequency	Percentage
Positive	7	25.9	12	2.5
Negative	20	74.1	464	97.5
Total	27	100.0	476	100.0

$\chi^2=1.03$. P value > 0.05 not significant

3.10. About 8(5.1%) of the IDPs had hematuria vs 11(3.2%) of the returnees, this relation was statistically not significant, as shown in table 7.

Table 7 the distribution of hematuria cases according to status of subjects

	IDP		Returnees	
	Frequency	Percentage	Frequency	Percentage
Positive	8	5.1	11	3.2
Negative	150	94.9	334	96.8
Total	158	100.0	345	100.0

$\chi^2=0.98$ $\chi^2=1.03$. P value > 0.05 not significant

Discussion

Hematuria is defined as blood in the urine. It is classified as microscopic or gross hematuria. Hematuria it may be the only sings for urinary system diseases. Sometimes chronic renal diseases are asymptomatic, Diagnosis may be delayed or missed and treatment might be delayed and result in poor prognosis. In some developed countries routine urinalysis screening is usually done. Chronic glomerulonephritis is most frequently asymptomatic. The most screening done by dipstick urinalysis morning sample. The positive cases re tested after 2weeks -1 months and referred the positive cases to hospital for further investigation and follow up.

1. Prevalence of hematuria among study sample at 1st examination.

In the 1st test the positive cases was 19 cases(4%) and this result was lower than result for same research done in China (5%) and Iran (6%), and higher than results done in Lebanon (3%). The clinical significance of asymptomatic hematuria remains unclear and the merit of such an evaluation has not been confirmed. The child with persistent asymptomatic isolated microscopic hematuria of longer than 1 month duration must be regard to the degree of further diagnostic testing that should be performed. Based on medical recommendations, a child with persistent microscopic hematuria should be followed closely every 3 months and for one year. This study showed that asymptomatic hematuria might be not significant but it can also be an important sign of renal disease. However, limitations of most studies were the absence of long term follow-up and thus, the frequency of development of complications and renal disease was not known. Patients with microscopic hematuria maybe progression to clinically significant disease and that accompanied by the development of hypertension with or without proteinuria or gross hematuria. Thus, long term follow-up in children with microscopic hematuria is mandatory

2. Prevalence of hematuria cases after one month (2nd) sample.

After 1st sample done, the 2nd sample after one month also done for positive cases. Some cases was free of hematuria 4cases (21.1%) and the largest number 15 cases (78.9%) was still have hematuria. the result was higher than in Lebanon 72% and Iran (20%), but was lower than in China (94%). This differentiation may be due to many factors, like the highly selective cases and good history with appropriate instruction for how urine collected. All the 2nd sample positive cases was referred to hospital for further examination.

3. Distribution of hematuria cases according to gender

The distribution of positive cases was mostly female. From 216 male tested, 6 cases was male (2.8), while from 287 female cases, 13 cases was have positive hematuria (4.5). The obvious differentiation in result return to the anatomical differentiation between male and female urinary system. The female have short urethra than in male, so the probability of urinary tract infection in female more than for male. This results is the same for Lebanon, China, and Iran.

4. The distribution of hematuria cases according to age.

The study was done on school age children (primary school) so the age of children was from 6-11 years. Most of cases was in age 6 years, it was 7 cases (36.8%), and the lower number was in age 8 years and it was only one case (5.3%). In age 7, 9, and 11 it was 3 cases (15.8%) and for age 10 it was 2 cases (10.5%). Although the number of children and the number of females at age of 6 years were not higher compared to the other groups, we reported most positive results at this age group, and I found that also in study that done in Lebanon. This result may due to poor hygiene in this age group.

5. Distribution of hematuria cases according to gender and age.

Although the number of children and the number of females at age of 6 years were not higher compared to the other groups, the reported most positive results at this age group. The results show 5 cases of female in this age group (38.5%) from all positive female cases, while the other female positive cases was 2 cases in age 7 (15.4%), 1 case at age 8 years (7.7%), 2 cases in age 9 years (15.4%), 1 case in age 10 years (7.7%), and 2 cases in age 11 years (15.4%). For male positive cases it also was higher in age 6 years, it was 2 cases (33.3%). In age 7 years, there is 1 case and that also for 9, 10, and 11 years (16.7%), while it was no male cases in age 8 years. As I mentioned previously, this due to poor hygiene and wrong way in cleaning the perineum region.

6. The distribution of hematuria cases according to family history

Positive family history like urinary stone or renal disease for all cases was 26 cases. Although, most of children that was not have a hematuria, 22 cases (84.6), while 4 child was have asymptomatic hematuria (15.4%). The children that have a negative family history was 477 cases. The cases that have asymptomatic hematuria with negative family history 15 cases (3.1%), while negative family history and negative hematuria children was 462 (96.9%). Many renal disease including polycystic kidney disease, Hypercalciuria, and other forms of hereditary urolithiasis. Thin basement membrane disease (benign familial hematuria), a hereditary disorder caused by thinning of a part of the glomerulus called the basement membrane⁽⁷⁰⁾. Alport syndrome have the X-linked form of the disease (XLAS), which is caused by mutations in COL4A5, the gene encoding the $\alpha 5$ chain of type IV collagen [$\alpha 5$ (IV)]. Autosomal recessive Alport syndrome (ARAS) accounts for about 15% of affected individuals and arises from mutations in both alleles of COL4A3 or COL4A4, which respectively encode the $\alpha 3$ (IV) and $\alpha 4$ (IV) chains. The remainder of those with Alport syndrome, about 5%, has autosomal dominant Alport syndrome (ADAS) due to heterozygous mutations in COL4A3 or COL4A4. However, the majority of those with heterozygous mutations of COL4A3 or COL4A4 have a form of familial hematuria that is usually nonprogressive⁽⁷¹⁾.

7. The distribution of hematuria cases according to medical history.

As the result show, some positive cases was have a positive medical history, like previous urinary tract infection. The most cases was not have a medical history. In some previous study in Taiwan and China, the medical history was significant in about 40% of cases, but in another study in Egypt it was not have a relation.

8. The distribution of hematuria cases according to status of subjects.

The result show that the IDPs have largest percentage than the returns students. In the time of study, because of the security situation in Iraq, the student divided to 2 groups, returners and displaced. The returners that represent the people was lived in Tikrit and return to it after liberating of Tikrit complete, while the displaced (IDP) represent the people that displaced from region have military operation. The most IDPs lived in tents or uncompleted or damaged houses and have poor hygiene and the water supply was by tankers.

Conclusions: There are many cases of asymptomatic hematuria. The most cases of asymptomatic hematuria was female. The largest cases of asymptomatic hematuria was in age 6 years. There is a relationship between asymptomatic hematuria and family history. The patient that have asymptomatic hematuria must take seriously with close follow up. The most cases was from IDPs and that due to poor hygiene and the source of water.

References

1. Nielsen M, Qaseem A, High Value Care Task Force of the American College of Physicians. Hematuria as a Marker of Occult Urinary Tract Cancer: Advice for High-Value Care From the American College of Physicians. *Ann Intern Med.* 2016 Jan 26.
2. Diven SC, Travis LB. A practical primary care approach to hematuria in children. *PediatrNephrol* 2000; 14:65.
3. Bergstein J, Leiser J, Andreoli S. The clinical significance of asymptomatic gross and microscopic hematuria in children. *Arch PediatrAdolesc Med* 2005; 159:353.
4. Diven SC, Travis LB. A practical primary care approach to hematuria in children. *PediatrNephrol.* 2000 Jan. 14 (1):65-72.
5. Moore GP, Robinson M. Do urine dipsticks reliably predict microhematuria? The bloody truth! *Ann Emerg Med.* 1988;17 (3):257-260.
6. Arm JP, Peile EB, Rainford DJ, Strike PW, Tettmar RE. Significance of dipstick haematuria. Correlation with microscopy of the urine. *Br J Urol* 153:888-889

ارتباط الطفرة الـSNP (rs2268458) انترون رقم ١ لجين TSHR مع مرض الهشيموتو
HT في مجموعة من مرضى محافظة صلاح الدين

هديل عبدالهادي عمير

عقيل حسين العاصي

قسم علوم الحياة

كلية العلوم-جامعة تكريت

hadeel.omear@tu.edu.iq

الخلاصة

تم تشخيص مرض المناعة الذاتي الهشيموتو HT (Hashimoto autoimmune disease) من خلال قياس مستوى الهرمونات (T₃ , T₄ , TSH) في الدم المحيطي لمجموعة المرضى بالإضافة الى الاعراض السريرية ، اظهرت النتائج انخفاض قليل في مستوى هرموني (T₃ , T₄) لدى مجموعة المرضى مقارنة بمجموعة السيطرة (٠.٤ ± -١.١) ، (٦.٩ ± -٨.٢) ، على التوالي ، بينما ارتفع مستوى هرمون TSH عند مجموعة المرضى (٠.٩ ± ٤) مقارنة بمجموعة السيطرة . لجين TSHR دور في تنظيم عمل الغدة الدرقية Thyroid gland وقد تم ايجاد تعدد اشكال النيوكليوتيدة الواحدة SNP لجين TSHR باستخدام تقنية RFLP-PCR ، حيث اظهرت النتائج ارتفاع في قيمة التكرار الاليلي لللاليل الطبيعي T لدى مجموعة السيطرة عنه في مجموعة المرضى وانخفاض في قيمة التكرار الاليلي لللاليل الطافر C لدى مجموعة السيطرة عنه في مجموعة المرضى بالإضافة الى اختفاء الطراز الوراثي الطافر المتماثل الزيجة CC من مجموعة السيطرة هذا يدل بأن المرض ارتبط بالطفرة TC- الواقعة على منطقة الانترون ١ لجين TSHR .

المقدمة

Hashimoto's Thyroiditis هو احد امراض الغدة الدرقية الشائعة ويعرف بأضطراب الغدة الدرقية المناعي (Autoimmune thyroid disorder) AITDHakar Hashimoto هو اول من وصف هذا المرض عام ١٩١٢ (١) وسماه في حينها Struma lymphomatosa يتميز المرض بتضخم وتليف الغدة الدرقية وحدوث Hypothyroidism وكذلك يتميز بانتشار الخلايا اللمفاوية مع حدوث ضمور وتليف في بعض الحويصلات والخلايا في الغدة الدرقية (٢) وعلى الرغم من ان المسبب الرئيسي لهذا المرض غير معروف لحد الان ولكن يعتقد بأنه ينشأ من تفاعل بين العوامل الوراثية والبيئية مثل (نقص اليود ، العدوى) (٣) .

حيث اظهرت الدراسات التي تم اجراؤها على التوائم المتماثلة Identical Twins ان ٥٥% منهم يعانون من نفس الاصابة مقارنة مع التوائم الغير المتماثلة ٠% (٤) ، هناك عدة مواقع جينية ترتبط بهذا المرض الجينات المناعية HLA-DR immune regulatory genes وتضم (, Foxp , PTPN22 , CTLA-4 , CD40)

Thyroid stimulation hormone) بالإضافة الى الجينات الخاصة بالغدة الدرقية وتشمل (Thyroid stimulation hormone and CD25 (receptor TSHR , Thyroglobulin) (٥ ، ٦).

يعد TSHR من الجينات التي لها ارتباط وثيق للاصابة بالمرض ويقع هذا الجين على الذراع الطويل للكروموسوم رقم ١٤ في المنطقة ٣١ (14q31) (٧ ، ٨) حيث يعتبر بروتين TSHR المستضد المناعي الرئيسي لهذا المرض (9) العديد من الدراسات اثبتت دور الطفرات التي تحدث في الجين الذي يشفر للTSHR بتطور العديد من امراض الغدة الدرقية (١٠-١٣) حيث وجد ارتباط بين SNP (rs2268458) في جين TSHR والذي يقع على منطقة الانترون ١ مع ارتفاع نسبة الاصابة بالمرض من خلال الدراسة التي اجراها Dechairo B M وجماعته و Yin X وجماعته (١١، ١٢، ١٤) أما Gu LQ وجماعته فقد اثبتوا دور TSHR SNP (sr2239620) في احداث المرض بالإضافة الى ارتباط الطراز الوراثي CC بارتفاع هرمونات الغدة الدرقية في الدم (١٥).

في الدراسة الحالية تم دراسة ارتباط مرض Hashimoto مع تعدد اشكال النيوكليوتيدة الواحدة SNP في منطقة الانترون لجين (rs2268458) TSHR في مرضى محافظة صلاح الدين.

المواد وطرائق العمل:-

تم جمع الدم المحيطي من ٥٠ مريض يعاني من هاشيموتو بالإضافة الى ٢٠ عينة من اشخاص اصحاء وقد شخص المرض بالاعتماد على الاعراض السريرية وارتفاع تركيز هرمون TSH في الدم . قسمت العينات الى جزئين الجزء الاول فصل مصل الدم عنه وحفظ تحت التبريد اما الجزء الاخر حفظ في انابيب اختبار تحتوي على محلول Acid Citric Dextrose Solution (ACDS) (16) واستخدم فيما بعد لاستخلاص الدنا.

- فحوصات الهرمونات:

تم تقدير تركيز الهرمونات (T₃ ، T₄ ، TSH) باستخدام تقنية ELISA وبعده العمل المجهزة من شركة (Abcam- UK Kits).

- الفحوصات الجزيئية:

جرى استخلاص الدنا بالاعتماد على طريقة (١٧) لكي يتم بعدها تطبيق تقنية RFLP-PCR وذلك من خلال اجراء تفاعل PCR وباستخدام البادئات المتخصصة :

F: 5' - CCAGCAGAGGGAGCACAA - 3'

R : 5' - TAGAGAATAGAGCAGCAAGAGACT-3'

لمضاعفة قطعة الدنا الواقعة ضمن منطقة الانترون رقم ١ لجين TSHR والبالغ حجمها ٣٣٣ bp ثم يعامل ناتج الPCR بالانزيم القاطع Alu I وباستخدام 5U من الانزيم والتحصين لمدة ٣ ساعات حيث

يتم ترحيل ناتج التقطيع وبالاعتماد على الحزم الناتجة يمكن تمهيط الافراد حسب طراز التقطيع (18).

التحليل الاحصائي :

اجري التحليل الاحصائي باستخدام برنامج SPSS وتطبيق اختبار (test-T) لفحوصات الهرمونات في مجموعة المرضى والسيطرة وعند مستوى معنوية (0.05)، اما في الاختبارات الوراثية فقد تم ايجاد التكرار الاليلي والتكرار الجيني باستخدام المعادلة:-

$$\text{Allel frequency} = \frac{2(n \text{ homozygouse})+(n\text{heterozygouse})}{2(\text{total number})}$$

$$\text{Genotype frequency} = \frac{n \text{ genotype}}{\text{total n}}$$

(19)

النتائج والمناقشة

اثبتت الاختبارات البايوكيميائية عدم وجود فروقات معنوية في مستوى هرموني (T₄ ، T₃) بين مجموعة المرضى ومجموعة السيطرة كما يوضحها جدول (1) بينما كان هناك فرق معنوي واضح في هرمون TSH بين مجموعة المرضى ومجموعة السيطرة (4 ، 1) حيث يرتفع مستوى هرمون TSH نتيجة لحصول خلل في وظيفة الغدة الدرقية وعدم افرازها للهرمونات بشكل طبيعي (T₄ ، T₃) وذلك لعدم استجابتها للهرمون المحفز للدرقية TSH وبالنتيجة سوف تقوم الغدة النخامية Pituitary gland بالاستمرار بافراز هرمون TSH لمحاولة تحفيز الغدة الدرقية على الافراز وهذا يؤدي الى زيادة في مستوى هرمون TSH عن المستوى الطبيعي مما يؤدي للاصابة بما يسمى Hypothyroidism جدول (2) (20).

Table1. Mean and SD of BMI and (T₃, T₄, TSH) level in patients and control

Parameters	HT Mean (SD)	Control Mean (SD)
T ₃	1.1 (0.4)	1.8 (0.2)
T ₄	8.2 (6.9)	8.77 (1.1)
TSH	4 (9)	1 (0.8)

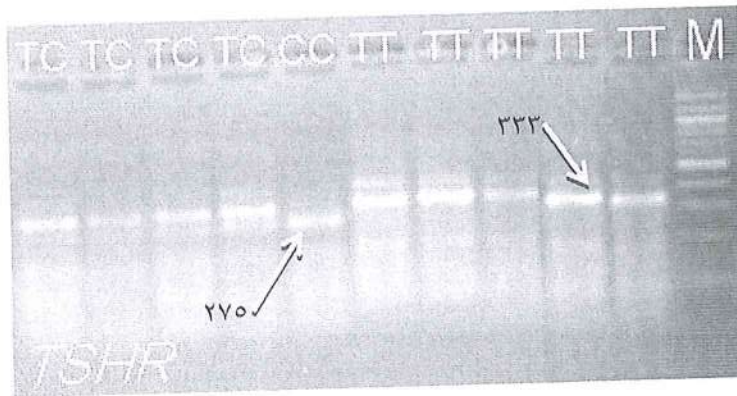
Table2. Typical thyroid function test results: Hypothyroidism

Cause	TSH	T3/T4
Hashimoto's (thyroiditis) disease	↑	↓ or N
Hashimoto's (thyroiditis) disease (later stage)	↑	↓
Pituitary abnormality	↓	↓

Key: N=normal , ↑ = above normal ↓ = below normal(20)

يتأثر التهاب الغدة الدرقية هاشيموتو بالعوامل البيئية والوراثية (21) وتقرح هذه الدراسة بأن يكون هناك ارتباط بين تعدد اشكال جين (TSHR) والمرضى .

عند الكشف عن تعدد اشكال النيوكليوتيدة الواحدة SNP لجين TSHR وباستخدام تقنية RFLP-PCR فإن ناتج الـ PCR المقطع سوف يظهر ثلاثة انواع من الطرز الوراثة على هلام الاكاروز طراز طبيعي متمائل الزيجة Normal Homozygous (TT) حجم القطعة 333 bp ، طراز متباين الزيجة Heterozygous (TC) بحجم (333 ، 275 ، 58) bp وطراز طافر متمائل الزيجة Mutant Homozygous (CC) (58 ، 275) bp شكل (1) وكانت قيمة التكرار الاليل لـ T في مجموعة المرضى تساوي (0.77) بينما كانت لـ C (0.23) وعند تطبيق اختبار مربع كاي χ^2 تبين أن مجتمع المرضى يقع ضمن قانون هاردي واينبرك للتوازن جدول (3)



شكل (1) ناتج RFLP-PCR SNP في جين TSHR على هلام الاكاروز 2% بينما في مجموعة السيطرة فقد اختلف الطراز الوراثة المتمائل الطافر (CC) وكانت قيمة التكرار الاليل لـ T (0.875) اما لـ C (0.125) وكان المجتمع ضمن قانون هاردي واينبرك للتوازن جدول (4).

اظهرت النتائج وكما يوضحها جدول (٣) ارتفاع تكرار الطراز الوراثي الطبيعي المتماثل (TT) ضمن مجموعة السيطرة (٠.٧٥) مقارنة بمجموعة المرضى (٠.٥٦) اما قيمة تكرار الطراز الوراثي المتباين في مجموعة المرضى هو (٠.٤٢) وهو اعلى بكثير من قيمته في مجموعة السيطرة (٠.٢٥) بينما الطراز الوراثي المتماثل الطافر لم يظهر ضمن مجموعة السيطرة وكان تكراره ضمن مجموعة المرضى (٠.٠٢) من هذا يمكن الاستنتاج بأن التكرار الاليلي للاليل الطبيعي (T) اعلى في مجموعة السيطرة عنه في مجموعة المرضى اما التكرار الاليلي للاليل الطافر (C) فقد كانت قيمته اعلى ضمن مجموعة المرضى مقارنة بمجموعة السيطرة وهذا يدل على وجود علاقة ارتباط بين طفرة SNP لجين TSHR ومرض HT .

جدول (٣) يوضح العدد والتكرار للطرز الوراثية (TT ، TC ، CC) وقيمة التكرار الاليلي للاليل الطبيعي والطافر على التوالي (T ، C) لمجموعة المرضى المصابين بالHT

Genotype	HT			
	ON	Freq	EN	Freq
TT	28	٠.٥٦	٢٩.٦٤٥	٠.٥٩
TC	21	٠.٤٢	١٧.٧١	٠.٣٦
CC	١	٠.٠٢	٢.٦٤٥	٠.٠٥
Total	٥٠	١.٠٠	٥٠	١.٠٠
T frequency	0.77			
C frequency	0.23			
χ^2	١.٧٢٢			

جدول (4) يوضح العدد والتكرار للطرز الوراثية (TT ، TC ، CC) وقيمة التكرار الاليلي للاليل الطبيعي والطافر على التوالي (T ، C) لمجموعة السيطرة

Genotype	Control			
	ON	Freq	EN	Freq
TT	١٥	٠.٧٥	١٥	٠.٧٥
TC	٥	٠.٢٥	٤	٠.٢
CC	٠	٠	١	٠.٠٥
Total	٢٠	١.٠٠	٢٠	١.٠٠
T frequency	0.875			
C frequency	0.125			
χ^2	١.٢٥			

الانترون هي مناطق غير مشفرة من الـ DNA تقع بين المناطق المشفرة في الجين والتي يطلق عليها اكسون ، ويتم استئصال الانترونات من mRNA قبل عملية الترجمة .حيث يكون الاكسون فقط ١.٥-٢ % من الجينوم البشري والباقي هي تتابعات بين جينية غير مشفرة ومناطق الانترونويشمل الطول الاجمالي للانترونات حوالي ٣٧% من الجينوم البشري وبالرغم من هذا سابقاً كانت تعتبر تتابعات غير مرغوب بها Junk DNA وبدون وظيفة بعد اكتشافها (22) .

مع هذا فان الادلة الحديثة اثبتت ان مناطق الانترون تحتوي تتابعات تنظيمية مهمة لها ادوار وظيفية متنوعة ، مثل مناطق انترون متبادلة بين البادئات Promoters و الحفازات Enhancers ، مناطق غير مشفرة من RNAs و محركات الـ RNA المتداخلة في الجينات وعناصر فعالة في بعض الاحيان الطفرة التي تحدث في منطقة الانترون من الممكن ان تتطور الى مرض بسبب التحوير الذي يحدث اثناء عملية استئصالها من mRNA (23 ، ٢٤) . ومن المعروف ايضاً ان الانترون ١ للعديد من الجينات يحتوي على مناطق تنظيمية اساسية للجين (مناطق ارتباط عوامل الاستنساخ) (٢٥) وعلى الرغم من ان مناطق البادئات البديلة من الممكن ايجادها في انترونات اخرى لكن يبدو ان مناطق توادها المفضلة هي الانترون ١ .

في الدراسة الحالية ووفقاً للبحوث السابقة فان منطقة الانترون ١ لجين TSHR ترتبط بمرض هشيموتو .حيث ان الانترون ١ لهذا الجين يتكون من ١٠٦ kb ويحتل ما يقارب ٥٦% من التتابع الكلي لجين TSHR .وسواء اكان هذا الطول من الـ DNA الانتروني يحتوي اي عناصر تنظيمية تتعلق بتنظيم الاستنساخ او الترجمة للتعبير الجيني فتلك الوظائف غير معروفة لكن المعلومات والبيانات التي تم الحصول عليها من Bioinformatics اقترحت بأن هناك مواقع بادئات Promoter بديلة تقع داخل تتابعات الانترون رقم ١ لجين TSHR . بالاضافة الى ان TSHR معروف بأنه يستنسخ انواع من mRNA وباحجام مختلفة (26) وقد تم كلونة هذه النسخ في دراسات سابقة (27) هذه الاطوال المختلفة من mRNA تشير الى ان عملية الاستئصال المتباينة من الممكن ان تلعب دور فسيولوجي مهم في وظيفة وعمل TSHR وربما قابلية الاصابة بالـ HT علاوة على ذلك تشير الدراسات ان القطع الصغيرة من انترون RNAs من المحتمل ان تساهم في عملية تنظيم استئصال مناطق الانترون في mRNA وانضاجه وبالتالي السيطرة على التعبير الجيني بما في ذلك الاستجابة المناعية والتي من الممكن ان تنشأ من الانترون ١ (28).

References

- 1 - Hashimoto, H.(1912). Zurkenntniss der lymphomatosenveränderung der schilddrüse (strumalymphomatosa). Arch. Klin. Chir. 97: 219-248.
- 2 - . A kamizu T, Amino N, DeGroot LJ, 2012 Hashimoto's thyroiditis. In: Thyroid Disease Manager (<http://www.thyroidmanager.org/chapter/hashimotos-thyroiditis/>)

- 3 - Hasham A, Tomer Y, 2012 Genetic and epigenetic mechanisms in thyroid autoimmunity. *Immunol Res.* 54: 204–213.
- 4 - Brix TH, Kyvik KO, Hegedüs L. 2000 A population based study of chronic autoimmune hypothyroidism in Danish twins. *J Clin Endocrinol Metab* 85:536–539.
- 5 - Menconi F, Monti MC, Greenberg DA, et al, 2008 Molecular amino acid signatures in the MHC class II peptide-binding pocket predispose to autoimmune thyroiditis in humans and in mice. *Proc Natl Acad Sci .USA* 105: 14034–14039.
- 6- Hiromatsu , Y., Hiroshi, S., Nobuyuki, A. (2013). Hashimoto ,s Thyroiditis : History and Future Outlook. *Hormones.* 12(1): 12–18.
- 7- Zaaber , I., Souhir, M., Hela, M., Silvia, M., Besmabelhadj, J. and Khaled, S.(2015). Polymorphisms in TSHR and I L1RN genes and the risk and prognosis of Graves disease in Tunisian population. *Biomed.Res.Ther.*2(12):418–425.
- 8- Tomer, Y., Barbesino, G., Greenberg, D.A., Concepcion, E., and Davies, T.F. (1998). A new Graves disease–susceptibility locus maps to chromosome 20q11. 2. *The American Journal of Human Genetics* 63, 1749–1756.
- 9 - Menconi, F., Oppenheim, Y.L., and Tomer, Y. (2008). Graves' Disease. pp. 231–235. In: Shoenfeld, Y., Cervera, R., and Gershwin, M.E., (eds), *Diagnostic Criteria in Autoimmune Diseases.* Humana Press Totowa (2008). Graves' Disease. pp. 231–235. In: Shoenfeld, Y., Cervera, R., and Gershwin, M.E., (eds), *Diagnostic Criteria in Autoimmune Diseases.* Humana Press Totowa, 231–235.
- 10 - Louwerens M, Appelhof BC, Verloop H, et al, 2012 Fatigue and fatigue-related symptoms in patients treated for different causes of hypothyroidism. *Eur J Endocrinol* 167: 809–815.
- 11 - Arnaud-Lopez L, Usala G, Ceresini G, et al, 2008 Phosphodiesterase 8B gene variants are associated with serum TSH levels and thyroid function. *Am J Hum Genet* 82: 1270–1280.
- 12 - Dechairo BM, Zabaneh D, Collins J, et al, 2005 Association of the TSHR gene with Graves' disease: the first disease specific locus. *Eur J Hum Genet* 13: 1223–1230.
- 13 - Cerbone M, Agretti P, De Marco G, et al, 2013 Nonautoimmune subclinical hypothyroidism due to a mutation in TSH receptor: report on two brothers. *Ital J*

Pediatr 39: 5.

- 14 – Yin X, Latif R, Bahn R, Tomer Y, Davies TF, 2008 Influence of the TSH receptor gene on susceptibility to Graves' disease and Graves' ophthalmopathy. *Thyroid* 18: 1201–1206.
- 15 – Gu LQ, Zhu W, Zhao SX, et al, 2010 Clinical associations of the genetic variants of CTLA-4, Tg, TSHR, PTPN22, PTPN12 and FCRL3 in patients with Graves' disease. *ClinEndocrinol (Oxf)* 72: 248–255.
- 16 – Maniatis, T.; Fritsch, E.F. and Sambrook, J. (1982). *Molecular cloning :Laboratory manual*. Cold Spring Harbor laboratory. New York.
- 18 – Yin, X.; Latif, R.; Bahn, R.; Tomer, Y. and Davies, T. F. (2008). Influence of the TSH Receptor gene on susceptibility to Graves' disease and graves ophthalmopathy. *THYROID.MaryAnnLiebert.Inc.* 18.(11):1201–1206.
- 19 – Ayala 1982
- 20 – www.endocrine.niddk.nih.gov. NIH Publication No. 14–6284 .February 2014.
- 21 – Weetman, A.P.(1999). Autoimmunity and endocrinology. *ExpClinEndocrinol Diabetes*.107: 63–66.
- 22 – Gilbert, W.(1978). Why genes in pieces? .*Nature*. 271:501.
- 23 – Amsellem, S.; Briffaut, D.; Carrie, A.; Rabes, J.P.; Girardet, J.P.; Fredenrich, A. Moulin, P.; Krempf, M.; Reznik, Y.; Vialettes, B.; Gennes, J.L.; Brukert, E.; Benlian, P.(2002). Intronic mutations outside of Alu-repeat-rich domains of the LDL receptor gene are a cause of familial hypercholesterolemia. *Hum. Genet*.111:501–510.
- 24 – King, K.; Flinter, F.A.; Nihalani, V.and Green, P.M.(2002). Unusual deep intronic mutations in the COL4A5 gene cause X linked Alport syndrome. *Hum. Genet* .111:548–554.
- 25 – Xie, X.; Lu, J.; Kulbokas, E.J.; Golub, T.R.; Mootha, V.; Lindblad-Toh, K. Lander, E.S.andKellis, M.(2005). Systematic discovery of regulatory motifs in human promoters and 30 UTRs by comparison of several mammals. *Nature*. 434:338–345.

- 26 – Kakinuma, A. and Nagayama, Y.(2002). Multiple messenger ribonucleic acid transcripts and revised gene organization of the human TSH receptor. *Endocr. J.* 49:175–180.
- 27 – Graves, P.N.; Tomer, Y.; Davies, T.F.(1992). Cloning and sequencing of a 1.3 KB variant of human thyrotropin receptor mRNA lacking the transmembrane domain.*Biochem .Biophys. Res. Commun.* 187:1135–1143.
- 28 – Thai, T.H. ; Calado, D.P.; Casola, S.; Ansel, K.M.; Xiao, C.; Xue, Y.;Murphy, A.; Friendewey ,D.; Valenzuela, D.; Kutok, J.L.; Schmidt–Supprian, M.; Rajewsky, N.; Yancopoulos, G.; Rao, A. and Rajewsky, K.(2007). Regulation of the germinal center response by microRNA–155. *Science* 316:604–608.

التأثير الفسلجي لحامض الهيوميك والاكسينات على بعض الصفات التشريحية لنبات حشيشة
الليمون (*Cymbopogon citratus* L.)

شاكرمهدي صالح	جميل ياسين التميمي	ايوب جمعة البياتي
كلية الزراعة-تكريت	كلية الزراعة-تكريت	كلية التربية للنبات-جامعة تكريت

Email:Ayyub_Juma@Yahoo.com

الخلاصة

اجريت هذه الدراسة باستخدام سنادين خلال الموسم ٢٠١٠ لدراسة تأثير المعاملة بحامض الهيوميك بثلاث مستويات (H0) من دون معاملة، H1: الرش بحامض الهيوميك تركيز 1.5 مل/لتر ماء و H2: اضافة حامض الهيوميك الى التربة تركيز 1.5 مل/ 2 لتر ماء) والرش بمنظم النمو الاوكسين باربع مستويات (A0) من دون رش، A1: الرش ب IAA بتركيز ١٥٠ ملغم/لتر و A2: الرش ب IBA بتركيز ١٥٠ ملغم/لتر و A3: الرش بخليط IAA و IBA تركيز 150 ملغم/ لتر) في الصفات التشريحية ونسبة الزيت الطيار لنبات حشيشة الليمون.

بينت النتائج ان اضافة حامض الهيوميك الى التربة والرش بخليط منظمي النمو اعطت تفوق في اعطائه اعلى عدد خلية زيتية في نصل والعرق الوسطي وغمد الورقة بلغ 5.88، 5.88، 6.88 خلية زيتية في حين كانت اقل القيم ٣.٦٦ و ٢.٦٦ و ٣.٦٦ لدى معاملة المقارنة على التوالي كما تفوق التداخل نفسه باعطائه على نسبة زيت طيار بلغ 1.06% وكانت اقل نسبة للزيت الطيار ٠.٦٤% لدى معاملة المقارنة.

*البحث مستل من اطروحة دكتوراه

المقدمة

ان كثرة أمراض العصر الحديثة والخطر الناجم عن التأثيرات الجانبية للدوية الكيميائية المستخدمة، كل هذه الاسباب كانت كافية لان يتوجه أو ينصح الناس بأن يتوجهوا الى الطبيعة في البحث عن النباتات ذات التأثير الطبي في معالجة الامراض(المياح ، ٢٠٠١).

يعد نبات حشيشة الليمون Lemon grass (*Cymbopogon citratus* L.) من النباتات الطبية ذات الاستعمال الواسع منذ بينت الدراسات القديمة والحديثة ان لهذا النبات فوائد طبية كثيرة لمحتواه العالي من الزيت الطيار الذي يحتوي على العديد من المركبات خصوصاً المركب الرئيسي Citral الذي تتراوح نسبته بين ٦٥-٩٠% ومركب الميرسين ١٠-٢٥% والجيرانول ١-٤% اذ يستخدم هذا النبات كمطهر ومسكن لوجاع الرأس وعلاج الروماتيزم (الراوي وجاكرة فارتى ، ١٩٨٨) .

استخدمت عدة طرق لدراسة توزيع الزيوت الطيارة في النباتات منها الكيمياء النسيجية والمجهريية (Luthra وآخرون ، ٢٠٠٧) وتبين من الدراسات ان هجن بعض الانواع تختلف بمحتوى زيتها الطيار من المركبات الفعالة فبعضها على سبيل المثال غني بالسترال Citral بنوعيه a و b والبعض الاخر يفتقد لهذا المركب ويحتوي على الجيرانول بدلاً عنه (Hussain , 1994) تشير الدراسات السابقة على حشيشة الليمون الى وجود قطرات زيتية Oil drops في البشرة السفلى وخلايا النسيج المتوسط وكذلك في الخلايا المحركة Motor cell واللحاء (Tsai ، ١٩٧٨ و Ming وآخرون ، ١٩٩٦). في النوع *C. winderia* لوحظ وجود خمسة انواع من الشعيرات الغدية الدقيقة glandular micro hairs في البشرة العليا وان عدد هذه الخلايا يتناسب مع محتوى الزيت الطيار وتركيبه الكيمياوي (Iruthayathas و Herath ، ١٩٨٢). اما في النوع *C. citratus* فان تجمع السترال تم الكشف عنه باستخدام كاشف شف Schiff's reagent وذلك في خلايا مفردة في النسيج المتوسط (Lewinsohn وآخرون ، ١٩٩٨) . وفي هذا الخصوص اشار Luthra وآخرون (٢٠٠٧) الى ان الخلايا المفردة الحاوية على السترال هي خلايا حشوية Paranchymatous Cells مدفونة في الجزء السفلي من النسيج المتوسط وتقع عادة بالقرب من الانسجة غير الخضر وكذلك بين الحزم الوعائية وان هذه الخلايا الزيتية غير مميزة مظهرياً عن الخلايا الحشوية المجاورة لها، هذا وتبين من مراجعة المصادر العلمية المتوافرة انه لا توجد دراسة علمية على تشريح نبات حشيشة الليمون محلياً وبالتحديد فيما يتعلق بالتراكيب الإفرازية لها النباتات.

ان التأثيرات الضارة للاسمدة الكيميائية كانت أهم الاسباب التي أدت حفزت المختصين في الزراعة على الاعتماد على الاسمدة العضوية (الزهاوي ، ٢٠٠٧) ومن الاسمدة العضوية المستعملة حامض الهيوميك Humic acid والذي يعد من أحد المركبات الدبالية الناتجة من تحلل المادة العضوية (Leonard ، ٢٠٠٨). يتأثر حجم وطول وقطر العناصر الناقلة (الخشب واللحاء) وكذلك حجم وعدد التراكيب الافرازية بالمغذيات (الاسمدة الكيميائية والعضوية) ومنظمات النمو والعمليات الزراعية الاخرى . ، فقد أكد Azzaz وآخرون (٢٠٠٧) ان معاملة نبات الاقحوان نوع *Calendula officinalis* L. بحامض الهيوميك تركيز ٦ كغم/فدان ومنظم النمو GA₃ تركيز ١٠٠ ملغم/لتر قد زاد من عدد الحزم الوعائية للساق ، طول الحزمة وعدد وقطر انسجة اللحاء. كما وجد في دراسة أخرى ان معاملة نبات فول الصويا بحامض الهيوميك تركيز ومنظم النمو GA₃ قد ادت الى زيادة سمك نسيجي الخشب واللحاء مقارنة بالنباتات غير المعاملة (Ateya ، ٢٠٠١) . وقد وجد من خلال الدراسات ان لمنظمات النمو تأثيراً في زيادة محتوى النباتات من الزيت الطيار من خلال زيادة نمو المجموع الخضري او من خلال زيادة عدد الغدد او الخلايا او التراكومات الحاوية على الزيت الطيار ففي دراسة اجراها Singh و Hippalgaonkar (١٩٩٣) وجدا ان التراكيب المختلفة من الكاينتين قد زادت من عدد الغدد الزيتية وحاصل الزيت في أوراق نبات الباتشولي. وحصل Anilkumara (٢٠٠٥) على زيادة في عدد الغدد الزيتية في أوراق نبات الباتشولي نتيجة المعاملة بـNAA و GA₃ تركيز ٢٠ ملغم/لتر وبلغت اعداد الغدد الزيتية ٢١.١١ و ٢١.٨٨ غدة زيتية في الورقة بعد ٦٠ و ٩٠ يوماً من الزراعة على التوالي.

بين Lopez وآخرون (٢٠٠٨) ان استخدام المواد الدبالية المتحللة كوسط لنمو لنبات أكليل الجبل في المشتل قد زاد من النمو والمحتوى المعدني وكذلك كمية الزيت الطيار ومواصفاته. اظهرت الدراسة التي اجريت من قبل AL-Ahl وآخرون (٢٠٠٩) على نبات البردقوش البري *Origanum vulgare* L. حصول زيادة في كمية الزيت الطيار ومكوناته (مركب الكارفاكرول Carvacrol متبوعاً بالبيتا-سايمين-cymen B- الثربينين Terpenin) كنتيجة لمعاملة النبات بهيومات البوتاسيوم. ، كما بين التميمي (٢٠٠٩) ان اضافة حامض الهيوميك مع مياه الري سبب زيادة معنوية في كمية الزيت الطيار ووزنه النوعي لنبات أكليل الجبل،

ان منظمات النمو النباتية بإمكانها ان تؤثر في انتاج الزيت الطيار ومكوناته الكيميائية (Claudia ، ٢٠١٠) . فقد أظهرت عدة نباتات عطرية زيادة في حاصل الزيت الطيار نتيجة المعاملة بمنظمات النمو مثل NAA والسايبتوكاينين (Farooqi و Shukla ، ١٩٩٠) ولاحظ Ansari وآخرون (١٩٨٨) زيادة سمك وطول اوراق نبات حشيشة الليمون نوع *C.jawaraneusa* L. عند معاملته بمنظمي النمو IAA و GA₃ مما انعكس ايجابيا في حاصل الزيت ومحتوى الزيت الطيار من المركب piperitone. وحصلت زيادة في محتوى الزيت الطيار من مركب السترال لدى معاملة نبات حشيشة الليمون *C.flexosus* بمنظمات النمو

النباتية (Misra و Srivastava ، ١٩٩١) كماحصلت زيادة في نسبة الزيت الطيار عند معاملة نبات حشيشة الليمون L. *C. citratus* بمنظم النمو IBA تركيز ١٥٠ ملغم/لتر (Saeid وآخرون ، ١٩٩٤ . واكدت Reda وآخرون (٢٠٠٧) في دراستها حول تأثير نقع بذور الزعتر بـ IBA هناك زيادة في نسبة الزيت الطيار . كما اضافت في دراسة اخرى الى حصول زيادة في نسبة الزيت الطيار لنبات البابونج المعامل بالـ IAA تركيز ٥٠ ملغم/لتر لدى المعاملة بالمنظم نفسه بتركيز ١٠٠ ملغم/لتر (Reda وآخرون ، ٢٠١٠).

المواد وطرق العمل

اجريت هذه الدراسة في الظلة الخشبية في المشتل التابع الى جامعة تكريت في الموسم الزراعي ٢٠١٠ على نباتات حشيشة الليمون *Cymbopogon citratus* L. وتمت زراعة النباتات على شكل خلفات متماثلة تحتوي على مجموعة جذرية ليفية تم الحصول عليها من مشتل الجامعة بتاريخ ١/٤/٢٠١٠ في اصص بقطر ٣٠ سم وارتفاع ٣٠ سم مُلئت بالزيميج والبتاموس بنسبة ٢ : ١ وبوزن ٨ كغم وبواقع ٥ سنادين للمعاملة الواحدة وفق تصميم التجربة المعد لهذه الدراسة. نفذت التجربة العاملية وفق التصميم العشوائي الكامل (CRD) تضمنت التجربة عاملين هما حامض الهيوميك بثلاث معاملات ومنظمات النمو باربعة معاملات وكررت كل معاملة ثلاث مرات. حلت البيانات احصائياً باستخدام التحليل الاحصائي ANOVA وقورنت متوسطات المعاملات باختبار دنكن متعدد الحدود عند مستوى احتمال ٥% (الراوي وخلف الله ، ٢٠٠٠) باستخدام برنامج الحاسوب Minitab.

شملت التجربة العاملية عامين الاول حامض الهيوميك الذي استخدم بشكل 18 Liqhumus كسماد عضوي (تجاري). اذ استخدم بثلاث معاملات هي الرش بحامض الهيوميك بتركيز ١.٥ مل/لتر ماء ورمزها H₁ ، السقي بحامض الهيوميك بتركيز ٠.٧٥ مل/لتر ماء ورمزها H₂ ، اضافة الى عدم اضافة حامض الهيوميك ورمزها H₀ (معاملة المقارنة) . والعامل الثاني هو الرش بالاكسينات باربعة معاملات هي الرش بـ ١٥٠ ملغم/لتر من IAA ورمزها A₁ ، الرش بـ ١٥٠ ملغم/لتر من IBA ورمزها A₂ والرش بخليط من ١٥٠+١٥٠ ملغم/لتر من IBA + IAA ورمزها A₃ اضافة الى معاملة عدم الرش بالاكسينات (المقارنة) حيث استخدم الماء المقطر ورمزها A₀ . وبذلك يصبح عدد المعاملات العاملية ١٢ معاملة في كل مكرر ناتجة من تداخل العامل الاول والثاني وتمثلت كل معاملة به سنادين وكررت المعاملات ثلاث مرات ضمن التصميم العشوائي الكامل CRD . وقد عوملت النباتات بالمواد اعلاه بعد وصولها لارتفاع ٥٠ سم وتوالت لمعاملات رش النباتات كل اسبوعين ولثلاث مرات لكل من الحامض

العضوي والاكسين. وتمت عملية الرش عصراً لتفادي التبخر وبشكل معزول لتلافي تداخل المعاملات بعد عملية الرش وتمت دراسة الصفات التالية

*الصفات التشريحية: تم تحضير مقاطع طولية ومستعرضة لورقة نبات حشيشة الليمون بطريقة القطع اليدوي الحر Free hand sectioning ثم صبغها بصبغة السودان ٤ أو السودان ٣ المحضر بالماء (الخرجي وعزيز، ١٩٨٩) أو باستخدام كاشف شف Schiff's reagent الذي تم تحضيره بإذابة ١% (وزن/حجم) parasanine chloride و ٤% sodium bisulphate في HCL (0.25N) وتم فحص الشرائح باستخدام مجهر مركب نوع Olympus وتصويرها باستخدام كاميرا رقمية digital camera نوع Sony. كما تم حساب اعداد الخلايا الافرازية (أي الخلايا الزيتية Oil cells) في المقاطع المستعرضة لمنطقة العرق الوسطي وطرفي نصل الاوراق وغدها وللمعاملات المدروسة كافة وذلك في كل حقل مجهر تحت قوة التكبير (X١٠). وتجدد الاشارة هنا الى ان القراءات استندت الى ثلاث مكررات لكل معاملة مدروسة.

*النسبة المئوية للزيت الطيار: قدرت نسبة الزيت الطيار بأخذ ٥٠ غم من المجموع الخصري الجاف للنبات لكل وحدة تجريبية ولثلاث مكررات بطريقة British pharmacopea (١٩٨٨) باستعمال جهاز Clevenger قطعت النباتات الى قطع صغيرة بطول ٠.٥-١ سم ووضعت في الدورق الخاص بالجهاز والذي بحجم ١٠٠٠ مل ثم اضيف ٥٠٠ مل من الماء المقطر. اجريت عملية الاستخلاص بتسخين الدورق بمصدر حراري ٤٠-٥٠ م استمرت عملية الاستخلاص لمدة ٤ ساعات أوقف التسخين وترك الجهاز حتى يبرد لكي تتجمع أكبر كمية من الزيت الطيار فوق عمود الماء في الجهاز وتم قياس النسبة المئوية للزيت الطيار على اساس الحجم/وزن .

النتائج والمناقشة

يظهر من الشكل (١) بان التداخل بين حامض الهيوميك والاكسينات وخليطهما كان معنوياً تميزت فيه المعاملة H_2A_3 بتفوقها معنوياً على معاملة المقارنة وبقية المعاملات بأعلى عدد خلايا زيتية بلغت (٥.٨٨) وكان أقل عدد خلايا زيتية في أوراق نباتات المعاملة H0A2 بلغ (٣.٦٦).

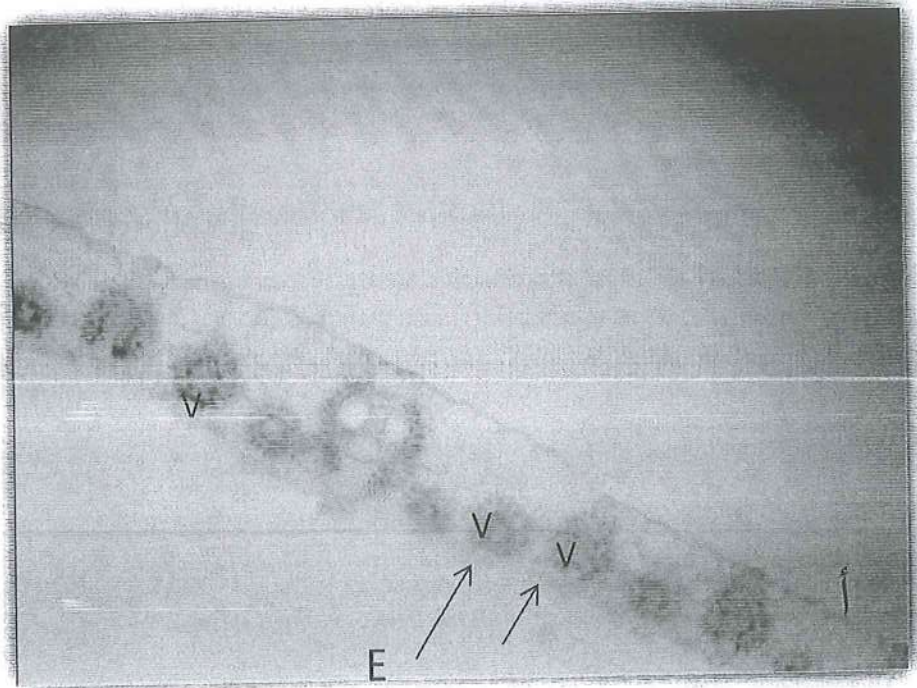
ويوضح الشكل (٢) التداخل بين حامض الهيوميك والاكسينات كان معنوياً تميزت فيه نباتات المعاملة H_2A_3 بأعلى عدد خلايا التداخل بين حامض الهيوميك والاكسينات كان معنوياً تميزت فيه نباتات المعاملة H_2A_3 بأعلى عدد خلايا زيتية في العرق الوسطي بلغ (٥.٨٨) في حين كان أقل عدد خلايا زيتية لدى معاملة المقارنة بلغ (٢.٦٦).

ينضح من الشكل (٣) وجود تأثير معنوي موجب للتداخل بين الحامض العضوي والاكسينات في عدد الخلايا الزيتية في غمد ورقة حشيشة الليمون تميزت فيه نباتات المعاملة H_2A_3 بأعلى عدد خلايا زيتية في غمدها بلغ (٦.٨٨) في حين أقل عدد للخلايا الزيتية كانت عند نباتات المقارنة بلغ (٣.٦٦).

ان سبب زيادة عدد الخلايا الزيتية ربما يعود الى دور السماد العضوي في تجهيز النبات بالعناصر الغذائية الكبرى والصغرى من خلال تحسين الخواص الفيزيائية والكيميائية للتربة (Zhang و Ervin ، ٢٠٠٤ و Ali وآخرون ، ٢٠٠٨) وهذا بدوره يؤدي الى زيادة الفعاليات الفسيولوجية وبالتالي زيادة في عدد الخلايا الزيتية الحاوية على الزيت الطيار والى دور منظمات النمو في زيادة المساحة الورقية من خلال زيادة طول وعرض الخلايا (Pappaiah و Muthuswamg ، ١٩٨٠)

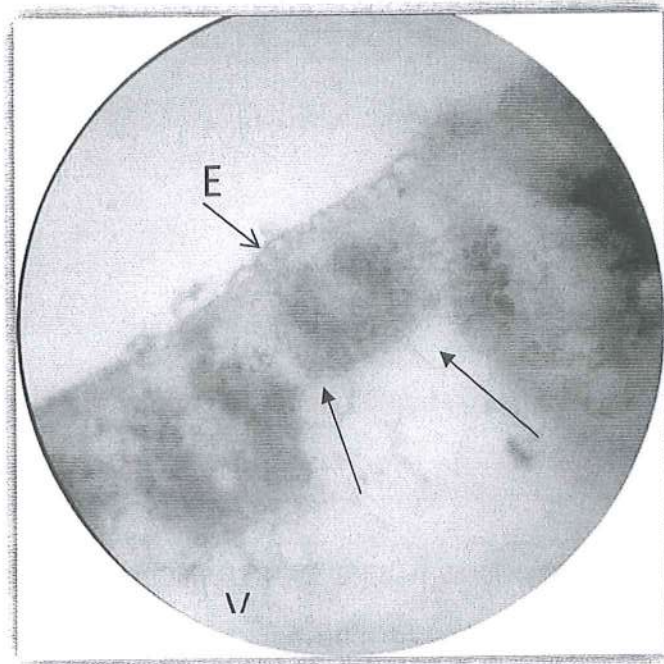
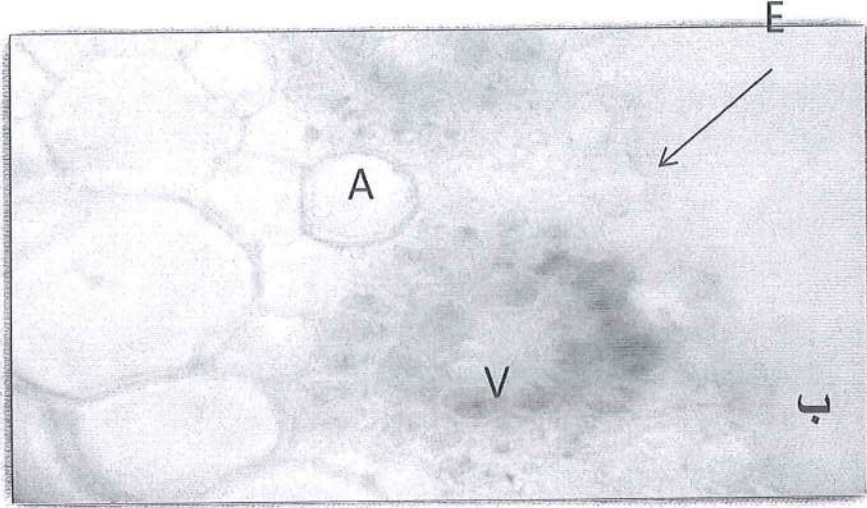
ان نتائج الدراسة الحالية تبين ان الزيت الطيار في النوع *C.citratus* موجود حصراً في خلايا خاصة من ميزوفيل الورقة وبالتحديد في طرفي النصل (٤) ومنطقة العرق الوسطي شكل (٥) وكذلك في غمد الورقة شكل (٧) هذه الخلايا الافرازية هي خلايا غير خضراء (اي لا تحتوي على بلاستيدات خضر أو كلوروفيل) موجودة

في الجزء السفلي من النسيج المتوسط غير الاخضر في مواقع مجاورة للحزم الوعائية أو بين الحزم الوعائية وهو ما يتفق مع Lewinsohn وآخرون (١٩٩٨) و Luthra وآخرون (٢٠٠٧). كما تبين من الدراسة ان الصبغات المائية المخففة للسفرانين والسودان ٤ والسودان ٣ هي مواد جيدة للكشف عن هذه الخلايا الافرازية بوصف السفرانين صبغة عامة تصبغ الجدران الملكننة باللون الاحمر وكذلك صبغتي السودان ٤ والسودان ٣ عدا ذلك فلم يتم الحصول في هذه الدراسة على نتائج جيدة للكشف عن هذه الخلايا باستخدام الصبغات الكحولية ومحلول شف اي

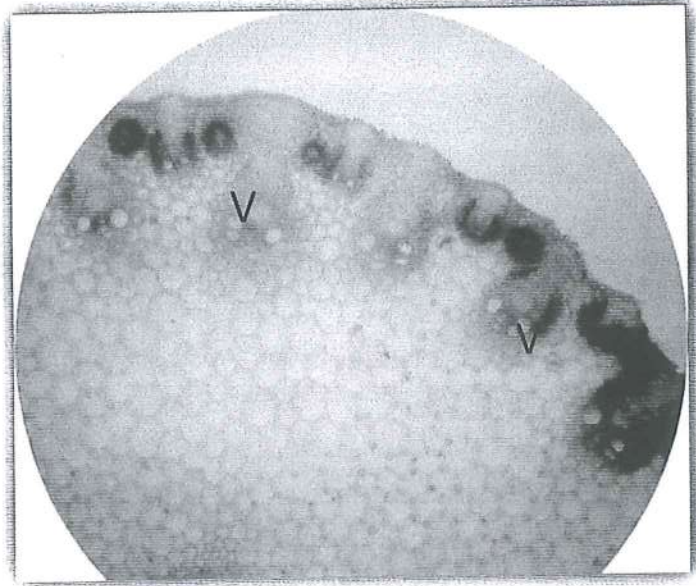


شكل (٤) مقطع مستعرض لنصل ورقة حشيشة الليمون مثبتة بالـ FAA بين الخلايا الزيتية () في النصل .

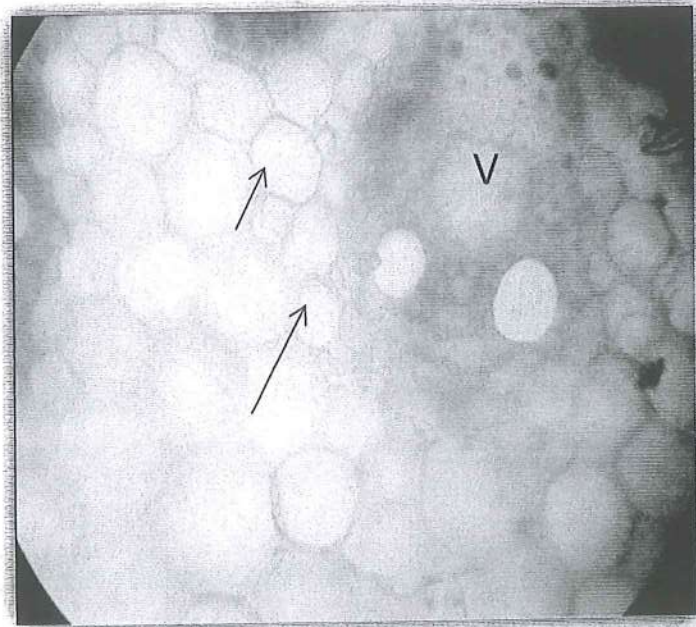
أ-تكرار الخلايا الإفرازية.ب-مكبر من (أ) يبين خلية إفرازية لجدران ابتدائية مسمكة تحت قوة التكبير (X٤٠)



شكل (٥) مقطع مستعرض للعرق الوسطي لورقة حشيشة الليمون (غير مثبتة بالـ FAA) بين الخلايا الإفرازية () في النصل تحت قوة تكبير (X٤٠)



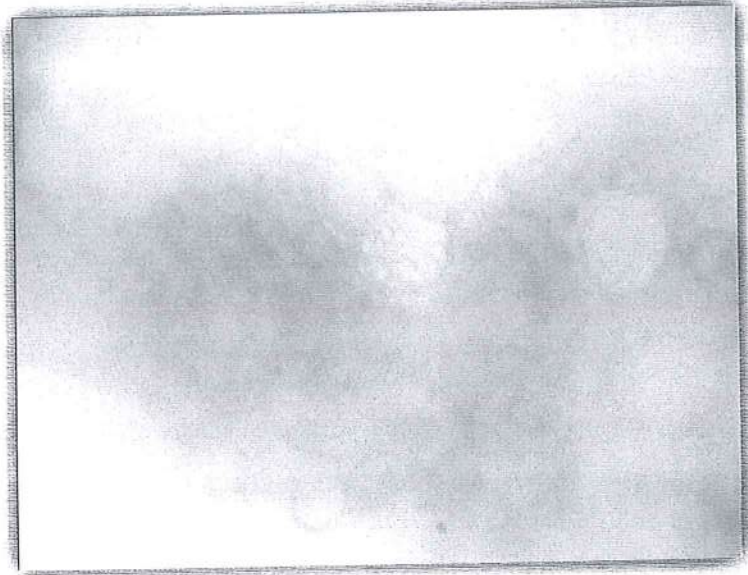
أ



شكل (٧) مقطع مستعرض لغمد ورقة طرية من حشيشة الليمون يبين الخلايا الإفرازية في الغمد. أ-قطاع يبين تكرار الخلايا الإفرازية تحت قوة التكبير (10X). ب-مكبر من (أ) يبين الخلايا الإفرازية بجدرانها الابتدائية المسمكة بلونها الاحمر تحت قوة التكبير (40X)

خلاف ما أشار اليه Luthra وآخرون (٢٠٠٧) في ان محلول شف جيد في الكشف بعد Schiff's reagent كاشفاً جيداً عن هذه الخلايا ويبدو ان هذه الخلايا الإفرازية تفقد زيتها الطيار (أو نسبة كبيرة منه) اثناء عمليات التحضير (تحضير الشرائح) وبالتالي يصعب الكشف عنها على هذا الاساس ومع ذلك فان الدراسة الحالية كشفت عن وجود كميات من الزيت المثبت Fixed oil في هذه الخلايا وذلك بشكل قطرات زيتية مختلفة الحجم (شكل ٦) على ان ذلك

قليل التردد ولا يمكن التعويل عليه في الكشف عن الخلايا الافرازية موضوع البحث ، على اية حال فان هذه الدراسة لم تظهر القطرات الزيتية فيها ولجميع المعاملات على ان كواشف خاصة بالزيوت المثبتة أو سلفياتها او مشتقاتها قد تفيد مستقبلاً للكشف عن الخلايا الافرازية في هذا النبات. وبينت النتائج ايضا ان بعض



شكل (٦) مقطع مستعرض لنصل ورقة طرية من حشيشة يبين قطيرات زيتية () في الخلايا الافرازية تحت قوة تكبير (X٤٠)

خلايا الميزوفيل السفلي والبشرتين في تحضير المقاطع اليدوية قد تأخذ لون الصبغات المعتمدة في الدراسة عند تركها لفترة طويلة مما يزيد من نسبة الخطأ في تشخيص الخلايا الافرازية.

ومن الملاحظات المهمة في تشخيص الخلايا الافرازية في هذه الدراسة ان هذه الخلايا تتوسط عدداً من خلايا الميزوفيل غير الخضراء لتأخذ شكلاً وردياً *rossette* او نجمياً مما يسهل تقريب تشخيصها لاسيما في منطقة العرق الوسطي وغمد الورقة علماً ان هذا الشكل الوردي أو النجمي للتركيب الافرازية في المقاطع المستعرضة أظهرته دراسات أخرى مثل دراسة العزاوي (٢٠١٠) ساق نبات الحامول *Cuscuta* . هذا وتبين من مراجعة المصادر العلمية المتوفرة مثل *Luthra* واخرون (٢٠٠٧) ان هناك نتائج متضاربة حول تاثير الهرمونات النباتية في المحتوى الكيماوي النوعي للنباتات الطبية (مثل حشيشة الليمون) اذ تشير بعض المصادر الى اختلاف هذا المحتوى بالمعاملات الهرمونية الا انه لا توجد اثباتات قوية في هذا الصدد ، اما على الصعيد الكمي فقد بينت الدراسة الحالية ان هناك

تأثير ايجابي(زيادة كمية مكونات الزيت الطيار) للمعاملات الهرمونية مما يزيد من القيمة الاقتصادية للنبات الطبي قيد الدراسة ان من الصعوبة بمكان ما تفسير التغيرات في المحتوى الكمي والنوعي .

الشكل (٨) يوضح وجود وجود تداخل معنوي موجب لحمض الهيوميك مع الاوكسينات في تأثيرها في نسبة الزيت اذ تميزت نباتات المعاملة H_2A_3 باعطائها أعلى نسبة بلغت (١.٠٤%) مقارنة مع النباتات غير المعاملة والتي اعطت أقل نسبة بلغت (٠.٦٨%). وقد يعود سبب تفوق المعاملة H_2A_3 في النسبة المئوية للزيت الطيار الى دور حامض الهيوميك والمواد الهيومية في المساعدة على تسهيل تجهيز العناصر الغذائية وانتقالها الى النبات اذ تعد التغذية من العوامل التي تغير من الانتاج الكمي والنوعي للزيت الطيار(Sangwan ، ٢٠٠١) كما ان العناصر الغذائية الموجودة في حامض الهيوميك قد تلعب دوراً مهماً للدهون وموافظاتها من خلال الادوار المهمة في العمليات الحيوية داخل النبات وانعكاس ذلك على تكوين الاحماض الدهنية والفسفوليبيدات ومن ثم كمية الدهون ووزنها النوعي ومعامل انكسارها (التميمي ، 2009) و اشار Anilkumara (٢٠٠٥) ان الزيادة في نسبة الزيت الطيار ناتج عن دور منظمات النمو في التأثير على انزيمات مسار التمثيل الحيوي من خلال زيادة نشاط هذه الانزيمات وزيادة نسبة الزيت الطيار.

المصادر :

التميمي ، جميل محمد ياسين علي كهف.(2009).تأثير حامض الهيوميك ومستخلصات الاعشاب البحرية في النمو والصفات الكيميائية وصفات الزيت لنبات أكليل الجبل (*Rosemarinus officinalis L.*) وقائع المؤتمر العلمي السادس ، قسم علوم الحياة كلية التربية ، جامعة تكريت ، ص ١-١٧.

الخرجي،طالب عويد وفلاح محمد عزيز(١٩٨٩).العملي في تشريح النبات والتحضيرات المجهرية.جامعة صلاح الدين، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي ، جمهورية العراق.

الراوي ، علي ، جاكرا فرتي. (1988).النباتات الطبية في العراق. الطبعة الثانية ، مكتبة البقطة ، بغداد.

الراوي،خاشع محمود وعبد العزيز خلف الله(2000).تصميم وتحليل التجارب الزراعية.دار الكتب للطباعة والنشر،جامعة الموصل.

الزهاوي ، سمير محمد أحمد.(2007).تأثير الاسمدة العضوية المختلفة وتغطية التربة في نمو وانتاج ونوعية البطاطا
Solanum tuberosum L. رسالة ماجستير ، كلية الزراعة ، جامعة بغداد ، وزارة التعليم العالي والبحث
العلمي ، جمهورية العراق.

العزاوي، عمر طارق(٢٠١٠).دراسة تصنيفية وتشريحية عن طفيلي الهالوك.رسالة ماجستير،كلية التربية،جامعة تكريت
، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي - جمهورية العراق.

المياح ، عبد الرضا علوان(2001). النباتات الطبية والتداوي بالاعشاب .مركز عبادي للدراسات والنشر ، صنعاء ،
اليمن.

AL-AhI-Said , H.A. ; Hasnaa , S.A. ,and Hendawy , S.F.(2009). Effect of potassium
humate and nitrogen fertilizer on herb and essential oil of oregano
under different irrigation interals . Ozean Journal of Applied Science ,2(3):
p.319-323.

Ali, N.K. ; Mohsen , B. , Mesbah , Y. ,Ping , L. Ancheng and Nemat-Allah .
(2008).Effect of humic acid on plant growth nutriient uptake and post
harvest life of gerbera. Journal of Plant nutrient,31(12) : 2155-2167.

Anilkumara , M.(2005). Effect of plant growth regulator on growth and yield of
patchonli (*pogostemon cabline* benth L.) MSc thesis , College of
Agriculture , Dharwad , University of Agriculture Science , India . Ansari ,
S.H. ; Quadri , J.S. & Jain , V.K.(1988). Effect of plant hormones

on the growth and chemical composition of volatile oil of cymbopogon

jawarancusa (Schult). Indian Journal of Forestry , 11(2):1

Ateya, A.G.E. (2001). Morphophysiological studies on soy bean (*Glycin max* L.) plants. Agric. Thesis M.Sc Bot. Fac. of Kafr El-Shaikh, Tanta Univ., Egypt.

Azzaz, N.A., Hassan, E.A., and Emary, F.A. (2007). Physiological, anatomical and biochemical studies on pot marigold (*Calendula officinalis* L.) plants. African Crop Science 1727-1733.

Claudia, L., Vieire, J.C., and Silverio, P. (2010). Growth regulations and essential oil production. Braz. j. Plant., 22(2):99-102.

Farooqi, A.H.A., and Shukla, A. (1990). Utilization of plant growth regulators in aromatic plant production. Chromotography, 12:152-157.

Iruthayathas, E.E., and Herath, H.M.V. (1982). Microhairs of citronella leaves and relationship to components of citronella oil. Trap. Agric., 59:227 - 230.

Lawrence, B.M. (1984). A review of the world production of essential oils. perform, Flav., 10(5):1-16.

Leonard, A. G. (2008). Humic Acid: 100% Natural, Many Uses. Golden Harvest Organic., LLCTM.

Lewinsohn, E.; Dudai, N.; Tadmor, Y., and Katzir, I. (1998). Histochemical localization of citral relationship accumulation in lemon grass leaves (*Cymbopogon citrates* DC. Stap, poaceae). Ann Bot.

Lopez,R., F.E. Cabera, F. Madajen, Sancho & M. Alvares(2008).urban compost as alternative for peat in forestry nursery growing media. Dynamic plant. 1 Special Issue1 (2008). Composts 1:60–6

Luthra,R.,Ashok,k.,and Deepak,G.(2007).Histochemical Localization of Citral Accumulating Cite in lemon grass (*C.flexosus* Ness Ex.Steud)Wats Cultivar OD-19.

Misra ,A.andSrivastava,N.K.(1991).effect of the tria contend formulation Miraculan on photosynthesis,growth,nutrient uptake and essential oil yield on lemon grass(*Cymbopogon flexous*,steud,Walts.)plant growth Regulation,10(1):57–63

Pappaiah,C.M.,and muthuswamy,S.(1980).Effect of growth regulators on the Thimmaparem.Southindian leaf anatoming of *J.grandiflrum* L.clone Horticulture,30(1):112–113.

Reda,F.;Baroty,G.S.A.;Talaat,I.M. andAbdel–rahim,I.A.(2007).Effect of some growth regulators and vitamins on essential oil,phenolic contents and activity of Oxi reductase enzyme of *Thymus vulgaris* L.World Journal of Agricultural Science.3(5):630–638.

Reda,F.;Abdel–Waheed,M.S.A.andKarima,M.Gamal El–din.(2010).Effect of Indol acetic acid,gibberellic acid and Kinetin of vegetative growth,Flowering, plant essential oilpattern of (*Chamomile recutita* L.rausch)Word Journal of Agriculture agricultural Science.6(5):595–600.

- Saeid, H.M., Hussein, M.S., and Sherbeny, S.E. (1994). Effect of some growth regulators on herb, oil yields and hormonal content of lemon grass. *Egyptian Journal of Horticulture*, 21(1):15–23.
- Sangwan, N.S.; Farooqi, A.H.; Shalbi, F. and Sangwan, R.S. (2001). Regulation of essential oil production in plants. *Plant Growth Regulation* 34:3–21
- Singh, G. and Hippalgaonkar. (1993). Influence of foliar applied Kinetin on growth and essential oil content of Patchouli. *Indian Perfumer*. 37(2):35–36.
- Tsai, Y. (1978). Studies on anatomic syndrome of the lemon grass (*Cymbopogon flexuosus* Stapf). *J. agric. Assoc. China*, 103:75–80.
- Zhang, X. and Ervins, E.H. (2004). Cytokinins-containing seaweed and humic acid extracts associated with creeping bent grass leaf cytokinins and drought resistance. *Crop Science*. 44:1737–1745

Physiological Effect of Humic acid and of Auxins on Some Anatomical Properties
of Lemon grass (*Cymbopogon citatus* L.)

Ayyub J.Al-bayaty

Dept.:Field crop

Jamel Y.attemem

Dept:Horticulture

Shakir M.Saleh

Dept:Field crop

Coll:Education of Women

Coll.:Agric.

Coll.:Agric

Uni.Tikrit

Abstrct

apot experiment was conducted in a lath house on lemon grass plant in university of Tikrit as Acomplete randomized design exeperiment with tow factors and Humic acid as (Liq humus18) without and with 16L/h (sprying and addition on soil directly and with 150 mg/L..The results Showed superior the treatment of addition of organic fertilizer with mixture of(IAA and IBA) gave higher number of oil cell reached 5.88,5.88 and 6.88 in the blade ,midrib and sheath respectively and the same treatment gave higher essential oil percentage by(1.04%).

*key words:Auxin,Humic Acid,Aromatic Plant,Volatile oil

التحري عن الأطوار الطفيلية المنقولة بواسطة خنفساء الطحين

الصدئية الحمراء *Tribolium castaneum*

م.الآء عماد توفيق

أ.م.د. أشرف جمال محمود

كلية التربية للنبات /قسم علوم الحياة /جامعة تكريت

Dr.ashraf2004@yahoo.com

الخلاصة: استهدف البحث التحري عن الأطوار الطفيلية المنقولة بواسطة خنفساء الطحين الصدئية الحمراء *Tribolium castaneum* وتم الحصول على الحشرة من الاسواق المحلية في محافظة صلاح الدين ، حيث عزلت خنفساء الطحين الحمراء من الطحين الابيض والاسمر ومن الرز، وتمت هذه الدراسة من بداية تشرين الثاني عام 2016 ولغاية شهر نيسان عام 2017، من خلال تغطية الحشرة (بواقع ٧٥ عينة) في المحلول الفسيولوجي لمعرفة أنواع الأطوار الطفيلية المنقولة خارجيا وايضا بعد تشريح (٧٥ عينة) وعزل امعاءها وعمل مسحات لبرازها وصبغها بصبغة اللوكلايودين Luogleioden . وكانت نسبة العينات الكلية الموجبة %22.66 حيث شخضت بيوض الديدان المعوية الطفيلية (دودة شريطية واحدة ودودتان خيطيتان) وهم: *Hymenolepis nana* و *Ascaris lumbricoides* و *Entrobisus vermicularis* بنسبة %61.76 ، %26.47 ، %11.76 على التوالي .

المقدمة Introduction: تعد الحبوب المصدر الرئيسي لغذاء الانسان وذلك لكونها مصدرا مهما للبروتين وخاصة في الدول الفقيرة والتي يجب على مواطنيهم الحصول على البروتين الحيواني ، كما انها تحتوي على الكاربوهيدرات التي تعد المصدر الرئيسي للطاقة ، كما تركز اهتمام الانسان بالحبوب من خلال حمايته لها من الاصابات الحشرية والفطرية وغيرها كم الآفات الاخرى التي تتعرض لها خلال فترات الخزن والتسويق) (حسن، ٢٠٠٨) .

ان البروتينات الموجودة في سويداء حبوب الحنطة هي الكلايدين والكلوتين حيث يكون مع مركب آخر يسمى الكلوتين الذي يجعل الحنطة تتفوق على غيرها في تصنيع الخبز والمحافظة على ثاني اوكسيد الكربون في العجينة ولهذا نجد ان الخبز المتكون من طحين الحنطة يكون متميز بهذه الخاصية التي لا توجد في طحين الحبوب الاخرى (حسن وحيدر، ٢٠١٤) .

ان خنافس الطحين تتغذى على جنين الحبوب لذا فأن نسبة الانبات في الحبوب المصابة تكون منخفضة لدرجة تستلزم استعمال كميات اكبر من النقاوة وان الطحين الناتج من طحن الحبوب المصابة بالحشرات تكون صفاته غير جيدة من حيث الطعم والرائحة والخواص الصناعية (مصطفى، ١٩٨٦) . كما ان الطحين المصاب بهذه الخنافس يفقد الكثير من الخواص التي تؤهلها ان يكون صالحا" لعمل لخبز كاللزوجة viscosity والمطاطية elasticity (الحريري، ١٩٧٨) .

واشارت المنظمة العربية للتنمية الزراعية (١٩٨٥) الى الاضرار الاقتصادية التي تسببها حشرات المخازن منها: تغيير طبيعة المواد، فقدان لوزن، والتلوث بمخلفاتها او افرازاتها الكيماوية المختلفة ونقلها للمسببات المرضية (Durbey,2003) . فضلا عن ما تسببه من ضرر بتقبيها البذور والثمار الجافة وتكاثرها على هذه المواد وتلويثها بجلود انسلاخها او بأجزاء من اجسامها او ببرازها وافرازها للشرائق وغير ذلك ، فضلا عن قلة وزن البذور وقلة نسب انباتها وعدم قبولها من قبل المستهلكين (العزاوي ومحمد،١٩٨٣).

وعندما تكون الاصابة شديدة في صوامع الحبوب فأن درجة حرارة الحبوب ترتفع وقد تصل الى ٤٢م أو اكثر فينتج عن هذه الحرارة رائحة غير مقبولة علاوة على انها تسبب تبخر الماء من المواضع الساخنة ثم يعود هذا الماء ويتكثف في المواضع الباردة ويؤدي الى تكثف الحبوب وانباتها وتعفنها فتتخفف قيمتها التجارية تبعاً لذلك (مصطفى،١٩٨٦).

تعود خنفساء الطحين الصدئية الحمراء *Tribolium castaneum* الى صنف الحشرات رتبة غمدية الاجنحة Coleoptera عائلة Tenebrionidae وشاع تسميتها بخنافس الطحين (قمل) الطحين بصورة عامة لصغر حجمها والاسم الانكليزي لها (Red flour Beetles)(Campbell & Runnion,2008).

كما اشار (الدوري،٢٠٠٢) بدراستهم للكثافة العددية لحشرات المنتجات المخزونة التي تصيب الحنطة او العدس او الفاصوليا والحمص والرز والحنطة في المخازن الخاصة بكل منها بأن اعلى نسبة اصابة كانت لحشرة خنفساء الطحين الصدئية الحمراء *T. castaneum*. واكد (الحديثي،١٩٨٩) حصول فقدان في وزن حبوب الحنطة المخزونة نتيجة تغذية الحشرة عليها بنسبة % 17.69 .

وشخصت اربعة انواع من الاوالي الطفيلية التي تنتقل بوساطة الخنافس في كاليفورنيا وكانت اوالي *Mattesi atrogodermae* بأعلى نسبة اصابة تلتها اوالي (*Adelina* sp.)(Hall et al.,1971). كما وشخصت مولدات الامشاج (الانثوية والذكورية) *Gametocytes* لأوالي الكوكسيديا *Adelina tribolii* في الاجسام الدهنية لخنفساء الطحين (Zizka,1969) .

كما وتنقل بايولوجيا" وميكانيكيا" الكثير من المسببات الطفيلية المرضية من الديدان المسطحة *Platyhelminthes* حيث تقوم الخنافس بدور العائل الوسيط لتلك الديدان (Poulin,1999; Prenter et al.,2004).

ان اختيار خنفساء الطحين الصدئية الحمراء *T. castaneum* للدراسة كان بسبب اهميتها الاقتصادية في اصابة الحبوب لمخزونة وانتشارها الواسع في العراق وبالتالي خطورة ما تنقله من المسببات المرضية.

المواد وطرائق العمل :

١- جمع العينات:

تم الحصول على الحشرة من الاسواق المحلية، وتم عزل خنفساء الطحين الحمراء من الطحين الابيض ومن الطحين الاسمر ومن الرز، لوجود فروق غذائية بينهم حيث ان (الطحين الاسمر) القيمة الغذائية الموجودة فيه اعلى لاحتوائه على فيتامين B1 وبروتين ونسبة عالية من النخالة والجنين مقارنة ب(الطحين الابيض) الذي يحتوي نسيج السويداء (نشا وكلوئين) فقط (حسن وحيدر،٢٠١٤).

جمعت عينات الخنافس عشوائياً وبواقع 150 حشرة في دور الكاملة من الاسواق المحلية في مدينة تكريت / محافظة صلاح الدين ، للفترة من تشرين الثاني عام 2016 ولغاية نيسان 2017، ووضعت العينات بعد جمعها في علب بلاستيكية معلّمة متقبّبة لدخول الهواء وتم نقلها إلى المختبر .

٢-طريقة العمل:

تم وضع كل حشرة على على حدة في 1 مل من المحلول الفسيولوجي ورجت جيداً وحفظت في الثلجة بصورة محكمة لحين فحص الأطوار الطفيلية العالقة بها وكررت هذه العملية مع 75 عينة وبواقع ٢٥ حشرة لكل من الطحين الابيض والاسمر والرز .

وتم عزل القناة الهضمية (الامعاء) لـ 75 عينة من حشرات الدراسة وبنفس التقسيم اعلاه وعمل مسحات من البراز وصبغت بصبغة اللوكلايودين Luogleioden . وشخصت العينات اعتماداً على المجسات الصولجانية الشكل باستخدام المجهر الضوئي نوع Olympus .

٣-التحليل الاحصائي:

تم التحليل الاحصائي لتحديد الفروقات المعنوية بين عينات لدراسة واستخدم مربع كاي Chi square test عند مستوى احتمالية $p > 0.05$.

النتائج والمناقشة: تم الحصول على بيوض الديدان الطفيلية المعوية لثلاث أجناس طفيلية من مجموع عينات خنفساء الطحين الصدئية الحمراء المأخوذة عشوائياً من اماكن مختلفة وبالغة ١٥٠ عينة وبنسبة (22.66%)، حيث تم تشخيص بيضة الدودة القزمية *Hymenolepis nana* ودودة الصفر الخراطيني *Ascaris lumbricoides* ودودة الديبوسية *Entrobilus vermicularis* (صورة ٣، ٢، ١) (الجدول 1).

جدول(1): النسبة المئوية لبيوض الديدان الطفيلية المعزولة من خنفساء الطحين

(عدد العينات المفحوصة 150 عينة)

بيوض الديدان الطفيلية	عدد الحشرات الملوثة	النسبة المئوية للإصابة
<i>H. nana</i>	21	61.76
<i>A. Lumbricoides</i>	9	26.47
<i>E. vermicularis</i>	4	11.76
المجموع	34	22.66
قيمة X^2	*2.041	

*أظهر التحليل الاحصائي وجود فروقات معنوية بين الأنواع الطفيلية عند

p

مستوى احتمالية ≤ 0.05

أن ظهور التلوث بالأطوار المعدية للديدان المعوية الطفيلية دلالة على التلوث وهذا يتفق مع ما توصل إليه (poulin, 1999) و (Voge & Heynema, 1957) اللذين اكدوا على ملائمة خنفساء الطحين كمضائف وسطية

للديدان الشريطية *H. nana* , *H. diminuta* بدرجة حرارة ٣٠م وتتمو الى الاطوار اليرقية بعد ١٨٠ ساعة و ١٣٢ ساعة للدودتان الشريطيتان على التوالي.
وتباينت نسبة عزل الأطوار الطفيلية باختلاف مصدر أخذ العينات وكلا حسب درجة التلوث وكما موضح ذلك في الجدول (2) .

جدول (2): النسبة المئوية لبيوض الديدان المعزولة من خنفساء الطحين قيد الدراسة

مصدر العزل	العينات الكلية	%	العينات السالبة	%	العينات الموجبة	%
طحين اسمر	50	33.33	٣٢	27.58	18	52.94
طحين ابيض	50	33.33	٤٤	37.93	6	17.64
رز	50	33.33	٤٠	34.48	10	29.41
المجموع	150		١١٦	77.33	34	22.66

اظهرت النتائج وجود اختلافات في معدل عدد الادوار الطفيلية المعزولة من مياه غسل الخنافس بالمحلول الفسيولوجي (الاطوار الطفيلية المنقولة بوساطة الحشرة خارجيا) كما موضح في جدول (٣).

جدول (3) : معدل عدد الأطوار الطفيلية في المحلول الفسيولوجي

(مجموع العينات ٧٥)

بيوض الديدان	معدل عدد الأطوار الطفيلية	النسبة المئوية%
<i>H. nana</i>	٥	6.66
<i>A. Lumbricoides</i>	٧	9.33
<i>E. vermicularis</i>	٢	2.66

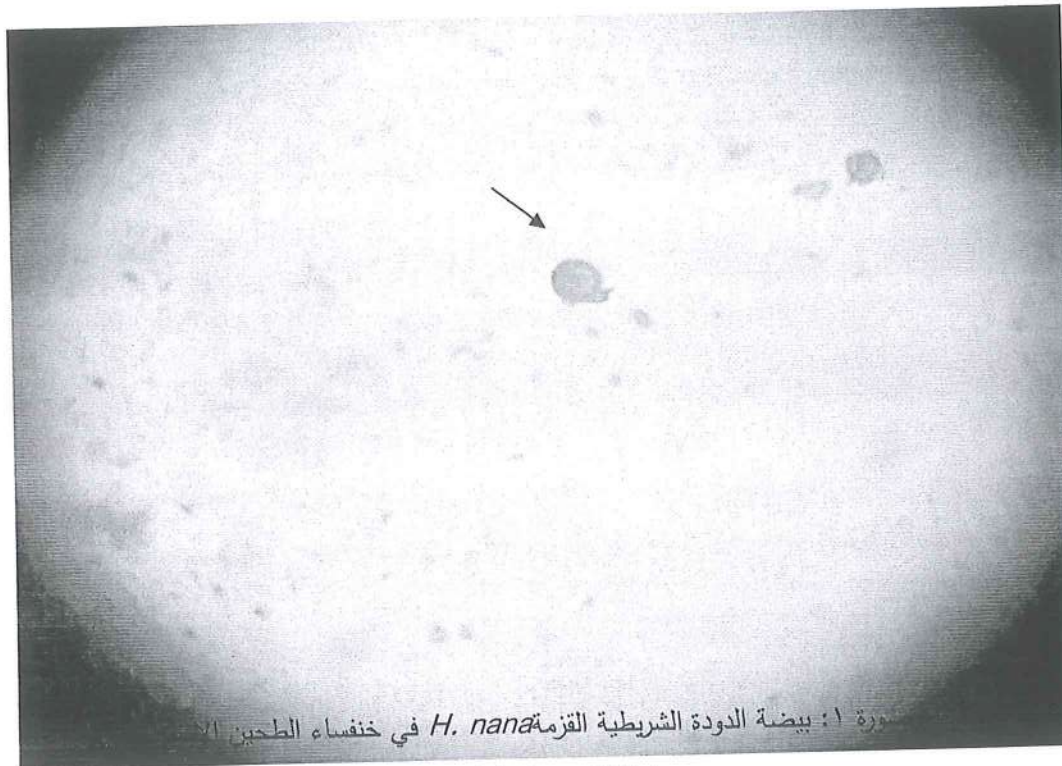
ويعزى سبب انتشار الصفر الخراطيني الى امكانية بقاء بيوض الدودة حية ومقاومة للظروف غير الملائمة في التربة وطرح الديدان لأعداد هائلة من البيوض، وكذلك الانتقال الى النظافة وعدم العناية بالشروط الصحية (حسن وحيدر، ٢٠١٤).

وبين الجدول (٤) ارتفاع معدل عدد الاطوار الطفيلية في خنفساء الطحين الاسمر وتليها خنفساء الرز ومن ثم خنفساء الطحين الابيض .

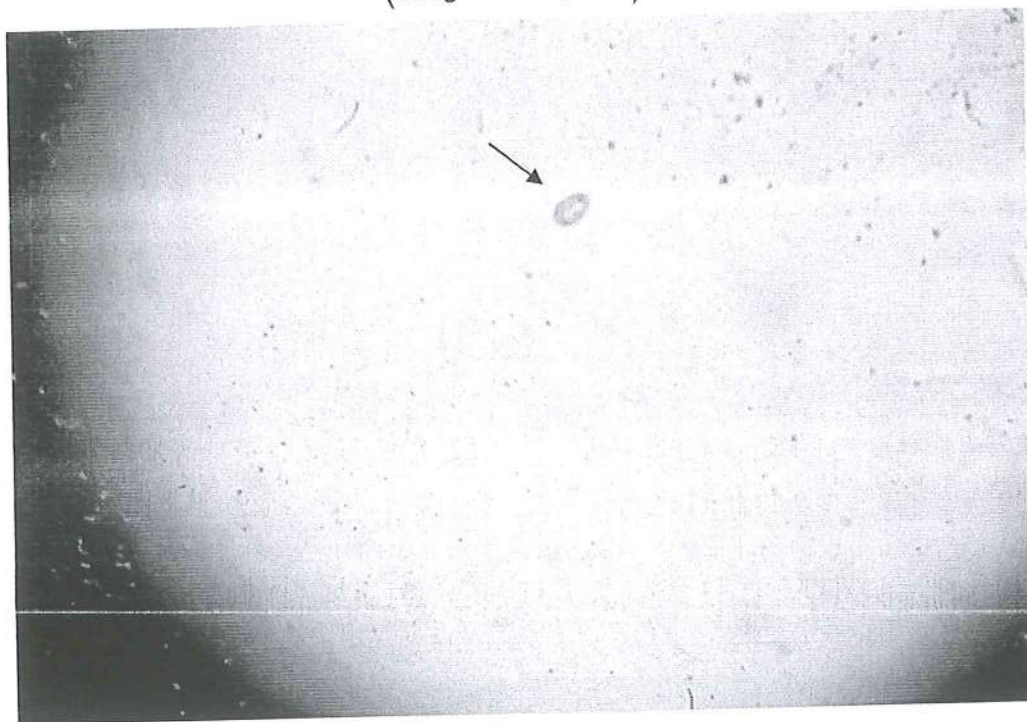
جدول(٤) : أعداد الأطوار الطفيلية المعزولة من امعاء خنفساء الطحين قيد الدراسة حسب مصدر الجمع

مصدر جمع العينة	معدل عدد الاطوار الطفيلية	النسبة المئوية%
طحين اسمر	١٥	٢٠
طحين ابيض	٨	10.66
رز	١١	14.66

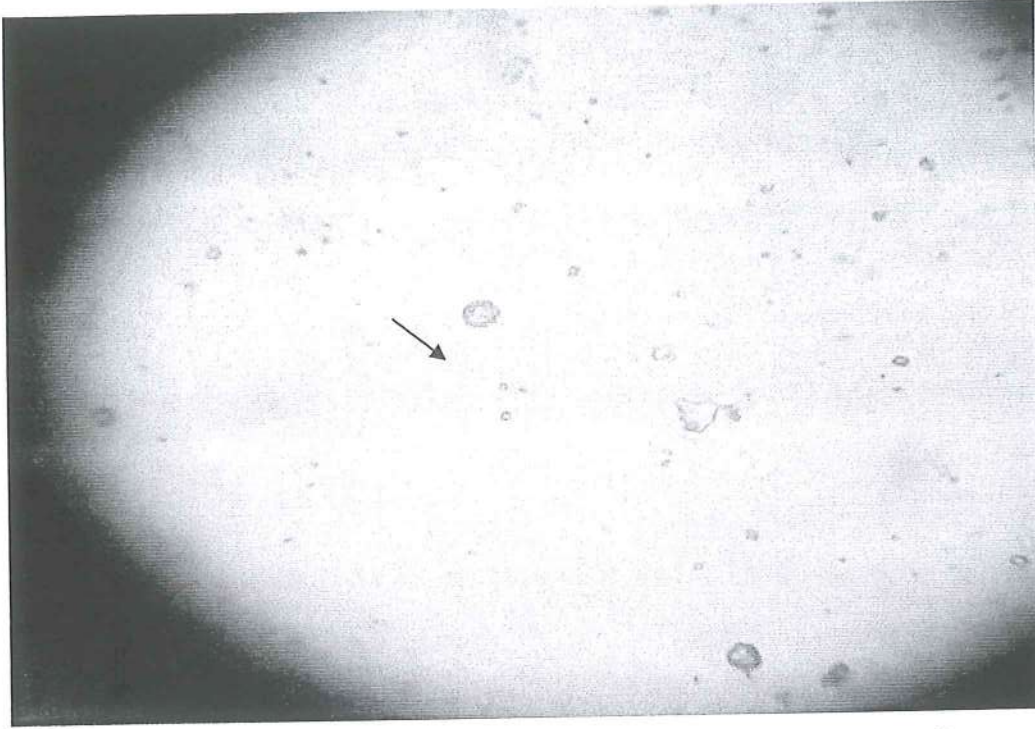
وذلك لوجود فروق غذائية بين هذه المصادر المختلفة حيث ان الطحين الاسمر ذو قيمة غذائية اعلى لاحتوائه على فيتامين B1 وبروتين ونسبة عالية من النخالة مقارنة بالطحين الابيض الذي يحتوي نسيج السويداء(نشا وكلوئين) فقط (حسن وحيدر، ٢٠١٤).



صورة ١: بيضة الدودة الشريطية القزمة *H. nana* في خنفساء الطحين الابيض (Luogleioden ,400x)



صورة 2: بيضة الدودة الدبوسية *E. vermicularis* في خنفساء الرز (Luogleioden ,400x)



صورة 3: بيضة دودة الصفير الخراطيني *A. lumbricoides* في خنفساء الطحين الاسمر (Luogleioden) (400x)

المصادر :

- ١-الحديثي: عماد علي مغار (١٩٨٩).التأثير المتداخل لدرجات الحرارة والمحتوى الرطوبي للحنطة في حياة ثلاث انواع من حشرات المخازن. رسالة ماجستير، كلية العلوم. وزارةالتعليم العالي والبحث العلمي. جامعة صلاح الدين.ص٤.
- ٢-الحريري: غازي(١٩٧٨). الحشرات الاقتصادية في سوريا والبلاد المجاورة. جامعة حلب. كلية الزراعة . سوريا.ص١٣٨.
- ٣-العزاوي:عبدالله فليح و محمد:طاهر مهدي(١٩٨٣). حشرات المخازن. وزارة التعليم العالي والبحث العلمي. مطبعة جامعة الموصل،جامعة الموصل. ص٢٣.
- ٤-الدوري:هشام ناجي حميد امين (٢٠٠٢).التفضيل الغذائي وطرق مكافحة خنفساء الحبوب الشعيرية. رسالة ماجستير ، كلية التربية، جامعة تكريت.ص٤.
- ٥- حسن : حسين فاضل و حيدر : عادل علي (2014) . علم الطفيليات العملي، الحشرات الطبية (الجزء الرابع). الطبعة الأولى، بغداد.
- ٦-حسن :توركان احمد حمد (٢٠٠٨). اثر بعض المستخلصات النباتية في سمية مبيد الديازينون ضد يرقات وكاملات خنفساء الطحين الصدئية الحمراء *Triboliumcastaneum* . رسالة ماجستير.جامعة تكريت.
- ٦-مصطفى:عبد القادر (١٩٨٦). دراسة ومكافحة الحشرات. مكتبة شمس العلوم .مصر :القاهرة.ص٩٧.

- 7-Campbell, J.F. &Runnion,C.(2008). Patch exploitation by femal red flour Beetles, *Triboliumcastaneam*.J. of insect science. 3(20):1-8.
- 8-Hall,I.M.; Stewart, F.D.; Arakawa, K.Y.& Strong, R.G.(1971). Protozoan parasites of species of *Trogoderma* in california. J. of Invertebrate pathology. 18(2):252-259.
- 9-Poulin,R.(1999). The functional importance of parasites in animal communities many roles of many levels. International J. of Parasitology.29(6).
- 10-Prenter, J.; Mac Neil,C. ; Dick,J.T. & Dunn, A.(2004). Roles of parasites in animal invasions.Trends in Ecology & Evolution. 19(7):385-390.
- 11-Voge, M. &Heynema, D. (1957). Development of *Hymenolepis nana* and 80 *Hymenolepisdiminuta*(cestoda: Hymenolepididae) in the intermediate host *Triboliumconfusum*. J. OF Zoology. 59(9): 549-579.
- 12-Zizka, Z.(1969). The fine structure of the macrogametocytes of *Adeline tribolii*Bhatia, 1937 (Eucoccidia, Telosporea) from the Fat body of the Beetle *Triboliumcastaneus*Hbst. Eukaryotic Microbiology. 16(1):111-120.

Investigation of parasitic stages which transmitted by *Triboliumcastaneum*

Dr.AshrafJamal MahmoudAlaelmadTawfiq

Coll. of Education for women / Bio.Dep./ Tikrit Univ.

Dr.ashraf2004@yahoo.com

Summary: The targeted of this research is investigating the parasitic stages transmitted by red beet beetle *Triboliumcastaneum* from Tikrit city in Salahuddin province, was isolated from white flour, barley and rice. And has this study was carried out from the beginning of November 2016 until April 2017, by

immersion insect (75 specimens) In physiological solution to identify the types of parasitic stages which transmitted externally and also after the dissection (75 samples) and isolate intestines and make a swabs and staining by Luogeloden. The percentage of positive samples was 22.66%. The parasitic helminth eggs (one cestoda & two Nematodes *Hormenolepis nana*, *Ascaris lumbricoides* and *Enterobius vermicularis* were identified by 61.76%, 26.47% and 11.76%, respectively.

بعض الجوانب الحياتية للسمة الذهبية (*Carassius auratus*) (Linnaeus, 1758) في

بحيرة الثرثار/العراق

هشام فاضل شاكر

نهاد خورشيد وهاب

قسم علوم الحياة/كلية التربية/جامعة سامراء

قسم الإنتاج الحيواني/كلية الزراعة/جامعة تكريت

themask_h_2006@yahoo.com

nehadwahab@yahoo.com

المستخلص

درست بعض الجوانب الحياتية (علاقة الطول بالوزن ومعامل الحالة) والعلاقات المظهرية إلى 109 سمكة ذهبية *Carassius auratus* من الجزء الجنوبي لبحيرة الثرثار خلال الفترة من تشرين الأول 2012 ولغاية تموز 2013. تراوحت أطوالها وأوزانها الكلية بين 11.5-34.5 سم و 24.66-792.30 غرام على التوالي. كانت النسبة الأكبر للأسماك المصيدة 43.12% في كل من مجموعتي الطول 21-25 و 26-30 سم، وأعلى نسبة صيد 11.01% فيكانون الأول. كان النمو قياسي، إذ بلغت قيمة الانحدار b لعلاقة الطول بالوزن 3.093، واختلفت قيمة b باختلاف مجاميع الطول والأشهر، وتراوح معامل الحالة بين 1.30-2.07 وبمعدل 1.57، وازداد معامل الحالة بزيادة طول السمكة. تراوحت نسبة معدل القياسات المظهرية للجسم إلى الطول الكلي بين 0.040-0.907 و لقياسات الرأس إلى طول الرأس بين 0.271-0.798. ازدادت أطوال قياسات الجسم والرأس بزيادة الطول الكلي وطول الرأس على التوالي. وجد ارتباط قوي بين قياسات الجسم والطول الكلي وبين قياسات الرأس وطول الرأس.

الكلمات المفتاحية: سمكة ذهبية، حياتية، بحيرة، الثرثار، العراق

Some biological aspects of gold fish *Carassius auratus* (Linnaeus, 1758) from

Tharthar Lake/Iraq

NehadK.WahabHushamF.Shakir

Animal Production Dep., College of Agri., Tikrit University
Dep. of Life Sci. College of Education, Samarra University

nehadwahab@yahoo.com
themas_h_2006@yahoo.com

Abstract

Some biological aspects (length–weight relationship and condition factor) and morphological relationships for 66 *Carassius auratus* from Tharthar Lake studied during the period from November 2012 to September 2013. Their total length and weight ranged from 12.6–31.3 cm and 26.55–483.20 gm. respectively. The greatest proportion of the sampled fish was 42.42% for the length group 16–20 cm, and the higher percentage of catch was 11.01% during November. The length–weight regression coefficients (b) was 3.093, which differed within length groups and months, and the condition factor (K) ranged from 1.30–2.07 with average 1.57. The values of K increased with fish size. Mean ratio for body measurements to total length ranged from 0.040–0.907, and for head measurements between 0.271–0.798. Body and head measurement increased with total body length and head length respectively. High correlation found between body measurements and total length, and between head measurements and head length.

Key words: gold fish, biology, Tharthar, Lake, Iraq

المقدمة

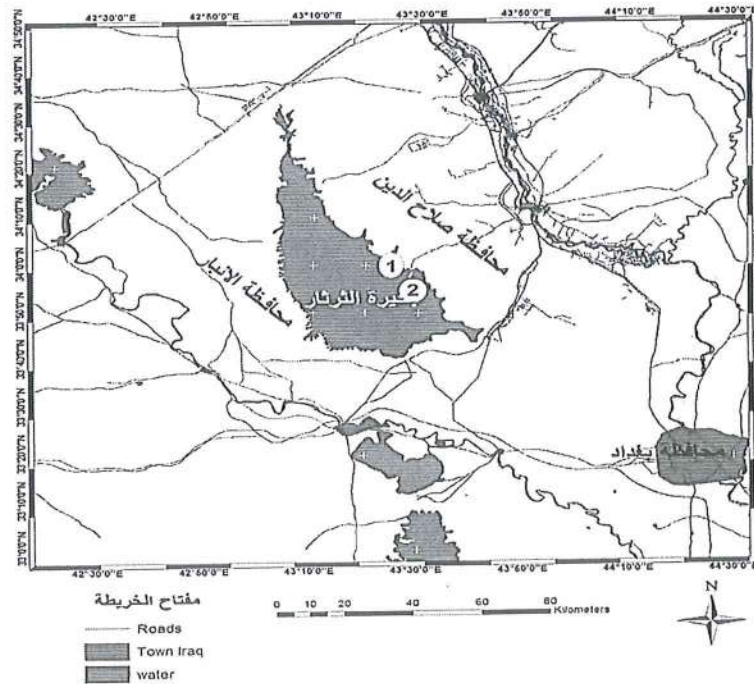
تعد السمكة الذهبية *Carassius auratus* احد أنواع عائلة الكارب الثانوية Cyprininae؛ الأصغر حجماً، موطنها الرئيسي شرق آسيا وانتشرت بنجاح في اغلب المسطحات المائية في العراق بسبب تحملها للظروف البيئية والذي ساعد على انتشارها في المياه الداخلية بصورة كبيرة. وجد بلاسم وآخرون (2002) توأجدها بنسبة 25% في الأسماك المصيدة

في محافظة ذي قار. تكون 5.61% من المصيد في نهر طوز جاي و 29.44% في الميزل الشرقي/ بلد و 17.632% في نهر دجلة/سامراء و 16.94% في ذراع الثرثار/سامراء و 22.24% في الجزء الجنوبي الشرقي لبحيرة الثرثار (الشاوي ووهاب، 2007؛ وهاب وحسن 2011؛ وهاب والعاني، 2012؛ وهاب، 2013a؛ شاكر ووهاب، 2015). أجريت بعض الدراسات حول حياتية هذه السمكة، في بحيرة الحبانية ونهر طوز جاي ونهر الفرات وشرق هور الحمار والميزل الشرقي ونهر دجلة/سامراء ونهر دجلة /تكريت (أبو الهني، 2002؛ وهاب والشاوي، 2007؛ عباس وآخرون، 2008؛ Al-Noor، 2010؛ وهاب وحسن، 2011؛ وهاب والعاني، 2012؛ وهاب، 2013b). تعطي دراسة العلاقة بين الطول الكلي للسمكة مع القياسات المظهرية الأخرى مثل عمق الجسم وعرض الجسم وعمق الجسم فكرة عن نمو الأسماك في مسطح مائي معين وأنها قد تختلف من مسطح مائي لآخر اعتماداً على الظروف البيئية لكل مسطح مائي وبذلك يمكن المقارنة بين النمو في البيئتين. تفيد قياسات طول وعرض الفم في التعرف على حجم ونوع الغذاء الذي تتناوله الأسماك (الشماع وآخرون، 1999). أجريت بعض الدراسات حول العلاقات المظهرية بين أجزاء جسم السمكة الذهبية في نهر طوز جاي وفي ثلاث مسطحات مائية من البصرة وفي نهر الكرمة ونهر دجلة تكريت و بحيرة الحبانية (وهاب، 2006؛ علي، 2008؛ الفيصل، 2010؛ وهاب، 2013b؛ أبو الهني، 2016).

المواد وطرائق العمل

جمعت 109 سمكة ذهبية تراوحت أطوالها وأوزانها الكلية بين 11.5-34.5 سم و 24.66-792.30 غرام على التوالي غرام باستخدام شبك كرفة متكونة من فتحات ذات أحجام مختلفة (4.25 x 4.25) ملم و (3.75 x 3.75) ملم و (3.25x3.25) ملم و (2.75x2.75) ملم، من بحيرة الثرثار للفترة من تشرين الأول 2012 ولغاية أيلول 2013 (شكل 1)، انتخبت محطتين لجمع عينات الأسماك وبواقع مرة واحدة في الشهر لكل محطة، تقع المحطة الأولى شمال البحيرة وتسمى محليا القطبة وتبعد عن الطريق العام بثلاث كيلومترات، ويتراوح عمق الماء فيها بين 12.48-19.75م، وتقع المحطة الثانية شمال شرق البحيرة التي تسمى محلياً الجرين وتبعد عن الطريق العام (الذي يوصل إلى البحيرة، ويسمى شارع وطبان) حوالي واحد كيلومتر، ويتراوح عمق الماء فيها بين 14.67-19.99م، وتبعد المحطة الأولى عن الثانية بكيلومترين. صنفت السمكة بالاعتماد على (Coad، 2010). قيس الطول الكلي للسمكة لأقرب 0.1 سم والوزن الكلي لأقرب 0.01غم. حددت علاقة الطول بالوزن باستعمال المعادلة اللوغاريتمية التالية (LeCren، 1951) $\log W$

Log a + b Log L =، وحسب معامل الحالة وفق معادلة (Carlander, 1969) $K=Wx100/L^3$ ، W : الوزن الكلي بالغمم و L : الطول الكلي بالسنتيمتر و a و b : ثابت و K : معامل الحالة. درست العلاقة بين الطول الكلي للأسماك والمسافات بين أجزاء الجسم الخارجية، وطول الرأس وبعض أجزاء الرأس والوزن الكلي ووزن الكبد والكلى بالاعتماد على معادلة الانحدار الخطي البسيط (Hile, 1970) $y = a + bx$ حيث x الطول الكلي و y الوزن الكلي و طول الرأس و a و b : ثابت يمثل معامل التصحيح، b ثابت يمثل الميل أو معامل الانحدار. حسبت الأبعاد النسبية لكل من الطول الشوكي والطول القياسي والمسافة قبل الزعنفة الظهرية وعمق الجسم المسافة بعد الزعنفة الظهرية وطول الرأس وعرض الجسم وقواعد الزعانف وأطوالها إلى الطول الكلي، وكذلك الأبعاد النسبية لكل من طول القوس الغلصمي وعمق الرأس وعرض الفم وعرض الرأس وطول الفم وطول الخطم إلى طول الرأس. وكذلك وزن الكبد والكلى إلى الوزن الكلي.



شكل (1) خريطة توضح محطتي جمع العينات

النتائج والمناقشة

يوضح الجدول (1) التوزيع التكراري لمجاميع الأطوال الكلية ونسبها المئوية إلى 109 سمكة ذهبية، كانت أصغر سمكة بطول كلي 11.5 سم وأكبر سمكة بطول 34.5 سم. بلغ أعلى عدد للسمكة الذهبية 47 بنسبة 43.12%

منالعددالكلي فيكل من مجموعتي الطول21-25 و26-30سم، بينما كانت إعداد الأسماك قليلة في مجاميع الطول المتبقية11-15 و16-20 و31-35سم، إذ بلغت 15 سمكة ونسبة 13.76% من العدد الكلي. قد يرجع قلة إعداد السمكة الذهبية في مجاميع الأطوال الصغيرة إلى افتراسها من قبل الأسماك الأخرى، حيث إن الافتراس واحد من الأسباب التي تسبب النفوق في العديد من تجمعات لأسماك، ويبدو إن السمكة الذهبية تكون معرضة على وجه الخصوص للتأثيرات المباشرة للافتراس الذي ربما يتضمن تقليل كثافة التجمع إذا كان معتمد على حجم معين، وربما يعود قلة أعداد مجاميع الطول الصغيرة إلى انتقائية الشبكة. وجدAl-Noor (2010) أن النسبة العالية للأسماك المصيدة في شرق هور الحمار كانت في مجاميع الطول الصغيرة وهي عكس ما تم الحصول عليه في الدراسة الحالية. لاحظ وهاب والشاوي (2007) أصغر طول للسمكة 12.3 سم في نهر طوز جاي ، وجد أصغر سمكة بطول 2.2 و11.2 و11.0 سم وأطول سمكة بطول 30.9 و25.4 و19.1 سم في شرق هور الحمار ونهر دجلة سامراء ونهر دجلة تكريت (Al-Noor، 2010؛ وهاب والعاني، 2012؛ وهاب، 2013b). قد يرجع الاختلاف في أطوال الأسماك مع الدراسة الحالية إلى اختلاف الشباك المستخدمة في صيد الأسماك، حيث تلعب الشبكة دور مهم في الانتقائية.

جدول(1) مجموعة الأطوال ومعدلاتها ونسبها المئوية للسمكة الذهبية من بحيرة الثرثار

مجموعة الطول(سم)	العدد	معدل الطول الكلي (سم)	مدى الطول الكلي (سم)	النسبة المئوية للعدد
15-11	5	13.04	15.5-11.5	4.59
20-16	4	19.33	20.9-16.9	3.67
25-21	47	24.17	25.9-21.0	43.12
30-26	47	28.15	30.9-26.1	43.12
35-31	6	32.42	34.5-31.0	5.50
الكل	109	25.65	34.5-11.5	100.00

يوضح الجدول (2) أعداد الأسماك ونسبها المئوية حسب الأشهر وحسب مجاميع الطول لذلك الشهر. لوحظ اختلاف النسبة المئوية لأعداد السمكة باختلاف الأشهر، إذ بلغ أعلى عدد 12 ونسبة 11.01% في كانون الأول، فيما كان أقل صيد خمسة ونسبة 4.59% في أيلول، وكان عدد الأسماك المصيدة 10 ونسبة 9.17% في كل من أشهر تشرين الثاني وشباط ومايس وآب، ووجدت أصغر وأكبر سمكة في كانون الأول. وجد Al-Noor (2010) أكبر عدد من السمكة الذهبية صيدت 270 في كانون الثاني وأقل عدد 39 في كانون الأول وإن أكبر سمكة صيدت في كانون الأول وأصغر سمكة في نيسان. تواجدت أسماك مجموعتي الطول 25-21 و 26-30 سم في كل الأشهر ماعدا آذار وتموز على التوالي، وبلغت أعلى نسبة لهما 81.82% في حزيران و 100% في آذار على التوالي. وجدت مجموعة الطول 35-31 سم في أربعة أشهر وبلغت أعلى نسبة لها 25% في كانون الأول، في حين تواجدت مجموعتي الطول 15-11 و 20-16 سم في شهران وبلغت أعلى نسبة لهما 33.33% في كانون الأول و 40.00% في أيلول على التوالي. لاحظ وهاب والشاوي (2007) إن أعلى عدد لأسماك الذهبية كان 26 سمكة في أشهر تشرين الأول وكانون الثاني وشباط. ترتبط زيادة أعداد صيد الأسماك مع التأثيرات البيئية المختلفة والتي توفر ظروف ملائمة لنمو وتواجد الأسماك.

جدول (2) أعداد الأسماك ونسبها المئوية حسب الأشهر وحسب مجاميع الطول لذلك الشهر

الشهر	العدد	النسبة المئوية للعدد	مديات الأطوال (سم)	النسبة المئوية لمجاميع الطول (سم) المتواجدة في ذلك الشهر				
				15-11	20-16	25-21	30-26	35-31
تشرين الأول 2012	7	6.42	30.7-24.9			14.29	85.71	
تشرين الثاني	10	9.17	32.6-24.6			40.00	50.00	10.00
كانون الأول	12	11.01	34.5-11.5	33.33		8.33	33.33	25.00
كانون الثاني 2013	9	8.26	30.7-23.8			33.33	66.67	

10.00	70.00	20.00			31.6-24.1	9.17	10	شباط
	100.00				30.2-26.8	7.34	8	آذار
	50.00	50.00			29.3-24.4	5.50	6	نيسان
	40.00	60.00			27.7-23.5	9.17	10	مايس
	18.18	81.82			29.7-21.8	10.09	11	حزيران
9.09		72.73	18.18		31.0-20.6	10.09	11	تموز
	20.00	80.00			26.9-23.8	9.17	10	آب
		40.00	40.00	20.00	24.2-15.3	4.59	5	أيلول

يوضح الجدول (3) قيم العلاقة اللوغاريتمية بين الطول الكلي والوزن الكلي للجنسين معاً وحسب مجاميع الطول، بلغت قيمة الانحدار b للعلاقة بين الطول والوزن للجنسين معاً 3.093، مما يشير بان النمو قياسي إذ يزداد الوزن بمعدل مساو لمكعب الطول. يكون النمو قياسي في الأسماك عندما تكون قيمة b تساوي 3 والتي تبين بان الزيادة في وزن الأسماك يتماشى مع مكعب الطول (Ricker، 1975). تقاربت الدراسة الحالية مع وهاب (2013b) الذي حصل على 3.0917 للأطوال السمكة الذهبية التي تراوحت بين 11.0-19.1 سم. وجد نموها غير قياسي والوزن يزداد بمعدل اقل من مكعب الطول (عباس وآخرون، 2008؛ Al-Noor، 2010)، وأوضحت دراسات بان نموها بالوزن أكبر من مكعب الطول، إذ بلغت قيمة b 3.199 و 3.1436 على التوالي (أبو الهني، 2002؛ وهاب والشاوي، 2007؛ وهاب والعاني، 2012). قد يرجع الاختلاف في النمو في الدراسة الحالية مع الدراسات السابقة إلى اختلاف البيئات. اختلفت قيمة b باختلاف مجاميع الطول، إذ تراوحت بين 2.722-3.145 ولم يتم اخذ علاقة الطول بالوزن لمجموعة الطول 31-35 سم بسبب عدم تناسق الزيادة في الوزن مع الطول الكلي والتي تعود إلى التداخل في الطول والوزن بسبب تقدم السمكة بالعمر. كان النمو غير قياسي يزداد بمعدل اقل من مكعب الطول في مجموعتي الطول 15-11 و 21-25 سم، إذ وجدت قيمة b 2.722 و 2.754 على التوالي، فيما كان الوزن يزداد بمعدل أكثر من مكعب الطول في مجموعة الطول 16-20 سم إذ وجدت قيمة b 3.145، بينما في مجموعة الطول 26-30 سم كانت النمو أقرب إلى القياسي. يكون النمو غير قياسي عند انحراف قيمة b عن القيمة القياسية (3) (Bagenal و Tesch،

(1978). تعود الاختلافات في قيمة b في الأسماك إلى الاختلافات في العمر والنضج والجنس والنوع وكذلك إلى الموقع الجغرافي وحالات البيئة المتعلقة مع الموسم والأداء الغذائي الطبيعي (LeCren، 1951، Bagenal، 1978). اختلفت قيمة الانحدار b باختلاف الأشهر، إذ وجد أن النمو بالوزن يكون أقل من مكعب الطول في أشهر تشرين الأول وشباط وآذار ونيسان ومايس وحزيران وأيلول، آذ بلغت قيمة b 2.779 و 2.902 و 2.967 و 2.625 و 2.042 و 2.971 و 2.691 و 2.924 على التوالي، في حين كان النمو في الوزن أكبر من مكعب الطول في أشهر تشرين الثاني وكانون الأول وكانون الثاني وآب إذ بلغت b 3.235 و 3.144 و 3.187 و 3.269 على التوالي (جدول، 4). تتراوح قيمة b بين 1.96-3.94 في الأسماك وان 90% من الحالات تقع بين 2.7-3.4 (Froese، 2006). بين Tesch (1970) أن قيمة b في الأسماك طبقاً للنوع والجنس والعمر والفصل والتغذية.

جدول (3) قيم العلاقة اللوغاريتمية بين الطول والوزن (قيمة التقاطع Log a وقيمة الانحدار b والارتباط r)

قيم العلاقة اللوغاريتمية			معدل ومدى الوزن الكلي (غم)	معدل ومدى الطول الكلي (سم)	المتغير
r	b	Log a			
0.915	3.093	-1.937	(792.30-24.66)285.48	(34.5-11.5)25.65	الإناث والذكور
					مجموعة الطول
0.928	2.722	-1.516	(58.88-24.66)34.49	(15.5-11.5)13.04	15-11
0.991	3.145	-2.003	(138.5-111.4)112.55	(20.9-16.9)19.33	20-16
0.844	2.754	-1.475	(290.8-145.00)217.77	(25.9-21.0)24.17	25-21
0.830	2.977	-1.767	(490.00-252.70)357.44	(30.9-26.1)28.15	30-26

بلغ معدل معامل الحالة K 1.57 وبمدى تراوح بين 1.30-2.07، وأزاد معامل الحالة بزيادة طول الأسماك، إذ بلغ 1.51 و 1.53 و 1.54 و 1.59 و 1.67 في مجاميع الطول 15-11 و 20-16 و 25-21 و 30-25 و 35-31 سم

على التوالي (الجدول،5). يتضح من معامل الحالة الذي يكون أكثر من واحد بان نموها في بحيرة الثرثار جيد وان بحيرة الثرثار تملك حالة تغذية جيدة لها. كانت قيمة K للسمكة الذهبية في بحيرة الحبانية ونهر طوز جاي ونهر دجلة سامراء ونهر دجلة تكريت 1.32 و 1.55 و 1.345 و 1.447 على التوالي (أبو الهني، 2002؛ وهاب والشاوي، 2007 ؛ وهاب والعاني، 2012؛ وهاب، 2013b)، وهياقل من الدراسة الحالية. ارتفاع معامل الحالة مع زيادة الطول للسمكة الذهبية يعزى إلأن وزن السمكة الذهبية يزداد كثيرا" مع مكعب الطول وعوامل مثل البيئة وفعاليت التغذية فضلا" عن عوامل أخرى التي قد تؤثر على قيمة b. لاحظ أبو الهني (2002) ووهاب والعاني (2012) تذبذب في معامل الحالة مع زيادة طول الأسماك. اختلفت هاتان الدراستان عن الدراسة الحالية. أن اختلاف معامل الحالة في الدراسة الحالية مع الدراسات الأخرى قد يعزى إلى عدد من العوامل منها البيئات المختلفة وكذلك المتعلقة بالطول والعمر والجنس والنضج وكمية الغذاء المتناول ودرجة الإصابة بالطفيليات ووقت وضع البيض ومعدل النمو التي تلعب دورا" في أحداث تغيير في معامل الحالة.

جدول(4) قيم العلاقة اللوغاريتمية بين الطول والوزن (قيمة التقاطع Log a وقيمة الانحدار b والارتباط r) حسب أشهر الجمع

الشهر	معدل الكلي (سم)	معدل الوزن الكلي (غم)	قيم العلاقة اللوغاريتمية		
			Log a	b	r
تشرين الأول 2012	28.19	385.71	-1.450	2.779	0.792
تشرين الثاني	27.59	319.21	-2.172	3.235	0.982
كانون الأول	23.63	304.48	-1.990	3.144	0.937
كانون الثاني 2013	27.13	352.72	-2.030	3.187	0.995
شباط	27.63	356.88	-1.639	2.902	0.982
آذار	28.13	353.09	-1.753	2.967	0.970
نيسان	26.70	287.93	-1.291	2.625	0.931

0.872	2.042	-0.477	247.66	25.35	مايس
0.971	2.971	-1.789	232.79	24.69	حزيران
0.994	2.691	-1.395	200.85	23.38	تموز
0.934	3.269	-2.207	239.02	25.23	آب
0.995	2.924	-1.716	127.72	19.74	أيلول

جدول (5) قيم معامل الحالة (K) للجنسين معا" وحسب مجاميع الطول

المتغيرات	معامل الحالة	مدى معامل الحالة
الجنس		
الإناث والذكور مجتمعة	1.57	2.07-1.30
مجموعة الطول (سم)		
15-11	1.51	1.87-1.30
20-16	1.53	1.65-1.44
25-21	1.54	1.88-1.30
30-26	1.59	2.07-1.36
35-31	1.67	1.93-1.31

يوضح الجدول (6) معامل الحالة حسب الأشهر. سجل أعلى معامل حالة 1.73 في كانون الثاني وأقل 1.47 و1.48 في شهري تشرين الثاني وآب على التوالي، ووجد معامل الحالة يكون مرتفع كذلك خلال أشهر تشرين الأول وكانون الأول وشباط، إذ بلغ 1.71 و1.61 و1.66 على التوالي. ذكر أبو الهني (2002) أن القيمة الواطنة لمعامل الحالة للذكور السمكة الذهبية 1.04 في تشرين الأول والعليا 1.53 في آذار وللإناث 1.57 في شباط و1.15 في تشرين الثاني وأوضح أن معدلات القيم العالية لمعامل الحالة تركزت خلال أشهر النضج. سجل وهاب (2006) أعلى قيمة لمعامل الحالة 1.79 و 1.80 في تموز وآب على التوالي وأقل قيمة 1.47 في كانون الثاني وحزيران وكانت

قيم K مرتفعة قليلاً" خلال أشهر النضج. يعزى اختلاف هذه القيم عن الدراسة الحالية إلى اختلاف أطوال الأسماك المستخدمة في الدراستين وإلى اختلاف الظروف في هذه البيئات مع بيئة بحيرة الثرثار.

يبين الجدول (7) معدلات نسب الصفات المظهرية (الطول الشوكي والطول القياسي والمسافة قبل الزعنفة الظهرية وعمق الجسم والمسافة بعد الزعنفة الظهرية وطول الرأس وقياسات قواعد وأطوال الزعانف الظهرية والكتفية والحوضية والمخرجية) إلى الطول الكلي وكذلك قيم العلاقة الخطية للسمكة الذهبية. تباينت معدلات نسب الصفات المظهرية إلى الطول الكلي، وكانت أقل معدل 0.040 لمعدل نسبة قاعدة الزعنفة الكتفية إلى الطول الكلي، والأعلى 0.907 لمعدل نسبة الطول الشوكي إلى الطول الكلي. تراوحت قيم معامل الانحدار بين 0.053-0.913، وبلغ أعلى

جدول (6) قيم معامل الحالة (K) حسب أشهر الجمع

الشهر	K	مدى K
تشرين الأول 2012	1.71	2.07-1.44
تشرين الثاني	1.47	1.60-1.37
كانون الأول	1.61	1.93-1.30
كانون الثاني 2013	1.73	1.84-1.64
شباط	1.66	1.76-1.51
آذار	1.58	1.64-1.45
نيسان	1.50	1.77-1.36
مايس	1.52	1.88-1.38
حزيران	1.50	1.64-1.37
تموز	1.53	1.64-1.31
آب	1.48	1.53-1.30
أيلول	1.54	1.64-1.43

ارتباط 0.994 بين الطول الكلي والطول القياسي، في حين بلغ اقل ارتباط 0.737 بين الطول الكلي وقاعدة الزعنفة الحوضية. تدل قيم الارتباط العالية بان الزيادة في أطوال الصفات المظهرية تزداد بزيادة طول السمكة. لاحظ أبو الهني (2016) وجود ارتباط معنوي بين الطول الكلي للسمكة الذهبية وكل من عمق وعرض الجسم وطول الرأس. كانت نسبة كل من الطول الشوكي والقياسي وعمق الجسم وعرض الجسم وطول الرأس والمسافة قبل الزعنفة الظهرية إلى الطول الكلي 0.907 و 0.809 و 0.305 و 0.157 و 0.215 و 0.362 على التوالي. وجد وهاب (2013b) أن نسبة الطول الشوكي إلى الطول الكلي 0.907، والطول القياسي 0.785 وعمق الجسم 0.336 وعرض الجسم 0.130 وطول الرأس 0.234 والمسافة قبل الزعنفة الظهرية 0.418. بين أبو الهني (2016) إن نسبة كل من عمق الجسم وعرض الجسم وطول الرأس والمسافة قبل الزعنفة الظهرية إلى الطول الكلي للسمكة الذهبية كانت 0.274 و 0.121 و 0.209 و 0.417 على التوالي. تقاربت قسم من هذه من هذه النسب واختلف البعض الآخر مع الدراسة الحالية، قد يعود الاختلاف إلى اختلاف البيئة حيث إن الاستجابة للتكيف للتغيرات البيئية تتم بواسطة التكيف في فسلجها لأسماك أو سلوكها وتؤدي إلى التغيرات في مورفولوجيتها للحد من تأثيرات البيئة والى اختلاف أعداد الأسماك عن الدراسة الحالية والى أطوال الأسماك، إذ أوضح Peter (2001) إن تجانس العينات السمكية (من حيث الأحجام أو المجاميع الطولية) يساعد على التقليل في الاختلافات الحاصلة في مدى نسب الجسم.

يوضح الجدول (8) معدلات نسب الصفات المظهرية (طول القوس الغلصمي وعمق الرأس وعرض الفم وعرض الرأس وطول الفم وطول الخطم) إلى طول الرأس، وكذلك العلاقة الخطية لعلاقة هذه الصفات بطول الرأس. اختلفت هذه النسب باختلاف الصفة المظهرية، وبلغت أوطاً نسبة 0.271 لمعدل نسبة طول الخطم إلى طول الرأس، بينما كانت النسبة الأعلى 0.798 لمعدل طول القوس الغلصمي إلى طول الرأس. تراوحت قيم الانحدار بين 0.375-0.655، وجد ارتباط عالي لهذه الصفات بطول الرأس، مما يدل إن أطوال هذه الصفات تزداد بزيادة طول الرأس، إذ تراوحت قيم الارتباط بين 0.704-0.928. كانت نسبة طول الخطم إلى طول الرأس 0.271 متماثلة مع (وهاب، 2013b).

جدول (7) نسبة بعض القياسات المظهرية إلى الطول الكلي (المعدل والمدى والانحراف القياسي $\pm SD$) وقيم

علاقة الخط المستقيم قيمة التقاطع a والانحدار b والارتباط r للسمكة الذهبية

الارتباط r	قيم العلاقة الخطية بين الصفتين		الانحراف القياسي $SD \pm$	نسبة طول المتغير/الطول الكلي	مدى طول المتغير (سم)	معدل الطول للمتغير (سم)	المتغير
	قيمة التقاطع a	قيمة الانحدار b					
0.992	0.913	-0.143	0.019	0.907	32.1- 11.1	23.26	الطول الشوكي
0.994	0.830	-0.516	0.014	0.809	29.4-9.2	20.77	الطول القياسي
0.951	0.400	-0.002	0.018	0.362	13.2-4.2	9.29	مسافة قبل الزعنفة الظهرية
0.970	0.328	-0.525	0.013	0.307	12.6-2.9	7.89	قاعدة الزعنفة الظهرية
0.895	0.308	-0.079	0.023	0.305	11.1-3.3	7.83	عمق الجسم
0.957	0.189	0.640	0.011	0.215	8.2-2.9	5.49	طول الرأس
0.939	0.192	-0.868	0.014	0.157	5.5-1.4	4.05	عرض الجسم
0.957	0.128	0.495	0.008	0.148	5.1-1.9	3.78	ارتفاع الزعنفة الحوضية
0.884	0.114	0.818	0.011	0.147	4.9-1.8	3.75	ارتفاع الزعنفة الظهرية
0.948	0.106	0.609	0.008	0.131	4.2-1.9	3.33	ارتفاع الزعنفة المخرجية

0.927	0.132	-0.093	0.008	0.129	5.1-1.6	3.30	ارتفاع الزعنفة الكتفية
0.858	0.164	-1.128	0.017	0.118	4.9-1.4	3.07	مسافة بعد الزعنفة الظهيرية
0.927	0.102	0.010	0.006	0.102	3.6-1.2	2.63	قاعدة الزعنفة المخرجية
0.737	0.036	0.163	0.007	0.043	1.7-0.4	1.09	قاعدة الزعنفة الحوضية
0.822	0.053	-0.306	0.006	0.040	2.1-0.4	1.04	قاعدة الزعنفة الكتفية

جدول (8) نسبة بعض القياسات المظهرية إلى طول الرأس (المعدل والمدى والانحراف القياسي $\pm SD$) وقيم

علاقة الخط المستقيم قيمة التقاطع a والانحدار b والارتباط r للسمكة الذهبية

قيم العلاقة الخطية بين الصفتين		الانحراف القياسي $SD \pm$	نسبة طول المتغير/الطول الكلي	مدى طول المتغير (سم)	معدل الطول للمتغير (سم)	المتغير	
الارتباط r	قيمة التقاطع a						
	قيمة الانحدار b						
0.748	0.573	1.209	0.079	0.798	5.7-2.2	4.36	طول القوس الغصمي
0.704	0.655	- 0.016	0.089	0.651	6.5-1.6	3.58	عمق الرأس
0.928	0.569	- 0.024	0.033	0.565	4.5-1.6	3.10	عرض الرأس
0.787	0.392	0.711	0.047	0.524	3.8-1.6	2.86	عرض الفم

0.908	0.412	0.402	0.029	0.487	3.8-1.4	2.66	طول الفم
0.812	0.375	- 0.564	0.037	0.271	3.6-0.7	1.50	طول الخطم

المصادر

- أبو الهني، عبد الكريم جاسم (2002). بعض الجوانب الحياتية للسمكة الذهبية *Carassius auratus* (Linnaeus , 1758) في بحيرة الحبانية. رسالة ماجستير، كلية الزراعة، جامعة الأنبار: 80 صفحة.
- أبو الهني، عبد الكريم جاسم (2016). دور المسافات بين مكونات الجسم الخارجية المختلفة في تحديد شكل جسم السمكة الذهبية *Carassius auratus* في بحيرة الحبانية. مجلة تكريت للعلوم الزراعية، 16 (1): 106-113.
- الشاوي، سعيد عبد السادة ووهاب، نهاد خورشيد (2007). طبيعة تركيب المجتمع السمكي لحوض نهر طوز جاي. مجلة الزراعة العراقية (عدد خاص) (12) (4): 105-122.
- الشماع، عامر علي ومحمود احمد محمد واحمد جاسم المشهداني (1999). الغذاء الطبيعي للأسماك في خزان سد القادسية 2- القطن *Barbus xanthopterus* والأنواع الأخرى من جنس *Barbus*. مجلة دراسات للعلوم الأساسية، 137-26149 (1): .
- الفيصل، عباس جاسم (2010). دراسة مظهرية للسمكة الذهبية *Carassius auratus* (Linnaeus, 1758) في نهر كرمة علي، جنوب العراق. مجلة البصرة للعلوم الزراعية، 23 (1): 179-190.
- بلاسم، عباس ناجي والشماع، عامر علي وعلي، عبد الصاحب كاظم والكبيسي، طلال فحل (2002). انتشار السمكة الذهبية *Carassius auratus* (L.) في المياه الداخلية في العراق. مجلة الزراعة العراقية، المجلد 7 (7): 158-163.
- شاكر، هشام فاضل ووهاب، نهاد خورشيد (2015). طبيعية تركيب المجتمع السمكي للجزء الجنوبي الشرقي من بحيرة الثرثار في محافظة صلاح الدين/العراق. مجلة جامعة تكريت للعلوم الزراعية، 15 (2): 111-124.
- علي، أثير حسين (2008) تحديد بعض الصفات المظهرية لتجمعات اسماك *Carassius auratus gibelio* والسمكة الذهبية *Carassius auratus* في ثلاث من المسطحات المائية في محافظة البصرة. مجلة البصرة للعلوم الزراعية 21 (1): 107-122.

عباس، لوي محمد والرديني، عبد المطلب جاسم ومحمد، عبد الرزاق محمود وحسيت، تغريد سلمان (2008). بعض الجوانب الحياتية للسكة الذهبية (*Carassius auratus* L., 1758) في نهر الفرات، وسط العراق. مجلة الزراعة العراقية، 13(1):61-70.

وهاب، نهاد خورشيد (2006). دراسة بعض الجوانب الحياتية لأنواع من اسماك نهر طوز جاي- شمال العراق. أطروحة دكتوراه، كلية الزراعة، جامعة بغداد، 179 ص.

وهاب، نهاد خورشيد (2013a). العادات الغذائية والتداخل الغذائي لبعض أنواع اسماك المياه في ذراع الثرثار-دجلة، سامراء، العراق. مجلة البصرة للعلوم الزراعية. 26(عدد خاص 2):182-197.

وهاب، نهاد خورشيد (2013b). بعض الجوانب المظهرية والحياتية لعدد من اسماك نهر دجلة-تكريت/ العراق. مجلة جامعة تكريت للعلوم الزراعية، 13(3):83-92.

وهاب، نهاد خورشيد والشاوي، سعيد عبد السادة (2007). بعض الجوانب الحياتية للسكة الذهبية *Carassius auratus* في رافد طوز جاي. مجلة جامعة كركوك، 2(2):43-59.

وهاب، نهاد خورشيد والعاني، صدام محمد (2012). بعض النواحي البايولوجية لعدد من اسماك نهر دجلة-سامراء/العراق. مجلة زراعة الرافدين، 40(2):11-23.

وهاب، نهاد خورشيد وحسن، صدام محمد (2011). بعض النواحي البايولوجية لبعض أنواع اسماك الميزلا لشرقي-بلد/ العراق. مجلة ديالى للعلوم الزراعية، 5(1):1-15.

Al-Noor, S. S. (2010). Population status of gold fish *Carassius auratus* in restored East Hammar Marsh, southern Iraq. JKAU: Mar. Sci., 21(1):65-83.

Bagenal, T.B. (1978). Methods for assessment of fish production in fresh water. 3rd (ed.)

Blackwell Sci. Publ. Oxford. Pp: 365.

Bagenal, T.B. and Tesch, F.W. (1978). Age and growth. In: Methods for assessment of fish production in fresh water. Bagenal T.B., 3rd (ed.) IBP Handbook, No. 3: 101-136

Carlander, K.D.(1969). Handbook of freshwater fishery biology, Vol.1.Iowa stat. Univ. Press, U.S.A., 725pp.

Coad,B.W.(2010). Freshwater fish of Iraq.Pensoft Publishers, Bulgaria,93,295 pp.

Froese R. 2006: Cube law, condition factor and weight-length relationships: history, meta-analysis and recommendations. J. Appl. Ichthyol. 22: 241-253

Hile,R.(1970). Body-Scale relation and calculation of growth of animal. Biol. Bull. Mar. Lab. Woods Hole, 90: 141-147.

LeCren, E.D. (1951). Length-weight relationship and seasonal cycle in gonad weight and condition in the perch *Percafluviatilis*. J. Anim. Ecol., 20(2):201-219.

Peter,S.Y.(2001). Geographic variation in the grey mullet: geometric morphometric analysis using partial warp scores.J.Fish. Biol. 65, 233-279.

Ricker, W. E. 1975.Computation and interpretation of biological statistics of fish population. Bulletin of the Fisheries Research Board of Canada 191, 1-382.

Tesch, F.W. (1970). Age and growth.In methods for assessment of fishes production in freshwater (W.E. Ricer, Ed.) IBP Handbook, Blackwell Sci. Pub., 3:93-123.

تأثير إضافة المعزز الحيوي (Bio SB-Gold) إلى العليقة في بعض صفات الدم لفروج اللحم

مخلد عربي حسن

عمار صلاح الدين عبد الواحد

قسم الإنتاج الحيواني - كلية الزراعة - جامعة تكريت.

المستخلص

اجريت هذه الدراسة في حقل الدواجن التابع لقسم الإنتاج الحيواني/كلية الزراعة/جامعة تكريت للمدة من ١٥ شباط ٢٠١٤ لغاية ٢٢ آذار ٢٠١٤. هدفت الدراسة معرفة تأثير إضافة المعزز الحيوي إلى العليقة في بعض صفات دم فروج اللحم. استخدمت (٢٢٥) طير في التجربة نوع (Ross 308) وزعت على ثلاث معاملات، المعاملة الأولى معاملة السيطرة (بدون إي إضافة) بينما المعاملة الثانية والثالثة أضيف إليها ١ و ٢ غرام من المعزز الحيوي/كيلوغرام علف على التوالي. أظهرت نتائج الدراسة عدم وجود فروق معنوية ($P \geq 0.05$) بين المعاملات في كل من حجم خلايا الدم المرصوصة، تركيز الهيموغلوبين، العدد الكلي لخلايا الدم الحمر والعدد الكلي لخلايا الدم البيض بالإضافة إلى الإنزيمات ALT و AST وتركيز الكلوكرز والكلوبيولين، بينما المعاملة الثانية والثالثة أظهرت انخفاض معنوي ($P \leq 0.05$) في تركيز الكوليستيرول، حامض اليورك والدهون الثلاثية بالمقارنة بمعاملة السيطرة ومن ناحية أخرى ارتفع تركيز البوتين الكلي والألبومين معنويًا ($P \leq 0.05$) في المعاملة الثانية مقارنة مع معاملة السيطرة والمعاملة الثالثة.

الكلمات المفتاحية: فروج اللحم، المعزز الحيوي، صفات الدم.

المقدمة

يعرف المعزز الحيوي (Probiotic) بأنه مجموعة أحياء مجهرية دقيقة مفيدة مصنعة تعزل من الفلورا المعوية للقناة الهضمية للطيور البالغة العمر (Bootwalla و Miles، ١٩٩١) وإن إضافة المعزز الحيوي يحفز الجهاز المناعي للطيور مما يؤدي إلى تحسين الحالة الصحية له كونه يعمل على تغطية المستقبلات للخلايا الطلائية للأمعاء وهذا يعمل على منع البكتريا المرضية من الالتصاق على أسطح الخلايا وإبعادها خارج الجسم مما يجعل الجسم يتجه إلى تحسين في أداءه الإنتاجي بدلا من توجه إلى مقاومة الأمراض، ويعمل المعزز الحيوي على إحداث التوازن الميكروبي في أمعاء الطيور البالغة عند تعرضها للإجهاد الحراري والإصابة بالأمراض والإجهاد الناتج عن استخدامات العقاقير الصحية والتغيرات في المواد الداخلة في تركيب العليقة (Zinedine وآخرون، ٢٠٠٥). ويمكن إضافة المعزز الحيوي إلى عليقة الأفراخ الفاقسة حديثاً حيث يؤدي إلى نقل هذه الإحياء المفيدة إلى القناة الهضمية (Blaut و Simmering، 2001)، فزاد الاهتمام بالمعززات الحيوية في السنوات الأخيرة الماضية في مجال تربية الدواجن خصوصا في فروج اللحم حيث وجد إن لها دور فعال في تحسين وزن الجسم الحي، الزيادة الوزنية، كفاءة التحويل الغذائي وزيادة مناعة الجسم (Huang وآخرون، ٢٠٠٤). وجد صالح والحصري (٢٠٠٩) إن إضافة المعزز الحيوي إلى علائق فروج اللحم أدى إلى زيادة معنوية في تركيز الكلوبولين ولم يلاحظ فرق معنوي في البروتين الكلي والكلوكوز بينما وجد انخفاض في الألبومين. بينما لاحظ Saied وآخرون (٢٠١١) ان استخدام المعزز الحيوي في علائق فروج اللحم أدى إلى تحسن معنوي ($p \leq 0.05$) في نسبة الألبومين، البروتين الكلي، الكلوكرز وحامض اليورك مع انخفاض معنوي في نسبة الكوليستيرول والدهون الثلاثية (Al-Saad وآخرون، ٢٠١٤).

تهدف الدراسة الحالية معرفة تأثير إضافة المعزز الحيوي (Bio SB-Gold) إلى العليقة في بعض صفات الدم الفيزيائية والكيموحيوية لفروج اللحم.

المواد وطرق العمل

أجريت هذه الدراسة في حقل الدواجن التابع لقسم الإنتاج الحيواني/كلية الزراعة/ جامعة تكريت للمدة من ١٥ شباط لغاية ٢٢ آذار ٢٠١٤. استخدم ٢٢٥ طير فروج لحم غير مجنس من هجين (Ross 308)، ربيت لمدة ١٤ يوم من عمرها بشكل جماعي ثم وزعت إلى أقفاص معدنية أرضية (٢ x ٢) م واستعملت فرشاة من السبوس بعمق ٧ سم. وزعت الطيور عشوائياً إلى ثلاث معاملات (كل معاملة ثلاث مكررات) بواقع ٢٥ طير للمكرر الواحد وكانت كما يلي :

المعاملة الأولى (T1) : عليقة قياسية (بدون إضافة) معاملة السيطرة .

المعاملة الثانية (T2) : عليقة قياسية مضاف إليها ١غم معزز حيوي/كغم علف.

المعاملة الثالثة (T3) : عليقة قياسية مضاف إليها ٢غم معزز حيوي/كغم علف.

استخدم في الدراسة معزز حيوي كوري المنشأ اسمه التجاري (Bio SB-Gold) من شركة Daewhan new Pharm يحتوي على 3×10^{11} CFU من خميرة الخبز *Saccharomyces cerevisiae* و 3×10^9 CFU من البكتريا العسوية *Bacillus subtilis*. استعمل نظام الإضاءة المستمر ٢٣ ساعة باليوم مع إعطاء ساعة ظلام . وكانت ظروف الدراسة متشابهة من حيث المساحة الأرضية والحرارة والتهوية والإنارة واستخدم في تغذية الطيور العلائق المبينة في الجدول رقم (١) .

جمع نماذج الدم

جمعت عينات الدم في نهاية مدة الدراسة (٥ أسابيع) إذ تم جمع الدم من ٦ طيور من كل معاملة وبصورة عشوائية. جمع الدم بعد ذبح الطيور من الوريد الوداجي ووضع في نوعين من الأنابيب : الأولى حاوية على مانع تخثر Potassium EDTA لمنع تخثر الدم ، والثانية لا تحتوي على مانع تخثر الدم وذلك لفصل المصل (السيرم) وبعدها تم قياس الصفات المدروسة ، استعمل الدم في النوع الأول من الأنابيب لإجراء الفحوصات الفيزيائية المتمثلة بحجم خلايا الدم المرصوفة ، نسبة الهيموغلوبين والعدد الكلي لخلايا الدم الحمر والبيض وذلك وفقاً لما جاء به (Campbel، ١٩٩٥) . أما النوع الثاني من الأنابيب فقد تم وضعه في جهاز الطرد المركزي بسرعة ٣٠٠٠ دورة/دقيقة لمدة ربع ساعة لغرض فصل مصل الدم (السيرم) الذي جمد حالاً تحت درجة حرارة (-٢٠م°) لحين إجراء الاختبارات عليه باستخدام طواقم محاليل قياسية (Kits) لتقدير الصفات الكيمو حيوية للدم مجهزة من شركة فرنسية الصنع (Biolabo SA) لقياس البروتين الكلي، الألبومين ، الكلوكون، الكوليستيرول، الدهون الثلاثية، حامض اليوريك، إنزيم ALT وإنزيم AST. وقد تم حساب الكلوبولين وفق طريقة (Bishop وآخرون، ٢٠٠٠) كالتالي: كلوبولين = البروتين الكلي - الألبومين.

حللت البيانات باستخدام التصميم العشوائي الكامل (CRD) بواسطة استخدام برنامج التحليل الإحصائي الجاهز SAS (٢٠٠٥) لاختبار معنوية الفروق بين المتوسطات الدراسة ثم قورنت المتوسطات حسب اختبار دنكن المتعدد الحدود وعند مستوى معنوية ($P \leq 0.05$) (Duncan، ١٩٥٥).

جدول ١: يوضح النسب المئوية والتركيبة الكيميائية المحسوب لمكونات العليقة المستخدمة في الدراسة.

عليقة نهائية%	عليقة النمو%	عليقة البادئ%	المواد العلفية
63.8	62.2	55.8	ذرة صفراء
26.2	28.6	34	كسبة فول الصويا ٤٤%
5	5	5	بروتين حيواني*
3.25	2.35	2.5	زيت
1	1.1	0.9	حجر كلس
0.5	0.5	1.5	ثنائي كالسيوم فوسفات
0.25	0.25	0.3	ملح طعام
التركيبة الكيميائية المحسوب**			
3176.6	3100	3031	طاقة ممثلة (كيلو سعرة/كغم)
3.3	3.47	3.7	الياف خام%
20	21	23	بروتين خام%
1	1.1	1.25	لايسين%
0.46	0.47	0.49	مثيونين%
0.76	0.79	0.83	مثيونين + سيستين(%)
0.85	0.89	1.1	كالسيوم%
0.44	0.45	0.64	فسفور%

* استخدام المركز البروتيني Brocon-5 المنتج من شركة WAFI الهولندية الحاوي على ٤٠% بروتين خام، ٣.٨٥% لايسين، ٣.٧% مثيونين، ٤% مثيونين+سستين، ٢١٥٠ كيلو سعرة طاقة ممثلة /كغم، 5% دهن خام، 2% الياف خام، 6.5% كالسيوم، ٤% فسفور متاح، ٢.٢% صوديوم، ٢٠٠٠٠٠ وحدة دولية/كغم فيتامين A، ٤٠٠٠٠ وحدة دولية/كغم فيتامين D3، ٥٠٠ ملغم/كغم فيتامين E، ٣٠ ملغم/كغم فيتامين K3، ١٥ ملغم/كغم فيتامين B، ١٠٠ ملغم/كغم فيتامين B2، ١٥٠ ملغم فيتامين B3، ٢٠ ملغم/كغم فيتامين B6، ٦٠٠ ملغم/كغم فيتامين PP، ١٠ ملغم/كغم حامض الفوليك، ١٠٠ مايكروغم/كغم بايوتين، ٥٠٠٠ ملغم/كغم كولين كلورايد.

** حسب التركيبة الكيميائية تبعا لتحليل المواد العلفية الواردة في NRC (١٩٩٤).

النتائج والمناقشة

يتبين من جدول (٢) إن إضافة المعزز الحيوي الى عليقة فروج اللحم لم يظهر إي فروق معنوية ($P \leq 0.05$) بين المعاملات في صفات الدم الفيزيائية المتمثلة ب (حجم خلايا الدم المرصوصة، نسبة الهيموغلوبين، العدد الكلي لخلايا الدم الحمر والبيض) وهذه النتيجة تتفق مع ما وجدته (Shareef و Al-Dabbagh، ٢٠٠٩). إن عدم تأثر صفات الدم الفيزيائية بالمعزز الحيوي قد يعود إلى نسبة نوع وعدد البكتريا الموجودة في المعزز الحيوي المستخدم (Djouvinov وآخرون، ٢٠٠٥).

جدول (٢) تأثير إضافة المعزز الحيوي إلى عليقة فروج اللحم للمدة من (١٤-٣٥ يوم) في بعض صفات الدم الفيزيائية (المتوسطات ± الخطأ القياسي)

المعاملات	خلايا الدم المرصوصة (%)	نسبة الهيموغلوبين غم/١٠٠ مل	عدد خلايا الدم الحمر (١٠ ^٦ /ملم ^٣)	عدد خلايا الدم البيض (١٠ ^٣ /ملم ^٣)
T1	0.34 ± 28.50	0.11 ± 9.50	0.08 ± 2.06	0.65 ± 21.33
T2	0.49 ± 28.68	0.16 ± 9.56	0.04 ± 2.02	1.78 ± 23.90
T3	0.42 ± 29.34	0.78 ± 9.78	0.09 ± 2.08	1.03 ± 23.90

T1 : عليقة قياسية بدون إضافة. T2 : عليقة قياسية مضاف إليها ١ غم معزز حيوي/كغم علف. T3 : عليقة قياسية مضاف إليها ٢ غم معزز حيوي/كغم علف.

يوضح جدول (٣) إن إضافة المعزز الحيوي إلى عليقة فروج اللحم أدى إلى زيادة معنوية ($P \leq 0.05$) في نسبة البروتين الكلي ونسبة الألبومين في المعاملة الثانية مقارنة بمعاملة السيطرة والمعاملة الثالثة، هذه النتيجة لم تتفق مع ما وجدته (شعنون وآخرون، ٢٠١٣). إن الزيادة في نسبة البروتين نتيجة التأثير المفيد الذي يعود إلى المعزز الحيوي الذي يعتبر مصدر طبيعي غني بالبروتينات والمعادن ومجموعة فيتامينات B المعقدة (Davis، ١٩٧٦)، كذلك فإن المعزز الحيوي يعمل على زيادة في تصنيع البروتين من خلال زيادة نشاط الكبد علاوة على تقليل من عملية هدمها (Hassanein و Soliman، ٢٠١٠) ولم تظهر في الدراسة فروق معنوية بين المعاملات في تركيز الكوليوليون هذه النتيجة لم تتفق مع ما وجدته Paryod و Mahmoudi (٢٠٠٨)، وإن تركيز سكر الكلوكوز لم يتأثر بإضافة المعزز الحيوي إلى العليقة هذه النتيجة لم تتفق مع Al-Aqaby و Glaskovich (٢٠١٤) قد يرجع سبب عدم تأثر نسبة الكلوكوز إلى نسبة نوع وعدد البكتريا الموجودة في المعزز الحيوي المستخدم (Djouvinov وآخرون، ٢٠٠٥). أظهرت الدراسة إن إضافة المعزز الحيوي إلى العليقة بمستوى ١ و ٢ غم/كغم علف أدى إلى انخفاض معنوي في حامض اليوريك مقارنة بمعاملة السيطرة وهذه النتيجة تتفق مع ما وجدته Kamgar وآخرون (٢٠١٣) والفياض (٢٠١٥) إن الانخفاض في نسبة حامض اليوريك يعود إلى تأثير المعزز الحيوي على الكلوتين، ومن ناحية أخرى إن الإحياء المجهرية الدقيقة المفيدة الموجودة في المعزز الحيوي تستطيع الاستفادة اليوريا، حامض اليوريك، الكيراتين و بعض أنواع السموم كغذاء للنمو (Salim وآخرون، ٢٠١١).

جدول (٣) تأثير إضافة المعزز الحيوي إلى عليقة فروج اللحم للمدة من (١٤-٣٥ يوم) في بعض صفات الدم الكيموحيوية (المتوسطات ± الخطأ القياسي)

المعاملات	البروتين الكلي غم/١٠٠ مل	الألبومين غم/١٠٠ مل	الكوليوليون غم/١٠٠ مل	الكلوكوز ملغم/١٠٠ مل	حامض اليوريك ملغم/١٠٠ مل
T1	b 0.11 ± 3.30	b 0.04 ± 1.61	0.09 ± 1.96	3.30 ± 196.83	a 0.23 ± 4.51
T2	a 0.07 ± 3.77	a 0.10 ± 1.91	0.12 ± 1.86	3.74 ± 195.83	b 0.10 ± 3.71
T3	b 0.08 ± 3.36	b 0.08 ± 1.57	0.60 ± 1.79	4.29 ± 200.50	b 0.08 ± 3.29

الحروف المختلفة ضمن العمود الواحد تشير إلى وجود فروق معنوية ($P \leq 0.05$).

T1 : عليقة قياسية بدون إضافة. T2 : عليقة قياسية مضاف إليها ١ غم معزز حيوي/كغم علف. T3 : عليقة قياسية مضاف إليها ٢ غم معزز حيوي/كغم علف.

وفي جدول (٤) لم يلاحظ أي فروق معنوية في إنزيمات الدم (ALT و AST) بين المعاملات عند إضافة المعزز الحيوي إلى عليقة فروج اللحم ، هذه النتيجة اتفقت مع ما وجدته (Shareef و Al-Dabbagh، ٢٠٠٩). إن عدم تأثر

إنزيمي ALT وAST يرجع إلى تأثير المعزز الحيوي في المحافظة على صحة الطيور من خلال تقليل الإصابة بالإمراض وسير عمل الكبد والقلب بصورة منتظمة وذلك بسبب وجود بكتريا *Lactobiacilli* في المعزز الحيوي (Yalcinkayal وآخرون، ٢٠٠٨). أظهرت النتائج وجود انخفاض معنوية عند إضافة المعزز الحيوي إلى العليقة بمستوى ٢ غم/كغم علف في كل من تركيزي الدهون الثلاثية والكوليسترول مقارنة بمعاملة السيطرة وهذه النتيجة جاءت مطابقة لما وجدوه صالح والحصري (٢٠٠٩) و الجبوري (٢٠١٢). ويعود ذلك الانخفاض في مستوى الدهون الثلاثية إلى إن المعزز الحيوي تفرز معقد الانبولين (Inulin) الذي يعمل على تثبيط بناء الدهون الثلاثية أو قد يعود الانخفاض إلى زيادة مستوى حامض اللاكتيك المنتج من البكتريا في أمعاء فروج اللحم (Santoso وآخرون، ١٩٩٥). إن سبب انخفاض مستوى الكوليسترول في بلازما الدم يعود إلى قلة امتصاصه وتكوينه في الأمعاء الدقيقة للقناة الهضمية (Ashayerzadeh وآخرون، ٢٠١٠) ، وقد يرجع إلى وجود بكتريا *Lactobiacilli* المنتجة لحامض اللاكتيك وحامض الأورتيك الذي يعمل على الالتصاق بالسيتوبلات مما يؤدي إلى عدم امتصاصه في القناة الهضمية، تحول الكوليستيرول إلى كبروستانول وعدم امتصاصه وطرحه مع أملاح الصفراء (الذرة ، ٢٠٠١) ، أو تعمل بكتريا *Lactobiacilli* على الارتباط بالكوليستيرول وتمثيله وكذلك قد يكون دورها من خلال قدرتها على تحليل أملاح الصفراء وخفض الأس الهيدروجيني في الأمعاء مما يقلل فرصة ارتباط هذه الأملاح بالكوليستيرول ، وبالتالي عدم امتصاصه وخروجه مع الفضلات (Jin وآخرون، ٢٠٠٠ و Kannan وآخرون، ٢٠٠٥).

جدول (٤) تأثير إضافة المعزز الحيوي إلى عليقة فروج اللحم للمدة من (١٤-٣٥ يوم) في بعض إنزيمات الدم والدهون الثلاثية والكوليستيرول (المتوسطات ± الخطأ القياسي)

المعاملات	إنزيم ALT وحدة دولية/لتر	إنزيم AST وحدة دولية/لتر	الدهون الثلاثية ملغم/١٠٠مل	الكوليستيرول ملغم/١٠٠مل
T1	0.95 ± 70.25	0.77 ± 96.25	a 3.01 ± 64.34	a 12.93 ± 159.34
T2	1.41 ± 69.30	2.05 ± 95.48	b 1.23 ± 42.67	b 4.40 ± 118.00
T3	1.20 ± 69.88	0.89 ± 95.40	b 2.20 ± 42.50	b 3.87 ± 110.67

الحروف المختلفة ضمن العمود الواحد تشير إلى وجود فروق معنوية ($P \leq 0.05$).

T1 : عليقة قياسية بدون إضافة. T2 : عليقة قياسية مضاف إليها ١غم معزز حيوي/كغم علف. T3 : عليقة قياسية مضاف إليها ٢غم معزز حيوي/كغم علف.

المصادر

الجبوري، مهدي صالح جاسم. 2012. استخدام الفطر *Trichoderma harzianum* وخميرة *Saccharomyces cerevisiae* في تخمرات الحالة الصلبة لنخالة الحنطة محفزاً لنمو فروج اللحم . اطروحة دكتوراه . كلية الزراعة- جامعة تكريت.

الذرة، عمر عادل عبود. 2001. تأثير الألبان المتخمرة على كوليستيرول الدم في الفئران. رسالة ماجستير- كلية الزراعة- جامعة بغداد.

شعنون، عمار قحطان ، مهدي صالح جاسم، مصطفى مظفر طه، مهدي احمد علي. ٢٠١٣. تأثير إضافة خميرة *Saccharomyces cerevisiae* سابقاً حيويًا (Prebiotic) الى العليقة في الأداء الإنتاجي وبعض صفات دم طائر السلوى الياباني Japanese Quail . مجلة ديالى للعلوم الزراعية، 5 (2) : 47-57.

- صالح، نسرین رفاعي، نبيل احمد جرجيس الحصري. ٢٠٠٩. تأثير المعززات الحياتية على بعض القيم الكيمائية الحياتية في فروج اللحم. المجلة العراقية للعلوم البيطرية. ٢٣(١):٢٣٩-٢٤٩.
- الفياض، علي حبيب صافي. ٢٠١٥. دراسة التأثير التازي لمضادات الأوكسدة والمعزز الحيوي في الغذاء على بعض صفات الدم لفروج اللحم خلال فصل الصيف. مجلة القادسية لعلوم الطب البيطري. ١٤(٢): ٥٥-٦٢.
- Al-Aqaby, A. R. and A.A. Glaskovich. 2014.** Effect of probiotic "Vetlactoflorum-M" and "Vetlactoflorum-C" on some serum blood biochemical parameters of broiler chickens. *Journal For Veterinary Medical Sciences*,5 (2):143-153.
- Al-Saad, S., Abbod M. and A. Abo Yones. 2014.** Effects of some Growth Promoters on Blood Hematology and Serum Composition of Broiler Chickens. *International Journal of Agricultural Research*, 9: 265-270.
- Ashayerzadeh, A. , N. Dabiri, K.H. Mirzadeh and A. Ashayerzadeh. 2010.** The comparison between antibiotics, probiotic and prebiotics on growth response and some blood parameters in 42 days old broiler. *Proceedings of the 4th Iranian Congress on Animal Science*: 786-789.
- Bishop, M.L, L. Janet and P.Edward.2000.**Clinical chemistry 4th Ed. United state of America.
- Campbell,W.T. 1995.** Avian Hematology and Cytology – second edi. Iowa State Press A Black well Publishing Company.
- Davis, P.1976.** Single cell protein. 2nd Ed. Academic press. New York, USA.
- Djouvinov, D., S. Boicheva, T. Simeonova and T. Vlaikova. 2005.** Effect of feeding Lactina-probiotic on performance, some blood parameters and caecal microflora of mule ducklings. *Trakia J. Sci.*, 3: 22-28.
- Duncan, D.B.1955.** Multiple ranges and multiple F test. *Biometrics*, 11: 1-42.
- Hassanein,S. M. and N. K. Soliman. 2010.** Effect of probiotic (*Saccharomyces cerevisiae*) adding to diets on intestinal microflora and performance of Hy-line layer hens. *Amer. J. Sci.* 6:159-169.
- Huang, M.K., Y.J.Choi, R.Houde and J.W.Lee.2004.** Effect of lactobacilli and an acidophilic fungus on the production performance and immune responses in broiler chickens. *poultry sciences*, 83:788-795.

- Jin, L. Z. , Y. W. Ho, N. Abdullah and S. Jalaludin. 2000. Digestive and bacterial enzyme activities in broilers fed diets supplemented with *Lactobacillus* cultures. *Poult. Sci.* 79: 886–891 .
- Kamgar,M., Pourgholam,R., Ghiasi,M. and Ghane,M .2013. Studies on *Bacillus subtilis*, as potential probiotic, on the biochemical parameters of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum) to challenge infections. *Advanced Studies in Biology.*5:37–50.
- Kannan, M. , R. Karunakaran, V. Blakrishnan and T. G. Prabhakar. 2005. Influence of Prebiotics supplementation on lipid profile of broilers. *International journal of Poultry Science.* 4: 994–997.
- Miles, R. D. and S. M. Bootwalla. 1991. Direct–Fed Microbial in animal production "avian" pp. 117–146. In : Direct–Fed Microbial in animal production. A review of literature. National Feed Ingredients Association, West Des Moines, IA.
- NRC.1994. Nutrient Requirements of Poultry. 8th Ed. National Academy Press, Washington, DC. USA.
- Paryad, A. and M. Mahmoudi. 2008. Effect of different levels of supplemental yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) on performance, blood constituents and carcass characteristics of broiler chicks. *African J. Agricultural Res:* 3 (12): 835–842.
- Saied, J.M. Q.H. Al–Jabary and K.M. Thalij.2011. Effect of Dietary Supplement Yeast Culture on Production Performance and Hematological Parameters in Broiler Chicks. *International Journal of Poultry Science*, 10: 376–380.
- Salim,H.A. , O.A. Abd–Allah and K.M. Fararh.2011. Effect of feeding probiotic on hematological, biochemical properties and immune response in broiler. *Benha Vet.Med.J.*22:35–43.
- Santoso ,U. Tanaka K, and Ohtanis. 1995. Effect of dried *Bacillus subtilis* culture on growth, body composition and hepatic lipogenic enzyme activity in female broiler chicks. *Br. J. Nutr.* 74: 523–529.
- SAS.Veraion, **Statistical Analysis System.**2005. SAS Institute Inc. Cary,NC. 27512 – 8000, USA.

- Shareef, A.M. and A.S.A. Al-Dabbagh. 2009. Effect of probiotic (*Saccharomyces cerevisiae*) on performance of broiler Chicks. *Iraqi Journal of Veterinary Sciences*, 23 (1):23-29.
- Simmering , R. and M. Blaut, 2001. Pro- and prebiotics – the tasty guardian angels? ,Review.Appl. *Microbiol. Biotechnol.*55(1):19-28.
- Yalcinkayal, H. Gungori T, Mafialani M, Erdem, E. 2008. Mannan oligosaccharides (MOS) from *Saccharomyces cerevisiae* in broilers: Effects on performance and blood biochemistry. *Turk J. Vet. Anim. Sci.*, 32:43-48.
- Zinedine, A., M. Faid and M. Benlemlith. 2005. In vitro reduction of aflatoxin B1 by strains of Lactic acid bacteria isolated from Moroccan sourdough bread. *International Journal of Agric. and Biology.*7:67-70.

Effect of Probiotics (Bio SB-Gold) To The Dietary On Some Blood Traits Of Broilers

Ammar Salah aldeen Abdulwahid

Mokhalad Oraibi Hasan

Dept. of Animal Production.–Collage of Agriculture–Tikrit University

ABSTRACT

This study was carried out in the fields of animal production/College of Agriculture/Tikrit University during the period from 15 February 2014 to 22 March 2014. The aims of study were investigate effect of adding probiotic to the dietary on the some blood characteristics of broiler chickens. The experiment used (225) bird (Ross 308) divided to three treatments, the first treatment was control treatment (without supplementation) while second and third treatments used 1 and 2 gram of probiotic/ kg feed respectively. The study showed no significant different ($p \geq 0.05$) among treatments in PCV, Hb, RBC and WBC as well as in alanine amino transferase (ALT) and aspartate amino transferase (AST) enzymes and Glucose and globulin whereas T2 and T3 showed decrease significant ($P \leq 0.05$) in cholesterol, uric acid and triglycerides compared with control treatment otherwise the total protein and albumin appeared significant ($P \leq 0.05$) increases in T2 compared with control and T3.

Key Words: Broiler, Probiotic and Blood Traits.

تأثير مواعيد الري والتسميد البوتاسي في حاصل وإنتاجية محصول الماش

Vigna mungo L. Hepper

^{1*}مصطفى رياض محمد الشاهين، ^{2**}رنا ابراهيم الدليمي، ^{3***}غسان فارس السامرائي

^{*} قسم المحاصيل الحقلية ، كلية الزراعة - جامعة الانبار، الانبار، العراق

^{**} قسم الهندسة المدنية، كلية الهندسة، جامعه سامراء، سامراء، العراق

^{***} قسم علوم الحياة، كلية التربية، جامعه سامراء، سامراء، العراق

الخلاصة

نفذت تجربة حقلية في الموسم الصيفي ٢٠١١ في حقول احد المزارعين على ضفاف نهر الفرات في مدينة الرمادي على محصول الماش وذلك لدراسة تأثير فترتين من الري (٧ و ١٤) يوم وثلاثة تراكيز من البوتاسيوم (٠ و ٥٠ و ١٠٠) كغم اه في بعض الصفات لهذا المحصول وان الصنف المستخدم في الدراسة هو الصنف المحلي. نفذت الدراسة بتجربة عاملية بتصميم القطاعات العشوائية الكاملة R.C.B.D وبثلاث مكررات. اظهرت النتائج الى تفوق النباتات المروية كل ٧ يوم باعلى معدل لكل من ارتفاع النبات ،المساحة الورقية ، وبفارق معنوي عن النباتات المروية كل ١٤ يوم، في حين تميزت النباتات المروية كل ١٤ يوم باعلى معدل ل عدد الايام من الزراعة لغاية النضج وبفارق معنوي عن النباتات المروية كل ٧ ايام. كما بينت النتائج تفوق النباتات المسمدة بالتركيز العالي من البوتاسيوم (١٠٠) كغم/اه باعلى معدل لجميع الصفات وبفارق معنوي عن باقي المستويات في حين اعطت النباتات التي لم تسمد بالبوتاسيوم اقل معدل لكل من ارتفاع النبات ،المساحة الورقية و عدد الايام من الزراعة لغاية النضج. اظهرت نتائج البحث تفوق المعاملات المروية كل ٧ ايام والمسمدة بالمستوى العالي من البوتاسيوم (١٠٠) كغم/اه باعلى معدل من معدل ارتفاع النبات ،المساحة الورقية، وبفارق معنوي عن باقي التداخلات في حين تميزت التوليفة ١٤ يوم و(١٠٠) كغم/اه بوتاسيوم بادنى معدل ل عدد الايام من الزراعة لغاية النضج.



Effect of irrigation schedules and potassium fertilization on the prodaction and yield of

(*Vigna mungo* (L) Hepper)

Abstract

A field experiment was conducted in the fields of one of the farmers on the banks of the Euphrates River in the city of Ramadi on the *Vigna mungo* (L) Hepper in the summer season 2011 to study the effect of two periods of irrigation (7-14 days) and three concentrations of potassium (0, 50 and 100 kg) the species was used in the study a local variety. The study was carried out with the complete random sectors, R.C.B.D design with three replicates. The results showed the superiority of irrigated plants every 7 days at the highest rate for plant height, Leaf area, and significantly different from irrigated plants every 14 days, while the bitter plants were characterized every 14 days at the highest rate of the number of days from planting to maturity and a significant difference from the plants every 7 days. The results showed that the plants with the highest concentration of potassium (100 kg / h) showed a higher rate of all traits and a significant difference from the other levels, while the plants non-potassium fertilizing gave the lowest rate of plant height, Leaf area and number of days from planting to maturity. The results of the study showed that irrigated treatments were higher than 7 days and high potassium levels (100 kg / h) at the highest rate of plant height, Leaf area and significantly different from the rest of the interactions. The combination was 14 days and 100 kg / Average number of days from planting to maturity.

المقدمة

تعد الثروة المائية من اهم الموارد الطبيعية التي تعتمد الحياة عليها وان الحفاظ عليها اصبح من الامور المسلم بها ويعد قطاع الزراعة المستهلك الرئيسي لهذه المورد وهناك قلق متزايد بشأن مصادرها مستقبلا اذ ان محدوديتها تدعو الى التركيز على الاهتمام بالاستخدام الامثل للموارد المائية [١]. اتبعت حديثا بعض التطبيقات الزراعية والتي تهدف الى التغلب على الاعراض الفسلجية التي تطرأ على النباتات النامية في البيئات القاسية من العطش والجفاف او عجز الماء الارضي الذي يساهم في مد النباتات بحاجتها المائية [٢]. فقد لوحظ ان النباتات التي تتعرض للجفاف بشكل تدريجي في موسم نموها تصبح اكثر مقاومة له عند تعرضها لفترة جفاف اخرى اذا ما قورنت مع نباتات اخرى لم تتعرض

للجفاف اطلاقا [٣]. ان محصول الماش *Vigna radita* .L هو من المحاصيل البقولية الصيفية التي تتم زراعتها على نطاق واسع في محافظات القطر اذ انه يمتاز بموسم نموه القصير (٩٠ - ١٢٠) يوم ، وتحمله للجفاف في جميع مراحل نموه عدا مرحلة التزهير [٤]. يزرع الماش لغرض الحصول على بذوره ذات القيمة الغذائية العالية للإنسان والحيوان لانها غنية بالعناصر الغذائية حيث تبلغ نسبة البروتين في بذوره (٢٠%) والكاربوهيدرات (٦٥%) اما نسبة الزيت فهي (١.٥%) ، كما يستعمل الماش علفا اخضر وفي تغذية الحيوانات فضلا عن استخدامة سمادا اخضر لتحسين خواص التربة ونظرا لاهمية المحصول اصبح من المهم دراسة متطلبات نموه وانتاجه دراسة مستفيضة . يعد عنصر البوتاسيوم من العناصر المهمة والمؤثرة في انتاجية المحصول حيث يقوم بتنشيط اكثر من ٧٥ انزيما تسهم في اتمام العديد من الفعاليات الحيوية المهمة في النبات كما يسهم البوتاسيوم في عملية التركيب الضوئي وفي انتقال السكريات من المصدر الى المصب ويؤدي دورا مهما في تكوين البروتين وتعمق الجذر [٥]. ونظرا لاهمية ما تقدم تم تنفيذ تجربة حقلية لدراسة تأثير فترات الري والسماد البوتاسي في الحاصل ومكوناته لمحصول الماش ودراسة علاقة الارتباط بن الصفات .

المواد وطرائق العمل

نفذت تجربة حقلية في الموسم الصيفي ٢٠١١ في حقول احد المزارعين في مدينة الرمادي على ضفت نهر الفرات في تربة ذات خصائص فيزيائية وكيميائية موضحة في الجدول (١) بهدف معرفة تأثير موعدين للري ٧ و ١٤ يوم والسماد البوتاسي والذي تم اضافته بثلاث مستويات هي (٠ ، ٥٠ ، ١٠٠) كغم اه على شكل كبريتات البوتاسيوم (٤٣ % K) ودراسة اثر هذه على الماش صنف محلي . اضيف السماد الفوسفاتي دفعة واحدة قبل الزراعة على شكل سوبر فوسفات الثلاثي (٤٥ % P) وبواقع ٧٥ كغم/اه [٦]. اما السماد النتروجيني فقد اضيف بصورة يوريا (٤٦ % N) كغم/اه وعلى اربع دفعات متساوية اضيفت الدفعة الاولى بعد الانبات مباشرة والثانية بعد ٢١ يوم من الدفعة الاولى والثالثة بداية التزهير والدفعة الرابعة عند بدء تكوين القنات [٧]. استخدم تصميم القطاعات العشوائية الكاملة R.C.B.D وبثلاث مكررات . حرثت ارض التجربة ثم نعمت وسويت وبعدها قسمت الى وحدات تجريبية ابعادها ٣*٣ متضمن كل وحدة تجريبية ٦ خطوط المسافة بين خط و اخر ٠.٥٠ م والمسافة بين جورة واخرى على نفس الخط ٠.٢٥ م مع ترك فاصلة مقدارها ٢ م بين مكرر واخر و ١.٥ م بين وحدة تجريبية واخرى لغرض السيطرة على حركة الماء . تم ترقيع الجور الفاشلة بعد ظهور ٧٥% من البادرات وذلك بشتل نباتات تمت زراعتها في مادة الرمل الزجاجي في نفس موعد الزراعة في الحقل لضمان عدم حصول اختلاف في نمو النباتات ، تمت مكافحة الادغال على طول موسم النمو لضمان عدم منافسة الادغال للمحصول في حقل التجربة . خفت النباتات الى نبات واحد في الجورة بعد ثلاث اسابيع من الانبات .

أخذت عشر نباتات بصورة عشوائية من الخطوط الوسطية للوحدات التجريبية لدراسة صفات ارتفاع النبات ، المساحة الورقية وعدد الايام من الزراعة حتى التزهير . حلت البيانات احصائيا بطريقة تحليل التباين وقورنت المتوسطات الحسابية باستخدام اقل فرق معنوي (L.S.D) وبمستوى معنوية ٠.٠٥ كما تم حساب قيم معامل الارتباط البسيط بين الصفات المدروسة لمعرفة مدى ارتباطها مع بعضها ولتشخيص الاكثر ارتباطا بحاصل البذور .

جدول 1 بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لتربة حقل التجربة قبل الزراعة

القيمة	الصفة
2.35	التوصيل الكهربائي $ds.m^{-1}$
7.35	درجة تفاعل التربة
	المغذيات الجاهزة :
64.2	النيتروجين الجاهز Ppm
13.7	الفسفور الجاهز Ppm
1.09	المادة العضوية غم/كغم
1.22	الكثافة الظاهرية ميكراغرام /م ^٣
	التوزيع الحجمي لمفصولات التربة (غم . كغم ^{-١} تربة)
144	الرمل
320	الطين
536	الغرين
مزيجية طينية غرينية	النسجة
31.4	النسبة المئوية لرطوبة التربة عند شد ٣٣ كيلو باسكال
16.6	النسبة المئوية لرطوبة التربة عند شد ١٥٠٠ كيلو باسكال

النتائج والمناقشة

١ - ارتفاع النبات:

تشير النتائج الموضحة في جدول (١) تأثير معاملات الري والتسميد البوتاسي في معدل ارتفاع النبات لمحصول الماش، اذ تبين النتائج ان هناك تأثير معنوي لمواعيد الري في هذه الصفة حيث تميز الموعد الاول ٧ يوم باعلى معدل لارتفاع النبات بلغ (٦٥.٧٣) سم ويفارق معنوي عن الموعد الثاني الذي اعطى معدل ارتفاع اقل بلغ (٣٨.٠٠) وقد يعزى ذلك الى ان توفر الرطوبة الكافية قد ادى الى زيادة نسبة العناصر الممتصة والتي انعكست ايجابا على زيادة انقسام الخلايا واستطالتها ومن ثم زيادة مجمل النمو ومنه ارتفاع النبات [٨] . وهذه النتائج تتفق مع [٩] الذين اشاروا الى دور الماء في الحفاظ على شكل الخلية النباتية من خلال ملئها بالماء وزيادة استطالتها مما يؤدي إلى زيادة ارتفاع النبات فضلاً عن كون الماء مذيباً وناقلاً للذائبات مما يزيد من قدرة النباتات على الاستطالة.

كان لتراكيز البوتاسيوم تأثيراً واضحاً في معدل ارتفاع النبات اذ اعطى التركيز ١٠٠ كغم/هـ اعلى معدل لارتفاع النبات بلغ (١٠١.٢٢) سم ويفارق معنوي عن باقي المستويين (٥٠,٠) التي اعطت معدل (٨١.٧٦) و (٦٥.٧٣) سم على التوالي. وقد يعزى ذلك الى ان للبوتاسيوم دور كبير في عملية انقسام وتمدد الخلايا من خلال دورة في اعطاء تمدد مثالي للجذور. يوضح الجدول (٢) وجود تداخل معنوي بين مواعيد الري وتراكيز السماد البوتاسي اذ اعطت النباتات التي تروى بالموعد ٧ يوم والمسمدة بالتركيز العالي (١٠٠) كغم/هـ من السماد البوتاسي اعطت اعلى معدل لارتفاع النبات بلغ () ويفارق معنوي عن باقي التداخلات ، وقد يعزى ذلك الى ان توفر الرطوبة الكافية وعنصر البوتاسيوم في التربة في بداية نمو النبات قد ادى الى زيادة سرعة البناء الضوئي والذي انعكس على ارتفاع النبات (احمد ١٩٨٤) . كذلك ادى توفر البوتاسيوم الى تنشيط عدد من الانزيمات المسؤولة عن بناء الوحدات التركيبية التي تدخل في بناء النبات (IPI ٢٠٠٠) .

جدول (٢) تأثير فترات الري والسماد البوتاسي والتداخل بينهما في صفة ارتفاع النبات .

المعدل	٠	٥٠	١٠٠	K W
٨٢.٩٠	65.73	٨١.٧٦	١٠١.٢٢	W ₁
٥٣.٥٩	٣٨.٠٠	54.45	٦٨.٣٢	W ₂

W	٧.٤٤
K	٦.٤٣
W*K	٨.٢٢

L.S.D 5%

٢- المساحة الورقية (سم^٢) .

اظهرت النتائج في جدول (٣) وجود تاثير معنوي لمعاملة الري في المساحة الورقية لمحصول الماش اذا اعطت المعاملة ٧ يوم اعلى معدل للمساحة الورقية بلغ (٢٨٧٦) سم^٢ وبفارق معنوي عن المعاملة الثانية ١٤ يوم التي اعطت (٢١١٢) سم^٢ . وقد يعزى ذلك الى الان الاجهاد المائي قد اثر سلبا على استطالة الورقة و بالتالي انعكس ذلك على المساحة الورقية للنبات تتفق هذه النتائج مع [١٠]. بينت النتائج في الجدول (٣) تاثير البوتاسيوم على المساحة الورقية لمحصول الماش حيث اعطت النباتات السمدة باعلى مستوى من البوتاسيوم ١٠٠ كغم/هـ اعلى معدل من المساحة الورقية بلغ (٣٧٣٣) سم^٢ وبفارق معنوي عن باقي المعاملات (٥٠، ٠٠) التي اعطت معدل مساحة ورقية بلغ (٣٣٨٩) و(٢٨٧٦) على التوالي .

قد يعزى ذلك الى دور البوتاسيوم في استطالة الخلايا وعمليات الانقسام وبالتالي ينعكس ايجابا على المساحة الورقية وارتفاع النبات [١١] تتفق هذه النتائج مع [١٢]. تشير النتائج في الجدول (٣) الى وجود تداخل معنوي بين معاملات الري ومستويات البوتاسيوم اذ تميزت النباتات المروية بالمعاملة ٧ يوم والسمدة بالمستوى العالي من البوتاسيوم (١٠٠) كغم/هـ باعلى معدل للمساحة الورقية وبفارق معنوي عن باقي التوليفات . وقد يعزى الى حدوث اتحاد بين الماء والبوتاسيوم في التأثير على المساحة الورقية وجميع فعاليات النبات مما ادى الى زيادة استطالت الخلايا وبالتالي زيادة المساحة الورقية [١٣].

جدول (٣) تاثير فترات الري والسماد البوتاسي والتداخل بينهما في صفة المساحة الورقية .

المعدل				K W
	٠	٥٠	١٠٠	
	٢٨٧٦	٣٣٨٩	٣٧٣٣	W ₁
	٢١١٢	٢٥٨٧	٢٧٢٤	W ₂

L.S.D 5%

W	٤٠.٦٥
K	٥٤.٣٤
W*K	٦٦.٤٤

٣- عدد الايام من الزراعة لغاية النضج :

تشير النتائج في الجدول (٤) تاثير معاملات الري والتسميد البوتاسي في عدد الايام من الزراعة لغاية النضج لمحصول الماش. اذ تبين النتائج الى ان هناك تاثير معنوي لمواعيد الري في عدد الايام من الزراعة ولغاية النضج اذ تفوق الموعد الثاني ١٤ يوم باقل معدل لعدد الايام من الزراعة لغاية النضج بلغ (٨٩.٣٢) يوم ويفارق معنوي عن الموعد الاول ٧ يوم الذي اعطى معدل عدد ايام اكثر بلغ (١٠١) . وهذا يشير الى التأثير الواضح لرتوية التربة على التزهير والنضج في النبات ، تتفق هذه النتائج مع [٤١]. اظهرت النتائج في الجدول (٤) الى ان للسماد البوتاسي تأثيرا ايجابيا في عملية النمو والتزهير والنضج حيث ادى التسميد بالمستوى العالي (١٠٠) كغ/هـ K الى تقليل عدد الايام من الزراعة ولغاية النضج حيث اعطى معدل ايام بلغ () يوم ويفارق معنوي عن باقي المستويات (٥٠,٠) كغ/هـ والتي اعطت معدل عدد ايام بلغ () و () يوم على التوالي . وقد يعزى ذلك الى تاثير البوتاسيوم على التزهير والخصاب في الماش وتحفيزه لعملية التزهير وتكوين القرينات (IPI ٢٠٠٠) ، تتفق هذه النتائج مع Jaspinder و Gremal (٢٠٠٥) . توضح نتائج جدول (٤) الى وجود تداخل معنوي بين فترات الري والتسميد البوتاسي اذ بكرت النباتات المرورية بالموعد الثاني ١٤ يوم والمسمدة بالمستوى العالي من البوتاسيوم (١٠٠) كغ/هـ في النضج اذا اعطت عدد ايام بلغ (٦٨.٠٠) من الزراعة لغاية النضج ويفارق معنوي عن باقي التداخلات . وقد يعزى ذلك الى ان الاجهاد المائي قد حفز النبات على الاسراع في النضج واكمال موسم النمو تلافيا لفقدان الرطوبة من التربة والذي يؤثر على حاصل البذور ونمو النبات وهذا ما اشار اليه [١٥] الذي بين ان توفر الرطوبة في مراحل نمو الماش قد شجع على النمو الخضري مما يؤدي الى تاخير النضج .

جدول (٤) تاثير فترات الري والسماد البوتاسي والتداخل بينهما في صفة عدد الايام من الزراعة لغاية النضج .

المعدل	٠	٥٠	١٠٠	K W
--------	---	----	-----	--------

	١٠١.٠٠	٩٧.٤٥	٩٢.٣٠	W ₁
	٨٩.٣٢	٧٣.٥٦	٦٨.٠٠	W ₂

L.S.D 5%

W	١.٨٧
K	٢.٦٦
W*K	٣.٢٠

REFERENCES

1. Al-Shaheen, M.R., A. Soh, and G.F. Al-Samarai, *Growth response of corn (Zea Maize L.) To proline and gibberellic acid spray under different irrigation levels.*
2. Al-Shaheen, M.R., et al., *ALLEVIATION OF WATER DEFICIT CONDITIONS ON THE CORN (ZEA MAIZE L.) BY USING GIBBERELIC ACID AND PROLINE.* 2016.
3. Al-Shaheen, M.R., et al., *THE EFFECT OF TWO LEVELS OF IRRIGATION ACCORDING TO THE STAGES OF GROWTH IN THE MAIZE (ZEA MAYS L.)*
4. Ameko, E., et al., *A procedure to determine the germination period for optimum amylase activity in maize malt crude extracts for the artisanal production of maltose syrup from fresh cassava starch.* Innovative Romanian Food Biotechnology, 2013. **12**: p. 52.
5. Sawana, Z., S. Hafez, and A. Alkassas, *Nitrogen, potassium and plant growth retardant effects on oil content and quality of cotton seed.* Grasas Y Aceites, 2007. **58**(3): p. 243-251.
6. Severin, M., et al., *Phosphate fertilizer value of heat treated sewage sludge ash.* TSP, 2014. **19**(103): p. 0.

7. Zia-Ul-Haq, M., et al., *Compositional studies and biological activities of some mash bean (*Vigna mungo* (L.) Hepper) cultivars commonly consumed in Pakistan*. Biological research, 2014. **47**(1): p. 23.
8. Fisher, M., et al., *Drought tolerant maize for farmer adaptation to drought in sub-Saharan Africa: Determinants of adoption in eastern and southern Africa*. Climatic Change, 2015. **133**(2): p. 283–299.
9. Yang, J., et al., *Carbon dioxide enrichment restrains the impact of drought on three maize hybrids differing in water stress tolerance in water stressed environments*. International Journal of Plant Biology, 2014. **5**(1): p. 1–10.
10. Perez-Martin, A., et al., *Regulation of photosynthesis and stomatal and mesophyll conductance under water stress and recovery in olive trees: correlation with gene expression of carbonic anhydrase and aquaporins*. Journal of experimental botany, 2014. **65**(12): p. 3143–3156.
11. Sarangi, D., et al., *Effect of water stress on the growth and fecundity of common waterhemp (*Amaranthus rudis*)*. Weed Science, 2016. **64**(1): p. 42–52.
12. Bonan, G., et al., *Modeling stomatal conductance in the earth system: linking leaf water-use efficiency and water transport along the soil-plant-atmosphere continuum*. Geoscientific Model Development, 2014. **7**(5): p. 2193–2222.
13. Guangxu, Z., et al., *Research on potassium fluosilicate preparation from potassium feldspar*. Inorganic Chemicals Industry, 2014. **3**: p. 030.
14. Pushpavalli, R., et al., *Higher flower and seed number leads to higher yield under water stress conditions imposed during reproduction in chickpea*. Functional plant biology, 2015. **42**(2): p. 162–174.

15. Hatfield, J.L. and J.H. Prueger, *Temperature extremes: effect on plant growth and development*. Weather and Climate Extremes, 2015. **10**: p. 4–10.

تحديد الملوثات بالمعادن الثقيلة في بعض المحاصيل الزيتية في العراق

اسراء محمود هويدي محمد جميل محمد مركز محمد ثلج
قسم علوم الاغذية، كلية الزراعة، جامعة تكريت، تكريت، العراق.
E.mail:kthalij@gmail.com

الخلاصة

تضمن البحث جمع عينات لانواع حبوب لكل من زهرة الشمس وفول الصويا والذرة الصفراء من مخازن متعددتومن شركة تصديق البذور في محافظة صلاح الدين بهدف تحديدمدى تلوثها من بعض المعادن الثقيلة. بينت النتائج حصول تلوث من العناصر الثقيلة لكل من الكاديوم والنحاس والزنك والرصاص في انواع كل من حبوب زهرة الشمس وفول الصويا والذرة الصفراء. كان تركيز كل من عنصر الكاديوم والزنك والرصاص عند 0.32 ، 8.52 و 0.87 مايكروغرام/غمفي انواع عينات زهرة الشمس. اما التركيز الاكثر فقد وجد في حبوب فول الصويا اذ كان الزنك والنحاس والرصاص عند تركيز 1.03 ، 4.57 و 0.82 مايكروغرام/غم على التوالي. وكان تركيز كل من الكاديوم والزنك والرصاص عند 0.30 ، 5.85 و 0.89 مايكروغرام/غم على التوالي في عينات الذرة الصفراء.

Determination of Heavy Metal Pollutants in Some oil crops in Iraq

Esraa M. Hoedy Mohammed J. MohammedKarkaz M. Thalij
Food science Department, College of Agriculture, Tikrit University, Tikrit, IRAQ.
E.mail:kthalij@gmail.com

ABSTRACT

This research was conducted to collect of cereal for each Sunflower, Soybean and Maize from different storages and Assurance of Seeds Company in Salah-Alddin province to determine the extent contamination of heavy metals. The results showed were contamination by heavy elements of cadmium, copper, zinc and lead in all types of sunflower, soybean and maize. The concentration of each element of cadmium, zinc and lead were at 8.52 and 0.32, 0.87 $\mu\text{g/g}$ respectively in samples of sunflower varieties. Either higher in soy beans was zinc, copper and lead in concentrate 1.03, 4.57 and 0.82 $\mu\text{g/g}$ respectively. The concentration of cadmium, zinc and lead were appearing at 0.30, 5.85 and 0.89 $\mu\text{g/g}$ respectively in corn samples.

المقدمة

تتلوث بعض المواد الغذائية بانواع مختلفة من العناصر المعدنية مثل الحديد، والرصاص، والنحاس، والكبريت والزنك والكاديوم، على الرغم من ان بعض هذه العناصر يكون موجودا ضمن المكونات الأساسية الداخلة في انتاج الاغذية. (Badmus و Shittu ، 2009). إن مشكلة التلوث الكيميائي بالعناصر الثقيلة يُعد من الأمور العملية المواقبة للتقدم في الصناعة والتكنولوجيا، كما أن المستويات العالية منها في الأغذية يمكن أن يتسبب في حصول التسمم، والتاثير في أعضاء وأنسجة الجسم مسببة حصول أمراض مختلفة. (Gonzalez وآخرون، 2000). يُعد الرصاص أحد العناصر المتواجدة في الأغذية، ولكن وجوده بتركيز عالية في الأغذية يكون سبباً لحالات التسمم الحاد أو المزمن (Orisakwe وآخرون، 2009)، حيث يعد الجهاز العصبي والكلية الهدفان الأساسيان للتسمم (Nevin، 2000). كما يؤدي التسمم به إلى الانخفاض في الوزن، والتشوهات الجنينية، والإجهاض عند النساء الحوامل (Brender وآخرون، 2006).

أما النحاس فإنه يُعد عنصراً ضرورياً للإنسان (Santerre وآخرون، 2001)، حيث له دور مهم في نقل الالكترونات في العديد من التفاعلات الإنزيمية (Miller وآخرون، 2000)، إلا أنه قد يكون ساماً إذا تم امتصاصه بكميات كبيرة ، وإن كمية النحاس

المسموح بها من قبل ADI هي 0.5 ملغم /كغم من وزن الجسم (Santerre وآخرون، 2001). أما إذا تجاوز تركيز النحاس الحدود المسموح بها فإنه سيؤدي إلى حصول التسمم (Chen وآخرون، 2006) حيث يحصل التراكم المفرط من هذا العنصر في الكبد والدماغ بالدرجة الأولى وفي الكلى والعيون والاعضاء الأخرى بدرجة أقل، ومن التأثيرات الضارة لهذا العنصر هي انحلال الدم واليرقان، كما أن لهذا العنصر تأثيرات على الجهاز العصبي المركزي، ومناعة الجسم (Stern وآخرون، 2007).

يُعتبر الزنك عنصراً أساسياً لتغذية الإنسان حيث تزداد الحاجة إليه عند الرضاعة، فقد وجد في العديد من الأغذية بصورة أيونات أو أملاح. وقد وضعت في سنة (1982) اللجنة المشتركة (JECFA) حد أقصى مسموح به من للاستهلاك اليومي من الزنك عند 1 جزء في المليون /كغم من وزن الجسم (Bordajandi وآخرون، 2003). إن استهلاك الاغذية والمشروبات التي تحتوي على تراكيز عالية من الزنك تؤدي الى حصول التسمم ومن أعراض هذا التسمم هو الإسهال والألم في البطن وغثيان وتقيء (Blake، 2008)، كما يؤثر الزنك على الجهاز المناعي (Prasad، 2009).

أما الكاديوم فإنه يُعد من المعادن الثقيلة شديدة السمية وأخطرها؛ وذلك لكونه ذا قدرة على التراكم بأنسجة الكائنات الحية، إذ إن الحدود المسموح بها في الغذاء بين 3-4 مليغرام /كغم. إن الكميات العالية من الكاديوم تكون ضارة بصحة الإنسان حيث أنه يتجمع في الكبد والكلية (Bingol وآخرون، 2010)، وقد حددت هيئة الخبراء (JECFA، 1993) الحدود المسموح بها في اليوم الواحد في أقل من 7 ميكروغرام/ كغم من وزن الجسم. كما أن للكاديوم تأثيراً في التسبب في هشاشة العظام، والإصابة بمرض ايتاي-ايتاي (Itai-Itai، الذي يكون مصحوباً بتعطيل وظيفة الكلية (Chen وآخرون، 2006).

مواد البحث وطرائقه

جمعت ١٨ عينة شملت ستة عينات من كل من بذور محاصيل الذرة الصفراء، وزهرة الشمس، وفول الصويا عشوائياً من فروع شركات تصديق البذور في محافظات بغداد، صلاح الدين، الانبار وكركوك. التي عبأت في عبوات زجاجية نظيفة ومعقمة، تم نقلها وحفظها في المختبر عند 4°C ملحين إجراء الفحوصات المختبرية اللازمة عليها كما ما ورد في (APHA، 1998).

قدرت المعادن الثقيلة من الكاديوم والزنك والنحاس والرصاص في العينات قيد الدراسة باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption type E LCO) المجهز من شركة Perkin Elmer (امريكا). وتم التقدير حسب الطريقة الموصوفة في (A.O.A.C., 2004) بعد الترميد الجاف للعينات وبالطريقة الآتية:

أخذ وزن معلوماً من كل من عينات محاصيل الذرة الصفراء وزهرة الشمس وفول الصويا في جفنة خزفية ثم بخر باستخدام الفرن الكهربائي عند درجة حرارة 100 م° للتخلص من أكبر كمية من الماء. بعدها نقلت الجفن الى فرن الترميد عند درجة حرارة 600 م° لحين ثبات الوزن والحصول على مسحوق ابيض أو رمادي احتسب منها وزن الرماد من خلال المعادلة التالية: وزن الرماد = وزن العينة قبل الترميد (عينة+جفنة) - الوزن بعد الترميد (جفنة+رماد). اما النسبة المئوية للرماد فقد احتسبت كما في المعادلة التالية. النسبة المئوية للرماد = وزن الرماد / وزن العينة × 100 وكما في (Nielsen, 2010). لتقدير نوعية ونسب المعادن المطلوب الكشف عنهما من الكاديوم والزنك والنحاس والرصاص. تم اضافة 5 مل من حامض النتريك تركيزه 5% الى الرماد المتحصل عليه ومزجها جيداً ثم رشح باستخدام ورق الترشيح وقدرت باستخدام جهاز الامتصاص الذري لكل معدن مراد تحديده وقياسه عن طريق وضع العينة وهي بصورة سائل شفاف في الجهاز وتقدير تركيزها اعتماداً على عى ما مذكور في (A.O.A.C., 2004). بعد المقارنة مع المنحنيات القياسية لكل عنصر من العناصر المقدره.

تم تحليل نتائج التجارب باستعمال طريقة النموذج الخطي العام (General Linear Model) ضمن البرنامج الاحصائي الجاهز (SAS, 2001)، كما اجري اختبار دنكن (Duncun, 1955) لتحديد معنوية الفروقات ما بين متوسطات العوامل المؤثرة على الصفات المدروسة عند مستوى احتمالية 0.05.

النتائج والمناقشة

تلوث عينات زهرة الشمس بالعناصر الثقيلة: يبين الجدول ١ تركيز بعض العناصر الثقيلة من الكاديوم والنحاس والزنك والرصاص (مايكروغرام/غم) في بذور بعض انواع زهرة الشمس. بينت النتائج أن تركيز الكاديوم في انواع العينات قد تراوح بين ٠.١٣-٠.٥٣ ميكروغرام/غم، كان اعلى تركيز له في مجموعة العينات من النوع Kopan عند ٠.٥٣ ميكروغرام/غم، واقلها كان في مجموعة العينات من النوع Volky الذي كان عند التركيز ٠.١٣ ميكروغرام/غم. اما تركيز عنصر النحاس فقد تراوح ملوثا لانواع العينات التي جمعت من انواع زهرة الشمس بين ١.٣٣ الى ٢.٠٧ ميكروغرام/غم في النوعين Manonfi و SF4 على التوالي. ترافق ايضا التلوث لانواع حبوب زهرة الشمس بتركيز مختلفة من عنصر الزنك بين ٥.٦٨ الى ٨.٥٢ ميكروغرام/غم. اما تلوثها من عنصر الرصاص فقد كان بين ٠.٥٧ الى ١.٦٠ ميكروغرام/غم. كان تركيز الكاديوم في انواع عينات الزيوت من زهرة الشمس ضمن التراخيص المسموح بها للاستهلاك اليومي وقد تشابهت في مستوى التركيز في زيت الزيتون الذي كان عند ٠.٣٢ ميكروغرام/غم بعد ثلاثة اشهر من الخزن، كذلك وصل أعلى تركيز له في مجموعة من أغذية الاطفال إلى 0.28 ميكروغرام/غم (Vinas وآخرون، ٢٠٠٠). يمكن أن يعزى السبب في زيادة تركيز الكاديوم في الأغذية الى التراكيز العالية منه والملوثة للمياه والتربة التي يمكن أن تصل الى الماء ومنه تنتقل الى النبات الذي يمكن يستهلك من قبل الحيوانات أو الانسان مسبباً الحالات المرضية وحسب التراكيز المنقولة (ATSDR، ١٩٩٩).

جدول ١. تراكيز بعض العناصر الثقيلة الملوثة لحبوب زهرة الشمس.

نوع زهرة الشمس	الكاديوم	النحاس	الزنك	الرصاص
	(مايكروغرام/غم)			
١	٠.٠٥±a٠.٥٣	٠.٠٢± c١.٨٠	٠.٧٣±a٨.٥٢	٠.٠٥± c١.٠٤
٢	٠.٠٣±c٠.٢٢	٠.٠١± c١.٣٣	٠.٦٢±a٨.١٤	٠.٠٦± a١.٦٠
٣	٠.٠٦± c٠.٢٣	٠.٠١± c١.٦٨	١.٠٣±a٧.٥٦	٠.٠٥±c٠.٨٧
٤	٠.٠٦±d٠.١٦	٠.٠١± b٢.٠٧	١.٠١±a٧.٩٦	٠.٠٤± d٠.٦٢
٥	٠.٠٥± d٠.١٣	٠.٠٢± b١.٤٣	٠.٩٥±b٦.١٧	٠.٠٩± d٠.٥٧
٦	٠.٠٣± b٠.٣٢	٠.٠١± c١.٥٤	٠.٧٤±b٥.٦٨	٠.٠٩±b١.٣٠

a-e: الأحرف المختلفة في العمود الواحد تعني وجود فروقات معنوية عند مستوى احتمالية ٠.٠٥.
١. Kopan، ٢. Manonfi، ٣. TurKuz، ٤. SF4، ٥. Volky، ٦. Masten.

تلوث عينات فول الصويا بالعناصر الثقيلة: ان توزيع تلوث العناصر الثقيلة من الكاديوم والنحاس والزنك والرصاص (مايكروغرام/غم) في بذور بعض انواع فول الصويا قد وضحتها الجدول ٢. تراوحت تراكيز عنصر الكاديوم بين ٠.١٠ الى ٠.٢٢ ميكروغرام/غم من عينات حبوب فول الصويا للأنواع ٣ و ٥ على التوالي والتي تشير الى عدم ارتفاع تركيزه عن الحدود العليا المسموح بها في انواع الاغذية حسب الموصى به من قبل منظمة الزراعة والاغذية الامريكية التي حددت مستوى تركيزه عند ٠.١٠ ميكروغرام/غم. اما تركيز عنصر النحاس فقد تراوحت تراكيزه بين ٠.٤٥ الى ١.٠٣ ميكروغرام/غم في العينات رقم ٥ و ١ على التوالي. وكان تركيز عنصر الزنك بين ١.٥٣ ميكروغرام/غم في العينة رقم ٣ الى ٤.٥٧ ميكروغرام/غم في العينة رقم ١. اما عنصر الرصاص فقد كان تركيزه منخفضا بين ٠.٣١ الى ٠.٨٢ ميكروغرام/غم في كل من العينات ٣ و ٢ على التوالي. لوجظ من النتائج ان تركيز العناصر الثقيلة في عينات فول الصويا كانت اقل تلوثا مما في عينات حبوب زهرة الشمس التي يمكن ان تكون متعلقة في طبيعة البذور ومكان الزراعة والتقنيات والمعاملات الزراعية المعتمدة لكل منهما.

جدول ٢. تراكيز بعض العناصر الثقيلة الملوثة لحبوب فول الصويا.

نوع فول الصويا	الكاديوم	النحاس	الزنك	الرصاص
١	٠.٠٢±c٠.١٢	٠.٠٢±c١.٠٣	٠.٠٥±c٤.٥٧	٠.٠٥±b٠.٧٦
٢	٠.٠٩±b٠.٢٤	٠.٠١±c٠.٧٣	٠.٠٧±b٢.١٧	٠.٠٧±b٠.٨٢
٣	٠.٠٧±b٠.١٠	٠.٠١±c٠.٧٨	٠.٠٢±b١.٥٣	٠.٠٨±b٠.٣١
٤	٠.٠٦±b٠.٠٧	٠.٠١±c٠.٥٩	٠.٤٧±b٣.٣٠	٠.٠١±b٠.٥١
٥	٠.٠١±c٠.٢٢	٠.٠١±c٠.٤٥	٠.١١±c١.٨٦	٠.١٠±b٠.٧٢
٦	٠.٠٧±c٠.١٩	٠.٠١±c٠.٩٦	٠.٠٣±c٢.٧٧	٠.٠٩±b٠.٨٠

a-e: الأحرف المختلفة في العمود الواحد تعني وجود فروقات معنوية عند مستوى احتمالية ٠.٠٥. Lee-VE.٢، صناعية (١) جيز٢١، ٤ جيز١١١، ٥ طاقة ٦٢، صناعية ١.

تلوث عينات الذرة الصفراء بالعناصر الثقيلة: بينت النتائج في الجدول ٣. تراكيز بعض العناصر الثقيلة من الكاديوم والنحاس والزنك والرصاص في عينات الذرة الصفراء. تراوح تركيز عنصر الكاديوم بين ٠.١١ في العينة رقم ٢ و ٠.٣٠ مايكروغرام/غم في العينة رقم ٣. أما تركيز النحاس فقد كان بين ٠.٥٢ في العينة رقم ٤ و ١.٢٤ مايكروغرام/غم في العينة رقم ٢. وتراوح تركيز عنصر الزنك بين ١.١٣ الى ٥.٨٥ مايكروغرام/غم في كل من العينتين رقم ٤ و ٢ على التوالي، ان التركيز المشار اليه كان اعلى مما وجده كل من Ahmad و Al Khalifa (٢٠١٠) اللذان اشارا الى أن تركيز الزنك في أغذية الاطفال في المملكة العربية السعودية كان بمستويات مرتفعة تراوح بين ٠.٨٥-٣.٥٧ جزء بالمليون. وكان تركيز عنصر الرصاص بين ٠.٢٢ الى ٠.٨٩ مايكروغرام/غم في كل من العينات رقم ٢ و ٣ على التوالي.

جدول ٣. تراكيز بعض العناصر الثقيلة الملوثة لحبوب الذرة الصفراء.

نوع الذرة الصفراء	الكاديوم	النحاس	الزنك	الرصاص
١	٠.٠١±b٠.٢٨	٠.٠١±b٠.٨٦	٠.١٠±c٥.٥٩	٠.٠٢±a٠.٦٠
٢	٠.٠٣±b٠.١١	٠.٠١±c١.٢٤	٠.٤١±c٥.٨٥	٠.٠٥±a٠.٢٢
٣	٠.٠٦±c٠.٣٠	٠.٠١±c٠.٨٤	٠.٠٣±c٤.٦٧	٠.٠٣±b٠.٨٩
٤	٠.٠٦±c٠.٢٢	٠.٠٢±b٠.٥٢	٠.٠٣±c١.١٣	٠.٠٢±b٠.٥٤
٥	٠.٠٢±c٠.١٢	٠.٠٢±c١.٠٣	٠.٠٥±c٤.٥٧	٠.٠٥±b٠.٧٦
٦	٠.٠١±b٠.٢٨	٠.٠١±b٠.٨٦	٠.١٠±c٥.٥٩	٠.٠٢±a٠.٦٠

a-e: الأحرف المختلفة في العمود الواحد تعني وجود فروقات معنوية عند مستوى احتمالية ٠.٠٥. Syinove.٢ ZP-677، Codisem.٣ ZP-606، SyiNove.٦ Zp-684.

قد يعزى سبب زيادة تركيز النحاس في بذور المحاصيل الغذائية الى التلوث البيئي من هذه العناصر من الاماكن التي يتواجد فيها بتراكيز عالية لاسيما الصناعية منها وانتقاله الى المحاصيل الزراعية او انتقاله أثناء العمليات التصنيعية للأغذية من الادوات والعلب المستخدمة في التصنيع فضلا عن وجوده في بعض انواع المبيدات الحشرية او الفطرية والذي سهل من انتقاله بتراكيز عالية الى بذور المحاصيل الزراعية (Onianwa واخرون ، ٢٠٠١).

النتائج تشابهت في تركيز التلوث من الزنك مع ما توصل اليه Tuzen و Soylak ، (٢٠٠٧) عند دراستهما تلوث بعض انواع الاغذية بالعناصر الثقيلة في اسواق تركيا اذ وجدا ان تركيز الزنك كان مرتفعا حيث تراوح بين ١٨.٦-٦.٤٦ مايكروغرام/غم. كما قد يعزى السبب في زيادة تركيز الزنك الى وجوده بتركيز عالية في التربة (Janardhan وآخرون ، ٢٠٠٧) اضافة الى امكانية انتقاله من خلال طرح الفضلات الى الأنهر ومن ثم انتقاله من خلال السلسلة الغذائية الى الانسان (Joseph وآخرون، ٢٠١١).

ان وجود عنصر الرصاص في التراكيز الموجودة في النتائج كانت متوافقة مع المواصفة العراقية. حيث تبين أن تركيزه في العينات المدروسة كانت عند اعلى تركيز 0.10 مايكروغرام/مل. هذه النتائج توافقت مع ما ذكره Bingol وآخرون،(2010) الذي وجد ان تركيز عنصر الرصاص في بعض الاغذية والمشروبات كان عند 0.1 مايكروغرام/مل.

المصادر

- A.O.A.C., (2004). Association of Official Chemists, 12th ed., Washington, D.C.p:20.
- Al Khalifa, A. S. and Ahmad, D. (2010).Determination of key elements by ICP-OES in commercially available infant formulae and baby foods in Saudi Arabia . African Journal of Food Science Vol. 4(7), pp. 464 – 468.
- APHA ,(1998), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association, U.S.A.
- ATSDR (Agency for Toxic Sub stance and Disease Registry), (1999). U.S. Department of Health and Human Services ,Puplic Health Service CADMIUM CAS # 7740- 43-9.
- Bingol, M., Gulderen, Y., Buket, E. R and Oktem, A.B., (2010), Determination of some heavy metal levels in soft drinks from turkey using ICP-OES Method, Czech J. food Sci., 28(3):213-216.
- Blake, S., (2008), Vitamins and Minerals Demystified, The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Bordajandi, L.R., Gómez, G., Ferndenz, M.A., Abad, E., Rivera, J., Gonzlez, (2003), Study on PCBs, PCDD/Fs, organochlorine pesticides, heavy metals, and arsenic content in freshwater fish species from the River Turia (Spain), Chemosphere, 53: 163-171.
- Brender, J. D., Suarez, L., Felkner, M., Gilani, Z., Stinchcomb, D., Moody, K., Henry, J. and Hendricks, K., (2006), Maternal exposure to arsenic, cadmium, lead, and mercury and neural tube defects in off spring. Environ. Res. 101(10): 132-139.
- Chen, Z., Meng, M., Xing, G., Chen, C., Zhao, Y., Jia, G., Wang, T., Yuan, H., Ye, C., Zhao, F., Chai, Z., Zhu, C., Fang, X., Ma, B. and Wan, L., (2006), Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo, Toxicology Letters, 163:109–120.
- Duncan, D. B., (1955), Multiple range and F. test, Biometric, 11: 42.
- Gonzalez, G.E.M., Pena, M. J., Sanchez, S., and Have j., (2000), Data Evaluation for Soft Drink Quality Control Using Principal Component Analysis and Back-Propagation Neural Networks, Journal of Food Protection, 63(12): 1719-1724.
- Janardhan, K. ; Reddy, J.;Rajesh Kumar, C.; Ramachandraiah, T.; Thriveni, A. and Varada, R.(2007). Spectrophotometric determination of Zinc in foods using N-ethyl-3-

carbazolecarboxaldehyde -3-thiosemicarbazone : Evaluation of a new analytical reagent, Food Chemistry:101,585-591.

- Joseph, E. ;Nasiru, R. and Ahmed , Y.A.(2011). Trace Elements Pattern in Some Nigerian Commercial Infant Milk and Infant Cereal Formulas. *Annals of Biological Research*, 2 (2) :351-360.
- Miller, L., Krebs, N., and Hambrde, K. M., (2000), Development of acomptehend model of humam zinc metabolism, *Am. J. PhysiolRegull. com-physiol*, 279(5): 1671-1684.
- Nevin, R., (2000), How lead exposure relates to temporal changes in IQ, violent crime, and unwed pregnancy, *Environ. Res*, 83: 1-22.
- Onianwa , P.C.; Adeyemo, A.O.; Idowu, O.E. and Ogabiela, E.E.(2001). Copper and Zinc contents of Nigrian foods and estimates of the adult dietary in takes . *Food Chemistry* , 72,89-95.
- Orisakwe, O. E., Oragwu, C. I., Maduabuchi, J. M. U., Nzegwu, C. N. and Nduka, J. K. C., (2009), Copper, selenium and zinc content of canned and noncanned beverages in Nigeria, *African Journal of Environmental Science and Technology*, 3(1): 42-49.
- Prasad, A. S., (2009), Impact of the Discovery of Human Zinc Deficiency on Health, *Journal of the American College of Nutrition*, 28(3):257–265.
- Santerre, C. R., Bush, P. B., Xu, D. H., Lewis, G. W., Davis, J. T., Gronder, R. M., Ingram, R., Wei, C. I., and Hinshaw, J. M., (2001), Metal residues in farm-raised channel catfish, rainbow trout, and red swamp crayfish from the southern US, *J. Food Science*, 66 (2):270-273.
- SAS Version, Statistical Analysis System, (2001), SAS Institute Inc., Cary, NC. 27512 – 8000, U.S.A.
- Shittu, T. A. and Badmus, B. A., (2009), Statistical correlations between mineral element composition, product information and retail price of powdered cocoa beverages in Nigeria. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22: 212–217.
- Stern, B. R., Solioz, M., Krewski, D., Aggett, P., Ching Aw5,T., Baker, S., Crump, K., Dourson, M., Haber, L., Hertzberg, R., Keen, C., Meek, V., Rudenko, L., Schoeny, R., Slob, W., and Starr, T., (2007), Copper and human health: biochemistry, genetics, and strategies for modeling dose-response relationships, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 10:157–222.
- Tuzen , M. and Soylak , M. (2007). Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey. *Food Chemistry* 102 , 1089–1095 .
- Viñas, P.; Pardo- Martínez, M. and Hernández-Córdoba , M.(2000). Rapid determination of selenium, lead and cadmium in baby food samples using electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry atomization. *AnalyticaChimicaActa*412 , 121–130.
- Nielsen, S.S. *Food Analysis Laboratory Manual*. Food Science Texts Series, DOI 10.1007/978-1-4419-1463-7-2, Springer Science+Business Media, LLC 2010.

تركيز بعض العناصر النزرة في المياه الجوفية لناحية العلم/ محافظة صلاح الدين / العراق

حميد سلمان خميس^٢

سلام جاسم محمد^١

abuharith1988@gmail.com 1-2- Hameed-S-Khamees-s.com

١- قسم علوم الحياة/ كلية التربية للبنات / جامعة تكريت

٢- قسم علوم الحياة/ كلية التربية للبنات / جامعة تكريت

الخلاصة

أجريت الدراسة الحالية لمعرفة تركيز بعض العناصر النزرة وهي الكوبلت والرصاص والكاديوم والارصين والاس الهيدروجيني والتوصيلية الكهربائية لمياه خمسة آبار في منطقة العلم / صلاح الدين / العراق ، جمعت العينات من شهر تشرين الاول ٢٠١٦ ولغاية نيسان ٢٠١٧ ، أظهرت النتائج أن مياه الآبار المدروسة تحتوي على نسب متفاوتة من تركيز هذه العناصر حيث بلغ أعلى معدل الكوبلت ، الكاديوم ، الرصاص وبلغت قيمه (٠.١٠٨ ، ٠.١٧٣ ، ٠.٢٥٤) ملغم / لتر على التوالي وادنى قيم لها (غير محسوس ، ٠.٠٠١ ، غير محسوس) ملغم / لتر على التوالي اما تركيز الارصين فانه كان غير محسوس طيلة مدة الدراسة وكذلك قيم الدالة الحامضية بلغت نتائجها بين (٧.٣-٧.٨) والتوصيلية الكهربائية اظهرت نتائجها بين (4933.3-9705) مايكروسمس/سم ، واطهرت النتائج فروق معنوية لتراكيز العناصر النزرة في مياه الآبار ، وكانت بعض النتائج غير متطابقة مع محددات مياه الشرب لمنظمة الصحة العالمية WHO (٢٠١١). ماعدا قيم PH فإنها كانت ضمن المواصفات القياسية .

Abstract

The current study has been done to knowing the concentration of rare elements, these are: Cobalt, Lead, Cadmium, Zinc, PH, and electric connectivity for five wells in Al- A'llam region / Sallahadin/ Iraq. The samples have been gathered from October 2016 to April 2017. The results have shown that the waters of the wells under study contain different rates of the concentration of these elements where the highest rate was for the Cobalt, Cadmium, and Lead i.e the values were (0.108, 0.173, 0.254) mg/ ltr respectively. The lowest values were (unknown, 0.001) mg/ltr respectively. The concentration of Zinc was unknown all the period of study. Also the values of the acidic function were (7.8- 7.3). In addition, the electric connectivity had its results between (4933.3- 9705) microsemens / cm. The results have shown an abstract differences for the concentrations of rare elements in the well waters , some of those results were mismatched with the standards of potable water for World Health Organization except the values of PH, they were within the standard features.

المقدمة:

العناصر الثقيلة هي تلك العناصر التي كثافتها أكبر من ٥ غم/سم^٣ ، وهي مواد طبيعية المنشأ وتنتشر في الطبيعة بشكل واسع جداً وتتحرك بين أجزاء البيئة ومكوناتها بصورة مستمرة من مكان لآخر ومن شكل لآخر (العمر، ٢٠٠٠) . و التي يكون أغلبها عناصر شبه فلزية تظهر خواص فلزية تتواجد في الطبيعة بصورة أثرية و الكثير منها ضروري للحياة بتراكيز واطئة ، فهي تساهم في بناء الأنظمة الحية وعندما تظهر هذه العناصر في البيئات المائية بتراكيز عالية فإنها تكون محددة للحياة عادة (السعدي، ٢٠٠٤) ، وقد تسبب التطور المتزايد والسريع في الصناعة مع الحاجة الملحة للعناصر الثقيلة في إطلاق هذه

الملوثات إلى المحيط الحيوي وتلوث الجسم المائي سواء أكان مياه سطحية أم جوفية بالعناصر الثقيلة (Oehman *et al*, 2006)، وهي مشكلة بيئية حقيقية لا تهدد البيئة أو النظام المائي فحسب ولكن تهدد صحة الإنسان عن طريق استهلاكه مياه الشرب أو تناوله الاغذية الملوثة (Sorme and Lagerkvist,2002) ، أن شرب المياه الجوفية هو مسار كبير للتعرض البشري للمعادن الثقيلة ، ويمكن تجميع المعادن الثقيلة على طول السلسلة الغذائية التي يمكن أن تشكل خطراً على الحيوانات والبشر (Wang,2015) فقد ثبت أن بعض أنواع العناصر الثقيلة كالزئبق والرصاص والكروم والكاديميوم والنيكل والحديد وغيرها ، ترتبط ببعض أنواع السرطان كسرطان الرئة والمجاري البولية وسرطان الثدي وكذلك من الممكن ان تحدث جلطات دموية للمستهلك (Brody *et al*,2006; Agusa *et al*,2005 البياتي وجماعته ، 2016؛ Krupińska,2016)؛ وقد تم توثيق وجود علاقة قوية بين مياه الشرب الملوثة بالمعادن الثقيلة والاصابة بالامراض المزمنة مثل الفشل الكلوي ،تشمع الكبد ،فقر الدم المزمن ، فقدان الشعر (Mandour and Azab, 2010) . ويمثل التلوث بهذه العناصر مشكلة خطيرة وحادة لميلها لتجمع والتراكم داخل الأنظمة البيئية الحية المختلفة بعد فترة من التعرض لها (الصائغ، 2002) يطلق على العناصر التي توجد بكميات قليلة وكتل ذرية كبيرة اصطلاح العناصر النزره rare elements (الصابونجي وآخرون، 2005)، وتؤثر الانشطة الانسانية مثل تغيير استخدام الاراضي وعمليات السحب الواسعة وتصريف مياه الفضلات الى المياه الجوفية تأثيراً قوياً على التركيب الهيدروجيولوجي ، وحياناً يكون هذا التغيير اقوى من التغيرات المناخية (Vigna *et al*,2016) ويحدد نوعية المياه الجوفية وكميتها ومحتواها كمية الأمطار الساقطة ،فضلاً عن نوعية الصخور التي تمر بها المياه والصخوري التي تمثل الطبقة الخازنة لها (الجبوري، 2014) ، حيث تستخدم المجتمعات الحديثة مركبات كيميائية مختلفة في الصناعة والزراعة والأمور المنزلية الأخرى بعض هذه المركبات ذو سمية عالية وخطرة لمعيشة الإنسان والحيوان والنبات ومن بين هذه المركبات العناصر النزره مثل الكادميوم والرصاص والارصين والزئبق والزرنيخ وغيرها (عابد، 2004)، كما ان هناك تأثير واضح للعناصر الثقيلة في خفض الوزن الجاف للنبات والمحتوى الكلوروفيلي لأوراق النباتات (السعداوي، 2015) ، أن معظم الكائنات الحية لها القابلية على أخذ العناصر النزره وتجميعها في أجسامها وبتراكيز عالية أحياناً، أما بسبب أحتياجها لهذه العناصر في العمليات الحيوية أو بسبب وفرتها في البيئة، إلا أن وجود العناصر النزره وخاصة السامة منها بنسب أعلى من المسموح به في المياه له تأثير ضار جداً للحياة المائية حيث تسبب اختزالا في النمو والبقاء والإنتاجية (Al- Kam, 2002) .

أجريت دراسات على العناصر النزره rare elements في المياه الجوفية ومنها دراسة (علكم وكاظم ، 2011) ،في منطقة الحضر محافظة المثنى وقد لاحظنا انخفاض تراكيز بعض العناصر النزره ومنها الكادميوم والرصاص والارصين وعل ذلك الى قلة الملوثات الصناعية في المنطقة، وكانت ضمن المواصفات القياسية العراقية والعالمية والخاصة بمياه الشرب والري . ودراسة (ابراهيم، 2010) عن نوعية المياه الجوفية لمناطق مختارة من محافظة نينوى ولاحظ وجود ارتفاع في تراكيز العناصر النزره وعزا سبب ارتفاع العناصر النزره الى وجود مصانع بالقرب من الابار والى التركيب الجيولوجي للمنطقة ، ودراسة (البياتي وآخرون ، 2015) حول تقييم كفاءة منظومات تحلية المياه الجوفية في ظروف هيدروجيولوجية مختلفة في محافظة صلاح الدين حيث اثبتت الدراسة ان مستويات العناصر النزره ضمن الحدود المسموح بها حسب المواصفات القياسية (DWQSA,2012 ; EPA,2012; EU,2012 ; CANADA,2012 ; WHO, 2011). ودراسة (and Hazzaa,2015) DEP,2012 ; Hassan (على ابار منطقة اليوسفية بغداد حيث وجدوا ان المياه الجوفية في منطقة الدراسة تلوثت ببعض العناصر الثقيلة مثل

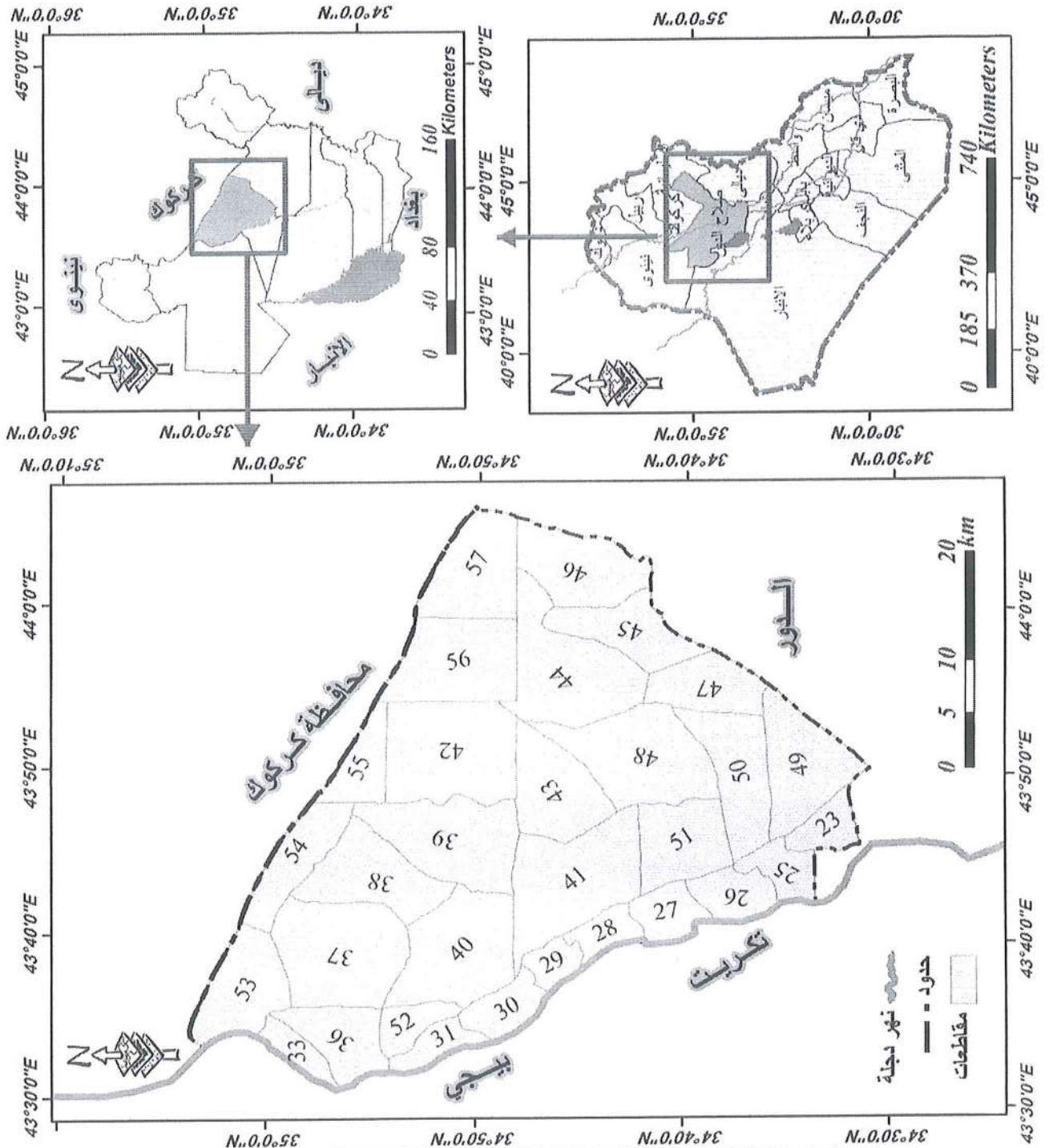
(الحديد، النيكل، الكاديوم والرصاص) بسبب تركيزها أعلى من الحدود المسموح بها وفقاً لمنظمة الصحة العالمية (WHO,2007).

لم تجري دراسات سابقة على العناصر النزرة للمياه الجوفية في المنطقة ولغرض تقدير بعض العناصر النزرة في المياه الجوفية ومنها عنصر الكوبلت والرصاص والكاديوم وذلك لأن وجود هذه العناصر وخاصة السامة منها بنسب أعلى من المسموح به في المياه له تأثير ضار جداً للحياة المائية وذو سمية عالية وخطرة لمعيشة الإنسان والحيوان والنبات ، تم اختيار خمسة آبار للمياه الجوفية تقع شرق مدينة العلم وتبدأ بالقرب من سلسلة جبال حميرين وتنتهي بالقرب من مركز ناحية العلم .

المواد وطرائق العمل:

تقع منطقة الدراسة احداثياً بين دائرتي عرض $00^{\circ} 33' 34''$ و $00^{\circ} 05' 35''$ شمالاً وبين خطي طول $10^{\circ} 30' 43''$ و $00^{\circ} 05' 44''$ شرقاً ، أما حدودها المكانية فيحدها من الشرق والشمال الشرقي سلسلة تلال حميرين ومن الغرب والشمال الغربي نهر دجلة ، أما إدارياً فتقع ضمن محافظة صلاح الدين في القسم الشمالي الشرقي من المحافظة ، يحدها من الشمال الشرقي محافظة كركوك ومن الجنوب قضاء الدور ومن الغرب والشمال الغربي قضائي تكريت وبيجي (الجبوري ، 2014) ، وتقع إدارياً ضمن محافظة صلاح الدين في القسم الشمالي الشرقي من المحافظة حيث يحدها من جهة الشمال الشرقي محافظة كركوك ومن الجنوب قضاء الدور ومن الغرب والشمال الغربي نهر دجلة خريطة (1) . جمعت العينات المائية شهرياً من آبار المياه الجوفية لمدة ستة اشهر اعتباراً من شهر تشرين الاول 2016 ولغاية نيسان 2017 ، جمعت عينات الماء في قناني من البولي اثلين حجم (5) لتر حيث غسلت في محلول من حامض HCL 0.1 N ثم بالماء المقطر .

تم جمع العينات بوضع انبوب الماء الجوفي المرتبط بمضخة سحب الماء داخل قنينة البولي اثلين حتى تمتلئ ولكل بئر (WHO، 2011) ، وتم قياس تراكيز ايونات العناصر النزرة الذائبة في الماء بعد أن تم ترشيحها خلال ورق ترشيح نوع Millipore Filter Paper 0.45m بعدها أضيف 1.5 مل حامض النتريك المركز لكل لتر مرشح من النماذج (APHA,2005) . استخدم جهاز الامتصاص الذري اللهب AA-200 Thermo Atomic Absorption Spectrometer والمصنوع من قبل شركة Perkin Elmer الامريكية ، كما استخدمت المحاليل القياسية المصنعة من قبل الشركة المختصة والمخصصة لقياس الكاديوم Cd والرصاص Pb والكوبلت Co والارصين Zn ، وتم فحص المحاليل القياسية المصنعة من الشركة نفسها أولاً ثم فحصت العينات ، وسجلت قابلية الماء على نقل التيار الكهربائي باستخدام جهاز نوع LovibondE.C meter صنع Germany حقلياً ، واستخدم جهاز نوع PH meter Lovibond صنع Germany لقياس الأس الهيدروجيني بعد معايرته بمحاليل منظمة (pH(4,7,9 Buffer solution في بداية كل قياس. تم تحليل النتائج احصائياً باستخدام تصميم ANOVA one way (spss) عند مستوى معنوية $P \leq 0.05$ وباستخدام أقل فرق معنوي.



أرقام واسماء مقاطعات العلم

Sec_No	Sec_Name
23	نهر نجدة تقسيم
49	تاعة الخيرية
25	الحوي والسحل
26	الحوي ونل السوق
50	صنوع دابو عجيل
47	تاعة تشيدية
51	العجر دوتل لرجم
27	الخرجة شملي
28	السور العيادي
45	البيند
48	العيادي وتول النصر
29	الغربية
46	الارضية
43	عنة تركادو خيول
41	الغربية الشرقية و خيول نهر دوتل لرج
44	العيادي الشمالية
57	الارضية الشمالية
31	الارضية
42	العلاءي لشقرة
40	سباح الجبل وريضة الخيرية
30	الريضة
56	نخيل العيادي
39	دخلة الوبة مسجلة لياهم
55	طمان و سبعة المبح
38	صنوع دابو وريضة
37	سباح الجبل وريضة الشرقية
36	التموز و التلق
33	التلق و السفاحة
54	صنوع دابو لثروي و الوبة
53	صنوع القحط وادي الرقي
52	التموز الخيرية

خريطة (1) : موقع الدراسة بالنسبة للمحافظة والقطر (الجبوري ، ٢٠١٣)

النتائج والمناقشة:

تشير النتائج في شكل (١) ان معدل تركيز الكوبلت بين (٠.٠١٩-٠.٠٠٤) ملغم/ لتر في البئر ٥ و ٤ على التوالي وبلغ اعلى تركيز للكوبلت ٠.٢٥٤ ملغم/لتر في البئر الخامس في شهر اذار ، وادنى تركيز للكوبلت ٠.٠٢٧ ملغم / لتر في ماء البئر ٤ في شهر اذار ايضاً ، وان معدل الرصاص قد بلغ (٠.٠٥٧٥ - ٠.٠٠٠١) ملغم/ لتر في البئر ٥ و ٢ على التوالي وبلغ اعلى تركيز للرصاص ٠.١٠٨ ملغم/لتر في البئر الخامس في شهر كانون الثاني وادنى تركيز له بلغ غير محسوس في اغلب الابار وفي مختلف اشهر الدراسة شكل (٢) ، وتشير النتائج في شكل (٣) ان معدل تركيز عنصر الكادميوم قد بلغ (٠.٠٦٦- ٠.٠٥٥) ملغم/لتر في البئر ٢ و ٥ على التوالي وبلغ اعلى تركيز للكادميوم في شهر كانون الاول في ماء البئر ٢ حيث بلغ (٠.١٠٢) ملغم/لتر وادنى تركيز له بلغ (٠.٠٠٤) ملغم/لتر في ماء البئر ٤ في شهر اذار ، ان سبب ارتفاع عنصر الكوبلت والرصاص في مياه البئر ٥ ربما يعود الى الطبيعة الجيولوجية للمنطقة او ربما يعود الى عمق البئر حيث ان عمق البئر اكثر من ١٥٠ متر وقد يكون بسبب استخدام المبيدات والاسمدة الزراعية الحاوية على الرصاص والكوبلت . اما سبب انخفاض مستوى الرصاص في الابار الاخرى فربما يعود السبب الى ان وجود مستويات من ايونات الكالسيوم في مياه الابار ادت الى خفض تراكيز الرصاص الذائب فيها وذلك بسبب تزاممه مع ايونات الكالسيوم (جبريل، ٢٠٠٦) ، ان سبب ارتفاع تركيز الكادميوم في ابار الدراسة وبالأخص بئر ١ و ٢ هو ربما يعود الى قربهما من حقول عجيل النفطية او قد يكون بسبب استخدام الاسمدة الكيماوية ومواد البلاستيك علماً ان تبطين البئر بواسطة انابيب بلاستيكية وهو قد يكون الارجح في سبب ارتفاع عنصر الكادميوم في مياه البئر ، كما بين التحليل الإحصائي وجود فروق معنوية في تراكيز العناصر النزرة في مياه كافة الابار المدروسة جدول (٤) و(٥) وهناك ارتباط بين الصفات المدروسة كما في الجدول (٣) ، كانت النتائج مقارنة لما سجلت في دراسة (Kattab and taqah,2005)، ودراسة (الشواني، ٢٠٠٩) وادنى من دراسة (ابراهيم، ٢٠١٠) واعلى مما سجل في دراسة (جبريل، ٢٠٠٦)، اما تراكيز الزنك فانها كانت غير محسوسة طيلة مدة الدراسة وفي جميع العينات .

أن تسلسل معدلات تراكيز العناصر النزرة في عينات الماء المأخوذة من آبار المياه الجوفية وباختلاف اشهر الدراسة كانت $Zn < Pb < Cd < Co$ ، وقد يرجع سبب ارتفاع تراكيز العناصر النزرة في المياه الجوفية هذه إلى وجود ملوثات صناعية في المنطقة كآبار النفط والاسمدة الكيماوية والمبيدات والملوثات الأخرى ، أن تراكيز العناصر النزرة المدروسة هي اعلى من المحددات القياسية في جدول (١) وبعضها كان ضمن هذه المحددات ، وتشير النتائج في شكل (٤) الى ان معدل الاس الهيدروجيني بين (٧.٣-٧.٨) في البئر ٥ و ٢ على التوالي حيث بلغ اعلى قيمة له (٨.١) في شهر تشرين الاول في ماء البئر ٣ وادنى قيمة (٧) في شهر كانون الثاني في ماء البئر ٢ جاءت هذه النتائج مطابقة نسبياً إلى ما توصل إليه البياتي وآخرون (٢٠١٥) التي تراوحت ما بين (7.3-8). إن الانخفاض في شهر كانون الثاني في قيم الاس الهيدروجيني في مياه الآبار ربما يعود إلى أن المياه المالحة وبسبب سيادة الطور الكلوريدي والكبريتي سيعمل على خفض الاس الهيدروجيني بمستوى قريب من التعادل . إن مدى التغير في قيم الدالة الحامضية قليلاً يعزى إلى السعة التنظيمية Buffer capacity للمياه الحاوية على أملاح البيكربونات ، فضلاً عما يدخل المياه من الصخور التي تمر بها والغنية بأملاح الكربونات مثل صخور الـ Calcite والـ Dolomite التي تعمل على معادلة حامضية المياه عند حدوثها (الصفاري، ٢٠٠٨) .

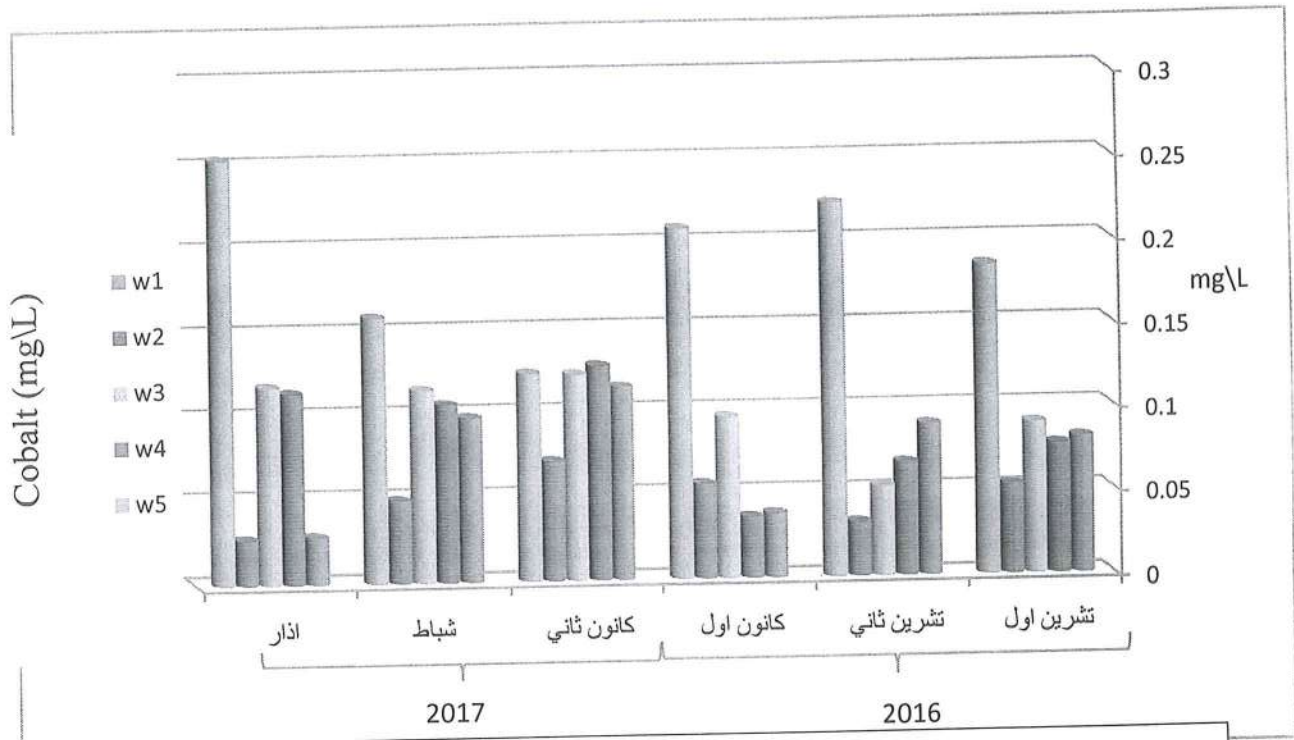
وبشكل عام فإن أغلب المياه الطبيعية تميل نحو القاعدية لوجود أيونات الكربونات والبيكربونات (APHA,1998) . أما سبب ارتفاع قيم الاس الهيدروجيني في الدراسة الحالية في الأشهر تشرين الاول وتشرين الثاني ربما يعود ذلك إلى قيام المزارعين

بري الاراضي والتحصير للزراعة حيث تقوم المياه بزيادة ذوبانية ثاني اوكسيد الكربون الذي يقوم بتحويل كاربونات الكالسيوم غير الذائبة إلى بيكاربونات ذائبة (Goldman and Horn,1983). بينت نتائج التحليل الإحصائي باستخدام اختبار دنكن للمتوسطات وجود فروق معنوي زمانية ومكانية عند مستوى معنوية ($P \leq 0.05$).

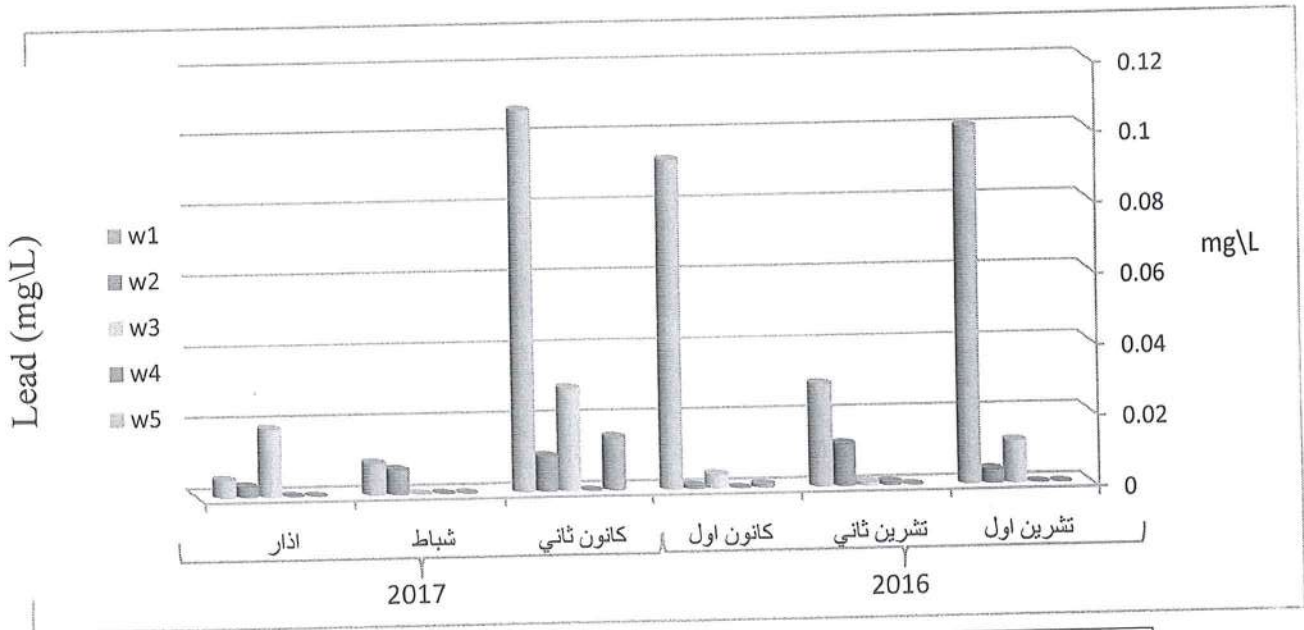
سجلت الدراسة الحالية شكل (٥) قيما للتوصيلية الكهربائية تراوحت معدلاتها ما بين (4933.3-9705) مايكروسمنس/سم في مياه الآبار 2و5 على التوالي ، وكانت أعلى قيمة ١٠٢٦٠ مايكروسمنس/سم في شهر كانون الثاني في البئر ٥، في حين أن أدنى قيمة كانت 4370 مايكروسمنس/سم في شهر تشرين الثاني في البئر ٢. وجاءت هذه النتائج أعلى مما توصل إليه الجبوري (2016). وادنى مما توصل اليه الباحثان علكم وكاظم (٢٠١٥). وهذا الاختلاف في قيم التوصيلية الكهربائية في الآبار المدروسة قد يعود إلى الاختلاف في التكوينات الجيولوجية للمنطقة واعماق المياه الجوفية . او ربما يعود السبب في تغذية المياه الجوفية حيث ان تغذية المياه الجوفية في منطقة الدراسة من جبل حمرين الذي يعد المورد الرئيس في تغذية المياه الجوفية في المنطقة . وانه يحتوي على كم هائل من الاملاح الكبريتية وغيرها الجبوري (٢٠١٤) . تعتمد ملوحة المياه على نوع الصخور التي يمر بها الماء والفترة الزمنية التي تستغرق عملية التلامس بين الماء والصخور ونسبة المادة الذائبة فيه مما يؤثر في الصفات الفيزيائية للماء العبيدي (٢٠١٠) . أظهرت نتائج التحليل الإحصائي بموجب اختبار تحليل التباين عن وجود فروق معنوية مكانية عند مستوى معنوية ($P \leq 0.05$) مع عدم وجود فروق معنوية زمانية

جدول (١) : بعض المواصفات القياسية العالمية المعتمدة لمياه الشرب (البياتي وآخرون، ٢٠١٥).

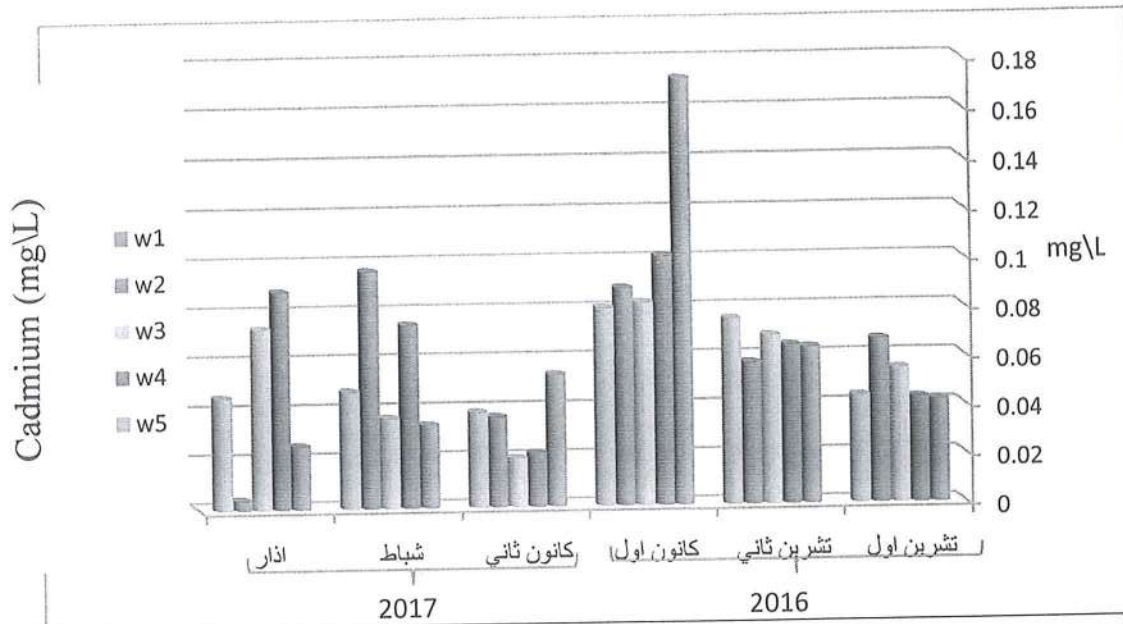
الخصائص	DEP .2012	INDIA .2012	EPA .2012	EU .2012	CANADA .2012	WHO 2011	DWQSA 2012
PH	٨.٥-٦.٥	٨.٥-٦.٥	٨.٥-٦.٥	٨.٥-٦.٥	٨.٥-٦.٥	٨.٥-٦.٥	٨.٥-٦.٥
TDS	٥٠٠	٥٠٠	٥٠٠		٥٠٠	٦٠٠	٥٠٠
Ca ⁺⁺ PPm		٧٥				٣٠٠-١٠٠	٨٣
Mg ⁺⁺ PPm		٣٠					١٥
TH PPm		٢٠٠				٥٠٠	٩٨
Na ⁺ PPm	١٦٠		٦٠-٣٠	٢٠٠	٢٠٠	٢٠٠	١٦٠
K ⁺ PPm						٥	
Cl ⁻ PPm	٢٥٠	٢٥٠	٢٥٠	٢٥٠	٢٥٠	٣٠٠-٢٠٠	٢٥٠
SO4 ppm	٢٥٠	٢٠٠	٥٠٠-٢٥٠	٢٥٠	<٥٠٠	٢٥٠	٢٥٠
Hco3 ppm		٢٠٠				٤٠	٣٧
No3ppm	١٠	٤٥	١٠	٥٠	٤٥	٥٠	١٠
Ag ppm	٠.١	٠.١	٠.١			٠.٠٠٥	٠.١
Cd ppm	٠.٠٠٥	٠.٠٠٣	٠.٠٠٥	٠.٠٠٥	٠.٠٠٥	٠.٠٠٣	٠.٠٠٥
Pb ppm	٠.٠١٥	٠.٠٥	٠.٠١٥	٠.٠٢٥	٠.٠١	٠.٠١	٠.٠١٥



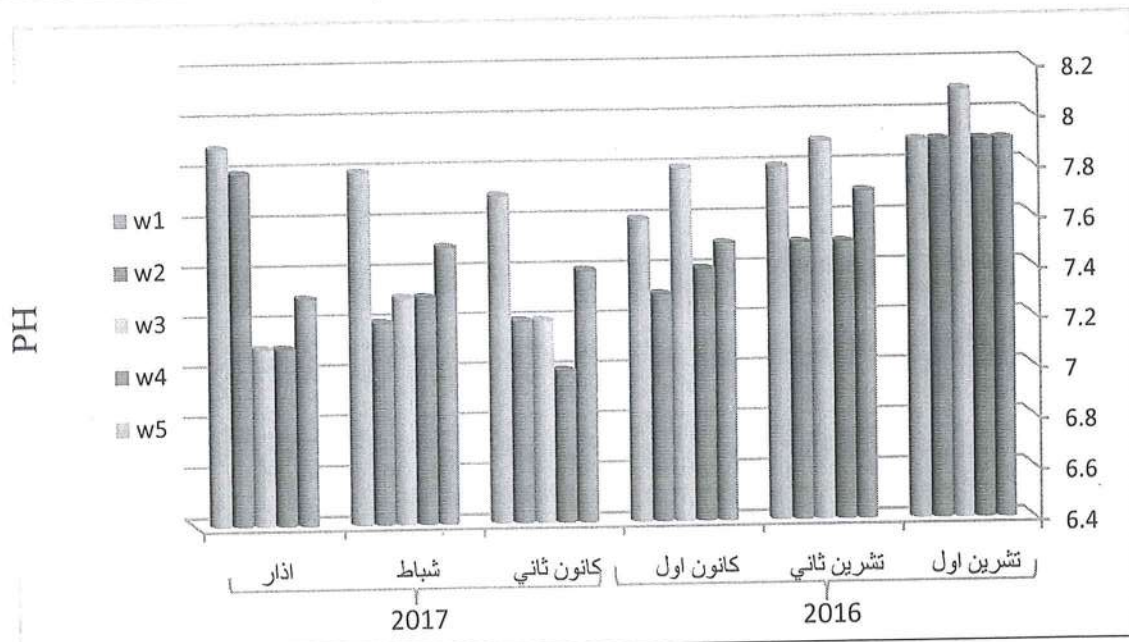
شكل (١): التغيرات الشهرية والموقعية في قيم الكوبالت لمياه الابار مدة الدراسة.



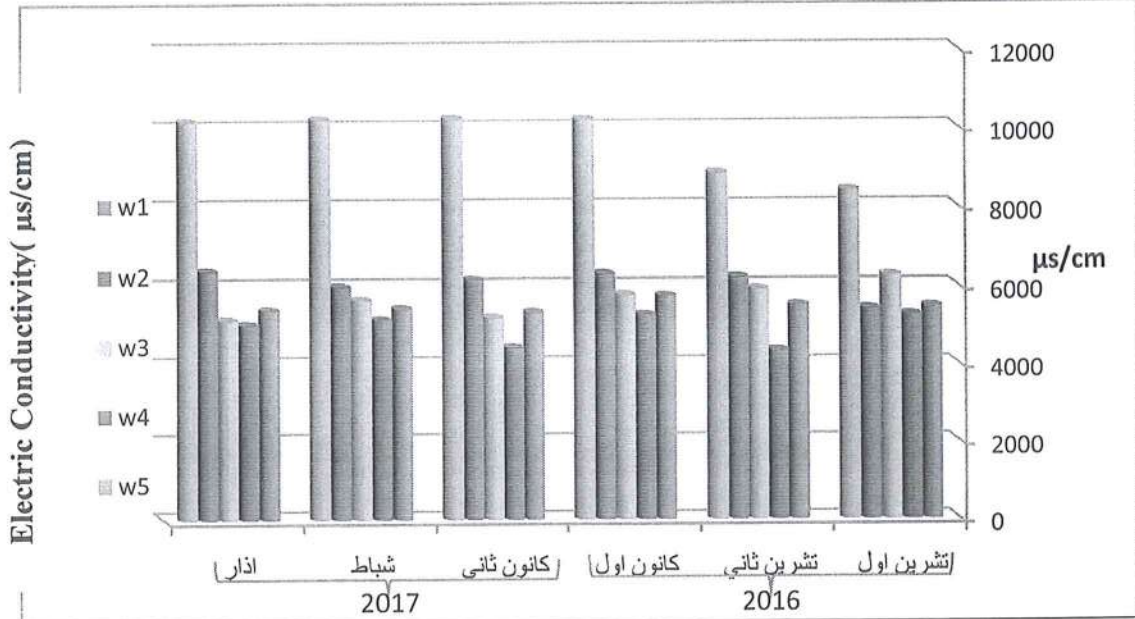
شكل (٢): التغيرات الشهرية والموقعية في قيم الرصاص لمياه الابار مدة الدراسة .



شكل (٣) : التغيرات الشهرية والموقعية في قيم الكاديوم لمياه الابار مدة الدراسة



شكل (٤) : التغيرات الشهرية والموقعية لقيم PH في مياه الابار مدة الدراسة



شكل (٥) : التغيرات الشهرية والموقعية لقيم التوصيلية الكهربائية في مياه الابار مدة الدراسة

المصادر العربية والاجنبية :

١. ابراهيم ، احمد خليل (٢٠١٠) . دراسة نوعية للمياه الجوفية لمناطق مختارة من محافظة نينوى، رسالة ماجستير ، جامعة تكريت ، كلية الهندسة .
٢. العمر، مثنى عبدالرزاق (٢٠٠٠). التلوث البيئي. مطبعة دار وائل للطباعة والنشر عمان - الأردن.
٣. البياتي ، مناهل عبدالخالق محمود ؛ القيسي ، صبار عبدالله صالح و العبدريه ، وليد محمد شيت (٢٠١٥) . تقييم كفاءة منظومات تحلية المياه الجوفية في ظروف هيدروجيولوجية مختلفة في محافظة صالح الدين ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة ، ٢٠ (٥) ٢٠١٥ .
٤. جبريل ، ناديه محمود توفيق (٢٠٠٦) . دراسة بيئية لنوعية بعض المياه الجوفية لمدينة الحلة ، رسالة ماجستير ، جامعة بابل ، كلية العلوم .
٥. الجبوري ، عمر طه جوري (٢٠١٦) ، دراسة بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمياه عينة من ابار مدينة كركوك وتحديد المحتوى الطحلي لها ، رسالة ماجستير ، جامعة تكريت ، كلية التربية للعلوم الصرفة .
٦. الجبوري ، محمد عطية صالح (٢٠١٣) . تقييم كفاءة المياه الجوفية في منطقة العلم ، رسالة ماجستير ، جامعة تكريت ، كلية التربية ، قسم الجغرافية .
٧. الجبوري ، محمد نجم خلف (٢٠١٤) . التحليل الجغرافي لترب ناحية العلم ، رسالة ماجستير ، جامعة تكريت ، كلية التربية ، قسم الجغرافية .
٨. السعداوي ، ريهام حسين احمد علي (٢٠١٥). معالجة التربة الملوثة ببعض العناصر الثقيلة باستخدام نباتي الشبوي *Mathiola incana* والبتونيا *Petunia intergrifolia* ، رسالة ماجستير ، جامعة تكريت ، كلية العلوم .
٩. السعدي ، حسين علي (2008) . البيئة المائية . دار اليازوري للنشر والتوزيع . عمان .

١٠. السعدي، محمود عبد الأمير سلمان، (٢٠٠٤). دراسة الصفات الفيزيائية والكيميائية واحتمالية تلوث المياه الجوفية في منطقة الرحالية، محافظة الأنبار، رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة بغداد، ص١٢٧.
١١. الشواني ، طاووس محمد كامل احمد (٢٠٠٩) . الدلائل الجرثومية للتلوث الإحيائي وعلاقتها ببعض العوامل الفيزيائية و الكيميائية المؤثرة عليها لبعض الأنظمة البيئية المائية في محافظة كركوك، اطروحة دكتوراة ،جامعة تكريت ، كلية التربية للعلوم الصرفة .
١٢. الصابونجي، ازهار علي، الصابونجي ، عبد المجيد علي، اليكسف . س . ف ، بيفاروف . ي. ب و يانوشايتس و. ي، (٢٠٠٥). بيئة الإنسان، جامعة البصرة، العراق.
١٣. الصائغ، عبد الهادي يحيى و طاقة، آورى شاذل، (٢٠٠٢)، التلوث البيئي، جامعة البلقاء التطبيقية، دار المناهج، عمان، الأردن.
١٤. الصفاوي، عبد العزيز يونس طليح (2008). مائمة نوعية مياه نهر دجلة في مدينة الموصل والفضلات السائلة المصرفة إليه لأغراض الري. مجلة تكريت للعلوم الصرفة 13(2) : 78-84.
١٥. عابد، عبد القادر، (٢٠٠٤). اساسيات علم البيئة، دار وائل للطباعة والنشر، عمان، الاردن.
١٦. العبيدي ، هلال حمود هايس (٢٠١٠) ، دراسة بيئية عن نوعية المياه الجوفية في شمال محافظة صلاح الدين، رسالة ماجستير ،جامعة تكريت ، كلية العلوم .
١٧. علكم ، فؤاد منحر وكاظم ، علي عبدالغني (٢٠١١).تركيز بعض العناصر النزرة في المياه الجوفية لأربعة آبار في مدينة الخضر/ محافظة المثنى/ العراق ،رسالة ماجستير جامعة القادسية ،كلية التربية .
18. Agusa, T.; Kunito, T.; Fujihara, J.; Kubota, R.; Minh,T.B.; Trang, P.T.K.; Iwata, H.; Subramanian, A.; Viet, P.H. and Tanabe,S. (2005) . Contamination by arsenic and other trace elements in tube – well water and its risk assessment to humans in Hanoi, Vietnam. Environ. Pollut. 139: 95 – 106.
19. Al- Kam, F. M . (2002). Concentration of Some trace metals in water and aquatic plants of Al- Diwania river, Iraq, Al- Qadissia Journal of Pure Science, Vol: 7 (4): 190-197.
20. American Public Health Association(APHA) (1998). Standard method for the examination of water and waste water 23thed.,N. W., Washington DC.
21. APHA , American Public Health Association . (2005) . Standard methods for the examination of water and waste water. 20 thedition . Washington
22. Brody, J.G.; Aschengrau,A.; McKelvey,W.; Kennedy, T. and Rudel, R.A. (2006) . Breast cancer risk and drinking water contamination by wastewater : a case control study . Environ. Health .5: 28 – 43
23. Drinking Water Quality Standard and Analysis (DWQSA), 2012
24. Drinking Water Standards Monitoring and Reporting (DEP), 2012: 62-550.101 Authority, Intent, and policy.

25. **EPA**, (2012) : Drinking Water Health Advisory for Manganese, U. S. Environmental Protection Agency, Spring, Report EPA-822-S-12-001.
26. **European and National Drinking water Quality Standards**, 2011: Northern Ireland Environment Agency, Department, Regional Development. www.doeni.gov.uk/niea
27. **Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water**, 2008: Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Summary Table. Health Canada http://hc-sc.gc.ca/ewh_semt/alt_formats/hecsesc/pdf/pubs/water-eau/sum_guide_recom/summary-sommaire-eng.pdf.
28. **Goldman**, C.R. and **Horn**, A.J. 1983. Limnology. Mc Graw-Hill, Int. Co. New York.
29. **Hassan**, M.A and **Hazzaa**, M . A (2015). Environmental study of groundwater in southwest of Baghdad, Yusufiyah using GIS , Iraqi Journal of Physics, 2015 Vol.13, No.27, PP. 36-49 .
30. **I. Krupińska**,(2016). The Influence of Aeration and Type of Coagulant on Effectiveness in Removing Pollutants from Groundwater in the Process of Coagulation, University of ZielonaGóra, Institute of Environmental Engineering, Poland, Eng. Q., 30 (4) 465-475 (2016).
31. **Indian Standard (IS)**, (2012). Drinking Water Specification, Recommend ant(Second evasion) Bureau of India Standards. ManakBhavan, 9bahaidur Shah Zafarmarg New Delhi 11002, ICS13. 060. 20.
32. **Kattab**, M. F. A. and **Taqah**, A. SH. M.(2005). Study Quality of Ground Water in Khursbad in musol city, Tikrit Journal of pure science, Vol: 10 (2): 135-139.
33. **Mandour** ,R.A and **Azab**, Y.A. (2010) . Toxic Levels of Some Heavy Metals in Drinking Groundwater in Dakahlyia Governorate, Egypt in the Year 2010, Original Article .
34. **Oehman**, A.; **Viegas**,R.; **Velizarov**,S.; **Reis**,M.A.M. and **Crespo**, J.G. (2006) . Remove of heavy metals from drinking water supplies through the ion Exchange membrane bioreactor. Desalination. 199: 405-407.
35. **Sorme**, L. and **Lagerkvist**, R. (2002) . Source of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. Sci. Total Environ. 298: 131 - 145.
36. **Vignaa** ,F. La, **R. Mazzab** , **M. Amantic** , **C. Di Salvod** , **M. Petittae** , **L. Pizzinof** , **A. Pietrosanteb** , **L. Martarellic** , **I. Bonfàa** , **G. Capellib** , **D. Cintif** , **F. Ciotolie** , **G. Ciotolid** , **G. Contec** , **A. Del Bone** , **M. Dimasib** , **S. Falcettic** , **R. M. Gafàc** , **A.**

- Lacchinie , M. Mancinid , S. Martellia , L. Mastrorillo , G. M. Montic , M. Procesi , M. Romac , A. Sciarraf , A. Silvic , F. Stigliano and C. Succhiarelli (2016) , Groundwater of Rome , JOURNAL OF MAPS, 2016 VOL. 12, NO. S1, 88–93
37. Wang ,y;Yeyao ; Bai,L; Liping; Li Liu,Y; Zhou (2015) . Health Risk Assessment Research on Heavy Metals Ingestion Through Groundwater Drinking Pathway for the Residents in Baotou, China . November 2015, National Environmental Health Association.
38. WHO (2007) guidelines for drinking- water quality. World Health Organization , Geneva, Switzerland: 2 pp.
39. World Health Organization (WHO), (2011). Guidelines for Drinking Water Quality Recommendation, Vol .4 thVol .1, Recommendation, Geneva, 541p.

تشخيص الاجزاء النفطية المفصولة الملوثة للمياه العادمة المطروحة عن مصافي بيجي
باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$

جهاد ذياب محل

كلية التربية للعلوم الصرفة-قسم علوم الحياة

عمر موسى رمضان

جامعة الموصل-كلية التربية للعلوم الصرفة-قسم الكيمياء

عبد احمد ارديني

جامعة تكريت- كلية التربية للبنات- قسم علوم الحياة

bioerdene@yahoo.com

الخلاصة:

تم فصل النفوط عن المياه العادمة المطروحة عن وحدات التكرير لمصافي شركة مصافي الشمال - بيجي ثم جزت بواسطة العمود ثنائي الطبقة مؤلف من طبقة السيلكا وطبقة الالومينا وباستخدام ثلاث مذيبات قطبية، وشخصت هذه الاجزاء بطيف الرنين النووي المغناطيسي واطهرت النتائج عموماً انها مؤلفة من المكونات الهيدروكربونية وينسب متباينة متمثلة بالمركبات النفثينية والاروماتية المعوضة وغير المعوضة فضلاً عن البارافينات المستقيمة.

المقدمة:

يحتوي النفط الخام العديد من المركبات العضوية وغير العضوية مثل الاملاح والمواد الصلبة العالقة والايونات الذائبة وهو خليط من الهيدروكربونات مثل البنزين والتولوين والايثيل بنزين والزايلين والهيدروكربونات الاروماتية المتعددة والفينول في حين تكون المعادن ذائبة سواء كانت سالبة او موجبة [1]. وفيزيائياً فان النفط الخام سائل زيتي القوام يتدرج لونه من الاخضر المزرق الى الازرق الغامق أو الأسود الداكن وله رائحة مقبولة إذا كان محتواه من الكبريت أو النيتروجين قليلاً وغير مقبولة إذا احتوى على هذين العنصرين أو أحدهما بتراكيز عالية نسبياً [2,3].

الصناعة النفطية وغير النفطية من بين أكبر المستخدمين للمياه حيث تستخدم في عمليات التكرير في المصافي كميات كبيرة من المياه وجزء كبير منها يخرج كمخلفات عادمة حاوية على المركبات النفطية وأنواع وتراكيز مختلفة من الملوثات الأخرى [4,12]. وتقدر كمية المياه المطروحة من تكرير طن واحد من النفط ما بين 10-20م³ [6]. وان هذه المياه تحتوي نسبة عالية من الملوثات النفطية وهذه المركبات صعبة التحلل [7].

حيث ذكر [8] ان تركيز النفوط في الماء المطروح عن شركة مصافي الشمال - كركوك يلعب دوراً في تلويث مياه الفضلات المطروحة الى قناة التصريف تجاوزت النسبة الحدود القياسية البيئية العراقية. كما بين [9] ان المياه العادمة لمصافي الشمال /بيجي في كل من مياه المجرى الرئيسي والتجمعات للصرف الصناعي وهذه

المياه ملوثة بالهيدروكربونات أكثر من الحد الطبيعي المسموح به. وقد بين [10] أن مطروحات شركة مصافي الشمال/ بيجي اثرت سلباً في نوعية مياه نهر دجلة والمناطق المجاورة للمصفاً، إذ كانت المطروحات عسرة جداً وذات محتوى عالٍ من المواد النفطية والصلبة الذائبة.

إذ إن الصناعة النفطية تخلف كميات كبيرة من المياه العادمة الحاوية على المخلفات النفطية المختلفة والملوثات الأخرى خلال عمليات استخراج وتكرير النفط الخام ونقله، أو بسبب الترسبات، أو النضوح من وحدات التكرير [12,11]. وتسبب النفوط والدهون والعناصر الثقيلة والجسيمات غير العضوية فضلاً عن العديد من الملوثات الأخرى كالفينولات، المطروحة عن وحدات التكرير، تلوثاً للمياه العامة إن لم تزال قبل طرحها، فقد تطفو، أو تذوب في هذه المياه مما يؤدي إلى تداخلها مع حياة الكائنات الحية [13,4]. فضلاً عن أن مركبات البنزين والتولوين والايثايل بنزين والزابلين تعد من المركبات الكيميائية المسرطنة وأن التعرض لفترات طويلة لهذه المركبات تسبب سرطان الدم والاورام في العديد من الأعضاء [14]. وتطفو النفوط والدهون المطروحة في المياه على السطح العليا لها وتشكل طبقة رقيقة جداً من النفوط والدهون [4].

يعد طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H NMR}$) من أكثر أنواع الأطياف الامتصاصية فائدة في تحديد تركيب الجزيئات العضوية واكتشف لأول مرة في عام ١٩٤٦ واستخدم بشكل واسع في مجال تحليل النفط الخام والمنتجات النفطية وتستخدم أطياف الرنين النووي المغناطيسي أمواج الترددات الراديوية ذات الطاقة المنخفضة وطول موجي يتراوح بين ١٠٠-١٠٠٠٠ سم [16,15].

المواد وطرائق العمل:

جلبت العينات من مياه التكرير العادمة (Refinery WasteWater (RWW) المطروحة عن وحدات تكرير النفط في شركة مصافي الشمال/ بيجي قبل معالجتها في وحدات معالجة الشركة لكل من مصفاً الشمال ومصفاً صلاح الدين أو ٢ ومصفاً الدهون كلا على حدة، وجمعت عينات كل مصفاً في أوعية بلاستيكية حجم كل منها ٢٠ لتر وعُلمت، وأجريت عليها العمليات الآتية:

١. فصل الجزء النفطي عن المياه العادمة فيزيائياً بوساطة قمع الفصل وبدون إضافات، لعينة كل مصفاً وحفظ الجزء النفطي باوعية زجاجية.

٢. اضيف رباعي كلوريد الكربون CCl_4 للجزء المائي الناتج من الخطوة الأولى لغرض فصل المخلفات النفطية المتبقية المستقطبة فيه، الذائبة والمستحلبة، وباستخدام قمع الفصل، وتم الحصول على جزئين الأسفل يمثل مستخلص CCl_4 والعلوي يمثل الجزء المائي.

٣. اخذ جزء من النفط المفصول في الخطوة الأولى وفصلت مستقطراته بوساطة جهاز التقطير وتم الحصول على جزئين برجة حرارة بين ٣٤-١٨٧ م أحدهما مستقطرات خفيفة صفراء اللون والجزء المتبقي الثاني يمثل الأجزاء الثقيلة ذات لون أسود داكن، وكررت العملية للأجزاء النفطية الناتجة عن كل مصفاً آنفة الذكر.

٤. أخذت عينة من الجزء النفطي المفصول في الخطوة الأولى وفصلت أجزاءه باستخدام عمود الفصل ثنائي الطبقة Double Bed Column باستخدام هلام السليكا Silica gel حجم (١٠٠-٢٠٠) م^٢ اغم وأوكسيد الألمنيوم Aluminum oxide (الألومينا) Al_2O_3 حجم (١٠٠-٢٠٠) م^٢ اغم، إذ تعد

من المواد المفضلة في فصل المشتقات النفطية [17,18]. حيث يوضع هلام السليكا في الجزء السفلي من العمود بينما الألومينا في الجزء العلوي من العمود، واستخدمت ثلاثة مذيبات قطبية هي الهكسان والتولوين والإيثانول بالتتابع، وجمعت نواتج الفصل لكل مذيب في قنينة بشكل منفصل عن نواتج المذيب الآخر وحتى انتهاء عملية الفصل، وكررت العملية لعينات كل مصفى [19].

٥. تم تقطير مستخلص كل مذيب ناتج من الخطوة الرابعة بوساطة جهاز التقطير البسيط لفصل المذيب عن الجزء النفطي وحفظت المستقطرات النفطية.

٦. أخذت نواتج الفصل في الخطوة الثانية، وفصل الجزء النفطي عن المذيب CCl_4 بوساطة جهاز التقطير وحفظت المستقطرات النفطية.

٧. تم تجزئة المستقطرات النفطية الناتجة في الخطوة السادسة بوساطة العمود ثنائي الطبقة وباستخدام المذيبات، الهكسان والتولوين والإيثانول كما في الخطوة الخامسة، وجمعت نواتج الفصل لكل مذيب في قناني زجاجية.

٨. قطرت المستخلصات النفطية الناتجة في الخطوة السابعة بوساطة جهاز التقطير وبنفس الطريقة المذكورة في الخطوة السادسة وحفظت بقناني زجاجية.

٩. تم اجراء عملية التحليل للمستقطرات النفطية الناتجة من الخطوات ثلثا وخامسا وثامناً بوساطة تقنية التحليل بطيف الرنين النووي المغناطيسي (^1H-NMR) Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy اذ استخدمت تقنية الرنين النووي المغناطيسي للتعرف على تركيب الجزيئات العضوية من خلال تحديد عدد البروتونات الموجودة في الجزيئة، ومن ثم حساب التوزيع البروتوني لعدد من المستقطرات حيث اجري التحليل باستخدام جهاز نوعه BRUKER, Magnet System , 400 MHz / 54mm, Ultra Shield Plus, Ultra Long Hold Time, Germany في كلية العلوم/جامعة الفاتح /إسطنبول/ تركيا.

النتائج والمناقشة:

تم تشخيص المستخلصات بقنانه ^1H-NMR لدراسة التركيب الكيماوي لها ،اذ بينت نتائج التحليل النوعي لطيف ^1H-NMR والمبين في الاشكال ١-٦ ظهور إشارة عند المدى (1.41-0.76) جزء بالمليون تعود لبروتونات ($3H, CH_3$) وكذلك ظهور إشارة عند المدى (2.4-1.79) جزء بالمليون تعزى الى بروتونات ($2H, CH_2$) فضلا عن ظهور إشارة عند المدى (3.8-3.2) جزء بالمليون تعود الى ابروتونات المجموعة (-, H, CH=CH- وإشارة عند المدى (7.85-7.09) جزء بالمليون تعود الى ذرات الهيدروجين للحلقة الاروماتية.

كذلك اظهر التحليل الكمي باستخدام تقانة ^1H-NMR ان التوزيع البروتوني والكاربوني للأجزاء النفطية المفصولة عن مياه التكرير العادمة RWW والمبين في الجدولين ١ و ٢ أن الجزء المستقطر الخفيف للنفط الخام من مصفى الدهون والشمال ومستخلص الهكسان لعمود جزء CCl_4 من مصفى الشمال أظهر زيادة ملحوظة للبارافينات المستقيمة، وان جزء مستخلص الهكسان من الجزء النفطي لمصفى الدهون اظهر نسبة عالية من المركبات البارافينية وكميات قليلة من المركبات الأروماتية المعوضة، ونسبة جيدة من المركبات النفثينية، في حين أن جزء مستخلص الهكسان من عمود الجزء النفطي لمصفى الشمال كانت نسبته جيدة من المركبات الأروماتية المعوضة وغير المعوضة ونسبة عالية من البارافينات فضلاً عن احتوائه على كميات لأبأس بها من المركبات النفثينية، وأن مستخلص التولوين لعمود النفط الخام لمصفى الشمال يحتوي نسب متقاربة من المركبات

الأروماتية والمركبات البارافينية فضلاً عن احتوائه نسبة معقولة من المركبات النفثينية، وأن مستخلص التولوين للعمود للنفط الخام لمصفى الدهون ذو نسبة عالية من المركبات الأروماتية وكذلك المركبات المعوضة، بينما جزء مستخلص التولوين لعمود CCl_4 من مصفى صلاح الدين 1 و2 تزداد فيه نسبة المركبات البارافينية والمركبات الأروماتية غير المعوضة وتكون نسبة المركبات النفثينية قليلة جداً كما موضحة في الأشكال من ١-٦.

جدول (١) التوزيع النسبي % للبروتونات للأجزاء المفصولة من مياه التكرير العادمة RWW لشركة مصافي الشمال/ بيجي باستخدام قياس طيف ^1H-NMR .

ت	المعاملة	Ha	H α	Hn	Hmy	Hme	المجموع الكلي
١	جزء النفط المستقطر من النفط الخام للدهون	8.13	8.13	16.25	43.75	23.75	100
٢	جزء النفط المستقطر من النفط الخام للشمال	8.91	2.97	11.88	54.46	21.78	100
٣	مستخلص التولوين لجزء CCl_4 من عمود صلاح الدين ١ و٢	10.23	2.27	3.41	13.64	70.45	100
٤	مستخلص الهكسان لجزء CCl_4 من عمود الشمال	5.10	5.10	7.14	51.02	31.63	100
٥	مستخلص الهكسان للنفط الخام من عمود الدهون	2.27	9.10	13.64	45.45	29.55	100
٦	مستخلص الهكسان للنفط الخام من عمود الشمال	9.72	11.11	11.11	41.67	26.39	100
٧	مستخلص التولوين للنفط الخام من عمود الدهون	12.5	8.92	20.24	26.79	31.55	100
٨	مستخلص التولوين للنفط الخام من عمود الشمال	9.63	8.89	17.04	33.33	31.11	100

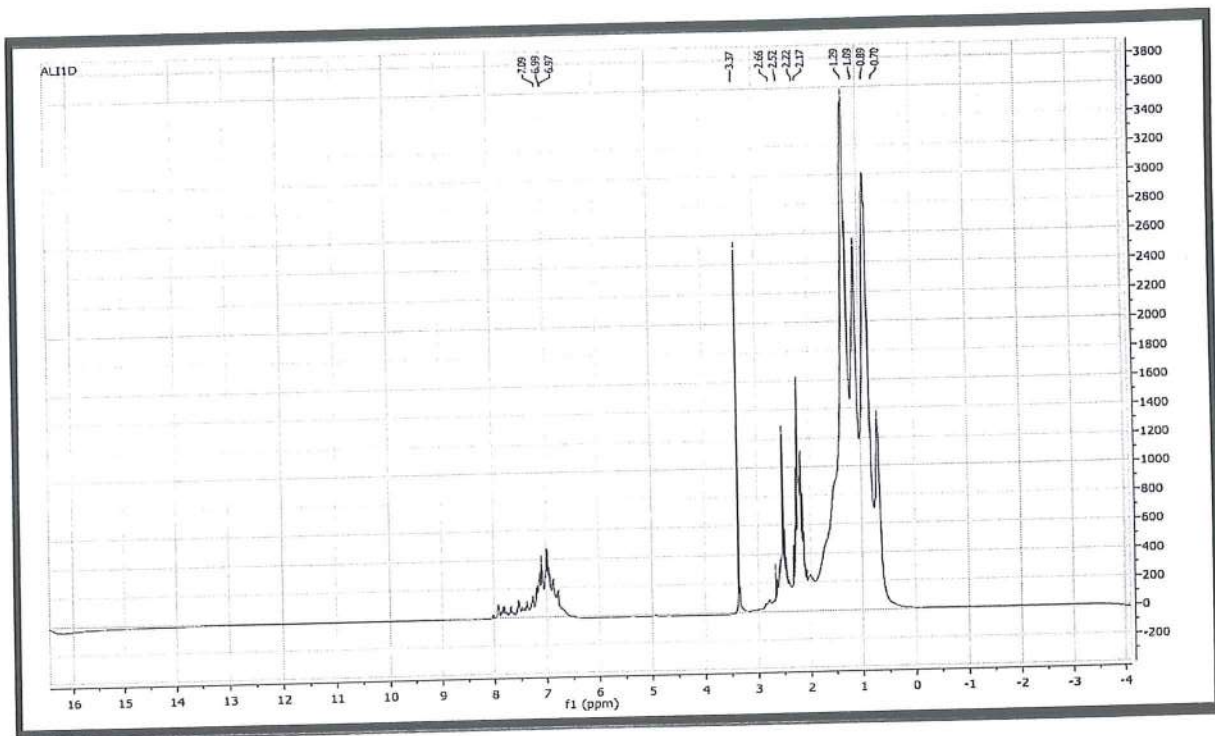
H=proton, a=Aromatic, α = Alephatic, n=Naphthenes, my=methyl, me=methylene

جدول (٢) التوزيع النسبي % لذرات الكربون في الأجزاء النفطية المفصولة من مياه التكرير العادمة لشركة مصافي الشمال/ بيجي باستخدام قياس طيف ^1H-NMR .

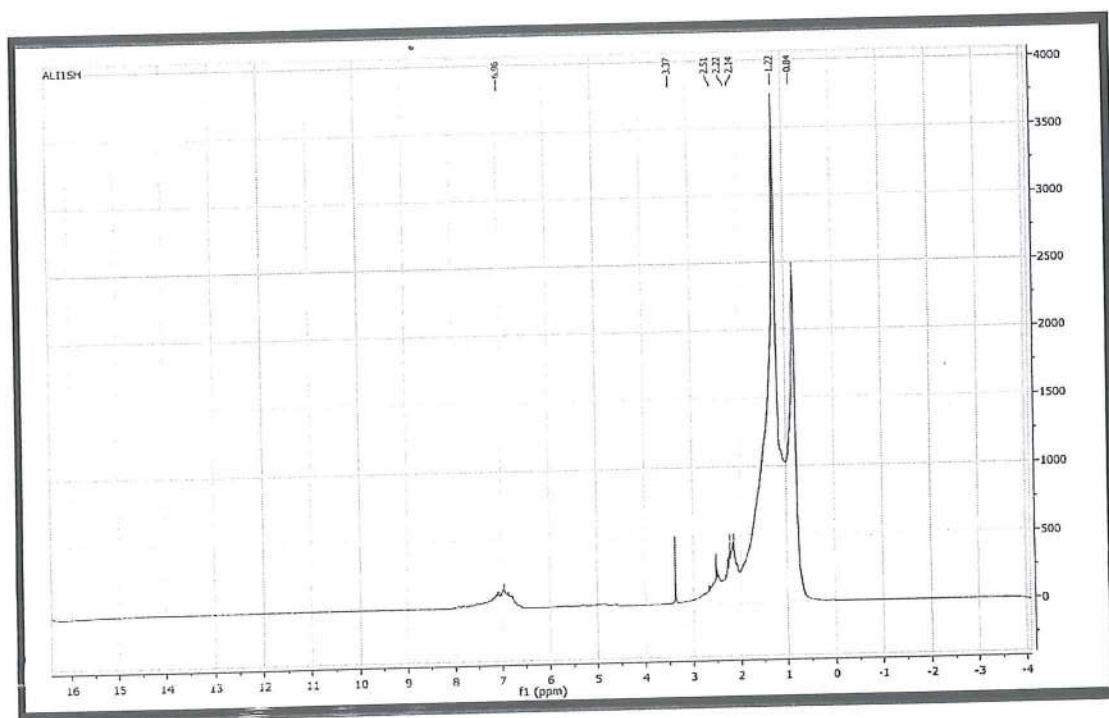
ت	المعاملة	Ca	C α	Cn	Cmy	Cme	المجموع الكلي
١	جزء النفط المستقطر من الخام	16.21	8.10	16.21	43.64	15.84	100

						للدهون	
100	20.00	50.00	10.91	2.73	16.36	جزء النفط المستقطر من الخام للشمال	٢
100	54.13	15.73	3.93	2.62	23.59	مستخلص التولوين لجزء CCl_4 من عمود صلاح الدين او ٢	٣
100	22.25	53.99	7.56	5.39	10.79	مستخلص الهكسان لجزء CCl_4 من عمود الشمال	٤
100	21.18	49.26	14.78	9.85	4.93	مستخلص الهكسان للنفط الخام من عمود الدهون	٥
100	17.36	41.32	11.02	11.02	19.28	مستخلص الهكسان للنفط الخام من عمود الشمال	٦
100	20.56	26.29	19.86	8.76	24.53	مستخلص التولوين للنفط الخام من عمود الدهون	٧
100	20.89	33.58	17.16	8.96	19.40	مستخلص التولوين للنفط الخام من عمود الشمال	٨

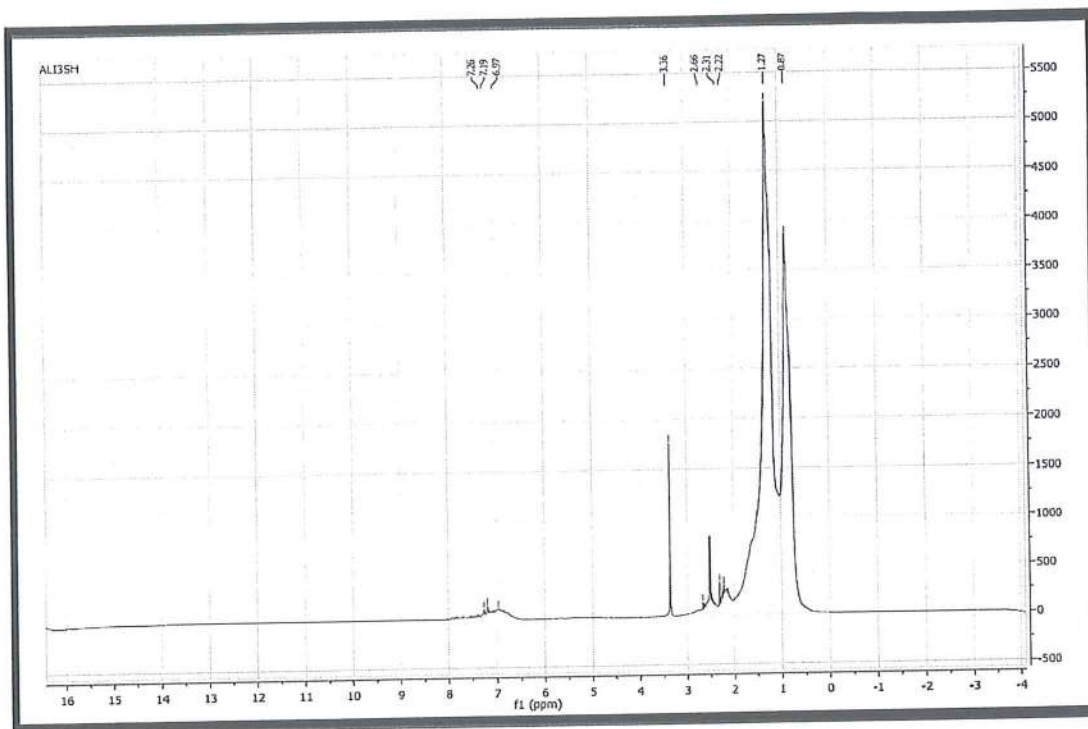
C=carbon, a=Aromatic, α = Alephatic, n=Naphthenes, my=methyl, me=methylene



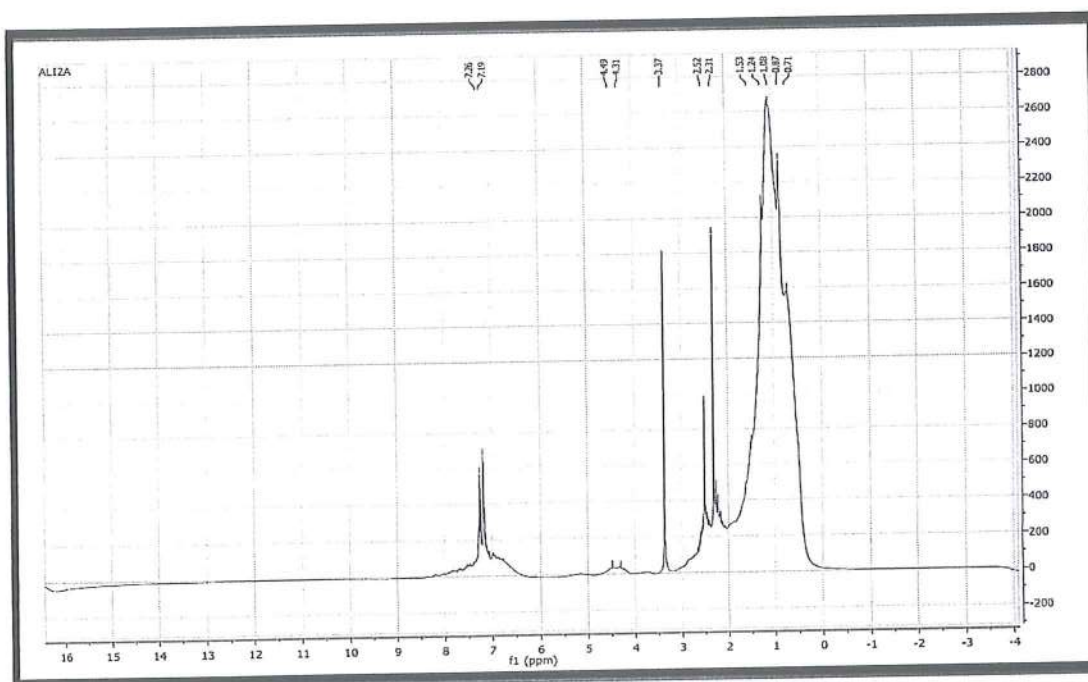
شكل (١) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ للجزء الخفيف المستقطر من النفط الخام المطروح في RWW عن مصفى الدهون.



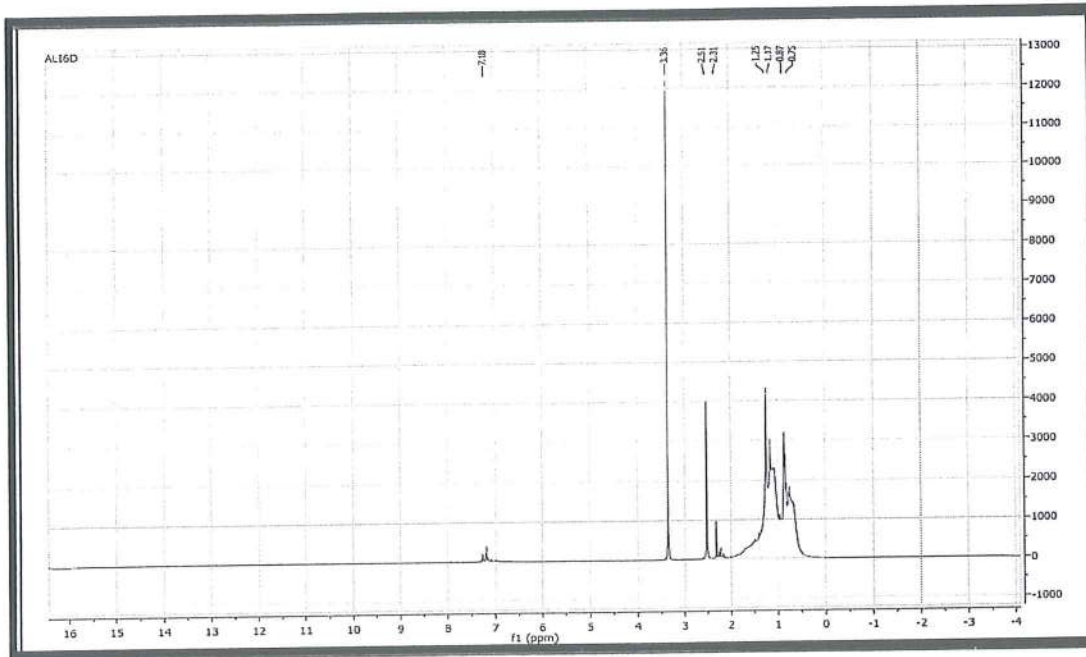
شكل (٢) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ للجزء الخفيف المستقطر من النفط الخام المطروح في RWW عن مصفى الشمال.



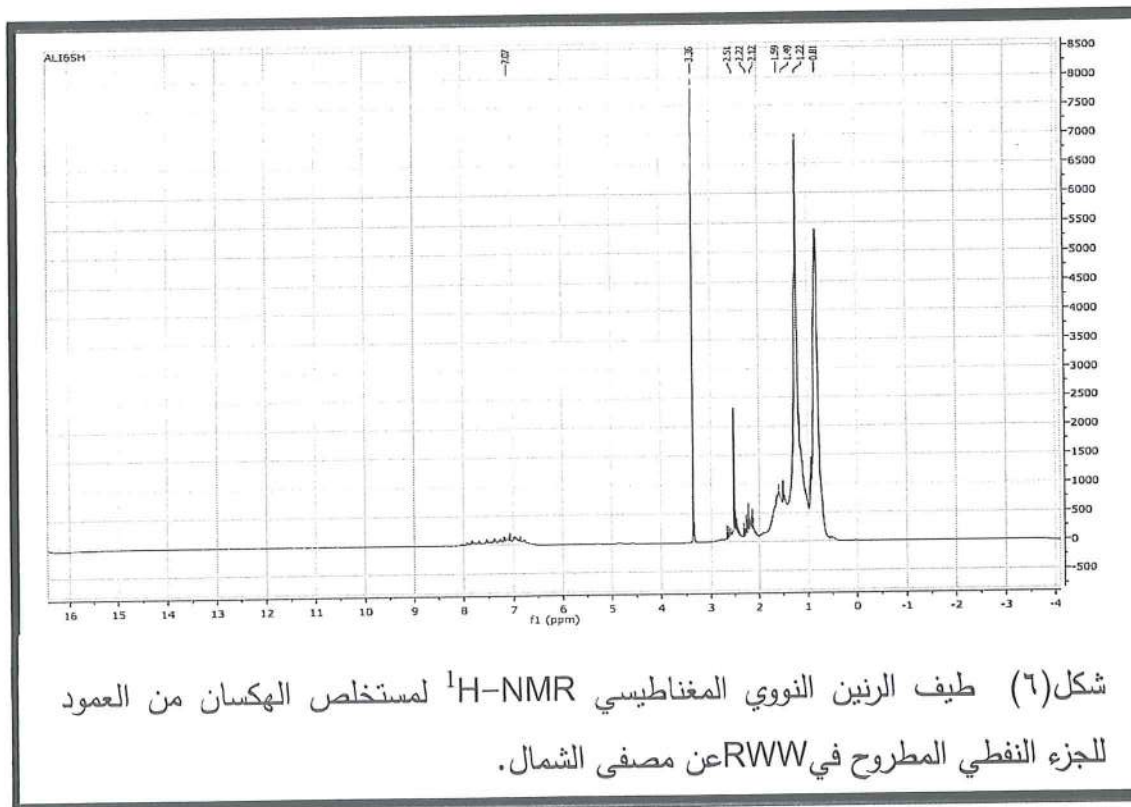
شكل (٣) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمستخلص الهكسان من عمود جزء CCl_4 المطروح في RWW عن مصفى الشمال.



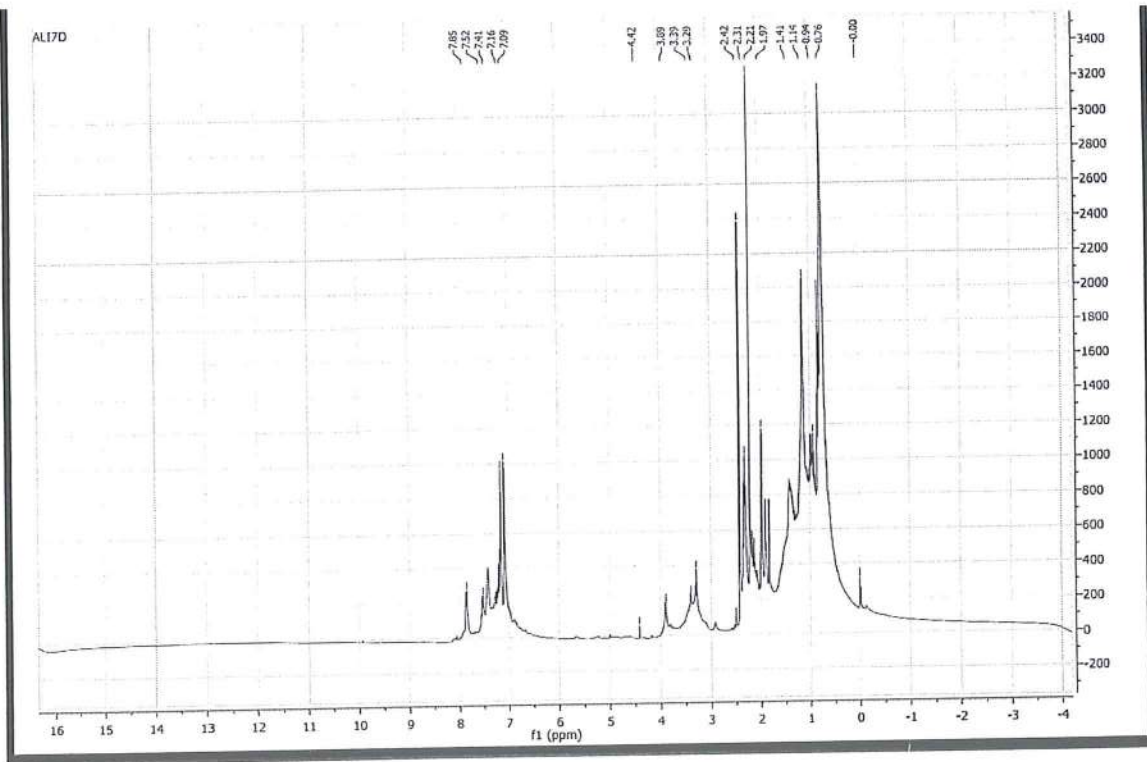
شكل (٤) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمستخلص التولوين من عمود جزء CCl_4 المطروح في RWW عن مصفى صلاح الدين ٢+١.



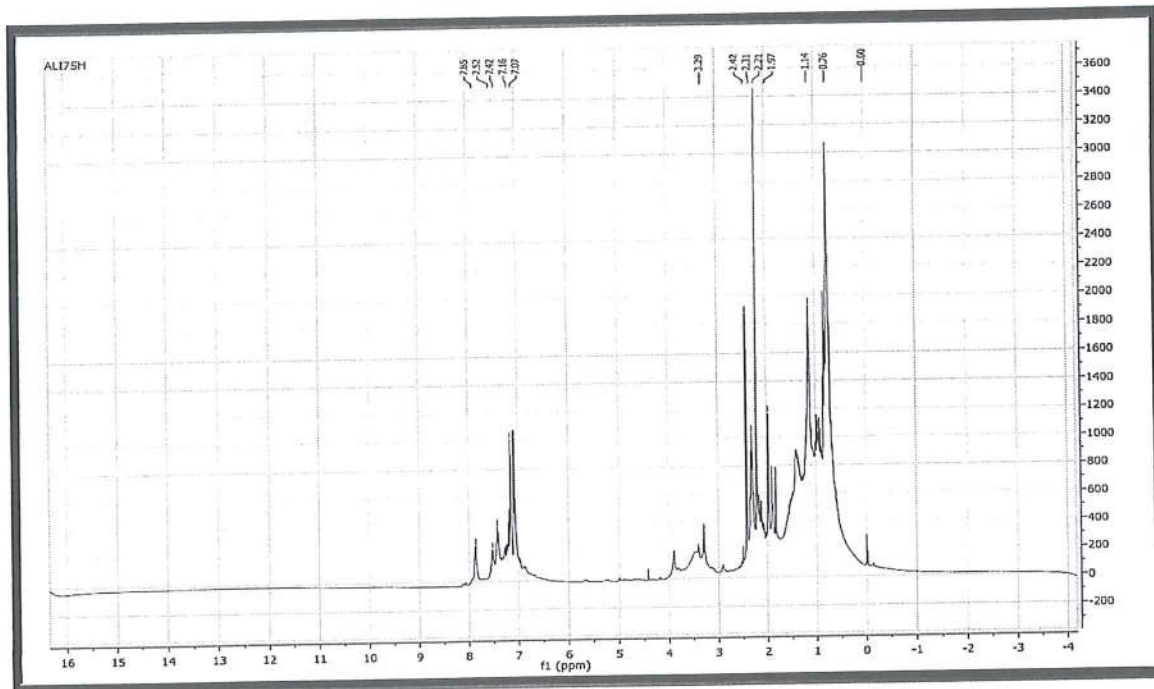
شكل (٥) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمستخلص الهكسان من العمود للجزء النفطي المطروح في RWW عن مصفى الدهون.



شكل (٦) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمستخلص الهكسان من العمود للجزء النفطي المطروح في RWW عن مصفى الشمال.



شكل (٧) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمستخلص التولوين من العمود للجزء النفطي المطروح في RWW عن مصفى الدهون.



شكل (٨) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لمستخلص التولوين من العمود للجزء النفطي المطروح في RWW عن مصفى الشمال.

1. Razi A.F.;Pendashteh A.;Chuah A.L.;RadiahD.A.B.;Sayed S.M. et al (2009).Review of technologies for oil and gas produced water treatment. J.Haz. Mat.170:530–551.

٢. الخفاجي، ج.ك.، القاسم، س.ع. محمود، م.ر.، الدجيلي، ع.ه. والمهداوي، م.ص. (١٩٩٩). الكيمياء الصناعية، الطبعة الثانية، جامعة بغداد، منشورات دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل .
3. Speight, J.G.(2001). Handbook of Petroleum Analysis. John Wiley and Sons, Inc., New York.
4. Ismail,Z. (2005).Removal of Oil from Wastewater using Walnut–Shell.AI-Khwarizimi Engineering journal,Vol.1,2005.
5. Mohammed,J.T.;Hashim, M.and Al–Abideen, H.Z.E.(2007). Treatment of Oily Wastewater. Eng. And Technology. Vol.25.No.3,2007.
٦. علي ، لطيف حميد (١٩٨٨). التلوث الصناعي للمصادر كيمياء التلوث وطرق السيطرة ،دار الكتب للطباعة والنشر ، جامعة الموصل .
- 7.Otokunefor,T.VandObiukwu,C. (2005) Impact of refinery effluent on the physicochemical properties of a water body in the Niger delta. Applied ecology and environmental research.Vol.3.No.1: 61–72.
- 8.Al–Kazwini,M.J.; Al–Ani,F.H. and Al–Najar,M.A .(2009). Environmental study for the Oil Pullutants Treatment of WAdi AL Naft\Kirkuk. Eng.& Tech. Journal, Vol.27, No.8.
٩. جاسم، جسام سالم و مهدي، عدنان علي (٢٠١١). تقييم نوعية المياه العادمة الصناعية لشركة مصافي الشمال / بيجي وتأثيرها في بعض الخصائص الكيميائية. مجلة جامعة تكريت للعلوم الصرفة،المجلد ١١،العدد٣،٢٩١-٢٠٤.
- 10.Noaman, M.M.(2008).Effect of industrial influent on water quality of Tigris River & upon the performance of water treatment plant whith sector Baiji–Tikrit. M.Sc.Thesis, Coll.Eng.Univ.Tikrit. Production. Field Crop Res. 44: 1–11.
- 11.Sterling L. B.(1982).Review of pollutants in petroleum refinery wastewaters and effect upon aquatic organisms. Environment International., Vol. 7.1982: 271–283.
- 12.Khojasteh F.; Behzad,N.; Heidary,O. and Khojasteh,N. (2012).Fast Settling of the Sludge's Petroleum Refinery Wastewater by Friendly Environmental Chemical Compounds. International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE vol.30:93–96.

13. Muneron de Mello J.M.; Heloisoa de Lima B.; Antonio A. and De Saonza U. (2000). Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor – modelling and simulation, J. Petrol Sci. Eng., 131–134.

14. Macomber, R.S., (1998), A complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy, John Wiley and Sons, Inc. New York. 15. Keeler, J. (2002). Understanding NMR Spectroscopy, John Wiley and Sons, Inc., Cambridge, U.K.

16. Kirk-Othmer. (1964). Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, Vol. 18: 133–137.

١٧. الدباغ، ه.ي. (١٩٩٩). مبادئ الجيوكيميا، مطبعة دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل.

١٨. رمضان، ع.م.، الغنام، خ.أ. وذنون، أ.ع. (١٩٩١). الكيمياء الصناعية والتلوث الصناعي، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل.

Diagnostics of oil contaminated parts separated wastewater raised for the Baiji refinery using NMR spectrum $^1\text{H-NMR}$

Jihad D. Mahal

Dept. of Bio./Colle. Of Edu. For Pure sci./Univ. of Tikri

Omar M. Ramadhan

Dept. of Chemes./Colle. Of Edu. Of pure Scie./Univ. of Mosul

Abid A. Erdini

Dept. of Bio./Colle. Of Edu. For Women./Univ. of Tikrit

Abstract

Is fragmented oils separated from the waste water before all refining units for refineries North Refineries Company – Baiji by double layer column composed of layer silica layer alumina and using three solvent polarity, and then diagnosed spectrum NMR results showed Overall it's composed of hydrocarbon components and proportions varying represented by compounds Naphthenes and aromatic compensated and non– compensated as well as straight paraffins.

تقدير فعالية انزيم الليبوكسجينز LOX وعلاقتها مع هرمون الاستراديول E2 في

النساء العراقيات المصابات بأورام الثدي

عمر علي كنوش¹ و تغريد علوم محمد علي² و صباح حسين خورشيد³

١- قسم الكيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة تكريت .

٢- قسم الكيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) - جامعة بغداد.

٣- قسم علوم الحياة - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة كركوك.

الملخص

تضمنت الدراسة (١٠٠) عينة اخذت من النساء المصابات بسرطان الثدي تتراوح اعمارهن بين (٢٥-٧٥) سنة ، منها (٤٠) عينة للنساء المصابات واللاتي لم يخضعن للعلاج الكيماوي ، و (٤٠) عينة للنساء المصابات بالمرض واللاتي خضعن للعلاج الكيماوي فضلا عن (٢٠) عينة للنساء المصابات بتليف غدة الثدي ، وتم تقسيم العينات اعتمادا على الفئات العمرية الى مجموعتين (اقل من ٤٥) سنة و (اكثر من ٤٥) سنة . ومقارنتها مع (٥٠) عينة للنساء السليمات كمجموعة سيطرة تتراوح اعمارهن (٢٥-٧٥) سنة . تم قياس فعالية انزيم الليبوكسجينز (Lipoxygenase) وتقدير تركيز هرمون الاستراديول في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي والنساء السليمات .

اظهرت النتائج بصورة عامة وجود ارتفاع معنوي في فعالية انزيم الليبوكسجينز عند النساء المصابات بسرطان الثدي مقارنة مع مجموعة السيطرة ، وعدم وجود اختلاف معنوي في نشاط الانزيم للنساء المصابات اللاتي لم يخضعن للعلاج الكيماوي واللاتي خضعن للعلاج الكيماوي فضلا عن النساء المصابات بتليف غدة الثدي . كما بينت الدراسة ازدياد فعالية انزيم الليبوكسجينز بزيادة تقدم العمر . كما لوحظ ارتفاعا معنويا في تركيز هرمون الاستراديول ولجميع النساء المصابات بالمرض مقارنة بالنساء السليمات ، فضلا عن ذلك وجدت الدراسة علاقة ارتباط خطية ايجابية بين فعالية انزيم الليبوكسجينز وتركيز هرمون الاستراديول للنساء المصابات بسرطان الثدي والسليمات .

الكلمات المفتاحية : Breast cancer , Lipoxygenase , Estradiol E2

المقدمة Introduction

سرطان الثدي هو اكثر انواع السرطانات التي تصيب النساء التي تتراوح اعمارهن بين ٤٠ - ٦٠ سنة ، وحسب منظمة الصحة العالمية (WHO) World Health Organization ان ٧,٦ مليون يصابون بالموت سنويا بسبب السرطانات وان نسبة سرطان الثدي تبلغ حوالي ٥,٢٠٠٠ وتعد من اغلب السرطانات التي تسبب الموت^(١) .

لوحظ في سنة ٢٠٠٩ ان نسبة النساء التي تصاب بهذا المرض ٤,٤ مليون^(٢) ، ومن خلال ذلك فان من بين كل (٨) نساء هناك امرأة ممكن ان تصاب بسرطان الثدي^(٣) . ففي الولايات المتحدة الامريكية يعد سرطان الثدي من اغلب السرطانات التي تصيب النساء فضلا عن انه يأتي في المرتبة الثانية من بين انواع السرطان المسببة للموت^(٤) . فقد سجلت في سنة ٢٠١٥ اكثر من (٢٣١٨٤٠) حالة اصابة بسرطان الثدي وكانت نسبة الوفيات بهذا المرض (٤٠٢٩٠) حالة تقريبا . هذا فضلا عن اصابة الذكور وقد بلغت عدد الحالات (٢٣٥٠) حالة من بينها (٤٤٠) حالة وفاة^(٥)

لوحظ ان مرض سرطان الثدي في العراق يكون بالمرتبة الاولى مقارنة مع بقية انواع السرطان وبناء على احصائيات مجلس السرطان العراقي لعام ٢٠١١ اذ تم تسجيل (٣٨٤٥) حالة من بينهما (٣٧٩٣) من النساء و (٨٢) من الرجال ونسبة (١٨,٩٨) لكل ١٠٠٠٠٠ نسمة ، كما اشارة المجلس ان نسبة الاصابة بهذا المرض في حالة ارتفاع في السنوات الاخيرة ففي عام ٢٠٠٩ كانت (١٨,٤٥) مقارنة بعام ٢٠١٠ كانت (١٨,٦٠)^(٦)

سرطان الثدي Breast cancer يبدأ في جزء صغير من انسجة الثدي الذي يتكون من الغدد لإنتاج الحليب وتسمى فصيصات وترتبط هذه الفصيصات بقنوات الى الحلمة ويكون الباقي من الثدي انسجة ضامة دهنية ولمفاوية ، يتم الكشف عن سرطان الثدي بالفحص الاشعاعي قبل ظهور اعراض المرض او عن طريق ملاحظة المرأة لكتلة في جزء من الثدي وقد تكون هذه حميدة اي انها ليست سرطانية وغير مهددة للحياة ، او يكون الورم شبيهه بالسرطان وبذلك فهو يحتاج الى تحليل مجهري والتشخيص بصورة نهائية لتحديد مدى انتشاره^(٥) .

الليبوكسجينز (Linoleate : oxygen oxidoreductase ; EC1.13.11.12) وهو من عائلة الانزيمات التي تحتوي على الحديد ، اذ يحفز على اكسدة الاحماض الدهنية غير المشبعة التي تحتوي في تركيبها على مركب سيس،سيس-٤,١- بنتاديين (cis,cis - 1,4 - pentadiene)⁽⁷⁾ .

يوجد انزيم الليبوكسجينز في النباتات ، الفطريات ، الحيوانات⁽⁸⁾ ، وكذلك في كثير من البكتريا⁽⁹⁾ . واول من اكتشف هذا الانزيم عام ١٩٢٨ من قبل العالمين Hass و Bohn حيث ذكر بان الانزيم يعمل على تحطم الصبغة الكاروتينية (Carotene oxide) في فول الصويا . كما وجد في عام ١٩٣٢ كل من Ander و Hou بان فول الصويا يحتوي انزيم يعمل على اكسدة الدهون غير المشبعة يدعى بـ (Lipoxidase) . وقد لاحظ العالم Sumner and Sumner سنة ١٩٤٠

ان انزيم الليبوكسيديز (Lipoxydase) هو غير مطابق لانزيم كاروتين اوكسيديز (carotene oxidase) حيث تم ملاحظة النتائج بان انزيم الليبوكسجينز عند ذوبانه في الدهون غير المشبعة يعمل على التبييض(قصر الالوان) عكس الكاروتين اوكسيديز فان عمل التبييض لا تكاد تذكر ، وخلص ان تأثير الدهون اضافة الى معدل تبيض الكاروتين هو على الأرجح بسبب الاكسدة(10) .

تلعب نواتج الانزيم دور مهم في تطوير الالتهابات الحادة ولكنها قد تتضمن انحلال هذه الالتهابات(11) . تشير الحقائق المتاحة ان انزيم الليبوكسجينز يساهم في التمثيل الغذائي للحياة الدقيقة الداخلية والخارجية في جسم الكائن الحي(12) . كذلك المراجع والبحوث وصفت انزيم الليبوكسجينز وعلاقته مع السرطان(13) ، والالتهابات(14) ، والاعوية الدموية الحيوية(15) ، ودور الاحماض الدهنية غير المشبعة الموكسدة eicosanoids في معالجة الامراض والوقاية منها(16) .

وجد ارتفاع في فعالية انزيم الليبوكسجينز (LOX) Lipoxygenase في امصال النساء المصابات بسرطان الثدي(17) ، فضلا عن ارتفاع مستواه في امصال مرضى الاعوية الدموية(18) . وان عدم وجود دراسات كافية لانزيم الليبوكسجينز (LOX) في الانسان فان الاختلاف في نشاطه عن المستويات الطبيعية ماهو الا دليل لتشخيص الحالات المرضية .

هرمون الاستراديول يعرف ب (E2) او (17 - beta - estradiol) ويعد احد الهرمونات الستيرويدية المشتق من الكوليسترول(19) ، وينتج هذا الهرمون من الغدد التناسلية الخصية Testis والمبيض Ovary(20) ، وبكمية قليلة من الغدة الكظرية(21) ، تكون كميته في الاناث اكبر من الذكور ، لهذا يعد الهرمون الجنسي الانثوي المسؤول عن تطور الخصائص الجنسية(22)

يملك هرمون الاستراديول دور مهم في العمليات الفسلجية والحيوية ، حيث له دور مهم في الوقاية من مرض الزهايمر Alzheimer's disease(23) ، ان ارتفاع مستوى هرمون الاستراديول يزيد من خطر الاصابة بمرض سرطان الثدي(24) .

اما انخفاض مستوى الهرمون في الجسم يؤدي الى توقف التنفس اثناء النوم(25) ، وزيادة الاصابة بتنخر العظام ، وامراض القلب والاعوية الدموية ومرض الرعاش Parkinson's disease(26) .

المواد وطرائق البحث

جمع العينات

Specimens collection

جمعت عينات دم النساء المصابات بأورام الثدي من دائرة مدينة الطب - مستشفى الاورام التعليمي - بغداد وبالتعاون مع المركز الوطني الريادي لبحوث سرطان الثدي ، اذ جمعت خلال هذه الدراسة (150) عينة دم تراوحت اعمارهن بين (25-75) سنة ، (40) عينة من النساء المصابات بسرطان الثدي واللاتي لم يخضعن للعلاج الكيميائي ، (40) عينة من النساء

المصابات واللاتي خضعن للعلاج الكيماوي فضلا عن (٢٠) عينة من النساء المصابات بتليف غدة الثدي . و (٥٠) عينة من النساء السليمات (مجموعة السيطرة) .

تقدير فعالية انزيم الليبوكسجينز Estimation of Lipoxigenase (LOX) activity

تعرف وحدة الفعالية الانزيمية (unit of enzyme) بانها كمية الانزيم التي تسبب تغيرا في امتصاص الضوء بمقدار (٠,٠٠١) لكل ثانية في الطول الموجي (٢٣٤) نانومتر وتحت الظروف القياسية . واستخدمت طريقة (Liu, 1998) (٢٧) والمتبعة من قبل (زيدان ٢٠١٥) (٢٨) .

قياس تركيز هرمون الاستراديول Estimation of estradiol hormone (E2)

تم قياس هرمون الاستراديول E2 بطريقة ELASIA وحسب تعليمات الشركة المنتجة (GENWAY Biotech. , USA)

التحليل الاحصائي

خلت النتائج احصائياً وفق اختبار تحليل التباين (ANOVA) باستخدام البرنامج الاحصائي SPSS (الاصدار ١٦) وقورنت المتوسطات الحسابية للمجموعات باستخدام اختبار Duncun Multiple Range لبيان الاختلاف بين مجموعتين عند مستوى احتمالية (p ≤ 0.05) ، كما تم ايجاد معامل الارتباط (Correlation Coefficient) لاجاد العلاقة بين فعالية انزيم الليبوكسجينز LOX وهرمون الاستراديول .

النتائج والمناقشة Results and Discussion

شملت الدراسة على (١٠٠) حالة مرضية لنساء المصابات بسرطان الثدي ، (٤٠) حالة منهن مصابات بسرطان الثدي قبل اخضاعهن للعلاج الكيماوي ، (٤٠) حالة مرضية منهن مصابات بسرطان الثدي بعد اعطائهن للعلاج الكيماوي و (٢٠) حالة مصابات بتليف في عضلة الثدي ، وتراوحت اعمارهم بين (٢٥-٧٥) سنة. كما شملت الدراسة على (٥٠) عينة من النساء السليمات بوصفهن مجموعة مقارنة ، وتراوحت اعمارهم بين (٢٥-٧٥) سنة .

قياس فعالية انزيم الليبوكسجيناز في امصال الدم

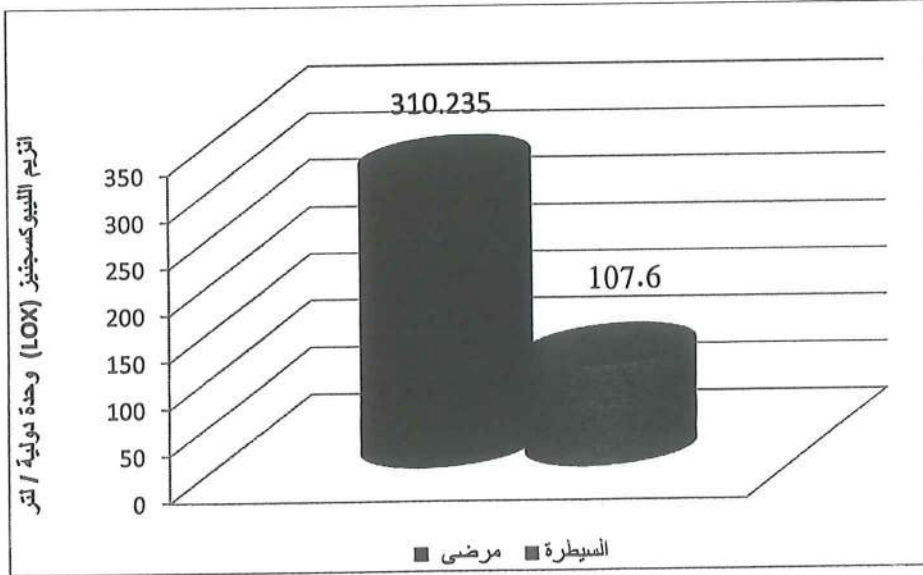
Estimation of lipoxygenase activity in blood serum

يبين الجدول (١) و (٢) معدل فعالية انزيم الليبوكسجيناز (LOX) في امصال الدم للمصابات بسرطان الثدي والسليمات ، وعند اجراء المقارنة احصائيا تبين وجود فروق معنوية بين فعالية الانزيم عند المصابات بالمرض مقارنة مع مجموعة السيطرة بمستوى احتمالية $p \leq 0.001$ ، حيث تزداد فعالية الانزيم بصورة عامة عند النساء المصابات بسرطان الثدي والموضحة في الشكل (١) و (٢).

الجدول (١) المتوسطات \pm الخطأ القياسي لفعالية انزيم الليبوكسجيناز LOX في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي والسليمات

State	No.	(Mean \pm SE) I U / L	P value
Control	50	107.600 \pm 3.711	≤ 0.001
Patients	100	310.235 \pm 5.806	

*وجود فرق معنوي بين الاصحاء والمرضى عند $P \leq 0.001$

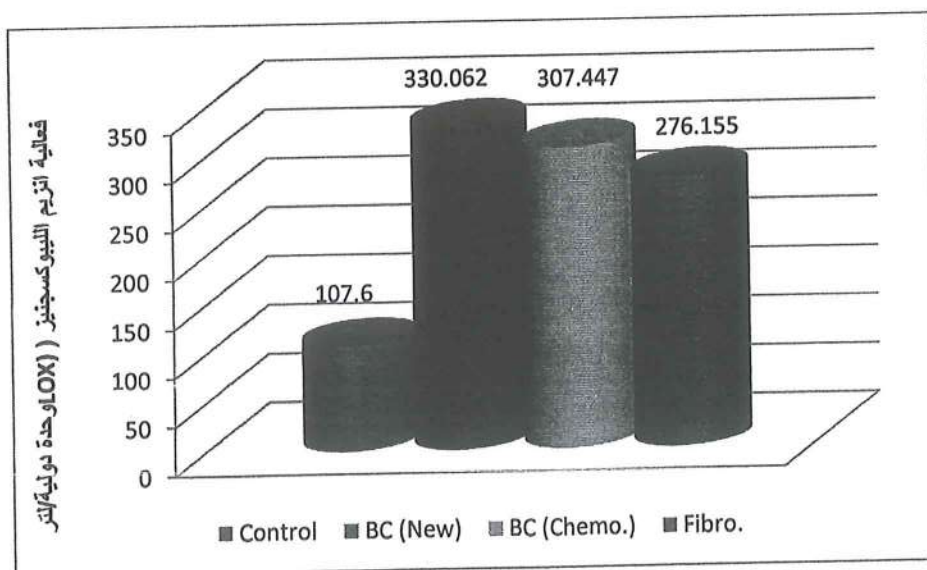


شكل (١) : فعالية انزيم الليبوكسجيناز LOX في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي والسليمات

جدول (٢) المتوسطات \pm الخطأ القياسي لفعالية انزيم الليبوكسجيناز LOX في امصال الدم للمريضات حسب انواع الورم والسليمانات .

State	No.	(Mean \pm SE) I U / L	P value
Control	50	107.600 \pm 26.243	
Lipoxygenase عدم خضوعهن للعلاج	40	330.062 \pm 58.6388	0.001
Lipoxygenase خضوعهن للعلاج	40	307.447 \pm 54.397	0.001
Lipoxygenase تليف في غدة الثدي	20	276.155 \pm 48.695	0.001

يلاحظ من الجدول (٢) ارتفاعا معنويا في نشاط انزيم الليبوكسجيناز LOX في امصال الدم للنساء المصابات بأورام الثدي اللاتي لم يخضعن للعلاج ، والنساء المصابات بسرطان الثدي واللاتي خضعن للعلاج الكيماوي فضلا عن المصابات بتليف في غدة الثدي مقارنة مع النساء السليمانات ، وكما موضح بالشكل (٢) . وعند مقارنة قيم نشاط انزيم الليبوكسجيناز LOX في امصال الدم للنساء المريضات بسرطان الثدي وحسب نوع الورم والعلاج المعطى ظهر عدم وجود فروق معنوية في فعالية الانزيم .



شكل (٢) المتوسطات \pm الخطأ القياسي لفعالية انزيم الليبوكسجيناز LOX في امصال الدم للمريضات حسب انواع الورم والسليمانات .

كما تشير النتائج بصورة عامة الى زيادة فعالية انزيم الليبوكسجيناز LOX في امصال الدم للمصابات بسرطان الثدي كما في دراسة Natarajan وجماعته (١٩٩٧)^(١٧) ، و الباحثة Mahmood (٢٠١٣) لاحظت وجود زيادة في فعالية انزيم الليبوكسجيناز في امصال وانسجة الدم للمرضى المصابين بالقلب والاعوية الدموية^(١٨) ، كما وجد Nie وجماعته (٢٠٠٦) ارتفاع في فعالية الانزيم للمصابين بسرطان البروستات وان هذه الزيادة ناتجة من هضم الاحماض الدهنية غير المشبعة وتحرير مركبات الايكوسنويد Eicosanoid التي تعزز زيادة تكون الاورام السرطانية^(٢٩) ، كذلك بينت دراسة Jinag وجماعته (٢٠١٦) ارتفاع في انزيم الليبوكسجيناز LOX باتباع نظام غني بالسكر يؤدي الى تطور الاورام في غدة الثدي مقارنة بعدم وجود السكر^(٣٠) .

كما تم دراسة فعالية انزيم الليبوكسجيناز في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي اعتمادا على الفئات العمرية المختلفة اذ يوضح الجدول (٣) المتوسطات والاختفاء القياسية لتأثير العمر على فعالية انزيم الليبوكسجيناز في امصال الدم للمصابات بسرطان الثدي ومقارنتها مع السليمات ولوحظ فروق معنوية بينهما ، ووجود اختلاف معنوي بين الفئتين العمرية للمرضى .

جدول (٣) : المتوسطات \pm الخطأ القياسي لفعالية انزيم الليبوكسجيناز LOX في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي مقارنة بالسليمات وحسب الفئات العمرية .

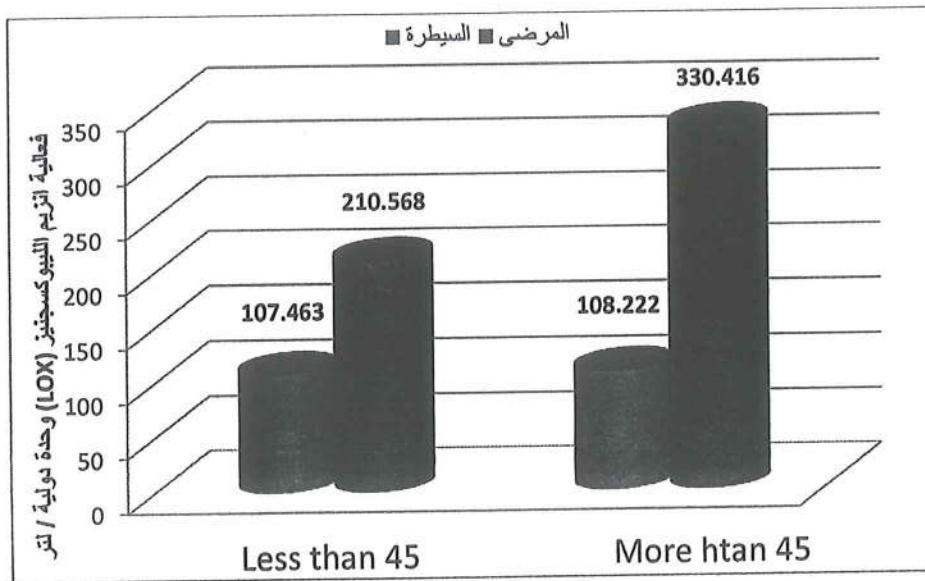
Age (year)	Activity Lipoxygenase I.U / L (mean \pm SE)	
	Control *	Patlents *
Less than 45	107.463 \pm 4.085	210.568 \pm 7.905**
More than 45	108.222 \pm 6.449	330.416 \pm 7.345**

*وجود فرق معنوي بين الاصحاء والمرضى عند $P \leq 0.001$

**وجود فرق معنوي بين المرضى عند $P \leq 0.0$

يوضح الشكل (٢) فعالية الانزيم لكل من الاصحاء والمرضى وحسب الفئات العمرية حيث تبين حدوث ارتفاع لفعالية الانزيم عند المريضات المصابات بسرطان الثدي للفئتين العمرية المدروسة الاولى (اقل من ٤٥ سنة) والفئة الثانية (اكثر من ٤٥ سنة) . وهذا يتفق ما توصل اليه الباحثة Mahmood (٢٠١٣) في قياس نشاط انزيم الليبوكسجيناز في مصل الدم أو في المحلول المتجانس لخلايا الدم للذكور المصابين بالأوعية الدموية أو المصابين بداء السكري فضلا عن اصابتهم

بأمراض الاوعية الدموية^(١٨) . ولعدم وجود علاقات ارتباط في الادبيات العلمية بين الارتفاع في فعالية الانزيم والتقدم بالعمر ، مما يعتقد ان الزيادة الحاصلة في نشاط انزيم الليبوكسجينز بتقدم العمر وخصوصا في الفئة العمرية الاكثر من ٤٥ سنة ناتج عن السمنة في جسم الكائن الحي وبالتالي تزداد الدهون في انسجته وكون عامل السمنة احد المسببات الرئيسة في سرطان الثدي مع تقدم العمر فكما زادت السمنة ارتفع خطر الاصابة بسرطان الثدي^(٣١) ، وبهذا سوف يزداد ايض الدهون بوجود انزيم الليبوكسجينز وتكون نواتج الايكوسنويد التي تعمل على زيادة الاصابة بسرطان الثدي^(٣٩) .



شكل (٣) : فعالية انزيم الليبوكسجينز في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي مقارنة مع السليمات وحسب الفئات العمرية .

تركيز هرمون الاستراديول E2

تم قياس تركيز هرمون الاستراديول E2 في امصال الدم بطريقة ELISA عند النساء المصابات بسرطان الثدي ومقارنتها بمجموعة السيطرة (السليمات) وحسب الفقرة (٢,٧,٢) .

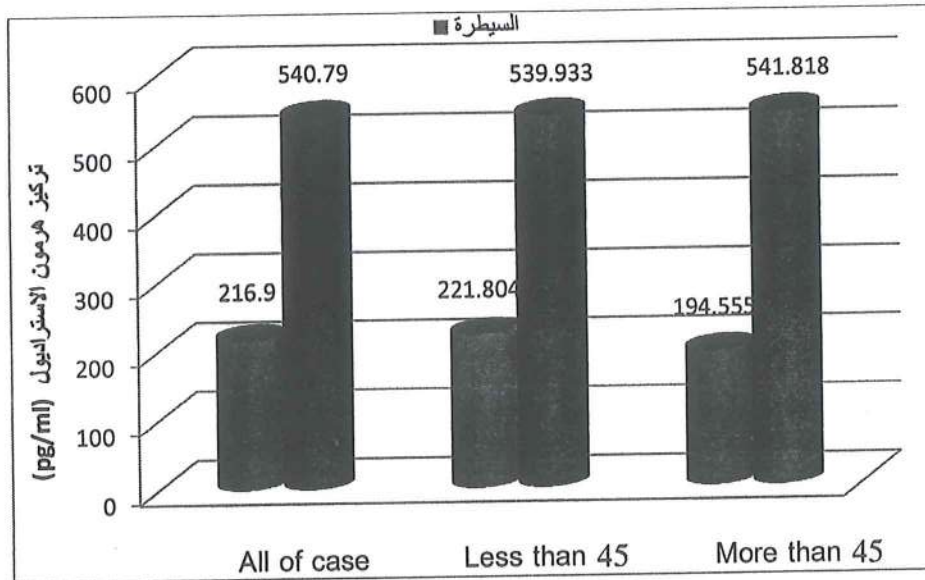
يتضح من الجدول (٤) ان هناك ارتفاعا معنويا عند مستوى احتمالية $p \leq 0.001$ وبصورة عامة في تركيز هرمون الاستراديول E2 في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي مقارنة مع مجموعة السيطرة ، حيث كانت النتائج للنساء المصابات (540.79 ± 20.313) pg/ml اما لمجموعة السيطرة كانت (216.90 ± 12.174) pg/ml ، وكما موضح بالشكل (٤) .

الجدول (٤) : تركيز هرمون الاستراديول في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي والسليمات وحسب الفئات العمرية

State	Estradiol conc. pg/ml (mean ± SE)		
	All of case *	Less than 45 year	More than 45 year
control	216.90 ± 12.174	221.804 ± 13.744	194.555 ± 17.678
Patients	540.97 ± 20.313	539.933 ± 28.268	541.818 ± 29.030

* فرق معنوي عند مستوى احتمالية $p \leq 0.001$

وعند المقارنة بين النتائج في تركيز الهرمون وحسب الفئات العمرية يلاحظ عدم وجود ارتفاع معنوي للفئات العمرية (الاقبل من ٤٥ سنة) و (الاکثر من ٤٥ سنة) ، وكما مبين بالشكل (٤)



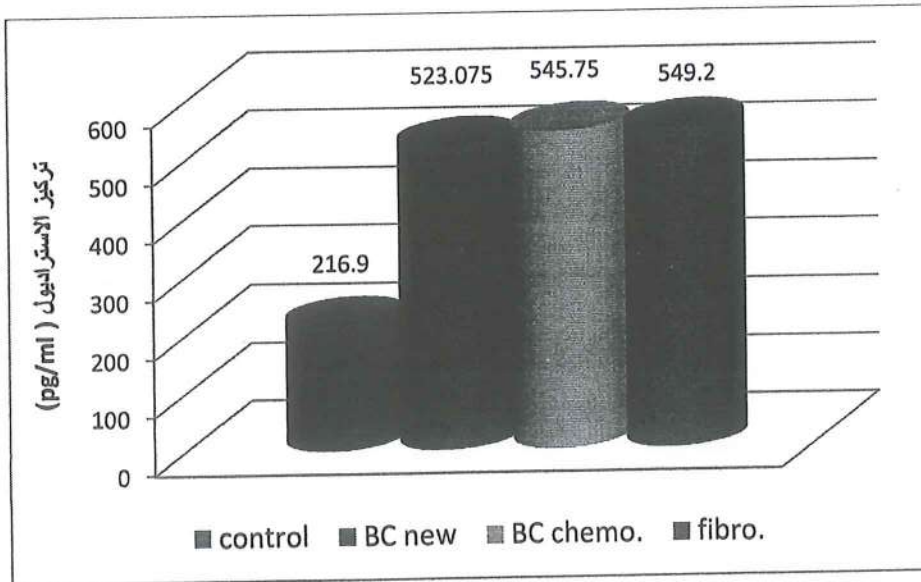
الشكل (٤) : تركيز هرمون الاستراديول في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي والسليمات وحسب الفئات العمرية

في حين اظهرت النتائج وكما موضح بالجدول (٥) وجود ارتفاعاً معنوياً في تركيز هرمون الاستراديول E2 لمصل الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي واللاتي لم يخضعن للعلاج الكيميائي ، والنساء المصابات اللاتي خضعن للعلاج الكيميائي فضلاً عن النساء المصابات بتليف غدة الثدي مقارنة مع مجموعة السيطرة وبمعدل (532.075 ± 30.936) pg/ml ، (545.750 ± 33.676) pg/ml ، (549.20 ± 46.387) pg/ml على التوالي مقارنة بمجموعة السيطرة (216.90 ± 12.174) pg/ml .

الجدول (٥) : تركيز هرمون الاستراديول في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي والسليمات وحسب نوعه والعلاج المعطى

State	Estradiol conc. (pg/ml)	
	No. of case	Mean \pm SE
Control	50	216.90 \pm 12.174
Breast cancer (new)	40	523.075 \pm 30.936
Breast cancer (chemotherapy)	40	545.750 \pm 33.676
Fibrocystic breasts	20	549.20 \pm 46.387

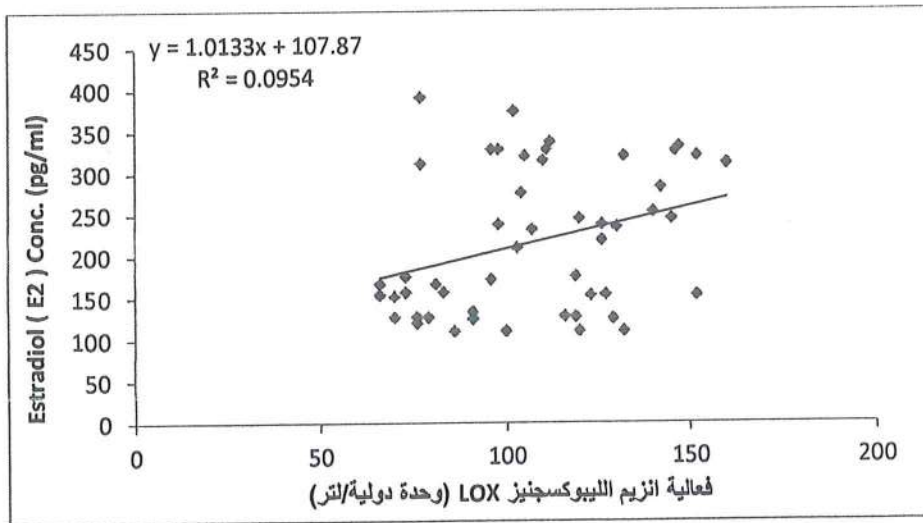
بينما لم تظهر فروق معنوية في مستوى هرمون الاستراديول عند النساء المصابات بسرطان الثدي واللواتي لم يخضعن للعلاج ، والنساء المصابات بسرطان الثدي واللواتي خضعن للعلاج الكيميائي فضلا عن النساء المصابات بتليف غدة الثدي ، وكما مبين بالشكل (٥) .



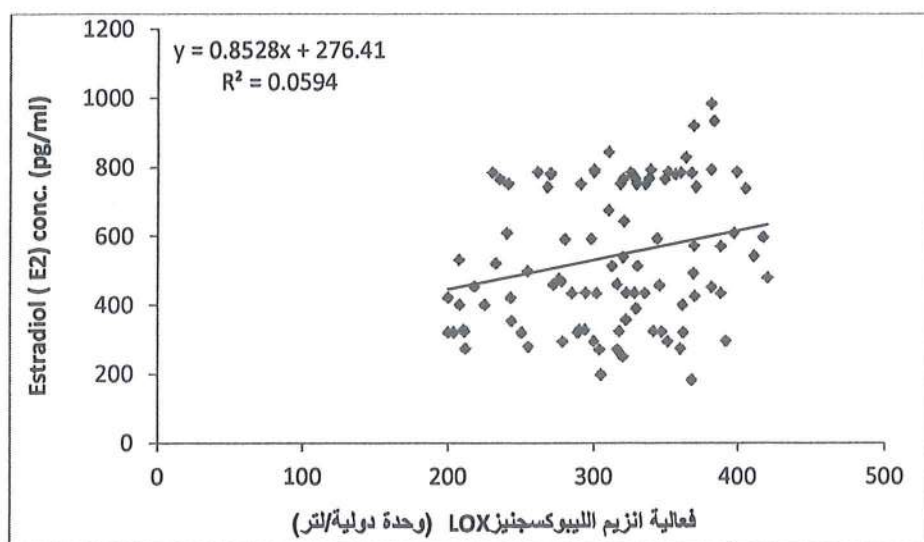
الشكل (٥) : تركيز هرمون الاستراديول في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي والسليمات وحسب نوعه والعلاج المعطى

وتتفق نتائج الدراسة الحالية مع Mahmoud وجماعته (٢٠١٥) حيث توصلوا الى وجود ارتفاع في تركيز هرمون الاستراديول بعد انقطاع فترة الطمث اعلى منها قبل انقطاع فترة الطمث وتكون هذه الزيادة مرتبطة بزيادة مستويات الانسولين وكتلة الجسم مما يزيد من خطر الاصابة بسرطان الثدي^(٣٢) ، وكذلك توصل الباحث Kim واخرون (٢٠١٣) الى حصول ارتفاع بمستوى تركيز الهرمون في مصل الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي بعد فترة انقطاع الطمث^(٣٣) ، كما وجد Stanczyk واخرون (٢٠١٥) ارتفاع مستوى هرمون الاستراديول في الدم وانسجة الثدي للنساء المصابات بسرطان الثدي فضلا عن ارتفاع مستواه في النساء المصابات بسرطان الثدي الحميد ، ويعود هذا الارتفاع الى زيادة تحول مستويات الاندروجين الى الاستروجين بوجود الاروماتيز وبهذا يزداد خطر الاصابة بسرطان الثدي^(٣٤) ، وقد بين Tchafa وجماعته (٢٠١٣) بان هرمون الاستراديول هام للتنمية البشرية حيث ترتبط المستويات العالية له مع خطر الاصابة بسرطان الثدي ويرجع ذلك على اساس قدرة الاستروجين بربط وتفعيل مستقبلات هرمون الاستروجين (ER) والشرع في النسخ الجيني وتكون على صلة مباشرة مع اشارات هرمون الاستروجين في خلايا سرطان الثدي ، ونجد ان هرمون الاستروجين يؤثر على التعبير عن البروتينات المشاركة في العديد من العمليات التي ترتبط تكون الاورام مثل زيادة الانقسام الخلوي والغزو بطريقة تعتمد على مستقبلات الهرمون الاستروجين (ER)^(٣٥) .

تم ايجاد معامل الارتباط Correlation coefficient لدراسة علاقة الارتباط بين فعالية انزيم الليبوكسجينز LOX والذي يعمل على تحول الاحماض الغير مشبعة الى الايكوسنويد والتي تعمل على زيادة الاصابة بسرطان الثدي مع تركيز هرمون الاستراديول Estradiol E2 . قد اشارت النتائج ان قيمة معامل الارتباط الخطي (r) بين الانزيم وتركيز هرمون الاستراديول في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي كان (٠,٢٤٤) مقارنة مع قيمته في النساء السليمات (٠,٣٠٩) ، حيث يتبين من خلال ذلك وجود علاقة خطية ايجابية بين تركيز هرمون الاستراديول E2 و فعالية انزيم الليبوكسجينز LOX ، وكما موضح بالشكلين (٦) و (٧) .



الشكل (٦): العلاقة الخطية بين انزيم LOX و تركيز الاستراديول في امصال الدم للنساء السليمات



الشكل (٧): العلاقة الخطية بين انزيم LOX و تركيز الاستراديول في امصال الدم للنساء المصابات بسرطان الثدي

ولعدم ملاحظة علاقة ارتباط بين انزيم الليبوكسجينز والهرمونات في الادبيات العلمية لذا يعتقد من هذا ان العامل المشترك بينهما هي الدهون وحموضها الشحمية غير المشبعة والعمليات الايضية التي تجري عليها من بناء وهضم وبهذا يعتبر من العوامل التي تسبب زيادة خطر الاصابة بسرطان الثدي لذلك سوف تزداد فعالية انزيم الليبوكسجينز يقابلها زيادة بتركيز هرمون الاستراديول .

REFRENCES

- 1- Jelen, L., Fevens, T. and Krzyzak. A. (2008). Clasification of breast cancer malignancy using cytological images of fine needle aspiration biopsy. Int J Appl Math Comput Sci, 18(1):75-83.
- 2- The Lancet. (2009): Breast cancer in developing countries. 374: 9701.
- 3- Ferlay, J., Bray, F., Pisani, P. and Parkin, D.M. (2004). Cancer incidence, mortality and prevalence worldwide. IARC Cancer Base No. 5 Version 2.0. IARC Press, Lyon.
- 4- American Cancer Society (2017): Breast Cancer Facts and Figures. American Cancer Society, Atlanta, GA.
- 5- American Cancer Society (٢٠١٥-٢٠١٦): Breast Cancer Facts and Figures. American Cancer Society, Atlanta, GA.
- 6- Iraqi Cancer Registry . (2011) . Ministry of Health . Baghdad – Iraq .
- 7- Axelrod, B., Cheesbrough, T.M. and Laakso, S. (1981). Lipoxygenase from soybeans. Methods Enzymol. 71, 441-451.

- 8- Brash, A. R. (1999). Lipoxygenases: occurrence, functions, catalysis, and acquisition of substrate. *Journal of Biological Chemistry*, 274(34), 23679-23682.
- 9- Porta, H., & Rocha-Sosa, M. (2001). Lipoxygenase in bacteria: a horizontal transfer event?. *Microbiology*, 147(12), 3199-3200.
- 10- Chedea, V. S., & Jisaka, M. (2013). Lipoxygenase and carotenoids: A co-oxidation story. *African Journal of Biotechnology*, 12(20).
- 11- Ivanov I, Heydeck D, Hofheinz K, Roffeis J, O'Donnell V B, Kühn H (2010). Molecular enzymology of lipoxygenases. *Arch. Biochem. Biophys.* 503: 161-174 .
- 12- Kulkarni AP (2001). Lipoxygenase – a versatile biocatalyst for biotransformation of endobiotics and xenobiotics. *Cell. Mol. Life Sci.* 58: 1805-1825 .
- 13- Pidgeon GP, Lysaght J, Krishnamoorthy S, Reynolds JV, O'Byrne K, Nie D, Honn KV (2007). Lipoxygenase metabolism: roles in tumor progression and survival. *Cancer and Metastasis Reviews.* 26: 503– 524.
- 14- Hersberger M (2010). Potential role of the lipoxygenase derived lipid mediators in atherosclerosis: leukotrienes, lipoxins and resolvins. *Clinical Chem. Lab. Med.* 48(8): 1063– 1073 .
- 15- Chawengsub Y, Gauthier K M, Campbell W B (2009). Role of arachidonic acid lipoxygenase metabolites in the regulation of vascular tone, *Am. J Physiol.- Heart Circulatory Physiol.* 297: H495– H507 .
- 16- Szeffel J, Piotrowska M, Kruszewski WJ, Jankun J, Lysiak-Szydłowska W, Skrzypczak-Jankun E (2011). Eicosanoids in prevention and management of diseases, *Current Mol. Med.* 11: 13-25 .
- 17- Natarajan, R., Esworthy, R., Bai, W., Gu, J. L., Wilczynski, S., & Nadler, J. (1997). Increased 12-Lipoxygenase Expression in Breast Cancer Tissues and Cells. Regulation by Epidermal Growth Factor 1. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 82(6), 1790-1798.
- 18- Mahmood ,A.A. and Rashed,R.N.(2013)Separation of Lipoxygenase and Estimation of its Level in Blood of Malse with cardiovascular Disease. *J.of sci.*, 24(2) :65-81.
- 19- Hall, J. M., J. F. Couse, et al. (2001). "The multifaceted mechanisms of estradiol and estrogen receptor signaling." *J Biol Chem* 276(40): 36869-72.
- 20- Takeuchi, S., Mukai, N., Tateishi, T. & Miyakawa, S. (2007) "Production of sex steroid hormones from DHEA in articular chondrocyte of rats" *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.*; 293(1): E410 – E415.
- 21- Tanko, L. B., Sondergaard, B. C., Oestergaard, S., Karsdal, M. A., Christiansen, C. (2008) "An update review of cellular mechanisms conferring the indirect and direct effects of estrogen on articular cartilage" *Climacteric*; 11(1): 4 – 16.
- 22- Collins, P., Rosano, G. M., Sarrel, P. M., Ulrich, L., Adamopoulos, S., Beale, C. M., McNeill, J. G., Poole-Wilson, P. A. (1995) "17 beta-Estradiol attenuates acetyl choline-induced coronary arterial constriction in women but not men with coronary heart disease" *Circulation*; 92(1): 24 – 30.

- 23- Amtul, Z., Wang, L., Westaway, D., Rozmahel, R. F. (2010) "Neuroprotective mechanism conferred by 17-beta-estradiol on the biochemical basis of Alzheimer's disease" *Neuroscience*; 169(2): 781 – 6.
- 24- Chlebowski, R. T., Hendrix, S. L., Langer, R. D., Stefanick, M. L., Gass, M., Lane, D., Rodabough, R. J., Gilligan, M. A., Cyr, M. G., Thomson, C. A., Khandekar, J., Petrovitch, H. (2003) "Influence of estrogen plus progestin on breast cancer and mammography in healthy postmenopausal women: the women's health initiative randomized trial" *JAMA.*; 289(24): 3243 – 53.
- 25- Galvan, T., Camuso, J., Sullivan, K., Kim, S., White, D., Redline, S., & Joffe, H. (2016). Association of estradiol with sleep apnea in depressed perimenopausal and postmenopausal women: a preliminary study. *Menopause*.
- 26- Kumer, P., Taha, A., Kale, R. K., Cowsik, S. M., Baguer, N. Z. (2011) "Physiological and biochemical effects of 17-β-estradiol in aging female rat brain" *Exp. Gerontol*; 46(7): 597 – 605.
- 27- Liu, K. (1998) *Soybean chemistry Technology and Utilization* , ITP International Thomson publishing, chapman & Hall book , Tokyo. *Medicine*, 12: 415-420.
- ٢٨- زيدان ، منى محمد ، (٢٠١٥) . فصل وتنقية وتوصيف أنزيم الليبوكسيجيناز من لحم الدجاج المحلي . رسالة ماجستير ، كلية التربية الاساسية _ الجامعة المستنصرية.
- 29- Nie, D., Krishnamoorthy, S., Jin, R., Tang, K., Chen, Y., Qiao, Y., & Honn, K. V. (2006). Mechanisms regulating tumor angiogenesis by 12-lipoxygenase in prostate cancer cells. *Journal of Biological Chemistry*, 281(27), 18601-18609.
- 30- Jiang, Y., Pan, Y., Rhea, P. R., Tan, L., Gagea, M., Cohen, L., & Yang, P. (2016). A sucrose-enriched diet promotes tumorigenesis in mammary gland in part through the 12-lipoxygenase pathway. *Cancer research*, 76(1), 24-29.
- 31- Matthews, S. B., & Thompson, H. J. (2016). The Obesity-Breast Cancer Conundrum: An Analysis of the Issues. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(6), 989.
- 32- Mahmoud, A. S., Abdulrahman, M. A., & Bakheit, K. H. (2015). Insulin, estradiol levels and body mass index in pre-and post-menopausal women with breast cancer. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8(4), 617-620.
- 33- Kim, J. Y., Han, W., Moon, H. G., Ahn, S. K., Kim, J., Lee, J. W., ... & Noh, D. Y. (2013). Prognostic effect of preoperative serum estradiol level in postmenopausal breast cancer. *BMC cancer*, 13(1), 503.
- 34- Stanczyk, F. Z., Mathews, B. W., & Sherman, M. E. (2015). Relationships of sex steroid hormone levels in benign and cancerous breast tissue and blood: a critical appraisal of current science. *Steroids*, 99, 91-102.
- 35- Tchafa, A. M., Zhang, Z., Meng, R., Quong, J. N., & Quong, A. A. (2013). Increased Cellular Invasion and Proliferation via Estrogen Receptor after 17-β-Estradiol Treatment in Breast Cancer Cells Using Stable Isotopic Labeling with Amino Acids in Cell Culture (SILAC)

Assessment activity of Lipoxxygenase and it relationship Estradiol in Iraqi women with breast tumors

Omar ali kanosh¹, Tagreed Uloom Mohammd², Sabah Hussain Khorsheed³

- 1- Dept. of chemistry – College of Education for Pure Sciences / University of Tikrit .
- 2- Dept. of chemistry – College of Education for Pure Sciences – Ibn- Haitham / University of Baghdad .
- 3- Dept. of Biology - College of Education for Pure Sciences / University of Kirkuk .
aliomaika@gmail.com

Abstract

Hundred of Iraqi patients with breast cancer were studied. Age of patients from (25-75) years. Forty out of 100 had no chemotherapy treatment , 40 out of 100 had chemotherapy treatment , the rest 20 with fibroadenoma. These cases were classified into two groups, (less than 45 year) and (more than 45 year). These cases compares with 50 healthy women(control). This study was evaluated Lipoxxygenase (LOX) enzyme and Estradiol hormone in these patients.

This study showed significant increasing in Lipoxxygenase activity in patients compared with control , as well as no significant different in all patients had breast tumors. This study reported increased in

Lox activity with age. Hormone Estradiol was increasing in all patients. Finally, this study documented linear positive correlation between Lox activity and Estradiol hormone in patient and healthy .

دراسة نسجية مقارنة للجهاز الهضمي في نوعين من الخنافس خنفساء
تراشيديرما *Trachyderma parvicollis* و حفار ساق النخيل *Oryctes*
agamemnon arabicus

د. منى صلاح رشيد* و د. سعيد ماهر لفته**

*قسم علوم الحياة، كلية العلوم، جامعة تكريت E.mail: muna.salah@yahoo.com

**قسم علوم الحياة، كلية العلوم، جامعة تكريت

الملخص:

اجري البحث لمقارنة الأنسجة المكونة للقناة الهضمية لنوعين من الخنافس خنفساء
تراشيديرما *Trachyderma parvicollis* و حفار ساق النخيل *Oryctes*
agamemnon arabicus إذ عزلت القناة الهضمية لكلا النوعين وتضمنت
المعي الامامي والمعي المتوسط والمعي الخلفي وتمت دراستها نسيجيا.

وقد تبين من خلال الفحص المجهرى لنسيج القناة الهضمية ان هناك فروق في
طبيعة وترتيب الانسجة في كل جزء من هذه الاجزاء الثلاثة فضلا عن الاختلاف
المحوظ بين النوعين من حيث تواجد الكيوتكل والغلاف الحول الغذائي وكذلك سمك
الطبقات وتوزيعها وكما يلي:

١- المعى الامامى:

يتكون المعى الامامى لخنفساء *T. parvicollis* من طبقة كيوتكل مبطنة
(الجليد المبطن) والتي تكون سميكة في هذا الجزء من القناة الهضمية تحيط بالطبقة
الظهارية من الداخل على هيئة اشواك والاخيرة تبدو واضحة المعالم بشكل جيد، اما
الطبقة العضلية فلا يمكن تمييز العضلات الطولية عن الدائرية لتداخلها مع بعضها في هذا
الجزء، ويحد الطبقة العضلية من الخارج كتل من الخلايا المتراسة والتي هي عبارة عن
الغدد اللعابية وتكون منتشرة بشكل كثيف في هذه المنطقة.

اما في خنفساء *O. agamemnon arabicus* فيكون المعى الامامى متكون من
طبقة كايثينية مترسبة بشكل كبير في طبقة الخلايا الظهارية اضافة الى وجود الكيوتكل
المبطن داخل المعى الامامى، اما الطبقة العضلية فهي واضحة التكوين بصورة عامة .

٢- المعى الوسطى:

يلاحظ من خلال الصور المأخوذة لمقاطع الانسجة بان المعى المتوسط في خنفساء *T. parvicollis* ذات تكوين جيد كما يلاحظ عدم وجود الكيس حول الغذائي مع وجود طبقة الكيوتكل المبطننة في داخل المعى اضافة الى ان الطبقة الظهارية جيدة التكوين وواضحة المعالم ويمكن ملاحظة ان الطيات المكونة للمعى المتوسط تكون كبيرة وواضحة ومتنخنة دلالة على الفعالية الافرازية اضافة الى ان العضلات المكونة لهذا الجزء سميكة مقارنة بالخنفساء *O. agamemnon arabicus* .

اما المعى المتوسط لخنفساء *O. agamemnon arabicus* فيلاحظ وجود الكيس حول الغذائي وتمت احاطة الغذاء التناول بواسطته والطبقة الظهارية رقيقة جدا ولا توجد حدود مميزة بينها وبين العضلات لرقة الطبقة العضلية ايضا كما يلاحظ وجود كتل من خلايا متجمعة تقع خلف الطبقة العضلية وتحيط بالمعى المتوسط على هيئة كتل منتظمة حول هذا الجزء وهي عبارة عن غدد هضمية .

٣- المعى الخلفي :

يتكون المعى الخلفي لخنفساء *T. parvicollis* من طبقة كيوتكل مبطننة تحيط بالطبقة الظهارية وتكون طبقة الكيوتكل متنخنة بشكل كبير مقارنة بالمعى المتوسط اضافة الى ان الخلايا المكونة للطبقة الظهارية متنخنة في الطيات المكونة للمعى ومكونة لبروزات اصبعية هي الحليمات ويلاحظ وجود خلايا مولدة في قاعدة الحليمات دلالة على الفعالية الانقسامية اضافة الى وجود الخلايا الافرازية والعمادية الاعتيادية ، ويلاحظ اسفل الطبقة الظهارية وجود العضلات الدائرية والطولية المكونة للمعى الخلفي والتي تكون متنخنة بشكل كبير مقارنة بالخنفساء *O. agamemnon arabicus* .

اما المعى الخلفي لخنفساء *O. agamemnon arabicus* فتظهر طبقة الكيوتكل على هيئة خيوط محيطة بالخلايا الظهارية بشكل داكن على طول الطيات المكونة للمعى الخلفي والتي تكون كثيفة ومتراصة وكل طية هي عبارة عن حليلة اما الخيوط المحيطة فهي عبارة عن زغيبات تعمل كل منها على زيادة سطح الامتصاص ، اما الطبقة الظهارية فتكون جيدة التكوين ويمكن ملاحظة الخلايا المولدة والافرازية اضافة الى الخلايا العمادية الاعتيادية المبطننة للمعى . تكون الطبقة العضلية رقيقة ويمكن ملاحظتها تحيط بالطبقة الظهارية

الكلمات المفتاحية: معى امامي ، معى متوسط ، معى خلفي ، كيس حول غذائي ، كيوتكل ، *Trachyderma parvicollis*

*باحث اول مراسل **باحث ثاني

المقدمة

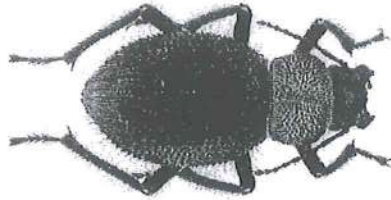
تم اختيار نوعين من الخنافس الارضية الزراعية الاكثر انتشاراً من بعض المناطق الزراعية لمحافظة صلاح الدين للفترة الممتدة بين شهري اذار ولغاية ايار من

العام ٢٠١٧ وصنفت حسب المفاتيح التصنيفية الخاصة برتبة غمدية الاجنحة Coleoptera الى النوعين *Oryctes* و *Trachyderma parvicollis* لبيان مدى التباين النسجي للقناة الهضمية بينهما وهل له علاقة بطبيعة غذائها .

وتصنف خنفساء تراشيديرا *Trachyderma parvicollis* صنف Coleoptera

من فصيلة Tenbrionidae فصيلة الخنافس الداكنة

ذات اللون الرمادي- اسود وتتواجد في الحقول والحدائق والمزارع ويبلغ طولها ٢٠ - ٢٥ ملم

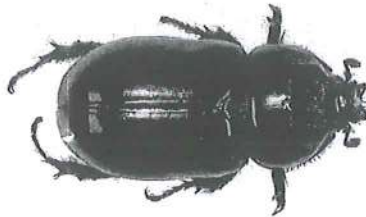


صورة (A) تبين المظهر الخارجي لخنفساء *Trachyderma parvicollis* (العلي، ١٩٨٥).

اما حشرة حفار ساق النخيل *Oryctes agamemnon arabicus* من صنف Coleoptera

وفصيلة Scarabaeidae الجعاليات

ذات لون اسود لامع وتتواجد في الحقول والمزارع ويبلغ طولها ٣٥ - ٤٠ ملم.



صورة (لا) تبين المظهر الخارجي لخنفساء *Oryctes agamemnon arabicus* (العلي، ١٩٨٥).

و تنقسم القناة الهضمية بالنسبة لنشأتها الجنينية إلى ٣ مناطق أولية هي:

- أ- المعي الأمامي (معبر فمي) ينشأ كإنغماد أمامي من طبقة الإكتودرم Fore-gut (Stomodaeum)
- ب- المعي الأوسط (المعدة) يصل بين المعي الأمامي والخلفي وينشأ من الأندودرم Mid-gut (Mesenteron)
- ج- المعي الخلفي (معبر شرجي) ينشأ كإنغماد خلفي من طبقة الإكتودرم Hind-gut (Proctodaeum).

ويؤدي هذا الاختلاف في النشأة الجنينية إلى اختلاف واضح في التركيب النسيجي.

وحيث أن المعي الأمامي والخلفي ينشأ كإنغماد من جدار الجسم فهما يتشابهان في التركيب النسيجي ويبطنهما جليد من الداخل. (قدو واخرون، ١٩٨٠).

وتكون القناة الهضمية في مرحلة النمو الجنيني من ثلاث مناطق منفصلة في بداية المرحلة والتي تتصل معا في مرحلة متأخرة من النمو الجنيني واحد من هذه المناطق تنمو داخلها من جدار الجسم لتبدأ بتكوين الفم واخرى مماثلة تنمو داخلها من جدار الجسم لتكون فتحة الاست (ذات منشأ اكتوديرمي)، والمنطقة الثالثة (المنطقة الوسطى) تبدأ مبكرا عن المنطقتين السابقتين (ذات منشأ اندوديرمي) ويستمر نمو الطبقتين نحو الداخل ليمتد مع المنطقة الوسطى والتي تحاط بالمح وفي المرحلة المتأخرة من النمو الجنيني وقبل الفقس ومع امتصاص كل المح يتم الالتحام بين المناطق الثلاثة وتتكون قناة ذات تجويف داخلي مجهزة لنقل ومرور الطعام، والنمو الداخلي من الفم يعرف بالقناة الهضمية الامامية foregut or stomodaeum والنمو الداخلي من فتحة الاست يعرف بالقناة الهضمية الخلفية hindgut or protodaeum، ويبدأ نمو القناة الهضمية الامامية والخلفية داخلها بعدا ان يتم تكوين جدار الجسم والذي ينبعج داخلها لتكوينهما وعليه يبطن كل منها داخلها بطبقة من الكايتين وهي احدى مكونات جدار الجسم، بينما تخلو القناة الهضمية الوسطى من هذا التركيب وتبدأ القناة الهضمية الامامية من الفم حتى بداية المعدة (القناة الهضمية الوسطى) وتتكون من تجويف الفم والبلعوم والمريء والحوصلة والقانصة (Chapman, ٢٠١٣).

وينمو من جوانب القناة الهضمية الوسطى اكياس تعرف بالاكياس الاعورية caeca gastric، بينما تتكون القناة الهضمية الخلفية تتكون من اللفائفي والقولون والمستقيم (محمد، ٢٠١٠).

١- المعي الأمامي Fore-gut

ويتركب جدار هذه المنطقة من الطبقات التالية من الداخل إلى الخارج على التوالي:
بطانة intima ، طبقة ظهارية epithelial L. ، غشاء برييتوني Peritoneal m. .
وينقسم المعى الأمامي إلى الأجزاء التالية:
البلعوم Pharynx ، المرئ Esophagus ، الحوصلة Crop ، القانصة Gizzard (رزق
١٩٩٥).

٢- المعي الوسطي Mesenteron

يختلف شكل واتساع هذه المنطقة اختلافاً كبيراً. أحياناً تأخذ شكل الكيس وأحياناً أخرى
تكون عبارة عن أنبوبة ملتفة كالأمعاء أو تكون مقسمة إلى قسمين أو ثلاثة أقسام.
أما من ناحية التركيب النسيجي لجدار المعدة فهو كما يلي من الداخل إلى الخارج:
١- طبقة ظهارية **entric epi.** : ويمكن تقسيم خلاياها إلى ثلاثة أنواع:
أ- خلايا عمادية تقوم بإفراز الإنزيمات وامتصاص المواد المهضومة.
ب- خلايا مجددة **regenerative c.** وتوجد فرادى أو في مجموعات يطلق عليها **Nidi**
(نيدي) تحت الخلايا العمادية ووظيفتها تجديد الخلايا العمادية التي تهلك.
ج- خلايا كاسية **Goblet c.** وتوجد في عدد قليل من الحشرات ولا تعرف لها وظيفة

٢- غشاء قاعدي

٣- طبقة عضلات دائرية

٤- طبقة عضلات طولية

٥- غشاء برييتوني (محمد ، ٢٠١٠).

ويلاحظ أن وضع الطبقتين العضليتين على عكس وضعهما في المعى الأمامي. وفي
بعض الحشرات توجد الحبيبات الغذائية في المعى الأوسط داخل غلاف يعرف بالغشاء
حول الغذائي **Peritrophic membrane** لكي يحمي الخلايا الطلائية من التآكل. "وهذا
الغشاء منفذ للإنزيمات الهاضمة وكذلك نواتج الهضم لتمتص بخلايا المعدة". وهو يفرز
من خلايا خاصة موجودة عند بداية المعدة من الصمام الفؤادي. وفي كثير من الحشرات
يزداد سطح المعدة اتساعاً بتكوين انبعاثات كيسية الشكل تعرف بالردوب المعدية أو
الزوائد الأعورية **Gastric caecae** وتقع عند نهاية المعدة من جهة المرئ وتختلف كثيراً
في عددها فيوجد منها ٨ في الصرصور وعديدة في يرقات الجعال أو تكون معدومة كما
في يرقات حرشفية الأجنحة.

ويقوم المعى المتوسط بالوظائف التالية:

١- تقوم الخلايا العمادية بإفراز الإنزيمات الهاضمة ثم امتصاص نواتج انحلال الغذاء.

- ٢- يؤدي المعى الوسطي في بعض الحشرات وظيفية إخراجية حيث تخزن بعض المواد الإخراجية في النسيج الظهاري المبطن له وتتخلص الحشرة من هذا النسيج بما فيه من فضلات كلية عند الإنسلاخ كما في حشرة كولومبولا *Collembola*.
- ٣- في الحشرات التي تتغذى على الدم يلعب المعى الأوسط دوراً هاماً في تحليل وإخراج الهيموجلوبين.
- ٤- يلعب المعى الأوسط دوراً هاماً في إخراج الكالسيوم والفوسفور على صورة أملاح تأخذ شكل الحبيبات مثل كربونات الكالسيوم أو فوسفات الكالسيوم كما في عذارى نحل العسل.
- ٥- يحدث بها بعض عمليات التمثيل الغذائي.
- ٦- امتصاص الماء (الشاذلي وآخرون، ١٩٩٩).

٢- المعى الخلفي: *Proctodaeum*

تتركب هذه المنطقة نسيجياً من نفس الطبقات التي يتركب منها المعى الأمامي ولا يختلف عنه إلا في العضلات الدائرية حيث تتكون داخل وخارج طبقة العضلات الطولية (Chapman, ٢٠١٣).

وتحدد بداية المعى الخلفي بالصمام البرابي *Pyloric valve* وموضع اتصال أنابيب ملبيجي. وتنقسم هذه المنطقة في معظم الحشرات إلى ثلاثة مناطق واضحة هي:

- أ- الأمعاء الدقيقة أو اللفائفي *Small intestine or ileum*
 ب- الأمعاء الغليظة أو القولون *Large intestine or colone*
 ج- المستقيم *rectum*.

ويخرج من القولون في بعض الحشرات زائدة أعورية تختلف في طولها باختلاف الأنواع. أما المستقيم فهو عبارة عن غرفة كروية الشكل وعادة ما يبرز بداخله عدد مختلف من الحلمات تعرف بحلمات المستقيم *Rectal papillae* وهي عبارة عن بروزات تتكون من امتداد طبقتي البطانة والخلايا الظهارية المبطنة لجدار المستقيم. وتوجد هذه النتوءات في معظم الحشرات ولكنها لا توجد في اليرقات ذات التطور التام وهي تلعب دوراً هاماً في امتصاص الماء من البراز عند مروره داخل المستقيم. وينتهي المستقيم بفتحه خارجية تعرف بفتحة الشرج *anus* (رزق، ١٩٩٥).

في بعض الحشرات مثل يرقات نحل العسل لا يتصل المعى الأوسط بالمعى الخلفي لذلك تتراكم المواد البرازية داخل فراغ المعدة أثناء الطور اليرقي وعند تحول اليرقة إلى عذراء تفتح المعدة في المعى الخلفي وتتخلص من البراز (الشاذلي وآخرون، ١٩٩٩).

طريقة العمل

طريقة تشريح الخنافس: وضعت الحشرات داخل حوض التشريح بعد التخدير باستعمال مخدر الكلوروفورم داخل علبة محكمة السد وثبت بدبابيس بحيث كانت الجهة البطنية للأعلى ثم شرح حسب الطريقة الآتية:-

عمل ثقب صغير في وسط المنطقة الجذلية من الجهة البطنية ثم عمل شق طولي ابتداءً منه حتى مستوى المنطقة العنقية عند قاعدة الرقبة ثم اتبع هذا الشق بشقين ابتداءً من الثقب وحتى مستوى تمفصل الجناحين ثم أزيلت الأجزاء الخارجية ومن ثم معاينة العضو أو الأعضاء قيد الدراسة .

٢- التحضيرات النسجية : تم الحصول على النوعين من الخنافس من الحقول الموجودة في صلاح الدين في فترة الربيع ، وتم التشريح في مختبر الانسجة للدراسات العليا /قسم علوم الحياة /كلية العلوم /جامعة تكريت. شرحت الخنافس في المختبر واخذت الاجزاء المطلوبة وهي (المعي الامامي، المعى الوسطي والمعي الخلفي) حيث وضعت في محلول ١٠% فورمالين لغرض تثبيت العينات المأخوذة وتم معاملتها حسب طرق التحضيرات

النسجية المعمول بها(١٩٨٢) Bancroft and Stevens
النتائج والمناقشة

من خلال الفحص المجهرى للجهاز الهضمي لنوعين من الخنافس موضوع الدراسة *T. parvicollis* و *O. agamemnon arabicus* تبين بان كل نوع له قد تكيف بخلاياه وطبيعة الانسجة حسب طبيعة ونمط الغذاء وذلك من خلال النتائج التالية:

٤- المعى الامامي:

يتكون المعى الامامي لخنافس *T. parvicollis* من طبقة كيوكتل مبطنة (الجليد المبطن) والتي تكون سميكة في هذا الجزء من القناة الهضمية تحيط بالطبقة الظهارية من الداخل على هيئة اشواك والاخيرة تبدو واضحة المعالم بشكل جيد، اما الطبقة العضلية فلا يمكن تمييز العضلات الطولية عن الدائرية لتداخلها مع بعضها في هذا الجزء، ويحد الطبقة العضلية من الخارج كتل من الخلايا المتراسة والتي هي عبارة عن الغدد اللعابية وتكون منتشرة بشكل كثيف في هذه المنطقة (صورة رقم ١،٣).

اما في خنافس *O. agamemnon arabicus* فيكون المعى الامامي متكون من طبقة كايئينية مترسبة بشكل كبير في طبقة الخلايا الظهارية اضافة الى وجود الكيوكتل

المبطن داخل المعى الامامي، اما الطبقة العضلية فهي واضحة التكوين بصورة عامة (صورة رقم ٢٠٤).

وهذه النتائج تتفق مع ما جاء به شورب واخرون (١٩٩٩) في ان بعض اجزاء المعى الامامي في حالة حشرة اكريدا بيللوسيدا (مستقيمة الاجنحة) تكون عبارة عن انبوية قصيرة عضلية سميكة ولها ست ثنيات طويلة للداخل ونفس العدد من الثنيات يوجد في خنفساء هيبيراسبيس فينسجويري (غمدية الاجنحة) وكذلك في حالة صرصور الاثاسوييلا سوبيلكتيلام.

كما ان النتائج تتفق مع محمد (٢٠١٠) في ان الكيوتكل في القناة الهضمية الامامية او المعى الامامي يتحول الى نتوءات خشنة تشبه الاسنان او الاشواك وهذا يساعد الحشرات على مضغ الطعام تماما وخلطه بالعصارات الهاضمة قبل وصوله الى المعدة.

والنتائج مشابهة لما اشار اليه رزق (١٩٩٥) في ان الغدد اللعابية هي عبارة عن غد شفوية وهي اعضاء مزدوجة تقع عادة في منطقة الصدر على جانبي المعى الامامي وتتحد قنواتها لتكون قناة لعابية مشتركة تفتح عادة عند قاعدة الشفة السفلى واللسان ، توجد الغدد اللعابية في معظم الحشرات ولكنها توجد في عدد محدود في حشرات غمدية الاجنحة ويختلف شكلها وتركيبها في الحشرات المختلفة فهي كبيرة وواضحة في رتبة الصراصير وفرس النبي حيث تتركب من زوجين من الفصوص ، زوج على كل جانب ويشمل كل فص على مجاميع من عناقيد غدية ، كما قد يصاحب الفصوص في كثير من الانواع مخزن لعابي كما في الصرصر الامريكي. كما ان الحشرات الكاملة لحرشفية الاجنحة تكون الغدد اللعابية فيها عبارة عن انابيب خيطية، اما في الحشرات ذات الجناحين فهي عبارة عن اعضاء انبوية طويلة يفوق طولها طول الجسم، وتأخذ الغدد اللعابية في حشرات غشائية الاجنحة تركيبا خاصا فهي قناة عامة مشتركة.

كما ان النتائج مشابهة لما اكده Chapman (٢٠١٣) في ان كل اجزاء القناة الهضمية تتكون من طبقة مفردة من الخلايا الظهارية تستند الى غشاء قاعدي وعضلات مخططة. وان المعى الامامي والخلفي ذو منشأ اکتوديرمي لهذا فان خلاياه تفرز الكيوتكل الممتد مع الكيوتكل المغطي للجسم الخارجي ولهذا يسمى الكيوتكل المبطن بالIntima. كما اشار الى ان خلايا المعى الامامي مسطحة دائما وغير متميزة وهي عموما لا تشترك في عمليات الافراز والامتصاص.

٥- المعى الوسطي: يلاحظ من خلال الصور الماخوذة لمقاطع الانسجة بان المعى المتوسط في خنفساء T. parvicollis ذات تكوين جيد كما يلاحظ عدم وجود الكيس حول الغذائي مع وجود طبقة الكيوتكل المبطنة في داخل المعى اضافة الى ان الطبقة الظهارية

جيدة التكوين وواضحة المعالم ويمكن ملاحظة ان الطيات المكونة للمعي المتوسط تكون كبيرة وواضحة ومنتخنة دلالة على الفعالية الافرازية اضافة الى ان العضلات المكونة لهذا الجزء سميقة مقارنة بالخنفساء *O. agamemno arabicus* (صورة رقم ٥،٧) .

اما المعى المتوسط لخنفساء *O. agamemnon arabicus* فيلاحظ وجود الكيس حول الغذائي وتمت احاطة الغذاء التناول بواسطته والطبقة الظهارية رقيقة جدا ولا توجد حدود مميزة بينها وبين العضلات لرقة الطبقة العضلية ايضا كما يلاحظ وجود كتل من خلايا متجمعة تقع خلف الطبقة العضلية وتحيط بالمعي المتوسط على هيئة كتل منتظمة حول هذا الجزء وهي عبارة عن غدد هضمية (صورة رقم ٦،٨).

من خلال النتائج المحصل عليها اذ تم الحصول على نتائج مشابهة لما اكده (Chapman، ٢٠١٣) الى ان المعى الوسطي عديم الكيوتكل لكن معظم الحشرات تفرز طبقة غير خلوية تسمى بالكيس حول الغذائي *the peritrophic envelope* والذي يفصل الخلايا الظهارية عن الغذاء المتناول .

كما ان النتائج تتفق مع محمد (٢٠١٠) بان القناة الهضمية الوسطية تعرف بالمعي الوسطي او المعدة ، وتبدأ بالمعدة ويتميز التركيب التشريحي والنسجي للمعي الوسطي بانها تتكون من طبقة من الخلايا الظهارية المحاطة بغشاء قاعدي ثم طبقة من العضلات الدائرية المغلفة بطبقة من العضلات الطولية ولا تبطن من الداخل بطبقة من الانتيما لأختلاف نشأتها عن القناة الهضمية الامامية والخلفية حيث انها تنشأ من طبقة الاندوديرم وبناءا على ذلك فتتعرض خلايا المعدة مباشرة للطعام ، اما اهم الخلايا المكونة للقناة الهضمية الوسطى هي: ١- خلايا اسطوانية او عمادية *columnar or cylinder cells* وهي خلايا متخصصة بافراز الانزيمات وامتصاص نواتج الهضم، ٢- خلايا كأسية *goblet cell* خلايا تشابه الكأس ذات تجويف له حواف مخططة ووظيفتها افراز ايون البوتاسيوم بعد امتصاصه من الدم لتنشيط عمل الانزيمات في المعدة علاوة على دورها في الاخراج التخزيني حيث تتراكم بداخلها الاصبغ النباتية والمعادن ثم تطرد للخارج من خلال عملية الانسلاخ وعند تجدد النسيج الظهاري، ٣- الخلايا المجددة *regenrative cells* هي خلايا توجد اسفل الخلايا العمادية في جيوب خارجية مخفية عند قواعد النسيج الظهاري في شكل فردي او مجموعات تعرف بالمنابت *nidi* ووظيفتها تعويض الخلايا التالفة في المعدة اثناء عملية الافراز او اثناء عمليات الاضمحلال خلال عملية الانسلاخ وتمتاز بقدرتها على الانقسام لتكون خلايا ظهارية جديدة. كما اشار ايضا الى ان الغشاء او الكيس حول الغذائي او ما يعرف بالغشاء حول البلعة الغذائي هو من تحورات القناة الهضمية الوسطى وذلك لعدم وجود الانتيما ولا تمتلك خلايا مفرزة للمخاط كما في الثدييات وعليه فان الغذاء سيحتك مباشرة بخلاياها مما قد يؤدي الى تكسير خاصة اذا كان الغذاء صلب وعليه ينشأ داخل القناة الهضمية الوسطى تحور عبارة عن غشاء يحيط

بالغذاء ليمنع احتكاكه بالخلايا المفترزة او الممتصة وهو ما يعرف بالغشاء حول البلعة الغذائية وهو غشاء شبه نفاذ يسمح بمرور نواتج الهضم السائلة من فراغ المعدة الى خلاياها الممتصة دون مرور الغذاء الصلب غير المهضوم ويتكون هذا الغشاء من الكايتين والبروتين ولذا فهو يهضم بعد اتمام عملية الهضم مع الغذاء المبتلع. كما ان النتائج تتفق مع ما أكده نفس المصدر بوجود ما يعرف بالحليمات على طول امتداد المعى المتوسط والتي تساعد على زيادة مساحة السطح المفرز للانزيمات والسطح الممتص لنواتج الهضم لما يحتويه من كهوف cavity.

٦- المعى الخلفي: يتكون المعى الخلفي لخنفساء *T. parvicollis* من طبقة كيوكتل مبطنة تحيط بالطبقة الظهارية وتكون طبقة الكيوكتل متتخنة بشكل كبير مقارنة بالمعى المتوسط اضافة الى ان الخلايا المكونة للطبقة الظهارية متتخنة في الطيات المكونة للمعى ومكونة لبروزات اصبعية هي الحليمات ويلاحظ وجود خلايا مولدة في قاعدة الحليمات دلالة على الفعالية الانقسامية اضافة الى وجود الخلايا الافرازية والعمادية الاعتيادية ، ويلاحظ اسفل الطبقة الظهارية وجود العضلات الدائرية والطولية المكونة للمعى الخلفي والتي تكون متتخنة بشكل كبير مقارنة بالخنفساء *O. agamemnon arabicus* (صورة رقم ١٣، ١١، ٩).

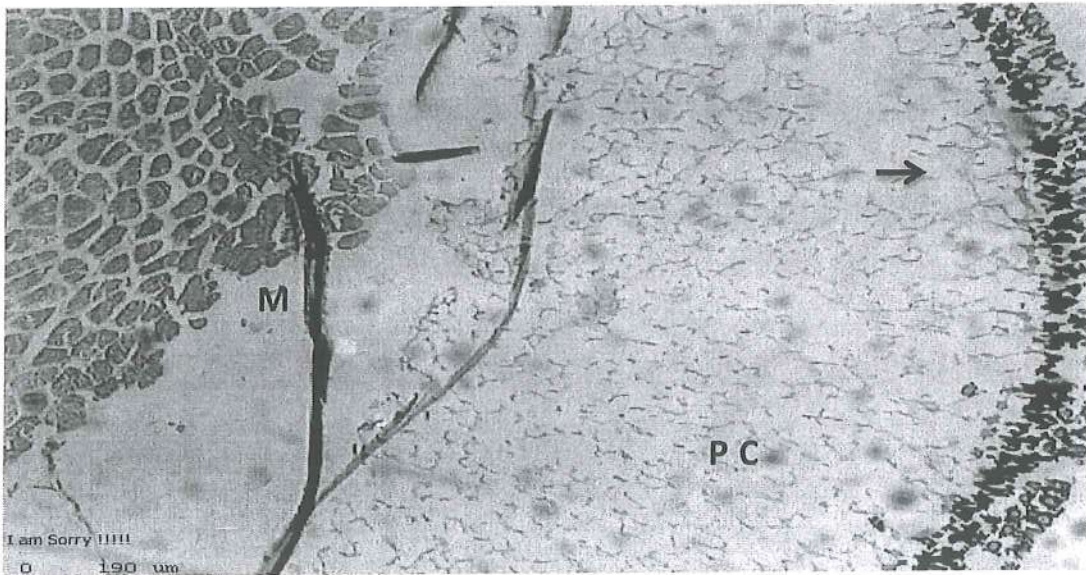
اما المعى الخلفي لخنفساء *O. agamemnon arabicus* فتظهر طبقة الكيوكتل على هيئة خيوط محيطة بالخلايا الظهارية بشكل داكن على طول الطيات المكونة للمعى الخلفي والتي تكون كثيفة ومتراصة وكل طية هي عبارة عن حليلة اما الخيوط المحيطة فهي عبارة عن زغيبات تعمل كل منها على زيادة سطح الامتصاص ، اما الطبقة الظهارية فتكون جيدة التكوين ويمكن ملاحظة الخلايا المولدة والافرازية اضافة الى الخلايا العمادية الاعتيادية المبطنة للمعى . تكون الطبقة العضلية رقيقة ويمكن ملاحظتها تحيط بالطبقة الظهارية (صورة رقم ١٤، ١٢، ١٠).

وهذه النتائج تتفق مع ما جاء به محمد (٢٠١٠) اذ اشار الى ان التركيب الهستولوجي للمعى الخلفي هو نفس تركيب المعى الامامي فيما عدا ان العضلات الطولية تحيط بالعضلات الدائرية وان الانتيميا تمتاز بانها رقيقة واكثر نفاذية وهذا لان القناة الهضمية الخلفية قد يحدث بها امتصاص لبعض المركبات الضرورية من املاح وفيتامينات ومعادن وماء من الغذاء غير المهضوم قبل طرده خارج الجسم من خلال فتحة الاست على شكل فضلات. وقد يتم في القناة الهضمية الخلفية في بعض الحشرات هضم للغذاء اعتمادا على وجود بعض الكائنات الدقيقة التكافلية مثل البروتوزوا الهاضمة للسيليلوز كما في النمل الابيض وبعض الصراصير الاولية التي تتغذى على الخشب والبكتريا الهاضمة للشمع كما في يرقات فراشة الشمع التي تتغذى على المناحل.

كما ان النتائج تتفق مع ماكداه Chapman (٢٠١٣) في ان المعى الخلفي يشابه المعى الامامي في انه محاط بواسطة طبقة الكيوتكل cutical antima ولكن طبقة الكيوتكل في المعى الخلفي رقيق جدا (١٠mm) وهو اقل صلابة مقارنة بالمعى الامامي. ويلاحظ في معظم الحشرات ان المعى الخلفي يحتوي على نوع مفرد من الخلايا تحتوي على طيات عديدة في الغشاء البلازمي العلوي.

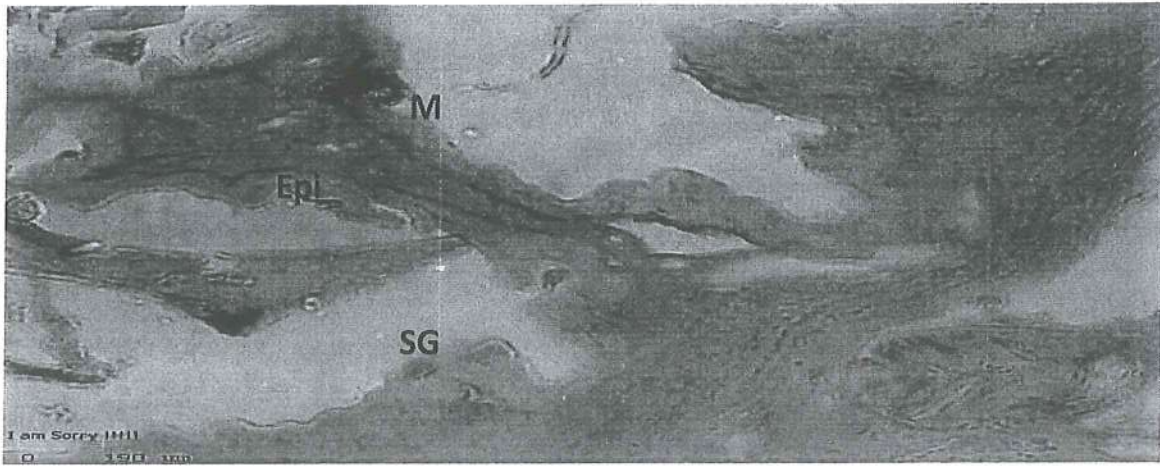


صورة (١) المعى الامامي لخنفساء *T. parvicollis* طبقة الكيوتكل المغلفة (PC)، كيوتكل على هيئة اشواك (S)، الطبقة الظهارية (Epi t)، العضلات (M) والغدد اللعابية (SG). H&E x١٠٠.

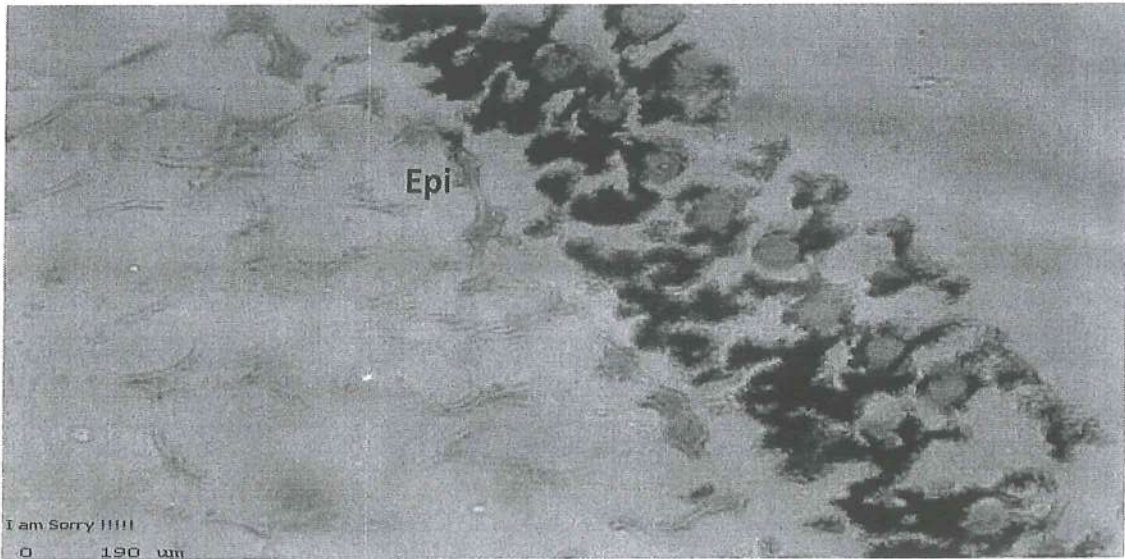


صورة (٢) المعى الامامي لخنفساء *O. agamemnon arabicus* الطبقة الظهارية المكتنزة بالكيوتكل (C)، طبقة الكيوتكل المغلفة (PC) العضلات (M) H&E x١٠٠.

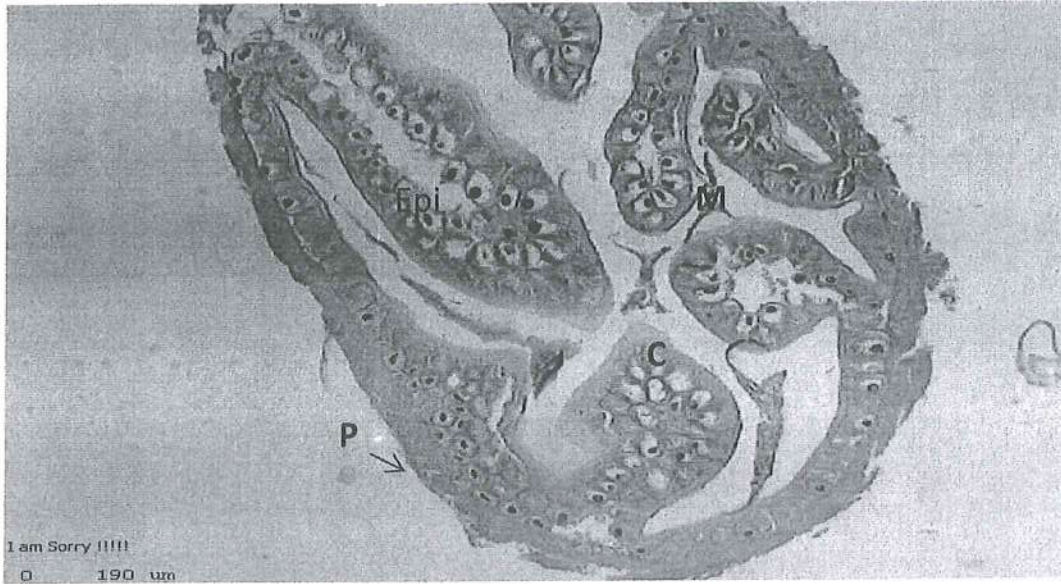
Epi



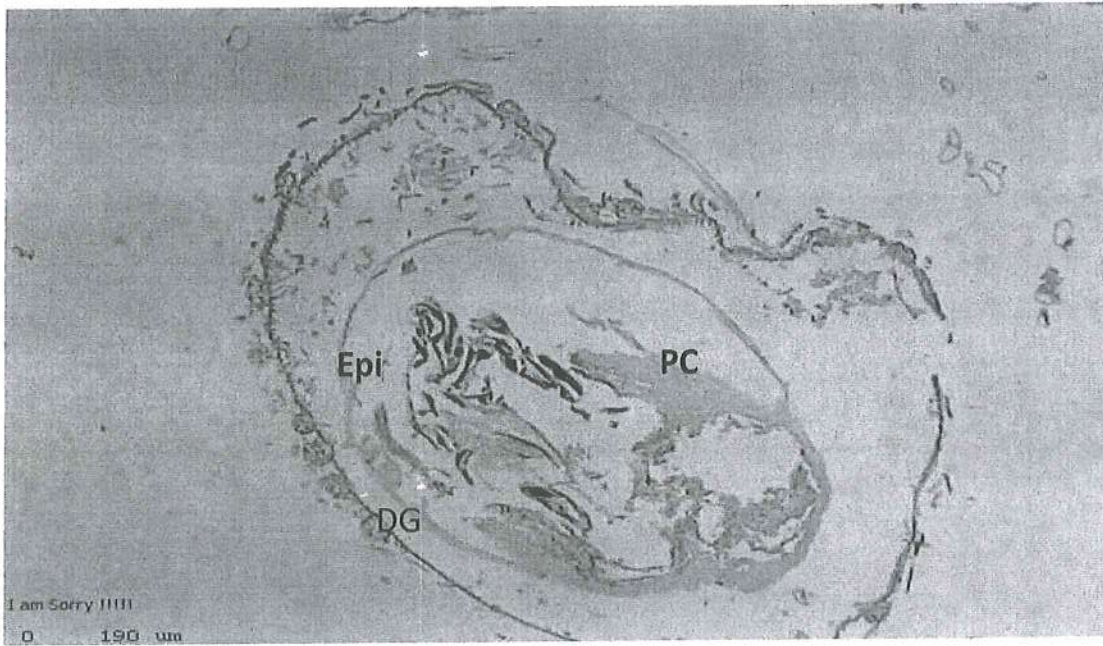
صورة (٣) جزء مكبر من المعى الامامي *T. parvicollis* الطبقة الظهارية (Epi)، العضلات (M) والغدد اللعابية (SG) .H&E x٤٠٠



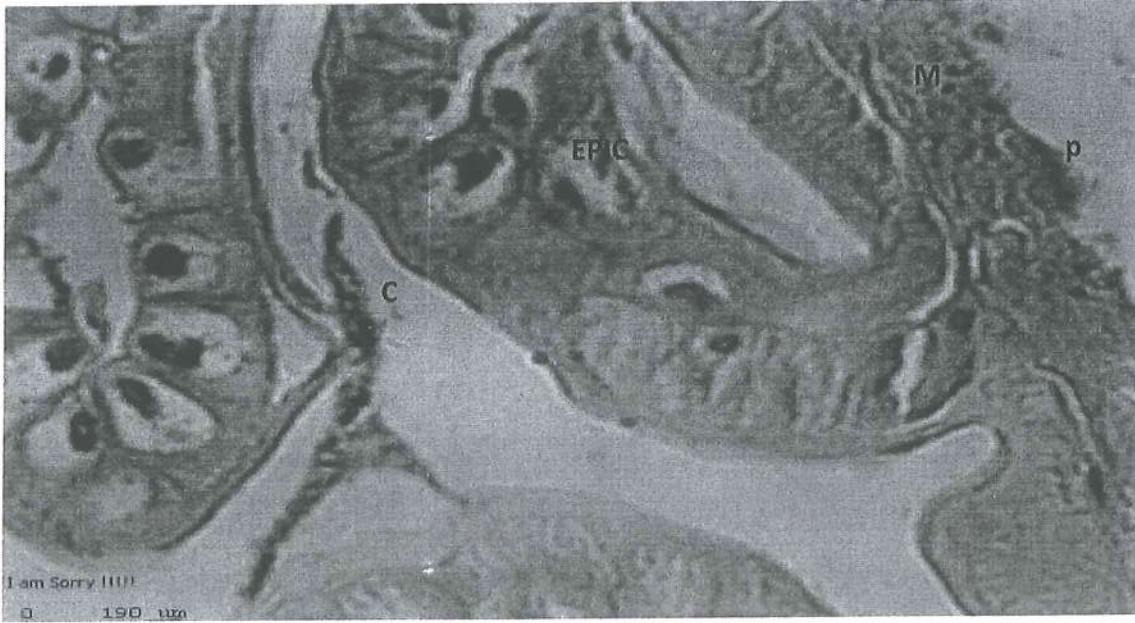
صورة (٤) جزء مكبر من المعى الامامي *O. agamemnon arabicus* الطبقة الظهارية مكتنزة بالكيوتكل (Epi)، .H&E x٤٠٠



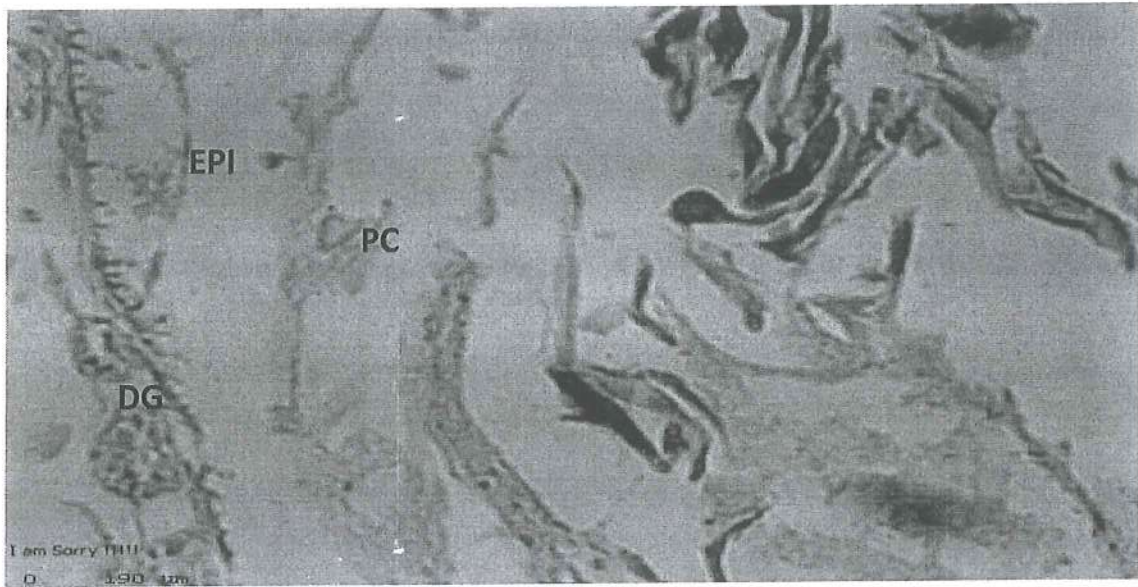
صورة (٥) المعى المتوسط *T. parvicollis* الطبقة الظهارية (Epi)، العضلات (M) طبقة الكيوتكل (C)، طبقة البريتون (P). H&E x100.



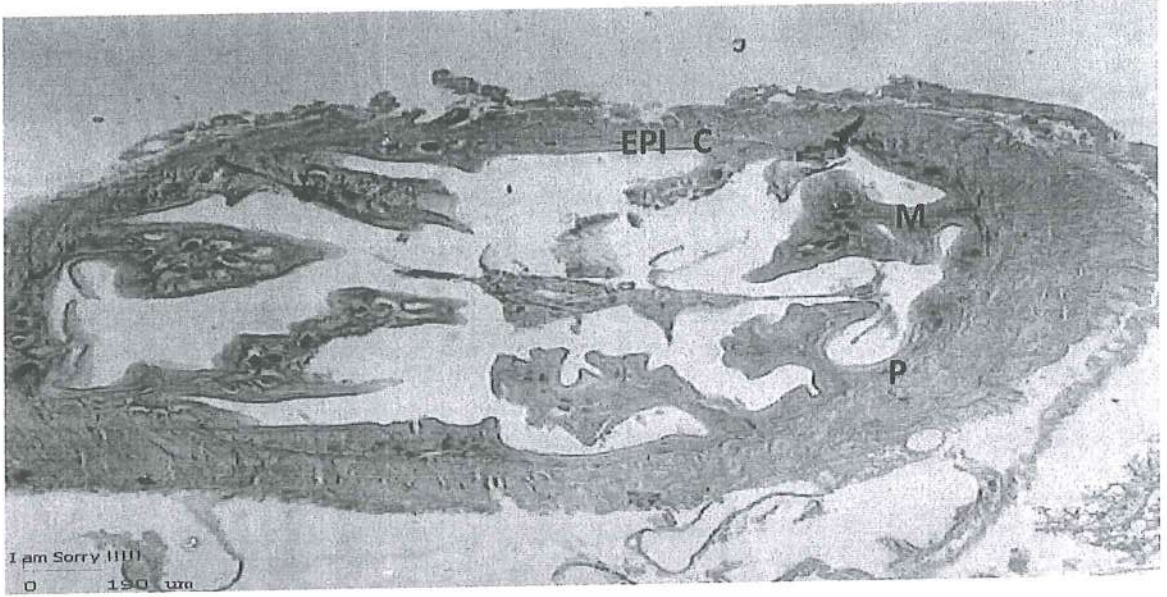
صورة (٦) المعى المتوسط *O. agamemnon arabicus* الطبقة الظهارية (Epi)، الكيس حول الغذائي (PC)، الغدد الهضمية (DG). H&E x100.



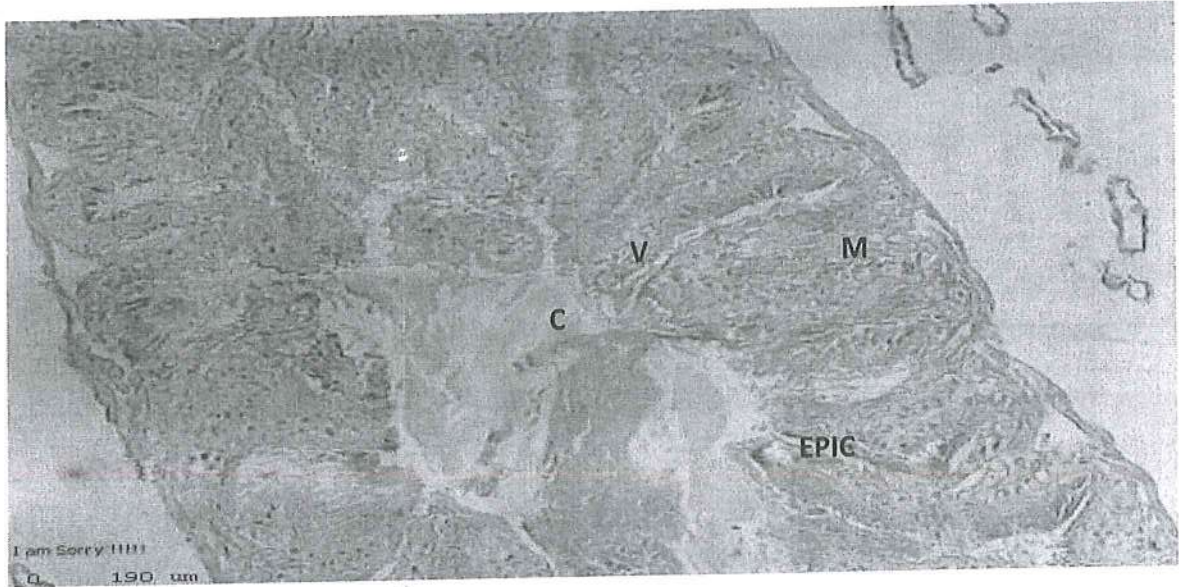
صورة (٧) المعى المتوسط *T. parvicollis* خلايا الطبقة الظهارية (Epi C) والعضلات (M)، طبقة الكيونكل (C)، طبقة البريتون (P). H&E x٤٠٠.



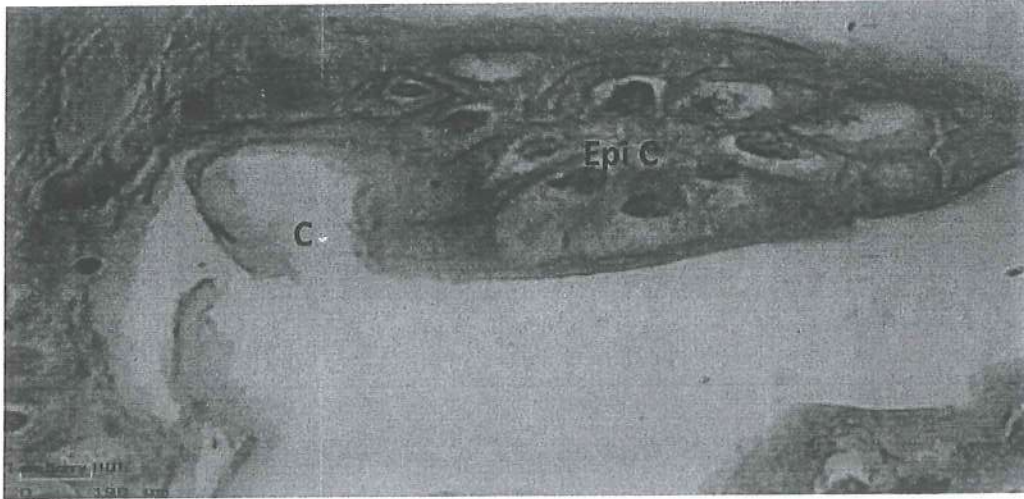
صورة (٨) المعى المتوسط *O. agamemnon arabicus* الطبقة الظهارية (Epi)، الكيس حول الغذائي (PC)، الغدد الهضمية (DG). H&E x٤٠٠.



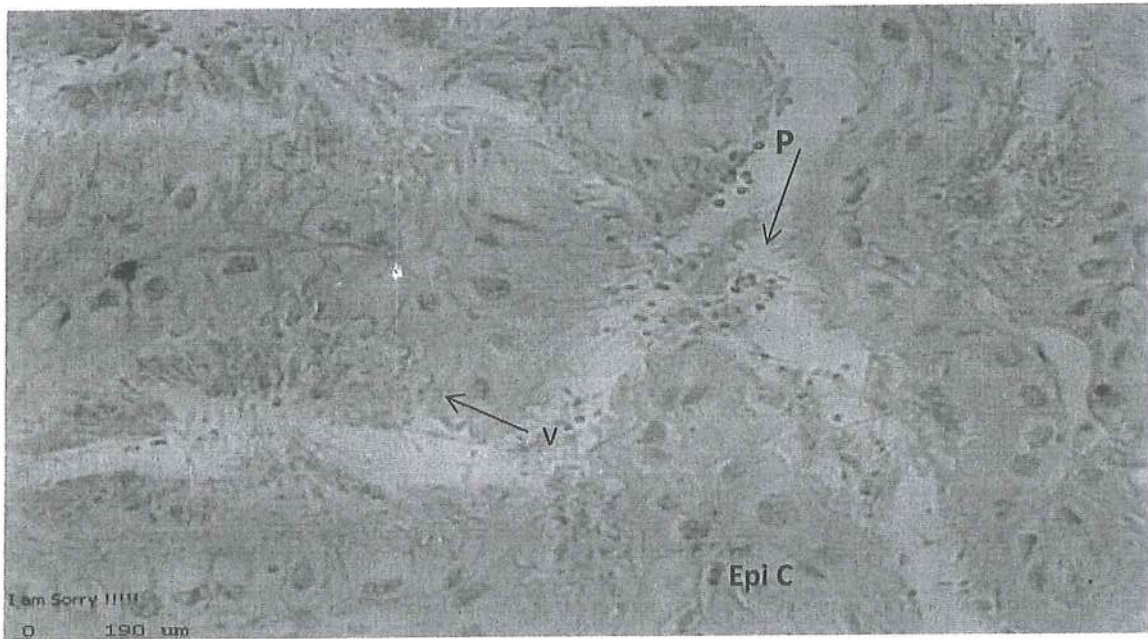
صورة (٩) المعى الخلفي *T. parvicollis* خلايا الطبقة الظهارية (Epi C) والعضلات (M) ،طبقة البريتون (P) .H&E x١٠٠.



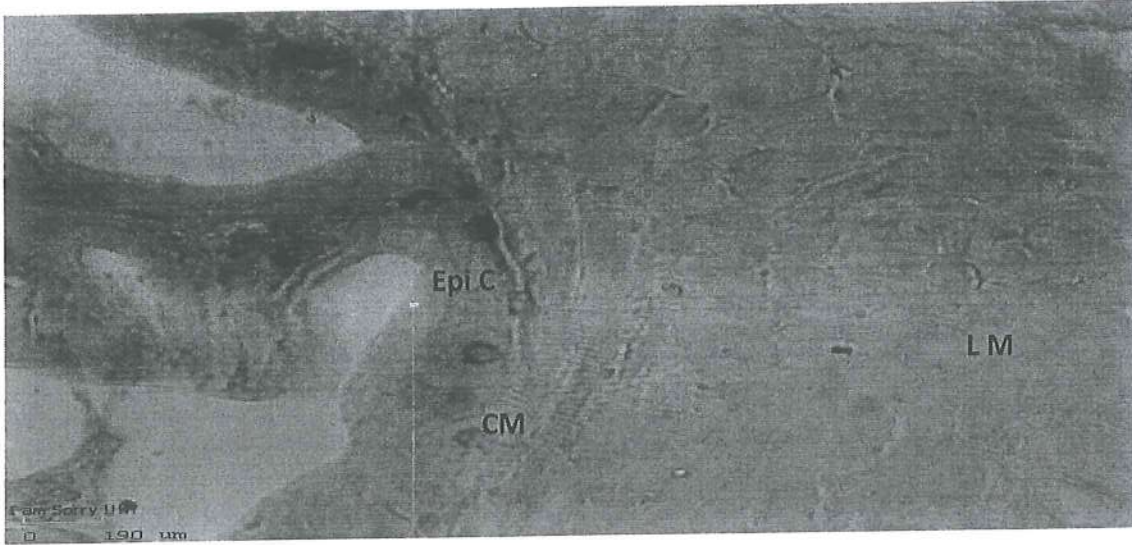
صورة (١٠) المعى الخلفي *O. agamemnon arabicus* الطبقة الظهارية (Epi C) الزغابات (V)،العضلات (M) ،الكيوتركل المغلف (C) .H&E x١٠٠.



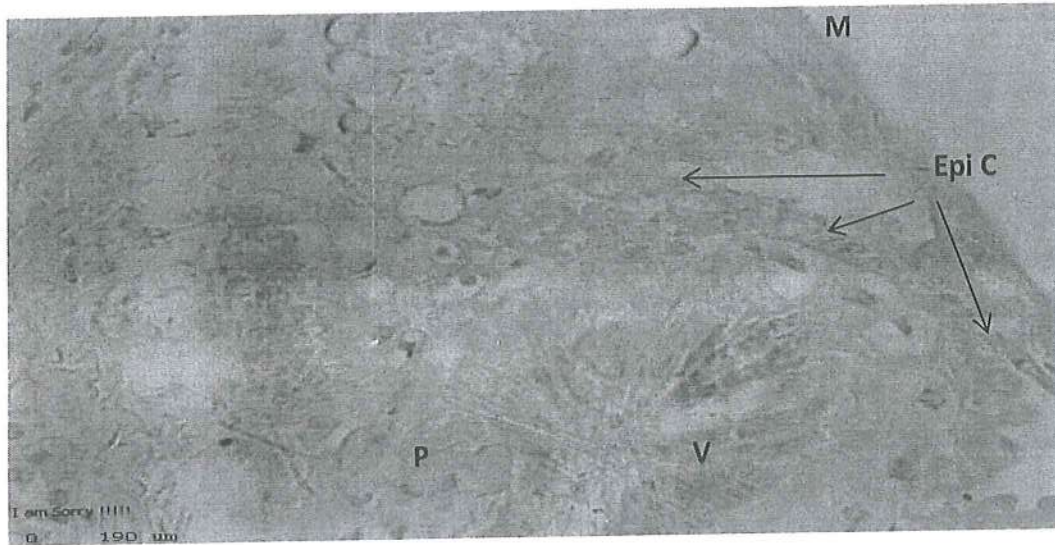
صورة (١١) المعي الخلفي *T. parvicollis* خلايا الطبقة الظهارية (Epi C) (الخلايا المولدة والخلايا الظهارية الاعتيادية والفارزة)، الكيوتكل المغلف (C)، H&E x٤٠٠.



صورة (١٢) المعي الخلفي *O. agamemnon arabicus* خلايا الطبقة الظهارية (Epi C) (الخلايا المولدة والخلايا الظهارية الاعتيادية والفارزة)، الحليمات (P)، الزغيبات (V)، H&E x٤٠٠.



صورة (١٣) المعي الخلفي *T. parvicollis* خلايا الطبقة الظهارية (Epi C) العضلات الطولية (CM)، العضلات الطولية (LM). H&E x٤٠٠.



صورة (١٤) المعي الخلفي *O. agamemnon arabicus* خلايا الطبقة الظهارية (Epi C) (الخلايا المولدة والخلايا الظهارية الاعتيادية والفارزة)، الحليمات (P)، الزغيبات (V) العضلات (M). H&E x٤٠٠.

الشكر والتقدير Acknowledgements

نتقدم بالشكر والتقدير الى جامعة تكريت /كلية العلوم/ قسم علوم الحياة، لما لها من دور فاعل في دعم البحث المقدم.

References المصادر

المصادر العربية

- ١- رزق، جورج نصر الله. (١٩٩٥). تركيب وتصنيف الحشرات . المكتبة الاكاديمية ص ٢٢٥-٢٢٧.
- ٢- محمد، جمال السيد. (٢٠١٠). علم الحشرات العام :التركيب الداخلي والوظيفة ج٢. مكتبة الملك فهد الوطنية. حقوق الطبع
- ٣- محفوظة لجامعة الطائف ط١ ص ٦٦-٧٧.
- ٤- الشاذلي، محمد محمد ؛ شورب، السيد حسن؛ المرسي، علمي علمي. (١٩٩٩). علم الحشرات: المورفولوجي-التشريح-التحول-التقسيم). المكتبة الاكاديمية ص١٣٧-١٤٣.
- ٥- قدو، ابراهيم قدوري ؛علي، حسين عباس ؛ كمال ، مصطفى. (١٩٨٠). علم الحشرات العام. وزارة التعليم العالي والبحث العلمي/جامعة بغداد ص٦٩-٧٥ .
- ٦- العلي، حسين عباس. (١٩٨٥). تصنيف الحشرات للدراسات العليا. وزارة

المصادر الاجنبية

١-Chapman,R.F. (٢٠١٣).The Insects :structure and function . © Cambridge University Press ١٩٩٨, ٢٠١٣ .fifth edition .p٤٦-٥٤.

٢- Bancroft, J.D. and Stevens, A. (١٩٨٢).Theory and practice histological .techniques , ٢nd ed . Churchil living stone , edinburgl; pp ٦٦٢.

Comparative histological study of digestive system between two types of beetles *Trachyderma parvicollis* and *Oryctes agamemnon arabicus*

Dr. Muna S. Rashid* Dr. Saed M. Lafta.**

*Biology Dept. , Science Collage , Tikrit University

** Biology Dept. , Science Collage , Tikrit University

Abstract:

The study has done to compare the tissues of the digestive gut of two types of beetles *Trachyderma parvicollis* and *Oryctes agamemnon arabicus* , the two types have been anatomized and the organs of two gut were taken away that include : foregut , mid gut and hind gut then they have been studied histologically.

The microscopical study has been to the tissue of the digestive gut show the natural and arrangement different of tissue in the three regions of gut in addition of the clearing different between the two types in cuticle and the peritrophical envelope and the thickness and distribution of other compounds.

∧-foregut : The foregut of *T. parvicollis* contains a thick cuticle layer in this region of gut lining the epithelial tissue inside as spines that appear clearly , but could not recognize the two muscular layers as a longitudinal and circular layers because of the interference of others , the salivary gland appears and it lines the muscular layer as a mass of cells which is distributed here. The foregut of *O. agamemnon arabicus* has a kitin layer distributed in a large region in epithelial tissue in addition to the lining cuticle in the inside of foregut , and the muscular layer was clearly appearance in this region in general.

∨-midgut : From the picture of tissues section could be recognized that the midgut of the *T. parvicollis* has no peritrophic envelope and has a lining cuticle inside the gut , in addition to the good and clear epithelial layer and can be recognized the large and clear folds or papilla due to the activity in secretion and compared to the *O. agamemnon arabicus* the muscular layer appears more thick . As compared with the above the *O. agamemnon arabicus* has a peritrophic envelope and it covers the intake food and the epithelial layer is very thin and hasn't a board between it and the muscular outside it due to the thinness of it

.also can recognized the mass of cells in outside of the muscular layer and lining the midgut as regular mass cells included digestive glands .

Υ- Hindgut

The hindgut of *T. parvicollis* contains with lining cuticle layer circumference the epithelial layer, the cuticle layer appear more thickness in compared with midgut ,also the epithelial cells that contain the epithelial layer appear more thickness in the fold that contain the gut and formed finger like shape called papilla and could showed the germantivium cell in the base of papilla duo to the activity in division in addition to the present of secreted and normal cells, also could be recognized the longitudinal and circular muscular layer below the epithelial layer which appeared more thickness than in *O.*

agamemnon arabicus .

In compared with the above the *Oryctes agamemnon arabicus* the cuticle layer appeared like filament surrounded the epithelial layer as a dark zone along the fold of the hindgut as a villi that increase the absorption surface ,also the epithelial layer have good formation and have regenerated and secreted cells in addition to the normal cells that lining the hind gut, the thin muscular layer appeared lining the epithelial layer.

Key words: foregut ,midgut , hindgut , pre trophic envelope , cuticle , *Trachyderma parvicollis*

* first researcher ** second researcher

*Biology Dept. ,Science Collage ,Tikrit University

** Biology Dept. ,Science Collage ,Tikrit University

Abstract:

The study has doing to compared the tissues of the digestive gut of two types of beetles (*Trachydermaparvicollis*) and (*Oryctesagamemnonarabicus*) ,the two types has been anatomized and the organs of two gut was taken awaythat include :foregut ,mid gut and hind gut then they have been studied histological.

The microscopical study has been to the tissue of the digestive gut show the natural and arrangement different of tissue in the three region of gut in addition of the clearing different between the two typein cuticle and the peritrophical envelope and the thickness and distribution of other compound.

1-foregut :The foregut of (*Trachydermaparvicollis*) contain of thick cuticle layer in this region of gut lining the epithelial tissue inside as spines that appear clearly , but could not recognize the two muscular layers as a longitudinal and circular layers because the interference of others , the salivary gland appear and it lining the muscular layer as mass of cells which it distribution here. The foregut of (*Oryctesagamemnonarabicus*) have contain kitin layer distribution in large region in epithelial tissue in addition to the lining cuticle in the inside of foregut , and the muscular layer was clearly appearance in this region in generally.

2-midgut :From the picture of tissues section could recognized that the midgut of the (*Trachydermaparvicollis*) it have not peritrophic envelope and have lining cuticle inside the gut , in addition to the good and clear epithelial layer and can recognized the large and clear folds or papilla due to the activity in secretion and comapred to the

(*Oryctesagamemnonarabicus*) the muscular layer appear more thick . As acompared with the above the (*Oryctesagamemnonarabicus*) have peritrophicenvelopeand it cover the intake food and the epithelial layer very thin and haven't board between it and the muscular outside it due to the thiness of it .also can recognized the mass of cells in outside of the muscular layer and lining the midgut as regularmass cells included digestive glands .

3- Hindgut

The hindgut of (*Trachydermaparvicollis*) contains with lining cuticle layer circumference the epithelial layer, the cuticle layer appear more thickness in compared with midgut ,also the epithelial cells that contain the epithelial layer appear more thickness in the fold that contain the gut and formed finger like shape called papilla and could showed the germantivium cell in

the base of papilla due to the activity in division in addition to the present of secreted and normal cells, also could be recognized the longitudinal and circular muscular layer below the epithelial layer which appeared more thickness than in (*Oryctesagamemnonarabicus*). In compared with the above the (*Oryctesagamemnonarabicus*) the cuticle layer appeared like filament surrounded the epithelial layer as a dark zone along the fold of the hindgut as a villi that increase the absorption surface ,also the epithelial layer have good formation and have regenerated and secreted cells in addition to the normal cells that lining the hind gut, the thin muscular layer appeared lining the epithelial layer.

Key words: foregut ,midgut , hindgut , pre trophic envelope , cuticle , *Trachydermaparvicollis*

* first researcher ** second researcher

مقارنة بين الطرق التقليدية والطرق الجزيئية لتشخيص بعض أنواع البكتريا المسببة لالتهاب المجاري البولية UTI

أ.د. عقيل حسين علي العاصي، أ.م.عدنان فاضل نصيف، م. د.هالة عبد الخالق عوض ، فاطمة مصطفى مهدي

قسم علوم الحياة ، كلية العلوم ، جامعة تكريت

الملخص :

تضمن الدراسة جمع (١٥٠) عينة أدرار من المرضى الوافدين المستشفى تكريت التعليمي من كلا الجنسين الذين يعانون من التهابات المجاري البولية ، اجري الفحص العام للإدرار لكل العينات لملاحظة وجود البكتريا واستبعدت العينات الخالية من البكتريا (٥٠ عينة). قسمت كل عينة من عينات الأدرار التي ظهرت فيها البكتريا اثناء الفحص الى قسمين، زرع القسم الأول على الأوساط الزرع الروتينية MacConkey agar و Blood agar لغرض تنمية البكتريا ، اما القسم الاخر من عينة الأدرار فقد نبذ باستخدام جهاز الطرد المركزي للحصول على الراسب . استخلص ال DNA من راسب الأدرار باستخدام طريقة بسيطة وسريعة والتي اعطت DNA بنقاوة وتراكيز جيدة ثم استخدمت تقنية ال (PCR) لتشخيص اربعة انواع من البكتريا المسببة لالتهاب المجاري البولية وهي *P.mirabilis*، *vulgarisP.* ، *E.coli*، *k.pneumonia* باستخدام بادئات خاصة مصممه لجينات معينه ضمن تلك الانواع البكتيرية. اظهرت النتائج اختلافا كبيرا بين الطرق التقليدية والجزيئية في تشخيص البكتريا المسببة لالتهاب المجاري البولية من حيث الدقة والعدد ففي طريقة الزرع الروتيني اعطت (٣٤) عينة نتيجة زرع موجبة من المجموع الكلي لعينات الادرار (١٠٠ عينة) ، اذ وجدت بكتريا (*E.coli*) في (٨) عينات و *P.mirabilis* في (٥) عينة و *vulgarisP.* في (٣) عينة و *k.pneumonia* في (٣) عينة، بينما اظهرت الطريقة بأستخدام تقنية ال PCR عينة نتيجة موجبة بنسبة اكبر من الطريقة الروتينية حيث وجدت بكتريا *E.coli* في (٢٨) عينة و *P.mirabilis* في (١٦) عينة و *vulgarisP.* في (١١) عينة و *k.pneumonia* في (١٥) عينة، كما ان الوقت اللازم للطرق الجزيئية اقل بكثير من الوقت اللازم لطرق الزرع التقليدية لتشخيص نفس البكتريا وكانت بكتريا *E.coli*، من ذلك ان الطرق الجزيئية (تقنية ال PCR) افضل من طرق الزرع التقليدية في تشخيص الأنواع البكتيرية المسببة لالتهاب المجاري البولية فضلا عن الدقة والوقت اللازم للتشخيص والتي يمكن استخدامها في المختبرات لتشخيص الانواع البكتيرية المسببة لالتهاب المسالك البولية بسهولة أكبر.

اهداف الدراسة:

١. امكانية استخلاص ال DNA من الراسب البولي واستخدامه لتشخيص بعض الانواع البكتيرية.
٢. تحديد أكثر أنواع البكتريا انتشارا بين إصابات التهاب المسالك البولية
٣. تشخيص بعض أنواع البكتريا المسببة لالتهاب المسالك البولية بطرق الزرع التقليدية والطرق الجزيئية باستخدام تقنية تضاعف البلمرة المتسلسل (PCR) Polymer chain reaction.
٤. المقارنة بين نتائج الطريقتين لتقييم ايهما الافضل من ناحية الدقة والوقت اللازم.

المقدمة Introduction

تحظى التهابات المجاري البولية باهتمام الباحثين والعاملين في المجال الطبي، فهي من الاخماج الشائعة التي تأتي بالمرتبة الثانية بعد اخماج السبيل التنفسي وتتسبب بوفيات عالية من خلال ما تحدثه من اضرار كبيرة في الكلية مسببة العجز الكلوي (١)، كما وتعد هذه الاخماج من المسببات الرئيسية لتسمم الدم (Septicemia) (٢).

تنتشر اخماج السبيل البولي بنسبة كبيرة بين افراد المجتمع وبمختلف الاعمار ولكن بالإمكان ملاحظة ان النساء اكثر عرضة لهذه الاخماج اذ تصاب امرأة من بين كل خمس نساء ولو لمرة واحدة في العمر بهذا المرض (٤). وأوضحت الدراسات الحديثة خطورة تطور هذه الإصابات لإصابات أكثر ضراوة، بالإضافة إلى التكلفة الباهظة التي تتفق من قبل المستشفيات أو المرضى، ففي عام ١٩٩٤ م قدرت تكاليف العلاج في الولايات المتحدة الأمريكية ببليون دولار سنوي، بينما قدرت حالات المسالك البولية بين الأفراد ب ٧ مليون زائر للمستشفى، علاوة على مليون من المرضى المقيمين بالمستشفيات (٤٠). ، وتعد المعالجة غير المناسبة لبعض الاطباء لهذه الاخماج تساهم بشكل كبير في زيادة مقاومة الجراثيم للمضادات الحيوية (٦). وفي دراسة أجريت بالعراق أشارت الى أن معدل انتشار أخماج السبيل البولي تمثل المرتبة الأولى بنسبة 23% من الإصابات الجرثومية (٤).

أن

التهاب المجاري البولية حالة تنتشأ بسبب إصابة عضو أو أكثر من أعضاء الجهاز البولي، عندما تستطيع إحدى أنواع الكائنات المجهرية اجتياز الخط الدفاعي الطبيعي القوي إذع
لنالرغم من قوة هذا الخط الدفاعي فإننا لتهاب المجاري البولية يعتبر شائعاً ويمكن حصوله في أي مرحلة عمرية وهناك حوالي %
95 من الحالات تسببها دخول البكتريا من فتحة الاحليل والتوغل الى داخل المثانة لحدوث الإصابة (١٥). ويلعب وجود الأدرار فيها دور كبير في تشجيع

نموها اذ يعتبر وسط جيداً وملائماً لنمو انواع مختلفة من الجراثيم لما يحتويه من مواد عضوية واملاح تدعم نموها بالإضافة الى عوامل اخرى تحدد حدوث الاصابة. يمكن ان تعرف أخماج السبيل البولي بانها تعرض الخلايا البولية لغزو واستيطان Colonization جرثومي وتكون عادةً مصحوبة بوجود الجراثيم في البول Bacteriuria والخلايا القحيحة في البول Pyuria، وقد يحدث الخمج في أي مكان وعلى طول المجاري البولية، ويرتبط وجود الخمج بوجود أعداداً مهمة من الجراثيم في البول تكون مصاحبة للعلامات والأعراض السريري للخمج (٥).

حيث يعرف التهاب المجاري البولية بأنه الألتهاب البولي البكتيري bacteriuria أذ تتكاثر البكتريا في الأدرار ويعد وجودها بما لا يقل عن 10^5 خلية بكتيرية لكل مل من الأدرار دليلاً على حدوث أصابة بكتيرية (٣٩) ، وقد وجدت الدراسات التي أهتمت بالأجناس والأنواع البكتيرية المصاحبة لالتهاب المسالك البولية أن افراد مجموعة ال Enterobacteriaceae وخاصة مجموعة ال coliform السالبة كرام تمثل نسبة أكبر من الاصابات بالتهاب المسالك البولية (٣٦) . خاصة بكتريا *E.coli* والتي تعتبر اكثر مسبب بكتيري معزول (٣٨) ، حيث تمثل نسبة الأصابة ب *E.coli* من ٨٠-٩٠% من مجموع الاصابات البكتيرية (٣٥) ، بالإضافة الى بكتريا أخرى تعزل كمسببات مرضية بتكرار عالي مثل *K.pneumoniae* و *P.mirabilis* (٣٧).

تصنف التهاب المسالك البولية UTI الى عدة مجاميع وهي التهاب المثانة الحاد Acute cystitis والتهاب المثانة المتكرر Recurrent cystitis والتهاب الكلى الحاد Acute pyelonephritis والتهاب المسالك البولية المتعلق بالمرضى المستخدمين للقسطرة ومرضى الاصابة البكتيرية للبول اللاعراضي Asymptomatic bacteriuria والتهاب الأحليل urethritis والتهاب البروستات prostatitis (٣٤).

ولقد ذكر (١٠،١١،١٢،١٣،١٤،١٥،١٦) بعض المميزات للبيولوجيا الجزيئية التي تجعلها مفضلة في تشخيص الجراثيم ومنها:

١. السرعة والدقة في التشخيص حيث أن طرق التشخيص الجزيئي (مثل تقنية ال PCR) تمكنا من الحصول على النتائج في نفس اليوم محددة هوية المسبب ورفع التقرير الصحيح للطبيب للبدء بالعلاج.
٢. تشخيص المسببات الجرثومية التي لا تنمو في المختبر أو أنها بطيئة النمو: أذ إن استخدام الطريقة جزيئية قد ساهمت في التخفيف من استخدام الطرق التقليدية المعتمدة على زراعة الجراثيم والتي قد تحتاج من عدة أيام إلى عدة أسابيع أو قد تفشل في تكثير وتنمية الجراثيم مثل عصيات *Mycobacterium tuberculosis* أو *Neisseria gonorrhoea* والتي يمكن الكشف عنها بواسطة التشخيص الجزيئي للأحماض النووية.
٣. تشخيص نوعية المقاومة للمضاد الحيوي: أنكشاف النمط الجزيئي الخاص بالمقاومة الجرثومية للمضاد الحيوي يحدد دور أي يوم مهم في تحري سلالات المسببات المرضية التي قد تتطور عندها صفة مقاومة المضاد الحيوي مثل Methicillin Resistant (MRSA) *Staphylococcus aureus* كما أنتفريق سلالات عناقيا العنقوديات الالهية يتم بالكشف عن المورثة *mecA* المسؤولة عن صفة المقاومة Methicillin.

المواد وطرق العمل:

جمع العينات:

جمعت (١٥٠) عينة ادرار من المرضى الوافدين والراقدين من كلا الجنسين في مستشفى تكريت التعليمي الذين يعانون من التهاب المجاري البولية للفترة من ٨/١٠ - ١٠/٢٥ للعام ٢٠١٣م ، حيث كان جمع العينات بالاتفاق مع الاطباء المختصين بالمسالك البولية لتشخيص الحالة سريريا وبعدها ترسل العينة الى مختبر البكتريولوجي لإجراء الاختبارات الزرعية ومن ثم الاختبارات البايوكيميائية لتشخيص انواع البكتريا المسببة لالتهاب المسالك البولية. اخذت عينات الادرار الوسطية (MSU) الى المختبر بعد جمعها باستعمال قناني خاصة مع مراعاة غسل المنطقة المحيطة بفتحة الادرار بالماء والصابون مع اخذ الحيطه بتغطية الوعاء فورا بغطاء محكم لمنع تلوثها لحين التشخيص.

الايوساط الزرعية: حضرت حسب ما ذكره (١٧)

١. الاكار المغذي Nutrient Agar
٢. المرق المغذي Nutrient broth
٣. أكار الدم Blood Agar
٤. أكار ماكونكي MacConkey Agar
٥- Eosin Methylene blue

الايوساط التحضيرية للاختبارات الكيموحيوية: حضرت حسب ما ذكره (١٩، ١٨)

١. اكار اليوريا Urea Agar .٢. ماء البيبتون Peptone Water Medium
٣- MR-VP broth media
٤. سترات السايمون Medium Simmon Citrate .٥. اكار ثنائي السكريات مع الحديد Kligler Iron Agar

كواشف الاختبارات الكيموحيوية: حضرت حسب ما ذكره (٢١، ٢٠)

١. ملون غرام Gram stain
٢. كاشف كوفاكس Kovacs reagent
٣. كاشف انزيم الكاتاليز Catalase reagent
٤. كاشف انزيم الاوكسيديز Oxidase reagent

الفحص المجهرى لعينات البول الوسطية Mid-stream urine

نقلت عينات الأدرار الوسطية (MSU) الى المختبر بعد جمعها باستعمال قناني خاصة الى حين التشخيص (٢٢) ثم قسمت العينة الى ثلاث اقسام القسم الاول لغرض الفحص المجهرى حيث اخذ 5ml من العينة ونقل الى انبوب زجاجي نظيف ونبذ مركزيا باستعمال جهاز النبذ المركزي حيث اهمل الراشح واخذ قطرة من الراسب ووضع في وسط شريحة زجاجية ،وبعد تغطيتها بغطاء زجاجي فحصت بالمجهر الضوئي باستعمال القوة التكبيرية (40X) اما القسم الثاني فقد استخدم لغرض الزرع البكتيري والقسم الثالث تم ترسيبه لغرض تحضير الراسب للتقنية الجزيئية باستخلاص الحامض النووي.

عزل وتشخيص الجراثيم

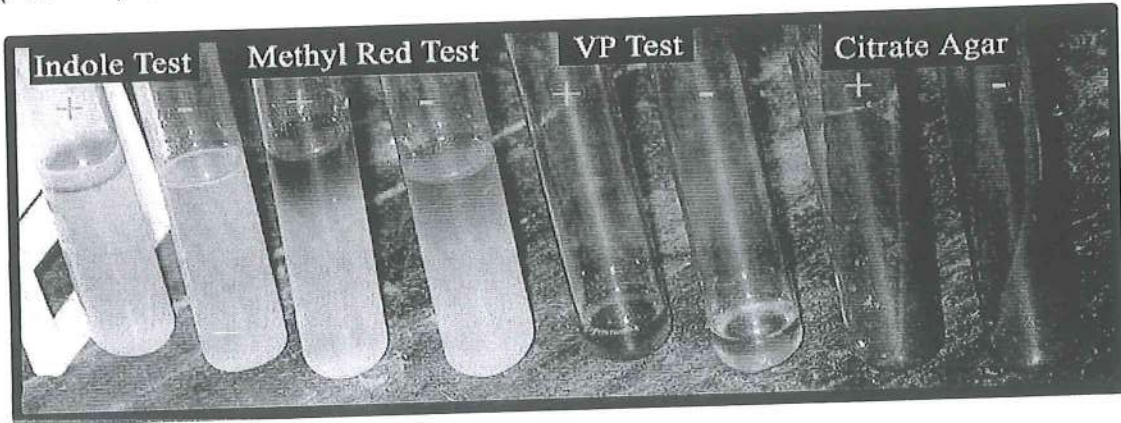
زرعت عينات الأدرار على اوساط مختلفة شملت وسط اگار الدمالأساس (Blood agar) ووسط اگار الماكونكي MacConky Agar) ووسط الأيوسين أزرق المثيلين وحضنت بدرجة حرارة (37م°) لمدة (18-24) ساعة بظروف هوائية (٢٣). شخصت الجراثيم على وفق الصفات المظهرية التي شملت شكل المستعمرة وحجمها وارتفاعها ونموها على الوسط الزرعي واعتمادا على مصنف بيركي (٢٤) وكالاتي:

١. الفحص المجهرى:دراسة استجابة الجراثيم لملون غرام وملاحظة شكل الخلايا وتجمعاتها.
٢. الفحوصات الكيميوحيوية:اجريت الفحوصات التالية لتشخيص انواع البكتريا المدروسة : حسب (٢١،٢٠).

فحص اختبار ال IMVIC

- فحص انتاج الاندول Indol production test
- اختبار استهلاك السترات citrate utilization
- اختبار انتاج انزيم Urease
- فحص انزيم الكتاليز Catalase
- فحص الاوكسيديز Oxidase
- اختبار وسط اغار ثنائي السكريات مع الحديد Kligler iron Agar

شكل (٣-١) يوضح الاوساط التشخيصية للبكتريا السالبة لصبغة كرام اختبارات IMVC التشخيصية (4 اختبارات)



:Genomic DNA Isolation

عزل ال DNA المجيني:

تم عزل ال DNA المجيني من الراسب البولي حسب الطريقة التي ذكرها (٢٥) مع بعض التحويلات البسيطة حيث استخدمت المحاليل التالية:

Cell Lysis Solution

١. محلول تحليل الخلايا:

يتكون هذا المحلول من: ٥٠ ملي مولار Tris-HCl ، ٠,٧ ملي مولار NaCl ، ١٠ ملي مولار Na₂EDTA ، ٢% CTAB و ٠,١% -2 mercaptoethanol

٢. محلول SDS 20 %

٣. محلول: Phenol : chloroform : isoamyl alcohol (25:24:1)

Absolute Ethanol

٤. الايثانول المطلق

70% Ethanol

٥. الايثانول ٧٠ %

طريقة العمل: Procedure

١. اضيف ٤٠٠ مايكرو لتر من راسب البول الى أنبوبة بلاستيكية (Eppendorf Tube).
٢. تنقل الانابيب الى جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) وينبذ المزيج بسرعة ١٤٠٠٠ دورة لمدة ٥ دقائق.
٣. يسكب الرائق برفق ويضاف ٤٠٠ مايكرو لتر من محلول من محلول تحليل الخلايا Cell Lysis Solution تحرك الانابيب بالتقليب البسيط ويخلط المزيج بواسطة جهاز الرج "vortex" لمدة ١ دقيقة إلى أن يصبح لها رغوة كثيفة.
٤. يضاف ١٠٠ مايكرو لتر من محلول SDS 20 % ثم تنقل الأنابيب الى الحمام المائي بدرجة ٦٥ درجة مئوية لمدة ٦٠ دقيقة مع تحريكها بالتقليب بين الحين والآخر (كل عشرة دقائق).
٥. تستخرج الأنابيب من الحمام المائي ثم تبرد بدرجة حرارة الغرفة و يضاف إليها ١٠٠ مايكرو لتر من محلول الفينول -الكلوروفورم- ايزومايل وتنقل الى جهاز الهزاز Shaker وتترك للمزج برفق لمدة ٥ دقائق.
٦. تنقل الانابيب الى جهاز الطرد المركزي وينبذ المزيج بسرعة ١٤٠٠٠ دورة لمدة ٥ دقائق.
٧. يسحب الرائق " supernatant " وينقل الى أنبوبة نظيفة ثم يضاف إليها حجم مماثل لحجم الرائق من محلول الفينول -الكلوروفورم- ايزومايل وتنقل الى جهاز الهزاز Shaker وتترك للمزج برفق لمدة ٥ دقائق.
٨. يسحب الرائق " supernatant " وينقل الى أنبوبة نظيفة ثم يضاف إليها ضعف حجم الرائق من الايثانول المطلق.
٩. ترج الانابيب بشكل خفيف بواسطة اليد إلى أن تظهر خيوط الـ DNA بشكل خيوط بيضاء.
١٠. تنقل الانابيب الى جهاز الطرد المركزي وتنبذ بسرعة ١٤٠٠٠ دورة لمدة ٥ دقائق لترسيب الـ DNA.
١١. يهمل الرائق ويضاف الى الانابيب ٥٠٠ مايكرو لتر من محلول الايثانول ٧٠%، وتحرك باليد لغرض غسل الـ DNA.
١٢. تنقل الانابيب مرة اخرى الى جهاز الطرد المركزي وتنبذ بسرعة ١٤٠٠٠ دورة لمدة ٥ دقائق لترسيب الـ DNA.
١٣. يسكب الرائق ونحافظ على الـ DNA ثم نقلب الانابيب على مناديل ورق حتى تجف لمدة ١٠ دقائق.
١٤. يضاف الى الانابيب من ٥٠ إلى ٢٠٠ مايكرو لتر من الماء المقطر اعتمادا على حجم العينة.
١٥. بعدها اما ان توضع الانابيب في الحمام المائي درجة 30 °C لمدة ساعة، او تترك لمدة يوم كامل في درجة حرارة الغرفة لغرض اذابة الدنا، ثم تحفظ الانابيب بدرجة -٢٠ حتى وقت الاستخدام.

تحديد نوعية وكمية الـ DNA:

تتم ذلك باستخدام عملية الترحيل الكهربائي على هلام الأكاروز بوجود محلول (Tris Borate EDTA) بقوة IX وباستخدام الدليل الحجمي DNA لامبدا معروف الوزن الجزيئي حسب (٢٥). حضر هلام الأكاروز بتركيز ١% ولتفاعلات الـ PCR بتركيز ٢%. صبغ الهلام بغمره بصبغة بروميد الإثديوم مدة ٤٥-٦٠ دقيقة مع التحريك وصور باستخدام جهاز Gel Documentation System لرؤية حزم الـ DNA وتقدير حجمه. تم تقدير تركيز الـ DNA باستخدام جهاز Nanodrop الذي يقيس الامتصاصية لطيف الأشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي (٣٤٠) نانوميتر.

تحضير العينات لتقنية الـ PCR:

للكشف عن الجينات المحددة لكل نوع من أنواع البكتريا الأربعة استخدمت تقنية تضاعف البلمرة المتسلسل الـ PCR باستخدام اربعة بادئات متخصصة مصممة لكل جن من جينات الانواع البكتيرية الأربعة كما في الجدول (٣) والتي تعطي حزم بأحجام مختلفة. جدول (٣) : يوضح اسماء الجينات والبادئات المستخدمة في تقنية الـ PCR وحجم الحزمة الخاصة بها:

ت	اسم الجين	التتابع	نوع البكتريا	حجم الحزمة
١	fimK	Forward 5'TGCTCTATCAGGTGAGTCAT'3 Reverse 5'AAAATCGATAGTTTCAGCAT'3	<i>K. pneumoniae</i>	746 bp
٢	zapA	Forward 5'ACCGCAGGAAAACATATAGCCC'3 Reverse 5'GCGACTATCTTCCGCATAATCA'3	<i>P. mirabilis</i>	540 bp
٣	fimH	Forward 5'TCGAGAACGGATAAGCCGTGG'3 Reverse 5'GCAGTCACCTGCCCTCCGGTA'3	<i>E. coli</i>	508 bp
٤	ureC	Forward 5'GTTATTCGTGATGGTATGGG'3 Reverse 5'ATAAAGGTGGTTACGCCAGA;3	<i>P. mirabilis</i>	317 bp

جهزت البادئات بشكل مسحوق مجفد (Lyophilized) من قبل شركة Bio basic ، وقد تم اذابتها باضافة احجام مختلفة من الماء المقطر المعقم للحصول على التركيز ١٠٠ بيكومول لكل مايكرو لتر من الماء المقطر وتمثل هذه التراكيز المحضرة المحلول الخزن لكل بادئ، حفظت هذا المحلول الخزن بدرجة -20م°، خففت تراكيز البادئات الى ١٠ بيكومول لكل مايكرو لتر.

أجريت تفاعلات الـ PCR حسب ما ذكره إلى (٢٧) باستخدام العدة (GoTaqMaster Green) المجهزة من شركة Promega الامريكية وحسب التعليمات المرفقة حيث اضيف ١٢.٥ مايكرو لتر محلول التفاعل الرئيسي الى كل انبوبة ثم اضيف اليها ١ مايكرو لتر من كل بادئ و ٤ مايكرو لتر من الدنا القالب ثم أكمل حجم التفاعل بالماء المقطر المعقم الى ٢٥ مايكرو لتر. مزجت مكونات التفاعل جيدا باستخدام الماصة الدقيقة ثم تنبذ لمدة 10 ثوانٍ في جهاز الطرد المركزي الدقيق Microcentrifuge لترسيب قطرات محلول التفاعل الموجودة على جدار الأنبوبة، وضعت الأنبابيب في جهاز المبلر الحراري Thermocycler بعناية لإنجاز التفاعل باستعمال البرنامج الآتي: دورة واحدة لمدة خمس دقائق بدرجة حرارة ٩٥م° للمسخ الأول ولشريط الدنا عليها ٣٥ دورة تضاعفت ضمن كل دورة ثلاث مراحل درجة ٩٥ م° لمدة ٥٠ ثانية للمسخ القالب و ٥٥ ثانية بدرجة ٥٤ م° ملربط البادئات بآل دنا القالب و ٥٠ ثانية بدرجة حرارة ٧٢ م° للاستطالة مع دورة أخيرة لمدة ٥٥ دقائق بدرجة ٧٢ م° للاستطالة النهائية. بعد انتهاء وقت التفاعل رفعت الأنبابيب من جهاز المبلر الحراري ثم سحب (١٠) مايكرو لتر من كل انبوبة ووضعت في حفر هلام الاكاروز ثم رحلت كهربائيا بمقدار (٥

فولت/سم) ولمدة ٩٠ دقيقة. صبغ الهلام بغمرة بصبغة بروميد الإيثيوم مدة ٤٥-٦٠ دقيقة مع التحريك وصور باستخدام جهاز Gel Documentation System.

التحليل الاحصائي:

تم تسجيل النتائج بالاعتماد على ظهور الحزمة على هلام الاكاروز والذي يدل على وجود البكتريا اجري التحليل الاحصائي بالاعتماد على النسبة المئوية.

Results & Discussion: النتائج والمناقشة

جمعت (١٥٠) عينة ادرار من كلا الجنسين بأعمار مختلفة كما في الجدول (٤) من المرضى المصابين بأخماج المسالك البولية من مستشفى تكريت التعليمي وتم اجراء الفحص المجهرى لعينات الادرار للكشف عن وجود البكتريا، أخذت العينات الحاوية على البكتريا وبالباغلة (١٠٠ عينة) اما باقي العينات الباغلة (٥٠) هينة والتي أظهر الفحص المجهرى خلوها من البكتريا فقد تم أهملها .

يلاحظ النتائج الموضحة في الجدول (٤) ، أن أعلى نسبة لانتشار الخمج سجلت ضمن الفئات العمرية بين (٢٠-٤٩) حيث اعطت أعلى نسبة (٢٠%، ٢٣%، ١٨%) ، الأمر الذي يمكن تفسيره بأن هذه الأعمار تمثل قمة النشاط الجنسي عند الأنسان وتمثل السن الملائمة للزواج والنساء وما يترتب عليه من تداخلات للأصابة بخمج السبيل البولي (٤٢) ، كذلك أظهرت النتائج أن الاناث اكثر عرضة للاصابة من التهاب المجاري البولية من الذكور وهذا يرجع الى عدة اسباب منها الأختلافات التشريحية المتمثلة بقصر الاحليل لدى الاناث وقرب فتحة البول من المنطقتين الشرجية والتناسلية مما يعرضها باستمرار للجراثيم والفلورا الطبيعية Normal flora ، ومن الاسباب الاخرى الحمل الذي تحدث خلاله تغيرات فسيولوجية تؤدي الى الاصابة بخمج السبيل البولي UTI (١١). وكذلك تتباين نسبة الاصابة بخمج السبيل البولي بتباين العمر حيث تزداد الاصابة عند الاطفال الرضع غير المختونين وفي البالغين من الاناث مقارنة بالذكور اذ يمكن ان يؤدي قصر الاحليل الى سهولة الاصابة والى صعود البكتريا ووصولها الى السبيل البولي (٢٨). كذلك تشير الدراسات الى ارتفاع نسبة الأصابة لدى الذكور عن الاناث عند التقدم بالسن الذي يعزى الى حدوث انسداد في السبيل البولي سببه حدوث تضخم في البروستات (٤٣)

الجدول (٤) توزيع مرضى التهاب المجاري البولية حسب الجنس والعمر:

مرضى التهاب المسالك البولية UTI		مجاميع العمر (سنة)
النسبة المئوية %	العدد	
8%	8	20<
20%	20	29-20
23%	23	39-30
18%	18	49-40
16%	16	59-50
9%	9	69-60
6%	6	79-70
27%	27	الذكور

73	73	الاناث
%73	100	المجموع الكلي

العزل والتشخيص

شخصت البكتريا اعتمادا على الصفات المظهرية والاختبارات الكيموحيوية (24) حيث زرعت عينات الادرار على الاوساط الزرعية المناسبة وبعد فترة الحضانة (37م لمدة 24 ساعة) وشخصت الانواع البكتيرية النامية حسب صفاتها المظهرية والمتضمنة حجم ولون وارتفاع حافات المستعمرات وصبغت بملون غرام كما مبين في الجدول (٥) حيث بلغ عدد العينات التي ظهر فيها نمو بكتيري (٣٦) عينة فقط من مجموع (١٠٠) عينة أدرار تم زرعها.

الجدول(٥): يبين انواع البكتيريا المعزولة من عينات الادرار والمشخصة حسب صفاتها الزرعية والاختبارات الكيموحيوية:

النسبة المئوية %	العدد	الانواع البكتيرية	ت
%8	8	<i>E.coli</i>	1
%6	6	<i>Citrobacter</i>	2
%5	5	<i>P.mirabilis</i>	3٢
%4	4	<i>S.aureus</i>	4
%3	3	<i>K.pneumonia</i>	5
%3	3	<i>PS.aeruginosa</i>	6
%3	3	<i>P.vulgaris</i>	7
%2	2	<i>Enterobacterspp</i>	8
%1	1	<i>S.epidermidis</i>	9
%1	1	نمو مشترك <i>E.coli+K.pneumonia</i>	10
%64	64	عدم وجود نمو	11

نلاحظ من الجدول رقم (٥) ان بكتريا *E.coli* هي الاكثر شيوعا اذ بلغت نسبتها (8%) تليها بكتريا *citrobacter* حيث بلغت نسبتها (6%) ثم تليها بكتريا *P.mirabilis* ونسبتها (5%)، تليها بكتريا *S.aureus* بنسبة (4%) اما باقي الانواع فهي اقل شيوعا حيث بلغت نسبتها (3% ، 2% ، 1%). ان سيادة البكتريا *Citrobacter, E.coli* في عينات الادرار المزروعة كانت مقارنة لعدد من الدراسات حيث ان نسبة الاصابة بهذه البكتريا يفسر على اساس مغادرة هذه البكتريا مكانها الطبيعي في الامعاء (فلورا طبيعية) وعند وصولها الى المسلك البولي تسبب الالتهاب في هذه المنطقة وذلك لامتلاكها العديد من عوامل الضراوة والتي من اهمها قابليتها على الاتصاق بالخلايا الطلائية المبطنة للمجرى البولي نتيجة احتوائها على الاهداب (29). كما أتفقت مع نتائج دراسة (٤١) والتي أظهرت فيها سيادة العزلة *E.coli* على بقية العزلات سواء الموجبة أو السالبة كرام بنسبة (38%) تلتها بقية الأنواع البكتيرية. كما ان *E.coli* تمتلك نوعين من السموم الداخلية التي تحررها بالاضافة الى البروتين الهديبي (Fimbriae) الذي يلعب دورا في التصاقها بالخلايا الطلائية خاصة بالنوعين *Proteus, E.coli* (30). ومما تجدر الاشارة الى اهمية البكتريا ال *Klebsiella* في احداث اخماج المجاري البولية اذ تعد احد انواع النبيت الطبيعي في الامعاء والتي تزيد من فرص تلوث المجرى البولي فضلا عن امتلاكها للمحافظة التي تحميها من الظروف الغير ملائمة التي تساعدها في مقاومة دفاعات الجسم المناعية كما في عملية البلعمة (Phagocytosis) وامتلاكها الاهداب التي تزيد من فرصتها في احداث

الاصابة (31,32). اما العينات التي اظهرت نمو مشتركا لنوعين من البكتريا فهي تعد من حالات الالتهاب المزمن للمجرى البولي (٥٠). اوضحت نتائج التشخيص بالطرق الزرعية وجود الانواع البكتيرية الاربعة المسببة لالتهابات المسالك البولية قيد الدراسة (*K.pneumonia*, *E.coli*, *P.mirabilis*, *P.vulgaris*) بأعداد قليلة في ال (٣٦) عينة ادرار التي ظهر بها نمو من مجموع ال (١٠٠) عينة التي تم زرعها كما موضح في الجدول رقم (٥).

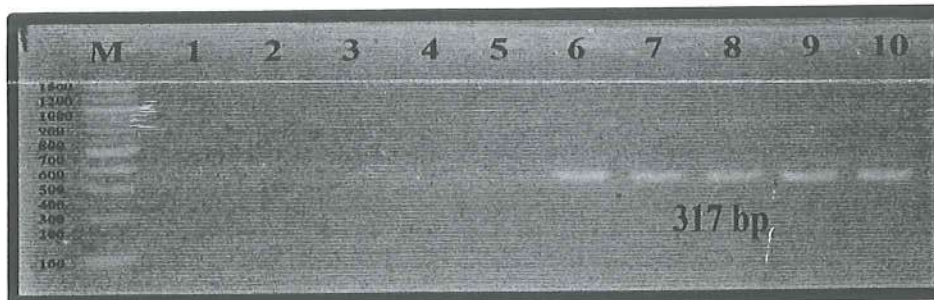
جدول (٥) يوضح نتائج تشخيص الأنواع البكتيرية بطرق الزرع التقليدية ل (١٠٠ عينة) ادرار:

ت	نوع البكتريا	العدد	النسبة المئوية
1	<i>E.coli</i>	9	%9
2	<i>P.mirabilis</i>	5	%5
3	<i>K.pneumonia</i>	4	%4
4	<i>P.vulgaris</i>	3	%3

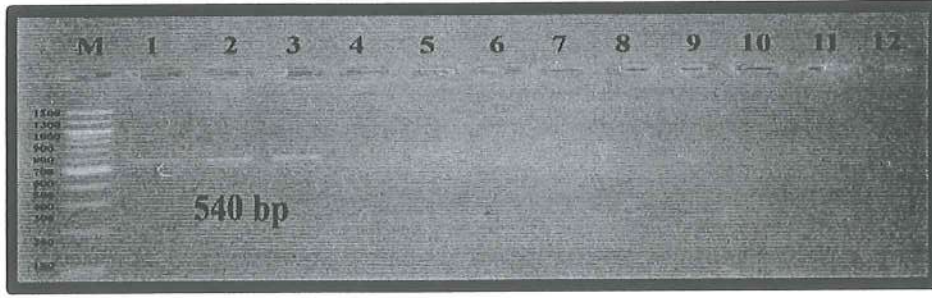
بينما لم يظهر اي نمو بكتيري في ال (٦٤ عينة) الاخرى من الادرار لذلك اعتبرت سالبة الزرع البكتريولوجي وقد يعود ذلك الى وجود احياء مجهرية لايمكن عزلها بطرق الزرع الروتينية المستخدمة لزرع الادرار (٨). كما في حالة الاصابة ببكتريا التدرن (*Mycobacterium tuberculosis*) للمجرى البولي او في حالة الاصابة ببكتريا السيلان (*Neisseria gonorrhoeae*) اذ يلاحظ عدم وجود نمو بكتيري على الاوساط الزرعية على الرغم من وجود اعداد كبيرة من خلايا القيح في الادرار وكذلك الحال في حالة الاصابة بالمايكوبلازما (٩). او وجود انواع من بكتريا اللاهوائية او الرواشح او الكلاميديا مسؤولة عن حدوث الألتهاب فضلا عن احتمالية تناول المريض لمضادات الحياة قبل اجراء الزرع مما يؤدي الى اختفاء البكتريا المسببة وعدم عزلها بشكل واضح، وهناك اسباب اخرى في عدم وجود نمو على الوسط الزرعى منها قد يكون احتمال في ان تعقيم الناقل الزرعى (Loop full) باللهب ومن ثم تبريده والبدء بأخذ جزء من العينة وزرعها على الوسط الزرعى فان لم تصل درجة حرارة الناقل الزرعى الى الدرجة المطلوبة سوف يؤدي ذلك الى قتل البكتريا وعدم ظهور النمو، ونتيجة لهذه الاسباب التي ذكرناها فإنها تؤدي الى نتيجة سالبة للزرع البكتيري لعدم ظهور نمو للبكتريا على الوسط الزرعى بالرغم من وجود القيح في عينة الادرار.

نتائج تقنية ال PCR

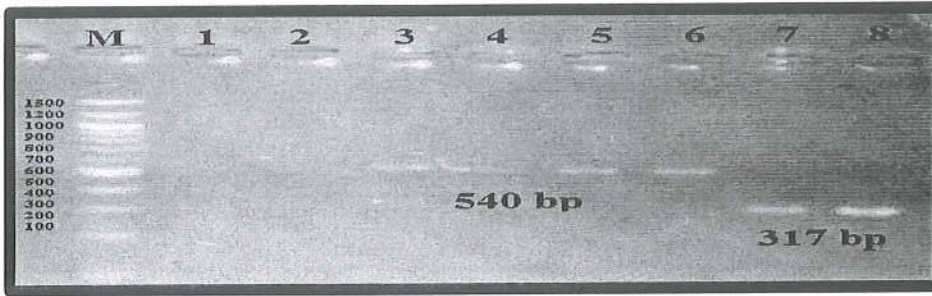
استخدمت تقنية ال PCR في تشخيص انواع البكتريا المسببة لالتهاب المسالك البولية UTI باستخدام جينات ال Fim K لبكتريا *E.coli* وجين FimH لبكتريا *k.pneumonia* وجينات ال Urease وال Zap لبكتريا *P.vulgaris* *P.merabilis* حيث يمثل ظهور الحزمة للجين المحدد على هلام الاكاروز وجود البكتريا (النوع البكتيري) ضمن عينة الأدرار كما هو موضح في الأشكال (١،٢،٣،٤،٥).



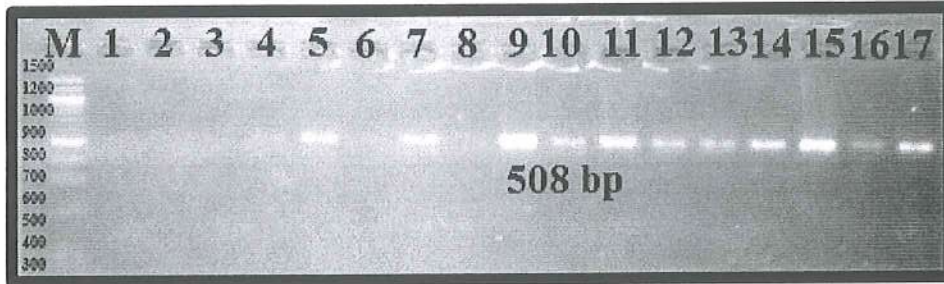
شكل (١) يوضح ناتج ترحيل تقنية ال PCR لجين ال *urec* لبكتريا *P. vulgaris* على هلام الاكاروز بتركيز 2%.



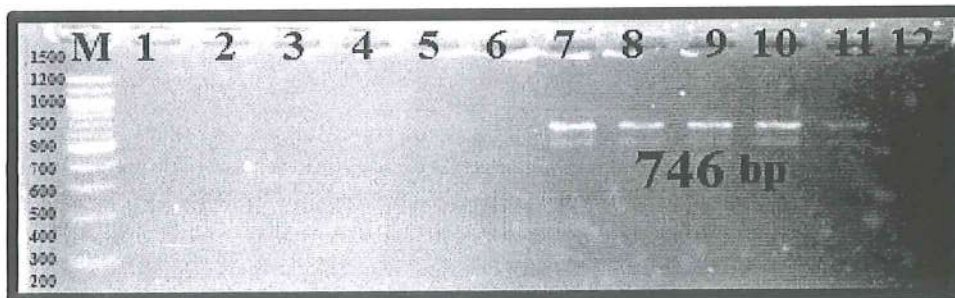
شكل (٢) يوضح ناتج ترحيل تقنية ال PCR لجين ال Zap لبكتريا *P. mirabilis* على هلام الاكاروز بتركيز 2%.



شكل (٣) يمثل ناتج ترحيل ال PCR لجين ال Zap وجين *Urec* لبكتريا *P. mirabilis* على هلام الاكاروز 2%.



شكل (٤) يمثل ناتج ترحيل ال PCR لجين ال Fim H لبكتريا *E. coli* على هلام الاكاروز 2%.



شكل (٥) يمثل ناتج ترحيل ال PCR لجين FimK لبكتريا *K. pneumonia* على هلام الاكاروز 2%.

ويوضح الشكل (1) امتلاك بكتريا *P. vulgaris* للجين *ure c* الذي يشفر لأنزيم اليوريز الذي يعد من عوامل الضراوة المهمة في إصابة البكتريا للقناة البولية ،بينم يظهر الشكل (2،3) امتلاك بكتريا *P. mirabilis* لكلا الجينين *ure* , *zap A* اللذان يشفران للأنزيماليوريزوالبروتيز اللذان يعدان من عوامل الضراوة الرئيسية للبكتريا ويعد امتلاك جينوم البكتريا على هذين الجينين في تركيبها الى ان

العزلات البكتيرية هي بكتريا *P. mirabilis* بينما يعد احتواء جينوم البكتريا على الجين *ure* الى ان البكتريا هي *P. vulgaris* ، بينما يوضح الشكل (5,4) امتلاك بكتريا *E. coli* للجين *Fim H* وكذلك امتلاك بكتريا *K. pneumoniae* الذان يشفران للخلل من النوع الاول *type 1 fimbriae* كذلك ظهرت نتائج الطرق الجزيئية باستخدام تقنية ال PCR تشخيص الانواع البكتيرية الاربعة في جميع ال (100) عينة من عينات الادرار بأعداد مختلفة كما هو موضح في الجدول (٦).

جدول (٦) يوضح نتائج تشخيص الأنواع البكتيرية بتقنية ال PCR ل (١٠٠ عينة) DNA :

ت	نوع البكتريا	العدد	النسبة المئوية
1	<i>E. coli</i>	28	28%
2	<i>P. mirabilis</i>	16	16%
3	<i>K. pneumoniae</i>	15	15%
4	<i>P. vulgaris</i>	11	11%

نلاحظ من نتائج الجدول (٦) نجاح تقنية ال PCR في تشخيص الانواع البكتيرية الاربعة بالاعتماد على بادئات جينات تلك الانواع البكتيرية في كل ال (100) عينة التي استخلص منها ال (DNA).

مقارنة نتائج تشخيص الأنواع البكتيرية الاربعة بالطرق الزرعية والجزيئية:

اجريت مقارنه بين نتائج الطرق التقليدية والجزيئية للأنواع البكتيرية الاربعة *P. vulgaris, P. mirabilis, E. coli, K. pneumoniae* ال (100) عينة كما مبين في الجدول (٥).

جدول (٥): يوضح مقارنة نتائج التشخيص بين الطريقة الجزيئية والتقليدية لبعض انواع البكتريا المسببة للUTI:

الطريقة الجزيئية Molecular Method			الطريقة التقليدية Culture Method		
شخصت (100عينة) من مجموع 100عينة			شخصت (25عينة) من مجموع 100عينة،		
العدد	نوع البكتريا	الرقم	العدد	نوع البكتريا	الرقم
28	<i>E. coli</i>	1	9	<i>E. coli</i>	1
16	<i>P. mirabilis</i>	2	5	<i>P. mirabilis</i>	2
15	<i>K. pneumoniae</i>	3	4	<i>K. pneumoniae</i>	3
11	<i>P. vulgaris</i>	4	3	<i>P. vulgaris</i>	4

تشير النتائج المبينة في الجدول رقم (٥) ان تقنية ال PCR اظهرت نجاحها" في تشخيص الانواع البكتيرية ل (100عينة) من عينات ال (DNA) المستخلص من الراسب البولي، اما في طريقة الزرع البكتيري التقليدية فلم تشخص سوى (٢٥عينة) من مجموع ال (100) عينة وذلك لان ال (٧٥) عينة لم تظهر اي نمو على الوسط الزرع لعدة اسباب ذكرناها سابقا. من ناحية اخرى اشارت النتائج الى ان تقنية ال PCR أكدت الأنواع المشخصة بطريقة الزرع التقليدي. كما ان هناك اختلاف كبير في عدد الانواع البكتيرية المشخصة بالطريقة الجزيئية بالمقارنة مع طريقة الزرع وان بكتريا *P. vulgaris* كانت هي الاكثر شيوعا بين الاواع البكتيرية المسببة لالتهاب المسالك البولية.

ان تشخيص الانواع البكتيرية باستخدام تقنية ال PCR تميزت بعدة مميزات على طريقة الزرع منها الوقت حيث ان تقنية ال PCR تستغرق وقت اقل في تشخيص البكتريا، اذ ان الاستخلاص ال DNA البكتيري يحتاج الى 120 دقيقة والبرنامج المستخدم لوضع العينات في جهاز ال PCR يستغرق 165 دقيقة والترحيل الكهربائي يحتاج 75 دقيقة وتصيبغ هلام الاكاروز بعد الترحيل بصبغة Ethidium bromide يستغرق 30-45 دقيقة ،اذن هذه الطريقة بمجموع خطواتها تستغرق تقريبا 6:30 ساعة. بالإضافة الى ان جهاز الترحيل الكهربائي Electrophoresis يتسع ل(٤٠) عينة لاحتوائه على (٤٠) حفرة ،وجهاز ال PCR يسع ل(٩٦) عينة في وقت واحد. اما في طريقة التشخيص البايوكيميائي فانه يحتاج في البداية الى زرع البكتريا على الوسط الملائم لها ولكي تنمو البكتريا فانها تستغرق الوقت (24-48) ساعة في الحاضنة وقت تستغرق الوقت (48-72) ساعة لكي تنمو وبعد النمو يتم تلقيحها على الاوساط التشخيصية (اختبارات البايوكيميائية) ايضا يحتاج وقت (24-48) ساعة وقد تكون النتيجة محيرة فيلزم علينا بوضعها في الحاضنة لوقت 24 ساعة اخرى لتظهر النتيجة بوضوح وذلك بتغير لون الوسط او ظهور غاز H₂S او تخمر السكريات او ظهور حلقة الاندول الحمراء. ومن الناحية الاقتصادية فان الطريقة الجزيئية اقل تكلفة مقارنة بالطريقة الزرع التي اثبتت بانها اكثر تكلفة حيث ان الطريقة الجزيئية تستخدم احجام صغيرة من عدة التحضير لتقنية ال PCR غالبا بوحدة (ng/ML). اما طريقة الزرع فهي مكلفة حيث انها تستخدم احجام كبيرة (g/ml) جدول (٤-٦).

جدول (٤-٦) : يوضح مقارنة بين الطريقة الجزيئية والطريقة التقليدية من ناحية الوقت والكلفة الاقتصادية:

Molecular Method الطريقة الجزيئية		Culture Method الطريقة التقليدية			
الوقت اللازم للتشخيص/ساعة	نوع البكتريا	الرقم	الوقت اللازم للتشخيص/ساعة	نوع البكتريا	الرقم
6	<i>E. coli</i>	1	48-24	<i>E. coli</i>	1
6	<i>P. vulgaris</i>	2	72-48	<i>P. vulgaris</i>	2
6	<i>P. mirabilis</i>	3	72-48	<i>P. mirabilis</i>	3
6	<i>K. pneumonia</i>	4	48-24	<i>K. pneumonia</i>	4
اقل كلفة	من الناحية الاقتصادية		اكثر كلفة	من الناحية الاقتصادية	

ومن ناحية الدقة فان تقنية ال PCR تقنية دقيقة لأنها تتعامل مع تسلسلات القواعد النيتروجينية للمادة الوراثية (DNA) التي تكون ثابتة لا تتغير الا في حالة التعرض لمؤثر خارجي، اما بطريقة الزرع فهي تتعامل مع نتيجة التغيرات الحاصلة في الوسط الناتجة من الطراز المظهري للبكتريا (Phenotype) والتي يمكن ان تتغير نتيجة لتأثير الظروف البيئية.

المصادر References

1. Perry, J.J. and Staley, J.T. (1997). Microbiology. Dynamics and diversity. Saunders College Publishing. Harcourt Brace and Company. Orlando, Florida. USA. PP: 780.
2. Hoepelman, A.I.M. (1994). Urinary tract infection in patients with diabetes mellitus. Int. J. Antimicrob. Agents, 4: 113-116.
3. Jarvis, A. and Scolnik, D. (2000). Clinical perspective on diagnosis of urinary tract infection in children. Can. J. Emergency Med., 2: 201-209.

4. Al-Taha, N.K. (2000). The role of gram negative bacteria in hospital infection. M.Sc. Thesis. College of Medicine, AL-Mustansiriyah University.
5. Tangho, E.A. and McAmich, J.W. (2008). Smith's general urology. 17th ed. McGraw-Hill companies, Inc. USA.PP: 193-196.
6. Pinson, A.G.; Philbrick, J.T.; Lindbeck, G.H. and Schorling, J.B.(1994). Management of acute pyelonephritis in women: A cohort study. *Am. J. Emerg. Med.*, 12:271-278.
7. Likamwa,R.N.(1997). For urinary problems geta diagnosis first in side Ms,14:19-2 Item number 9608-15-3034.
8. Evans,J.M.(2000).Medical care of nursing home residents.Mayo.clin.proc.,70:694-402.
9. Gray,R.P.(1995).Urinary tract infection in elderly people:time review management?Ageing,24:341-345.
- 10.HaraldKessler(2010).Molecular diagnostics of infectious diseases. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/New York.
- 11.Millar BC, XuJ(2006). and Moore JE. Molecular diagnostics of medically important bacterial infections. Current Issues on Molecular Biology, 9: 21-40.AI-Nasser University.
- 12.Nagi. A. AL-Haj, Mariana. N.Shamsudin, A.R. Raha and ZamberiSekawi. 2007. Simultaneously Detection of *EnteropathogenicE.coli*and Shiga toxin-producing *E. coli* by Polymerase Chain Reaction. Journal of Applied Science 7 (17).2531-2534.
- 13.Nagi A. AL-Haj, E. Amghalia, Mariana N. Shamsudin, Rasedee Abdullah, RahmahMohamedandZamberiSekawi. 2009. Novel Molecular Analysis for Characterization of Staphylococcal Cassette Chromosome in a Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus*isolated from Malaysian Hospital. Research Journal of Biological Sciences. (8): 943-947.
- 14.Nagi. A. AL-Haj, Lai .L. Suang,Mariana. N.Shamsudin, Rasedee Abdullah, Rahmah .Mohamed and Zamberi Sekawi.2009. Polymerase Chain Reaction and Cloning of *Burkholderiapseudomalle*Putative Genes. Research Journal of Medical Sciences 3 (3): 104-110.
- 15.Nagi. AL-Haj, N.S. Mariana, A.R. Raha and Z. Ishak 2008. Detection of diarrheagenic*Escherichia coli* isolated using molecular approaches. Research Journal of Microbiology 3(5) 359-367.
- 16.Speers DJ (2006). Clinical applications of molecular biology for infectious diseases. Clinical Biochemistry Review, 27: 39-51.
- 17.Stap, H.andstarr,P.(1981). Principle of isolation, cultivation and conservation of bacteria. In:the prokaryotes, starr,M.P.,stolp, S.H.,Truper,H.G.,Balows,A.,schlegel,H.G.,(vol.1),sprngerverlong, New York, PP:135-175.
- 18.Cruikshank, P.,Duguid, J.P.,Marmion,B.P.and swain R.H.A.(1975). Medical Microbiology. 12thed vo12. Churchill Living Stone.

19. Baron, E.J. and Fingold, S.M. (1994). *Bailey and Scotts Diagnostic Microbiology*. 8th ed. C.V. Mosby company.
20. Collee, J.G., Miles, R.S., B. (1996). Tests for the identification of bacteria. In: Mackie and McCareney *practical medical microbiology* Crickshank. Collee, J.G.
21. Talib, V.H., Director, C., Khurana, S.R. (1988). *A Hand Book of Medical Laboratory*.
22. Redington, J. and Rellar, L.B. (2000). The patient with urinary tract infection. In *manual of Nephrology* 5th ed., Edited by Scheir, R.W., Lippincott Williams and Wilkins, Philadelphia, V.S.A.
23. Sleight, J.D. and Timbury, D.M. (1998). Urinary tract infection. In (*notes on Medical Microbiology*) 5th ed. 245–251. British Library Cataloguing in publication data.
24. Holt, J.G., N.R., Sneath, P.H.A., Staley, J.T., Williams, S.T. (1993). *Berges manual of determinative bacteriology*, 9th edition.
25. S.M. Ali, Saremi Mahnaz, Tavallaei Mahmood. Rapid genomic DNA extraction (RGDE). *Forensic science International: Genetics supplement series I* (2008) 63–65.
26. Maniatis, T., Fritsch, E.F. and Sambrook, J. (2001), *In vitro Application of DNA by the polymerase chain Reaction, in molecular cloning: A Laboratory Manual*. 2nd ed., Cold Spring Harbor Laboratory press, New York, USA, p. 691.
27. M. Melanie C. Matheson Justine A. Ellis Joan Raven E. Haydn Walters Michael J. Abramson. Association of IL8, CXCR2 and TNF – polymorphisms and airway disease. *J. Hum Genet* (2006). 51:196–203.
28. Baron, E. J.; Murray, P. R.; Tenover, F. C. and Tenover, F. C. and Tenover, R. H. (1999). *Manual of Clinical Microbiology*. 7th ed. American Society for Microbiology. U.S.A.
29. Roberts, J.A. (2000). Management of pyelonephritic and upper UTI, *J. Urol. Clin. N. Am.*, 2(4):76–120.
30. Braunwald, F.; Fauci, A.; Kasper, E.; Hauser, C.; Longo, W. and Jameson, B. (2001). *Harrison's Principles of Internal Medicine*, 15th edition, London., pp: 1620–1626.
31. Cardozo, L. (1996). Post menopausal Cystitis urinary problems., including infection, are common and distressing in older women, *Brit. Med. J.* 313:129.
32. Jehad, M., Abudaia, A.; Al-Aaly, A. and Roperto, D.C. (2000). UTI in Childhood. *Saudi Med. J.*, 21(8):711–715.
33. Asscher, A.W., Sussman, M.; Waters, W.E. (1996). Urine as a medium of bacterial growth—*Lancet*, 2:1037.
34. Orenstein, R. and Wong, E. S. 1999. urinary tract infections in adults. *American Family Physician* .www.aafp.org/afp/99031ap/1225.html.

- 35- Avalos, G. A. ; Silva , M. L. Z. ; Nova, A. D. ; Tapia , G. A. and Benavides, S. A. . (1999). Asymptomatic Bacteriuria and Inflammatory Response to Urinary Tract Infection of Elderly Ambulatory Women in Nursing Homes. Archives of Medical Research 30 : 29-32.
- 36- Mikhail, M. S. and Anyaegbunam, A. 1995. Lower urinary tract dysfunction in pregnancy: a review. ObstetGynecolSurv. 50: 675-683.
- 37- Patterson, T. F. and Andriole, V. T. 1997. Detection, significance, and therapy of bacteriuria in pregnancy. Update in the managed care era. Infect Dis. Clin. North Am. 11 :593-608.
- 38- Wullt, B. ; Bergsten, G. ; Samuelsson, M. and Svanborg, C. 2002. The role of P fimbriae for *Escherichia coli* establishment and mucosal inflammation in the human urinary tract. International Journal of Antimicrobial Agents 19: 522-538.
- 39- Jawetz, E.; Melink, J.L. and Adelberg, E.A. (2004). Review of Medical Microbiology. 23rd Ed. Lange Medical Book. Appleton and Lange California.
- 40- Kunin, C. M. 1994. Urinary tract infections in females. Clin. Infect . Dis. 18: 1-12.
- ٤١- ال اسماعيل ، وجيهة عبد الكريم محمد . (٢٠٠٧). البكتيريات المسببة لالتهاب المسالك البولية خاصة ايشيريكيا كولاي ونمط مقاومتها للمضادات الحيوية فيس المملكة العربية السعودية . رسالة ماجستير . كلية العلوم . جامعة الملك سعود .
- ٤٢- الحسيني ، رعد خليل . (١٩٩١). عزل وتشخيص بكتريا التهاب المجاري البولية وقابليتها على انتاج الهيمولايسين ومقاومتها للمضادات الحيوية . رسالة دكتوراه . كلية العلوم . الجامعة المستنصرية .
- 43- shaeffer , M.D. (1998). Infections of the urinary tract , In .Walsh .P.C.Retik ,A.B; Vaughan , E.D; Wein , A.J.eds; CampBells Urology 7th .edn . W.B.Saunderscompany .

Comparison of conventional methods and molecular methods to diagnose some types of bacteria causing UTI

**Prof. Dr. Akeel H. Al-Assie ; Adnan , F, N ; Dr Halah A. A. Al-Hadithi ; Fatima , M, M
Biology Department , College of sciences , Tikrit University**

Summary

The study included the collection of (150) Adar samples of patients coming to Tikrit Teaching Hospital of both sexes suffering from urinary tract infections. The general examination of all samples was conducted to observe the presence of the bacteria and the bacteria samples were excluded (50 samples). Each sample was divided into two sections. The first section was plotted on MacConkey agar and Blood agar for the development of bacteria. The other part of the sample was discarded using the centrifuge to obtain the precipitate. DNA was extracted from the sediment deposition using a simple and rapid method, which gave DNA purity and good concentrations and then used the technique of (PCR) To diagnose four types of bacteria that cause urinary tract infection namely *P. mirabilis*, *P. vulgaris*, *k.pneumonia*, *E.coli* using special primers designed for specific genes within these bacterial species. The results showed a significant difference between conventional and molecular methods in the diagnosis of bacteria causing inflammation of the urinary tract in terms of accuracy and number in the routine transplant method gave (34) positive result result of the total number of samples (100 sample), found *E.coli* in (8) samples and *mirabilis.P* in (5) samples and *vulgaris P.* in (3) samples and *k.pneumonia* in (3) samples, while the method using PCR technique showed a positive result more than the routine method where *E .coli* in (28) samples and *P.mirabilis.* in (16) sample and *P. vulgaris* in (11) sample and *k.pneumonia* in (15) sample, Molecular methods (PCR) are better than traditional transplantation methods in the diagnosis of bacterial species causing urinary tract infection as well as accuracy and time. Which can be used in laboratories to diagnose the bacterial species that cause urinary tract infection more easily.

دراسة مقارنة وتأثير بعض الادوية الخافضة لضغط الدم على الهرمون المحفز للدرقية
TSH والهرمونات الدرقية T3, T4 في عدد من ذكور الجرذان البيض

**Comparative study and effect of some antihypertensive drugs on thyroid
stimulating hormone TSH and thyroid hormones T3 , T4 in male white
rats**

وهبي عبدالقادر سلمان الحمداني^١ رشا جمال خضر الجبوري^٢

١. قسم علوم الحياة-كلية التربية للبنات-جامعة تكريت

٢. قسم علوم الحياة-كلية التربية للبنات-جامعة تكريت

Abstract:

The aim of this study was to investigate the effect of some antihypertensive drugs in concentrations of TSH, T3 and T4 hormones and compare their effect on thyroid hormones in male rats. Fifty rats aged 4-6 months and weighting 200-400 g were divided into five groups, with 10 animals in each group (control, amlodipine, captopril, valsartan, atenolol). Antihypertensive drugs were prepared from private pharmacies. Then 4ml blood was withdrawn, and the blood was separated by common methods, Hormone concentrations were measured using Cobas e411 technique from Roche by the manufacturer, The results of the study were significant differences ($P \leq 0.05$) , ($P \leq 0.01$) a significant increase in TSH and T3 levels for all drugs used along the experimental period compared with the control group, while the results of T4 showed a difference in levels as the drug atenolol showed a significant increase. While amlodipine, valsartan and captopril did not show any significant change in T4 levels. The study suggested that amlodipine, atenolol, valsartan and captopril may cause dysfunction and thyroid disorders.

: الملخص Abstract

هدفت هذه الدراسة لمعرفة تأثير بعض العقاقير الخافضة لضغط الدم في تراكيز هرمونات TSH و T3 و T4 ومقارنة تأثيرها على الهرمونات الدرقية في ذكور الجرذان. استخدم ٥٠ جرذ بعمر ٤-٦ اشهر وبأوزان من ٢٠٠-٤٠٠غم ، تم تقسيمها الى خمسة مجاميع ، بواقع ١٠ حيوانات في كل مجموعة (السيطرة ، املوديبين ، كابتوبريل ، فالسارتان ، اتينولول). تم تجهيز العقاقير الخافضة لضغط الدم من الصيدليات الاهلية. ثم جرى سحب ٤ ml دم ، ثم جرى فصل الدم بالطرق الشائعة ، وتم قياس تراكيز الهرمونات باستخدام تقنية جهاز الكوباس Cobase411 من روش هيتاشي وفقا للشركة المصنعة ، وكانت نتائج الدراسة عند فروق معنوية ($P \leq 0.01$)، ($P \leq 0.05$) ارتفاعا معنويا في مستوى TSH و T3 لكل العقاقير المستخدمة على طول فترة التجربة مقارنة مع مجموعة السيطرة ، في حين اظهرت نتائج T4 اختلاف في مستوياته اذ ان عقار الاتينولول اظهر ارتفاع معنوي ، بينما عقار الاملوديبين وعقار الفالسارتان وعقار الكابتوبريل لم تظهر

تغير ملحوظ في مستويات T4، واقترحت هذه الدراسة ان العلاج بالاملوديبين والاتينولول والفالسارتان والكابتوبريل قد يسبب خلل واضطرابات في الهرمونات الدرقية.

المقدمة Introduction :

يعد ارتفاع ضغط الدم (Hypertension (HTN) من اكثر الامراض شيوعاً في العالم ، حيث ذكرت منظمة الصحة العالمية في بيان لها في يوم الصحة العالمي 2013 انه يعاني مليار شخص تقريباً في جميع بلدان العالم من HTN، حيث يؤدي الى الاصابة بأمراض تؤدي بحياة 9 مليون شخص سنوياً في الوقت الراهن (World Health Organization, 2013)، وقد اهتمت المنظمات المعنية بالصحة بهذا المرض وذلك لكونه مرتبط ارتباطاً وثيقاً بالأمراض القلبية الوعائية وتلف الكلى (National Heart Foundation of Australia, 2016).

تنوعت العقاقير الخافضة للضغط فهي تعمل بعدة طرق ، منها ما يعمل على التخلص من الاملاح والسوائل الزائدة في الجسم ، او عن طريق ابطاء سرعة نبضات القلب ، او التي تعمل على استرخاء او تمدد الاوعية الدموية ، وتعد العقاقير التي تعمل على انزيم الانجيوتنسين (Angiotensin Converting Enzyme (ACE) والعقاقير التي تعمل على قنوات الكالسيوم Calcium Channel هي الاكثر شيوعاً واستعمالاً ، (الاملوديبين Amlodipine) حاصرات قنوات الكالسيوم Calcium Channel Blockers (CCB) المشتقة ٤،١-ديهيدروبيريدين ، والتي تعمل على تعطيل حركة الكالسيوم من خلال قنواته (Nelson , 2010). اذ تعمل على الحد من دخول الكالسيوم من السائل خارج الخلية الى السائل داخل الخلية ، حيث توازن الكالسيوم بين داخل وخارج الخلية (Hazari et al., 2012). حاصرات قنوات الكالسيوم (CCBs) لها فعالية في المرضى الذين يعانون من امراض الشرايين، وفشل القلب، وممارستها على أي الآثار السلبية للدهون على الكربوهيدرات والتمثيل الغذائي ، اذ تعمل عن طريق استرخاء العضلات في جدران الشرايين (Levine et al., 2003 ; Steffen , 1999).

الكابتوبريل Captopril تكمن اهمية هذا العقار في علاج ارتفاع ضغط الدم والحد من الفشل القلبي Heart failure (Qingshuo et al., 2012). يعد مثبط تنافسي للإنزيم المحول للأنجيوتنسين (ACE) الذي يقوم بتحويل انجيوتنسين I الى انجيوتنسين II حيث يعمل الاخير على تضيق الاوعية الدموية مما يؤدي في النهاية الى ارتفاع ضغط الدم ، لذلك يعمل هذا العقار على توسيع الاوعية الدموية مما يؤدي الى زيادة سرعة جريان الدم وبالتالي خفض ضغط الدم (Rubin et al., 1978). حيث يقوم بتقليل تركيز الانجيوتنسين وهذا بدوره يقلل من تركيز الالدوستيرون، فيقلل احتجاز السوائل وايونات الصوديوم والبوتاسيوم وبالتالي انخفاض ضغط الدم (Agharazii et al., 2001). يمكن ان ينتقل الكابتوبريل الى الدماغ من خلال مجرى الدم فيمنع و يثبط نظام الرنين-انجيوتنسين (Renin-Angiotensin-System (RAS) كما ان له تأثير مضاد للتخثر (Wojewo et al., 2006) Anticoagulant.

الفالسارتان Valsartan يعتبر مضاد انتقائي لمستقبلات انجيوتنسين II، فهو يعمل على تمدد الاوعية الدموية مما يؤدي الى زيادة تدفق الدم الى الكلى وزيادة انتاج البول ، يستخدم الفالسارتان لعلاج قصور القلب وارتفاع ضغط الدم HTN، صيغته الجزيئية هي C24H29N5O3 (DrugBank, 2012 ; Zaid et al., 2011).

الاتينولول Atenolol وهو عقار من فئة حاصرات قنوات بيتا التي تخفض معدل النتاج القلبي عن طريق منع مستقبلات بيتا 1 في القلب فهو مماثل للكاتيكولامين Catecholamine، اذ يرتبط مع مستقبلات 1β من اغشية المشابك العصبية وايقاف تأثير الكاتيكولامين على القلب وهكذا ، يعمل على التقليل من معدل ضربات القلب ، حيث يستخدم في علاج امراض القلب والاوعية الدموية بما في ذلك ارتفاع ضغط الدم ، ويساعد على منع السكتات الدماغية ومشاكل الكلى

(Youssef *et al.*, 2013 ;Nelms *et al.*, 2011) يحد الايتنولول من افراج الرنين من الخلايا الكبيبية في الكلية من خلال الحد من نشاط الجهاز العصبي الودي Sympathetic Nerve System (Rang *et al.*, 2012). يرتبط ارتفاع ضغط الدم HTN مع اضطرابات الغدة الدرقية ، ان بعض العقاقير الخافضة للضغط ممكن ان تتسبب في حدوثتفاقم اضطرابات الغدة الدرقية. لذلك، تم تصميم هذه الدراسة وتنفيذها لمراقبة تأثير بعض العقاقير الخافضة لضغط الدم على الهرمون المحفز للدرقية TSH وهرمونات الدرقية T3,T4 في مصل الدم، في ذكور الجرذان البيض.

المواد وطرق العمل Material and Methods :

اجريت هذه الدراسة على مدى ٦٠ يوم من بداية تشرين الاول ولغاية كانون الاول للعام ٢٠١٦ في البيت الحيواني لقسم علوم الحياة في كلية التربية للبنات-جامعة تكريت ، استخدمت فيها الجرذان حيث وزعت الى ٥ مجاميع عشوائيا كل مجموعة تضم ١٠ جرذان. المجاميع (السيطرة ، الملوديين ، كابتوبريل ، فالسارتان ، اتينولول) تم تجريعها مرتين يوميا. جمع العينات Collection of samples تم اخذ ٤ مل من الدم عن طريق سحبه من العين كل اسبوعين طوال فترة التجربة ، وتم فصل المصل بواسطة جهاز الطرد المركزي ، واستخدام المصل لإجراء التحاليل. تم تقدير تراكيز الهرمونات عن طريق الفحص باستخدام جهاز تحليل الهرمونات الحديث COBAS e411 وباستخدام عدة القياس الجاهزة من شركة روش Roch الالمانية وفقا لتعليمات الشركة المصنعة. التحليل الاحصائي Statistical analysis تم التعبير عن جميع النتائج بـ $mean \pm SD$ باستخدام نظام (ANOVA) One-way لتحليل التباين ، كان يستخدم لإيجاد التأثير والمقارنة بين العقاقير المستخدمة على الهرمونات الدرقية وقيمة (P≤0.05) ، (P≤0.01) تم اعتبارها احصائيا (Dawson & Trapp, 2001).

النتائج Results :

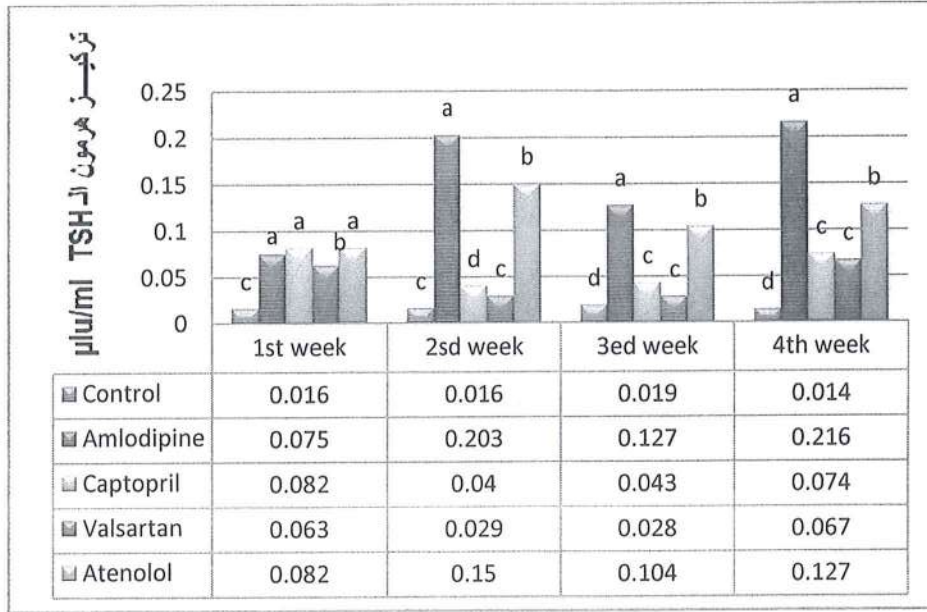
تأثير العقاقير على هرمون Antihypertensive drugs on TSH :

أظهرت نتائج الدراسة الحالية ان المعاملة بعقار الملوديين وعقار الكابتوبريل وعقار الفالسارتان وعقار الايتنولول للاسبوع الاول قد ادى الى ارتفاعاً معنوياً في تراكيز هرمون TSH في مصل دم الحيوانات عند مستوى معنوية (P ≤ 0.05) شكل (١) (٠.٠٧٥±٠.٠١٤) ، (٠.٠٨٢±٠.٠١٠) ، (٠.٠٦٣±٠.٠٠٩) ، (٠.٠٨٢±٠.٠١٠) مقارنة بمجموعة السيطرة (٠.٠١٦±٠.٠٠١) $\mu\text{lu/ml}$.

اما الاسبوع الثاني اظهرت نتائج الدراسة الحالية ان المعاملة بعقار الملوديين وعقار الكابتوبريل وعقار الايتنولول للاسبوع الثاني ارتفاع معنوي (P≤0.01) في تراكيز هرمون TSH (٠.٢٠٣±٠.١١٦) ، (٠.٠٤٠±٠.٠٠٩) ، (٠.١٥٠±٠.٠١٢) $\mu\text{lu/ml}$ مقارنة بمجموعة السيطرة (٠.٠١٦±٠.٠٠٢) $\mu\text{lu/ml}$. بينما لم تظهر نتائج عقار الفالسارتان فرقا معنوياً في تراكيز هرمون TSH (٠.٠٢٩±٠.٠٠٦) $\mu\text{lu/ml}$ مقارنة بمجموعة السيطرة.

اما الاسبوع الثالث فأظهرت نتائج الدراسة الحالية ان المعاملة بعقار الملوديين وعقار الكابتوبريل وعقار الفالسارتان وعقار الايتنولول للاسبوع الثالث ارتفاعاً معنوياً (P≤0.01) في تراكيز هرمون TSH (٠.١٢٧±٠.٠١) ، (٠.٠٤٣±٠.٠٠٦) ، (٠.٠٢٨±٠.٠٠٦) ، (٠.١٠٤±٠.٠٠٩) $\mu\text{lu/ml}$ مقارنة بمجموعة السيطرة (٠.٠١٩±٠.٠٠٢).

اما الاسبوع الرابع فأظهرت نتائج الدراسة الحالية ان المعاملة بعقار الملوديين وعقار الكابتوبريل وعقار الفالسارتان وعقار الايتنولول للاسبوع الرابع ارتفاعاً معنوياً (P≤0.01) في تراكيز هرمون TSH (٠.٢١٦±٠.٠٤) ، (٠.٠٧٤±٠.٠٠٨) ، (٠.٠٦٧±٠.٠٠١) ، (٠.١٢٧±٠.٠١) $\mu\text{lu/ml}$ مقارنة بمجموعة السيطرة (٠.٠١٤±٠.٠٠١) $\mu\text{lu/ml}$.



*الحروف المختلفة تعني وجود فرق معنوي عند مستوى احتمالية (p≤0.01) ، (p≤0.05) .

شكل (١) يبين تأثير معاملات بعض العقاقير الخافضة لضغط الدم في تراكيز مستوى هرمون TSH في مصلى الدم .

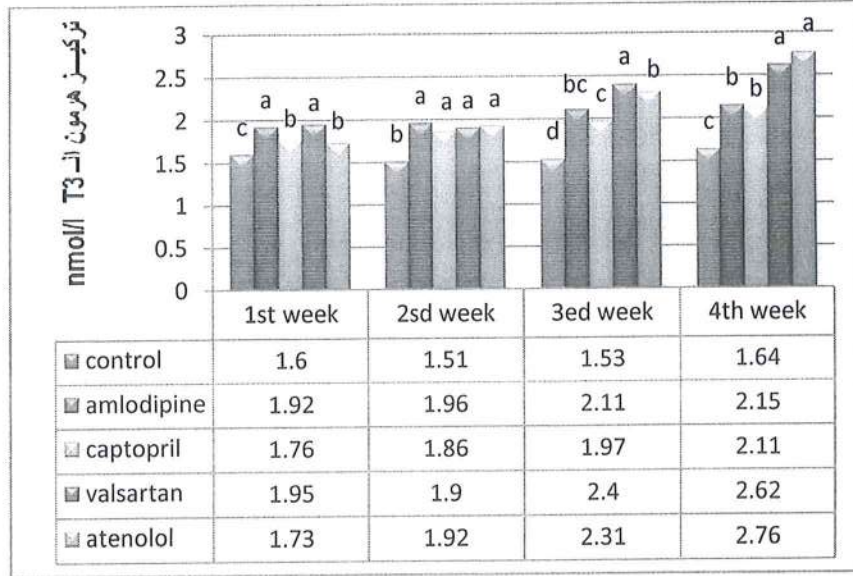
تأثير العقاقير على هرمون T3 : Antihypertensive drugs on T3

أظهرت نتائج الدراسة الحالية ان المعاملة بعقار الاملوديين وعقار الكابتوبريل وعقار الفالسارتان وعقار الاتينولول للاسبوع الاول قد ادى الى ارتفاعاً معنوياً في تراكيز هرمون T3 في مصلى دم الحيوانات عند مستوى معنوية (P ≤ 0.01) شكل (٢) (1.92±0.1) ، (1.76±0.2) ، (1.95±0.1) ، (1.73±0.1) مقارنة بمجموعة السيطرة (1.60±0.07) nmol/l .

اما الاسبوع الثاني اظهرت نتائج الدراسة الحالية ان المعاملة بعقار الاملوديين وعقار الكابتوبريل وعقار الفالسارتان وعقار الاتينولول للاسبوع الثاني على التوالي ارتفاعاً معنوياً في تراكيز هرمون T3 (1.96±0.1) ، (1.86±0.08) ، (1.92±0.03) ، (1.90±0.08) مقارنة بمجموعة السيطرة (1.51±0.6) nmol/l .

اما الاسبوع الثالث فأظهرت نتائج الدراسة الحالية ان المعاملة بعقار الاملوديين وعقار الكابتوبريل وعقار الفالسارتان وعقار الاتينولول للاسبوع الثالث على التوالي ارتفاعاً معنوياً في تراكيز هرمون T3 (2.11±0.1) ، (1.97±0.2) ، (2.31±0.2) ، (2.40±0.2) مقارنة بمجموعة السيطرة (1.53±0.3) nmol/l .

اما الاسبوع الرابع فأظهرت نتائج الدراسة الحالية ان المعاملة بعقار الاملوديين وعقار الكابتوبريل وعقار الفالسارتان وعقار الاتينولول للاسبوع الرابع على التوالي ارتفاعاً معنوياً في تراكيز هرمون T3 (2.15±0.1) ، (2.11±0.1) ، (2.76±0.3) ، (2.62±0.2) مقارنة بمجموعة السيطرة (1.64±0.3) nmol/l .



*الحروف المختلفة تعني وجود فرق معنوي عند مستوى احتمالية ($p \leq 0.01$).

شكل (٢) يبين تأثير معاملات بعض العقاقير الخافضة لضغط الدم في تراكيز هرمون T3 في مصل الدم .

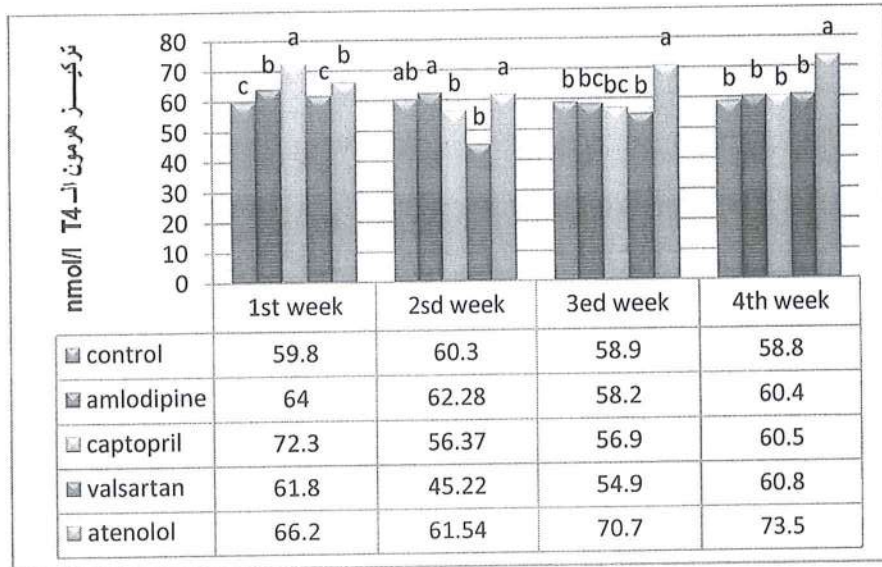
تأثير العقاقير على هرمون T4 : Antihypertensive drugs on T4

أظهرت نتائج الدراسة الحالية ان المعاملة بعقار الاملوديين وعقار الكابتوبريل وعقار الفالسارتان وعقار الاتينولول للاسبوع الاول قد ادى الى ارتفاعاً معنوياً في تراكيز هرمون T4 في مصل دم الحيوانات عند مستوى معنوية ($P \leq 0.05$) شكل (٣) (64.00 ± 13.1) ، (72.50 ± 4.6) ، (66.20 ± 6.2) ، (61.80 ± 6.2) nmol/l مقارنة بمجموعة السيطرة (59.80 ± 1.8) nmol/l .

اما الاسبوع الثاني اظهرت نتائج الدراسة الحالية ان المعاملة بعقار الاملوديين وعقار الاتينولول للاسبوع الثاني ارتفاعاً معنوياً في تراكيز هرمون T4 (62.28 ± 16.8) ، (61.54 ± 11.06) nmol/l مقارنة مع مجموعة السيطرة (60.30 ± 3.4) nmol/l . بينما كانت نتائج عقار الكابتوبريل وعقار الفالسارتان منخفضة معنوياً (56.37 ± 6.1) ، (45.22 ± 6.22) nmol/l مقارنة بمجموعة السيطرة.

اما الاسبوع الثالث فأظهرت نتائج الدراسة الحالية ان المعاملة بعقار الاملوديين وعقار الكابتوبريل وعقار الفالسارتان للاسبوع الثالث انخفاضاً معنوياً في تراكيز هرمون T4 (58.20 ± 17.7) ، (56.90 ± 4.6) ، (54.90 ± 17.6) nmol/l مقارنة بمجموعة السيطرة (58.90 ± 4.4) nmol/l . بينما كانت نتائج عقار الاتينولول منخفضة معنوياً (70.70 ± 9.2) nmol/l .

اما الاسبوع الرابع فأظهرت نتائج الدراسة الحالية ان المعاملة بعقار الاملوديين وعقار الكابتوبريل وعقار الفالسارتان لم يكن لها تأثير ملحوظ (60.40 ± 15.2) ، (60.50 ± 6.2) ، (60.80 ± 14.3) ، في حين كانت نتائج عقار الاتينولول مرتفعة (73.50 ± 8.09) nmol/l مقارنة بمجموعة السيطرة (58.80 ± 3.4) nmol/l .



*الحروف المختلفة تعني وجود فرق معنوي عند مستوى احتمالية ($p \leq 0.05$).

شكل (٣) يبين تأثير معاملات بعض العقاقير الخافضة لضغط الدم في تراكيز هرمون T4 في مص الدم.

المناقشة Discussion :

اظهرت نتائج الدراسة الحالية ارتفاع في مستويات هرمون TSH على طول فترة التجربة والتي اظهرت تطابقاً مع الدراسات السابقة التي اوضح فيها ازدياد مستويات TSH عند المعاملة بعقار الاملوديين في ذكور الارانب ، وان الالية الدقيقة لحاصرات قنوات الكالسيوم CCBs غير مفهومة تماماً ، ان الكالسيوم يلعب دوراً في الغدد الصماء (Mittal *et al.*, 1981; Gluskin *et al.*, 1993). ان الاستجابة على مختلف العقاقير قد تعود الى اثارها الانتقائية على قنوات الكالسيوم ومستقبلات النواقل العصبية (Parmar *et al.*, 1986) Neuro transmitter receptors. كما بينت احدى الدراسات ارتفاع مستويات TSH وقد تعود هذه الزيادة الى الية التغذية المرتدة التنظيمية Regulatory Feedback Mechanism (Kaur *et al.*, 2013). واطهرت العديد من الدراسات انخفاضاً معنوياً في تراكيز هرمون TSH والتي قد يعزى سبب حدوثها الى ان الاملوديين يمكن ان يسبب قصور في وظيفة الغدة الدرقية Hypothyroidism من خلال منع او اغلاق قنوات الكالسيوم من النوع L-Type والتي بدورها تعمل على انخفاض افراز هرمونات الغدة الدرقية وتكون هذه الاعراض نادرة جداً (Desireddy *et al.*, 2015). اضافة لحاصرات قنوات الكالسيوم فان حاصرات بيتا ايضا اظهرت ارتفاع في مستويات TSH وهذا جاء مقارب للدراسة التي اجريت على حاصرات بيتا (Brass, 1984). الكابتوبريل ايضا اظهر ارتفاع في مستويات TSH كما ان في احدى الدراسات حيث اظهرت ارتفاع مستويات TSH استجابة لارتفاع T3 في الفئران (Da Motta *et al.*, 2003). بالنسبة لعقار الفالسارتان اظهرت نتائج الدراسة الحالية ارتفاع قليل مقارنة ببقية العقاقير المستخدمة في التجربة ، وجاءت هذه النتائج مطابقة مع احدى الدراسات التي اوضح فيها الى ارتفاع طفيف في مستويات TSH مع زيادة كبيرة في مستويات T3 مقارنة مع المجموعة الضابطة (Wang *et al.*, 2017). قد تعود الزيادة في افراز TSH الى الادرينالين حيث ان له تأثير عليها اذ ان تنظيم الكاتيولامين يشارك في عملية الافراز.

اظهرت نتائج الدراسة الحالية لمستويات هرمون T3 ارتفاعاً قليلاً في تراكيزه مقارنة بمجموعة السيطرة لكل من عقار الاملوديين وعقار الكابتوبريل ، قد يكون السبب في ارتفاع مستويات T3 عند المعاملة بعقار املوديين الى كون هرمون T3 يعمل على خفض او منع تدفق الكالسيوم ، حيث يعمل T3 على منع انخفاض التدفق في الشريان التاجي خلال فترة ضخه، وهذه الالية تعمل على منع حدوث حمل زائد في تدفق الكالسيوم Ca^{++} (Kusuoka & Marban, 1992 ;

(Oshiro *et al.*, 2001). إضافة لدراسة أخرى أظهرت ارتفاع مستويات T3 من خلال استخدام الكابتوبريل عند مقارنتها مع المجموعة الضابطة (Da Motta *et al.*, 2003 ; Shechtman *et al.*, 1991). أما عقار الفالسارتان فأن ارتفاع مستويات T3 كانت عالية ، كما بينت إحدى الدراسات التي أجريت على الفئران ارتفاع كل من T3 و T4 بشكل ملحوظ ، حيث يعمل الفالسارتان على حماية عضلة القلب من خلال تنظيم عامل نمو بطانة الاوعية الدموية Vascular Endothelial Growth Factor (VEGF) لعضلة القلب ، كما ان الدراسة التي أجريت للعام ٢٠١٧ ، أظهرت النتائج مطابقة معها في زيادة مستويات T3 (Shi & Wang, 2013 ; Wang *et al.*, 2017). في حين ان حاصرات بيتا الايتنولول أظهرت زيادة عالية في مستويات T3 وهذه النتائج مغايرة للدراسات السابقة التي بينت انخفاض كبير في ٤ مرضى مصابين بالتسمم الدرقي Thyrotoxicosis ، حيث استخدم عقار البروبرانولول Propranolol وفي نتائج مماثلة لمرضى فرط نشاط الغدة الدرقية كانت النتائج مشابهه في انخفاض مستويات T3 ، او عدم وجود فروق كبيرة في مستويات T3 ، حيث أظهرت إحدى الدراسات التي أجريت على ١٢ مريضا بفرط نشاط الغدة الدرقية عدم حدوث تغيرات كبيرة في T3 (Wartofsky *et al.*, 1975 ; Abbasi *et al.*, 2005 ; Caluk *et al.*, 2015 How *et al.*, 1980). ان هذه النتائج المتضاربة والمختلفة ليس لها تفسير واضح ، اذ ربما يعود السبب الى التقلبات لمستويات الهرمون في اثناء التجربة. يمكن ان يعمل T3 بشكل مباشر على شرايين خلايا العضلات الملساء Arterial smooth muscle cells مما يؤدي الى توسع الاوعية (Ojamaa *et al.*, 1996). اما انخفاضه ممكن ان يؤدي الى زيادة مقاومة الاوعية وبالتالي زيادة ضغط الدم ، كما يمكن ان يؤدي الى زيادة نشاط الجهاز العصبي الودي وانخفاض معدل الترشيح الكبيبي وهذا قد يسبب في زيادة ضغط الدم (Gumieniak *et al.*, 2004 ; Myrup *et al.*, 1995).

ان نتائج الدراسة لم تظهر اختلاف او تغير كبير في مستويات T4 للمجموعة المعاملة بعقار الاملوديين وجاءت هذه النتائج مغايرة للدراسات السابقة التي بينت حدوث انخفاض في مستويات T4 المعاملة بعقاقير حاصرات قنوات الكالسيوم CCBs (Kaur *et al.*, 2013). لم تظهر نتائج الكابتوبريل اختلاف كبير في هذه الدراسة ، وهذا جاء مطابقا للدراسات السابقة التي أجريت على مثبطات الانزيم المحول للانجيوتنسين (الانالابريل Enalapril) حيث لم تظهر تغير في مستويات T4 و T3 و TSH في المرضى المصابين بارتفاع ضغط الدم (Gomez *et al.*, 1985) . كما ان عقار الفالسارتان كانت نتائجه مقارنة لعقار الاملوديين حيث لم يكن هناك تغير كبير في مستويات T4 وهذه جاءت مطابقة مع الدراسة التي اجراها (Wang *et al.*, 2017) ، حيث أظهرت نتائجه عدم وجود اختلاف في مستويات T4 و TSH في الفئران المعالجة بالفالسارتان الا ان مستويات T3 أظهرت ارتفاعا ملحوظا ، إحدى الدراسات أظهرت اختلاف في مستويات T4 حيث كانت مرتفعة بشكل ملحوظ في الفئران المعالجة بعقار الفالسارتان بالمقارنة مع المجموعة الضابطة (Shi & Wang, 2013). ان استخدام عقار Novaten (ايتنولول) ادى الى ارتفاع مستويات T4 في مصل الدم وهذه النتائج جاءت مطابقة للدراسة التي أجريت عام ١٩٩٨ حيث كانت مستويات T4 مرتفعة ومستويات T3 كذلك ، لكن مستويات TSH منخفضة (Bhugra & Gulati, 1998). هذا إضافة الى الدراسة التي اجراها (Abbasi *et al.*, 2005) على حاصرات بيتا (الايتنولول) والتي أظهرت ايضا ارتفاعا في مستويات T4 ، عدة دراسات أظهرت نتائج مختلفة في تأثير الايتنولول في مستويات T4 ، حيث ان إحدى الدراسات والتي كانت تعطي جرعة ١٠٠ mg/day من الايتنولول لم تظهر اي تغير ملحوظ في مستوى T4 (Perrild *et al.*, 1983). في دراسة أخرى وبنفس الجرعة أظهرت نتائجها انخفاضا في مستويات T4 بعد اسبوع من استعمال عقار الايتنولول (How *et al.*, 1980).

References :

- AbbasiNazari, M., Mohammadpoor, A. H., BehjatiArdakani, J., Rouini, M. R., &Gholami, K. (2005).**The Effect of Atenolol on Thyroid Hormons in Subclinical Hyperthyroidism. *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1(4), 243–248.
- Agharazii, M., Douville, P., Grose, J.H., Lebel, M. (2001)**" Captopril suppression versus salt loading in confirming primary aldosteronism " *Hypertension* , 37 : 1440–1443
- Bhugra P. and Gulati O.D. (1998).** Effect of chronic atenolol treatment on responses to noradrenaline and terbutaline in isolated ventricle from hypertensive and hyperthyroid rats. *Current science* 74. 8,25.
- Brass, E. P. (1984).**Effects of antihypertensive drugs on endocrine function. *Drugs*, 27(5), 447–458.
- Caluk S, Caluk J, Osmanovic E.(2015).**Nonthyroidal illness syndrome in off-pump coronary artery bypass surgery. *Anatol J Cardiol* 15: 836–42.
- Da Motta, M. A., Vasconcelos, M. S., Motta, S. T., &Catanho, M. T. A. (2003).**Action of Electric Stimulation and Captopril in Nociception and 3, 5, 3'-Triiodothyronine Secretion in Mice. *Electromagnetic Biology and Medicine*, 22(2–3), 195–201.
- Dawson B. and Trapp R. (2001).** Basic and clinical biostatistics, third edition ,pbl. Lange Medical Books/McGraw–Hill .U.S.A.
- Desireddy, P., Gungam, P., &Kondaveti, S. (2015).** KEYWORDS: Hypothyroidism, Calcium channel blocker, Amlodipine, Adverse drug reaction. *A Case Report Of Calcium Channel Blocker Induced Subclinical Hypothyroidism*, (1017).
- DrugBank® System.(2012).**[Internet database]. Canada: Genome Alberta & Genome Canada, GenomeQuest, Inc. Available from: <http://www.drugbank.ca/drugs/DB00381/>.
- Gluskin LE, Strasberg B, Shah JH.(1981).** Verapamil induced
- Gomez, H. J., Cirillo, V. J., & Irvin, J. D. (1985).**Enalapril: a review of human pharmacology. *Drugs*, 30(1), 13–24.
- Gumieniak O, Perlstein TS, Hopkins PN, Brown NJ, Murphey LJ, Jeunemaitre X, Hollenberg NK, Williams GH. (2004).**Thyroid function and blood pressure homeostasis in euthyroid subjects. *J ClinEndocrinolMetab* . 89: 3455–3461.

Hazari, M. A. H., Arifuddin, M. S., Muzzakar, S., & Reddy, V. D. (2012). Serum Calcium Level in Hypertension. *North American Journal of Medical Sciences*, 4(11), 569–572. <http://doi.org/10.4103/1947-2714.103316>.

How, J., Khir, A.S.M., & Bewsher, D. (1980). The effect of atenolol on serum thyroid hormones in hyperthyroid patients. *Clinical endocrinology*, 13(3), 299–302.

hyperprolactinemia and galactorrhea. *Ann Intern Med* 95:66–67.

Kaur, R.J. Mehta, B. Sneha R. Gehlot, A.A. (2013). Effect of calcium channel blockers on the serum levels of thyroid hormone. *International Journal of Basic & Clinical Pharmacology*. 2013 Aug;2(4):476–479.

Kusuoka H, Marban E. (1992). Cellular mechanisms of myocardial stunning. *Annual Review of Physiology* 54:243–256.

Levine, C.B., Fahrback, K.R., Frame, D., Connelly, J.E., Estok, R.P., Stone, L.R., Ludensky, V. (2003): Effect of amlodipine on systolic blood pressure. *ClinTher*, (1), 25–35.

Mittal, S. R., Mathur, A. K., & Prasad, N. (1993). Effect of calcium channel blockers on serum levels of thyroid hormones. *International journal of cardiology*, 38(2), 131–132.

Myrup B, Bregengard C, Faber J. (1995). Primary haemostasis in thyroid disease. *J Intern Med* . 238: 59–63.

National Heart Foundation of Australia (2016). Guideline for the diagnosis and management of hypertension in adults.

Nelms, M., Sucher, K. P., Lacey, K., & Roth, S. L. (2011). Nutrition therapy & pathophysiology (2nd ed.). Wadsworth, Cengage Learning.

Nelson M. (2010) . Drug treatment of elevated blood pressure. *Australian Prescriber*. (33): 108–112.

Ojamaa K, Klemperer JD, Klein I. (1996). Acute effects of thyroid hormone on vascular smooth muscle. *Thyroid* 1996; 6: 505–512.

Oshiro, Y., Shimabukuro, M., Takasu, N., Asahi, T., Komiya, I., & Yoshida, H. (2001). Triiodothyronine concomitantly inhibits calcium overload and postischemic myocardial stunning in diabetic rats. *Life sciences*, 69(16), 1907–1918.

Parmar SS, Ali B, Magi SB, Brumleve SJ. (1986). Selective effects of calcium channel blockers on diltiazem esterase and high affinity drug receptors (Abstract). International Symposium – Workshop on Calcium Channel Blockers and Heart, 1986.

Perrild H, Hanson JM, Skovsted L, Christensen LK.(1983). Different effects of propranolol, alprenolol, sotalol, atenolol and metoprolol on serum T3 and

Qingshuo ,C., Shouli , B.and Chao, Lu.(2012) " The new approach for captopril detection employing triangular gold nanoparticles –catalyzed luminolchemiluminescence " *Talanta* , 89 :142–148 .

Rang HP, Dale MM, Ritter JM, Flower RJ, Henderson G,(2012).Pharmacology .7th ed. Elsevier, Toronto, 2012, 187,188.

reverse T3 in hyperthyroidism. *ClinEndocrinol(Oxf)* 1983; 13: 139–42.

Rubin , B., Antonaccio , M.J., Goldberg, M.E and et al .(1978) "Chronic antihypertensive effects of captopril (SQ, 14,225), an orally active angiotensin I converting enzyme inhibitor, in conscious 2–kidney renal hypertensive rats " *Eur J Pharmacol* , 51: 377–388 .

Shechtman, O., Fregly, M. J., van Bergen, P., &Papanek, P. E. (1991).Prevention of cold–induced increase in blood pressure of rats by captopril. *Hypertension*, 17(6 Pt 1), 763–770.

Shi, J., LI, B., & Wang, X. (2013).Expression of vascular endothelial growth factor in rat heart with hyperthyroidism heart disease and intervention effect of valsartan on it. *Jiangsu Medical Journal*, 9, 011.

Steffen H M.(1999).Amlodipine—a third generation dihydropyridine calcium antagonist. *Journal of Clinical and Basic Cardiology*,2(1): 45–52.

Wang Xiaogang, Chen Dexuan, and Li Kai. (2017). Effects of valsartan combined with atorvastatin on cardiac function, myocardial enzymes and thyroxine levels in patients with chronic heart failure. *Journal of Hainan Medical College*.

Wartofsky, L., Dimond, R. C., Noel, G. L., Frantz, A. G., &Earll, J. M. (1975). Failure of propranolol to alter thyroid iodine release, thyroxine turnover, or the TSH and PRL responses to thyrotropin–releasing hormone in patients with thyrotoxicosis. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 41(3), 485–490.

Wojewo ,Z.M., Chabielska, E., Mogielnicki, A. Karmkowski, K., Karp, A., Opadczuk , A., Domaniewski, T., Malinowska,-Zaprzalka, M. and Buczek, W.(2006) "

Antithrombotic effect of tissue and plasma type angiotensin converting enzyme inhibitors in experimental thrombosis in rats " J PhysiolPharmacol, 57 : 231-245 .

World Health Organization. (2013).A global brief on hypertension: silent killer, global public health crisis: World Health Day 2013.

Yamaguchi M.(2005).Role of regucalcin in maintaining cellhomeostasis and function.Int J Mol Med. 15:371-389.

Youssef RM, Maher HM, El-kimary EI, Hassan EM and Barary MH.(2013).Validated stability-indicating methods for the simultaneous determination of amiloride hydrochloride, atenolol, and chlorthalidone using HPTLC and HPLC with photodiode array detector. J AOAC int.96(2):313-323.

Zaid AN, Cortesi R, Qaddomi A and Khammash S (2011).Formulation and bioequivalence of two valsartan tablets after a single oral administration. Sci. Pharm., 79: 123-135.

بجوت

الكيمياء

Synthesis and Characterization of Some New 1,5-Benzothiazepine Derivatives from 1-phenyl-3-methyl-1(H)pyrazol-5-one

Fadhil D. Khalid

Tikrit University/College of Science/ Dept. of Chemistry

Abstract:

A series of chalcones (2a-e) have been synthesized by the Knoevenagel condensation between 4-(4-arylidene)-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5-(4H)- which have been prepared in the previous step -and an aromatic aldehyde. These chalcones then have been underwent cyclo-addition reaction with 2-aminothiophenol to produce new series of thiazepines derivatives 3(a-e). The structure of synthesized compounds were confirmed by infrared spectroscopy and $^1\text{H-NMR}$.

Introduction:

Pyrazoles compounds and its derivatives, are well-known class of nitrogen heterocycles system, represent an important position in pesticide and medicinal chemistry for their variety biological activities such as anticancer, anti-tubercular, antidepressant [1], antimicrobial[2], analgesic, anti-inflammatory, antipyretic properties[3-5]. Another pyrazoles derivatives, like chalcones, benzothiazepines are well-known have a wide spectrum of biological activities such as anti-microbial[6], anti-breast cancer [7], anti-convulsant[8], anti-HIV[9], anti-cytotoxic[10], anti-tumor[11], anti-inflammatory[12], free radical scavenger and inhibition of some enzyme[13], anti-fungal[14], anti-tubercular[15]. As a result of these activities various procedures have been worked out for their synthesis and yet numerous derivatives have been synthesized and published[16].

Experimental :

Melting point, are uncorrected and Stuart melting point apparatus using open capillary tube are used. Infrared spectra were recorded on a Schemadzo FTIR-8100s spectrophotometer using KBr disc. $^1\text{H-NMR}$ spectra were measured on a 300 MHz spectrometer. All chemicals were purchased from AlfaAesar chemicals LTD.

Preparation of 1-Phenyl-3-methyl-1(H)-pyrazol-5(H)-one (1):

A mixture of 0.01 mole (1.74 g) of phenyl hydrazine and 0.1 mole (13 ml) of ethylacetoacetate and 3 drops of acetic acid were heated on boiling water bath for 2 hr. with stirring from time to time with a glass rod. The resultant was allowed to cool to RT, then about 70 ml of ether added. It was stirred vigorously until get crystalline of pyrazolone which washed thoroughly with ether to remove colored impurities. The solid thus was filtered, dried and purified by recrystallization from ethanol, Yield 81 %, m.p. 130-131°C [17].

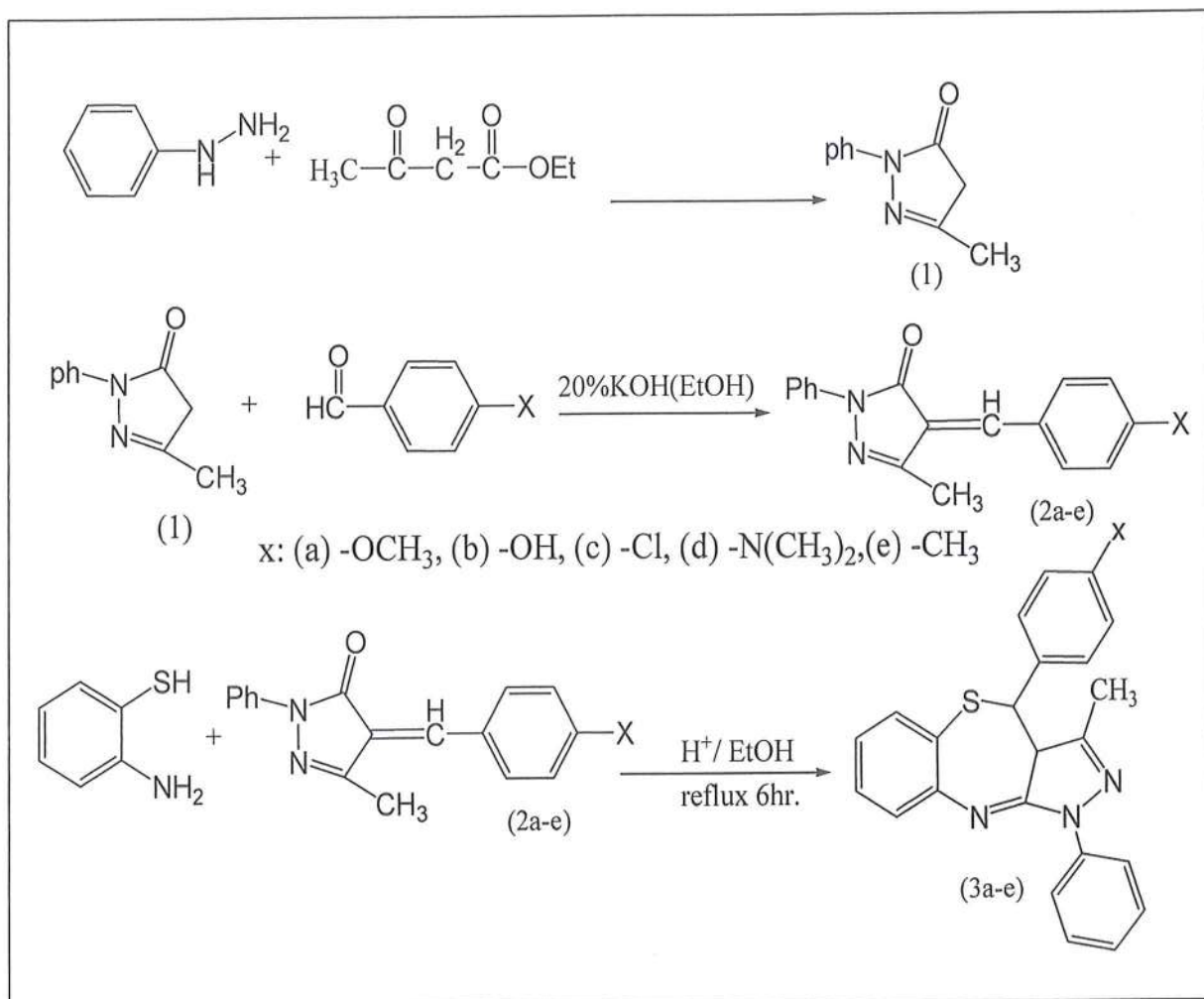
Synthesis of 4-(4-Arylidene)-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5-(4H)-one (2a-e):

Pyrazolone 0.01 mol. (1.74 g) was taken in a 100 mL round bottomed flask, then 50 mL of alcoholic solution of 20% sodium hydroxide was poured into it. The mixture was stirred for about 30 min. Substituted aromatic aldehyde (0.01 mol) was added to the reaction mixture and stirred for 8 hr. The mixture was poured onto crushed ice and the product precipitated by neutralizing with dilute hydrochloric acid. The precipitate was filtered, dried and recrystallized from ethanol. All physico-chemical data are shown in table(1) [18].

Synthesis of 2-(4-Aryl)-(1,5)benzothiazepine-3-methyl-1-phenyl-[4,3-b]-pyrazole (3a-e):

To a solution of chalcone (0.01 mol.) in 10 mL of ethanol, 0.01 mol. of o-amino thiophenol and 2-3 drops of glacial acetic acid were added. The reaction mixture

was refluxed by heating for 6 hours. After completion of the reaction, the resulting solution was cooled and poured into crushed ice. The solid product was filtered and recrystallized from EtOH to benzodiazepine derivatives [12]. All the Physico-chemical details are shown in Table (1).



Scheme (1): synthesized compounds.

Table.1: Physico-Chemical and spectral data of synthesized compounds

Comp. No	X	Molecular formula	Yield (%)	Melting Point (°C)	Infrared data (ν , cm ⁻¹) KBr disc
1		C ₁₀ H ₁₀ ON ₂	79	130-132	3058 C-H _{ar} , 2919 C-H _{al} , 1680 C=O, 1592 C=N .
2a	OCH ₃	C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N ₂		125-128	3090 C-H _{ar} , (2922, 2839) C-H _{al} , 1679 C=O, 1593 C=C _{al} , 1556

					C=N, (1515,1455)C=C _{ar.} ,1030 C-O-C.
2b	OH	C ₁₆ H ₁₃ O ₂ N ₂		160-165	3550-3000 O-H, 3064 C-H _{ar.} , 2922 C-H _{al.} , 1682 C=O, 1630- 1560 (C=C _{al.} ,C=N), (1497,1455) C=C _{ar.} .
2C	Cl	C ₁₆ H ₁₂ ON ₂ Cl		198-201	3059 C-H _{ar.} , 2920 C-H _{al.} , 1683 C=O, 1620-1560 (C=C _{al.} ,C=N), (1499,1455) C=C _{ar.} .
2d	N(CH ₃) ₂	C ₁₉ H ₁₈ ON ₃		180-182	3075 C-H _{ar.} , (2916,2811) C-H _{al.} , 1667 C=O, 1619 C=C _{al.} ,1572- 1552C=N), (1494,1450) C=C _{ar.} , (1374,1320) C-N.
2e	CH ₃	C ₁₇ H ₁₅ ON ₂		196-198	3080 C-H _{ar.} , (2920,2860) C-H _{al.} , 1596 C=N, (1506,1458) C=C _{ar.} .
3a	OCH ₃	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ S		112-115	3070 C-H _{ar.} , (2919,2859) C-H _{al.} , 1681 C=O, 1597 C=C _{al.} , 1579C=N, (1500,1475) C=C _{ar.} ,1031 C-O-C.,
3b	OH	C ₂₃ H ₁₉ ON ₃ S		115-118	3550-3000 O-H, (2918,2848) C- H _{al.} ,1600 C=N, (1496,1456) C=C _{ar.} , 752 C-S-C.
3C	Cl	C ₂₃ H ₁₈ N ₃ SCI		166-169	3070 C-H _{ar.} , (2920,2831) ,1600 C=N, (1494,1456) C=C _{ar.} , 756 C- S-C.
3d	N(CH ₃) ₂	C ₂₅ H ₂₄ N ₄ S		155-160	3050 C-H _{ar.} , (2918,2840) C-H _{al.} , (1606,1548) C=N, (1523,1494, 1434) C=C _{ar.} , (1371, 1323) C-N., 756 C-S-C.
3e	CH ₃	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ S		80-83	3060 C-H _{ar.} , (2916,2848) C-H _{al.} , (1604,1570) C=N, (1504,1479) C=C _{ar.} , 752 C-S-C.

Result and discussion:

The new pyrazolone and thiazepine derivatives were prepared by following the reaction sequences in Scheme 1. We synthesized the intermediate compound 1-phenyl-3-methyl-1(H)-pyrazolone-5(H)-one by reacting phenyl hydrazine with ethyl acetoacetate according to the reporting method [17]. The IR spectra showed C-H stretching at 2919, 3058 cm^{-1} . The spectrum also showed C=O and C=N of pyrazolone ring stretching at 1680 cm^{-1} and 1592 cm^{-1} respectively.

A synthesis of α,β -unsaturated ketones (chalcones): pyrazolones (2a-e) were achieved by base catalyzed condensation of compound 1 with appropriate substituted benzaldehyde in the presence of alcoholic NaOH 20% (scheme 1) which represent Knoevenagel condensation in which the compounds (2a-e) have two acidic hydrogens on α carbon that reacts with the aryl aldehydes to form 4-Arylidine-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone derivatives (2a-e). The spectra of these compounds (2a-e) showed absorption of C-H stretching at 2915-3073 cm^{-1} and of C=O and C=C stretching at 1655-1678 cm^{-1} and 1553-1590 cm^{-1} respectively.

New 1,5-benzothiazepines derivatives 3a-e were synthesized by the cycloaddition of chalcones with o-aminophenol in which the spectral data indicates formation of these compounds. The IR spectra showed absorption of C-H stretching at 2827-2860 cm^{-1} and 2916-2920 cm^{-1} and absorption of C=N at 1596-1648 cm^{-1} . Two bands of absorption of aromatic C=C were noticed at 1494-1523 cm^{-1} and 1439-1450 cm^{-1} while C-S-C bands were noticed at the range 750-756 cm^{-1} .

Table(2) Spectral data of pyrazolone, its chalcones and its benzothiazepines derivatives.

Comp. No.	$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ ppm
3a	2.1-2.2 (dd, 3H, CH_3); 1.2 (s, 1H, CH); 2.1 (s, 3H, CH_3); 4.75 (s, 1H, S-CH); 3,7 (s, 3H, OCH_3); 6.6-7.8 (m, 13H, Ar-H).
3b	1.2, (s, 1H, CH); 2.3 (s, 3H, CH_3); 4.85 (s, 1H, CH); 6.5-8.0 (m, 13H, Ar-H).

3e	0.9 (s, 1H, CH); 1.2 (s, 3H, CH ₃); 2.25 (s, 3H, CH ₃); 4.9 (s, 1H,S-CH); 6.4–8.1(m, 13H, Ar-H).
----	---

Resources:

1. K. Ajay Kumar, P. Jayarooma, Int. J. PharmTech Res.2013,5(4).
2. Youssef, A. M.; Neeland, E. G.; Villanueva, E. B. White, M. S.; El-Ashmawy, I. M.; Patrick, B.; Klegeris, A.;Abd-El-Aziz, A. S. Bioorg. Med. Chem. 2010, 18, 5685{5696}.
3. Stefani, H. A.; Pereira, C. M. P.; Almeida, R. B.; Braga, R. C.; Guzen, K. P.; Cella, R. Tetrahedron Lett. 2005,46, 6833(6837).
4. Kamal El-Dean, A. M.; Geies, A. A. J. Chem. Res. (S)1997, 10, 352{353, (M) , 2255{2269}.
5. Keche, A. P.; Hatnapure, G. D.; Tale, R. H.; Rodge, A. H.; Kamble, V. M. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2012, 22,6611(6615).
6. K. M. Al-jamal, American J. of chem. 4(2)82–87(294).
7. K. I. Aneta, N. S. Rathore and B. Kamar, J. Serb. Chem. Soc, 1977(6)725–731.
8. S. N. Pandeya, D. Kumar and P. K. Verma, Der farmachemica, 4(5)1853–1855,(2012).
9. G. Grandolene, L. Peroli and V. ambrogei, European J. of Medicinal chemistry, 34(a):701–709, (1999).
10. V. R. Votla, R. P. yegella, R. Nadendla and N. V. Ramarao Der FarmaChemicaLettre, 5(5):93–100,(2013).
11. S. Ray, Charusmriti, Asian J. Farm. Clin. Rec. 5(4):160–163,(2012).
12. G.R. Mhaske, S. H. S. Pajod, D. M. Amblac and SH. N. Shelke, Int. J. of innovative Res. Sc: engineering and technology, 3(6):13208–B215(2014).
13. F. L. Ansari, S. Umbyeen, L. Hussain, T. Makhmo, S. A. Naws, Chemistry and biochemistry, 2–487–496,(2005).

14. U. C. Pant, H. Chandra, SH. Goal, P. Slarma and S. Pant, Indian J. of Chem. 45(8):752-757(2006).
15. A. Chowdhury, and G. G. D. Slarma Asian J. FarmaClin. Res. 5(1):60-62 (2012).
16. Levai, J. Jeko, Arkivoc, XVII, 234-240 (2008).
17. R. Vermaa, P. Chawlaa and Sh. K. Sarafb, Der Pharmacia Sinica, 2012, 3 (5):546-555.
18. Sh. R. Pattan, P. A. Rabara, J. S. Pattan, A. A. Bukitagar, V. S. Wkale and Musmade, Indian J. Chem., Vol. 48B, 2009, pp. 1453-1456.

Res. Of chalcones:

1. K. M. Al-jamal, American J. of chem. 4(2)82-87(294).
2. K. I. Aneta, N. S. Rathore and B. Kamar, J. Serb. Chem. Soc, 1977(6)725-731.
3. S. N. Pandeya, D. Kumar and P. K. Verma, Der farmachemica, 4(5)1853-1855,(2012).
4. G. Grandolene, L. Peroli and V. ambrogei, European J. of Medicinal chemistry, 34(a):701-709, (1999).
5. V. R. Votla, R. P. yegella, R. Nadendla and N. V. Ramarao Der FarmaChemicalLettre, 5(5):93-100,(2013).
6. S. Ray, Charusmriti, Asian J. Farm. Clin. Rec. 5(4):160-163,(2012).
7. G.R. Mhaske, S. H. S. Pajod, D. M. Amblac and SH. N. Shelke, Int. J. of innovative Res. Sc: engineering and technology, 3(6):13208-B215(2014).
8. F. L. Ansari, S. Umbyeen, L. Hussain, T. Makhmo, S. A. Naws, Chemistry and biochemistry, 2-487-496,(2005).
9. U. C. Pant, H. Chandra, SH. Goal, P. Slarma and S. Pant, Indian J. of Chem. 45(8):752-757(2006).
10. A. Chowdhury, and G. G. D. Slarma Asian J. FarmaClin. Res. 5(1):60-62 (2012).
11. A. Levai, J. Jeko, Arkivoc, XVII, 234-240 (2008).

chlorocarbonylbenzo[b]thiophene (**1**) which was prepared by the reaction of cinnamic acid with thionyl chloride in DMF and dry pyridine according to the reported method [10]. Reaction between **1** and hydrazine hydrate afforded the acid hydrazide **2** in good yield. The IR spectra showed the N–H stretching absorption near 3140 cm⁻¹ and the C=O stretching one at 1640 cm⁻¹. Condensation of the acid hydrazide **2** with aryl aldehydes in absolute ethanol gave the Schiff bases **3a–e**.

Scheme 1

COOH

ethanol. Yield 75%, m.p. 118–20°C; R_f value: 0.63. IR (KBr): 3099.40 (O–H str), 3011.05 (Ar C–H str), 3396.02 (N–H str), 1614.87 (C=N str) 1698.30 cm⁻¹ (C=O str).

Synthesis of 1-(2-hydroxybenzoyl)-3-methyl-1H-pyrazol-5(4H)-one⁷, **3**

A mixture of 0.01 mole (1.52 g) of 2-hydroxybenzohydrazide **1** and 0.1 mole (13 mL) of ethylacetoacetate were heated on water bath for 2 hr with stirring from time to time with a glass rod. The resultant heavy reddish syrup was allowed to cool to RT. It was washed thoroughly with ether to remove coloured impurities. The solid thus separated out was filtered, dried and purified by recrystallization from

many synthetic pyrazoles are biologically active,¹ and some have shown pharmacological utility as antipyretic, analgesic, and anti-inflammatory agents,^{1,13} as well as for their antimicrobial properties, activities. ⁵ Moreover, this heterocyclic moiety is present within the core structure of numerous drugs, including Celebrex, Viagra, and Zaleplon.⁶

12. 1. Stefani, H. A.; Pereira, C. M. P.; Almeida, R. B.; Braga, R. C.; Guzen, K. P.; Cella, R. *Tetrahedron Lett.* **2005**,
13. *46*, 6833{6837.
14. 2. Kamal El-Dean, A. M.; Geies, A. A. *J. Chem. Res. (S)* **1997**, *10*, 352{353, (*M*), 2255{2269.

15. 3. Keche, A. P.; Hatnapure, G. D.; Tale, R. H.; Rodge, A. H.; Kamble, V. M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 6611{6615.
16. 6611{6615.
17. 4. Desai, N. C.; Joshi, V. V.; Rajpara, K. M.; Vaghani, H. V.; Satodiya, H. M. *J. Fluorine Chem.* **2012**, *142*, 67{78.
18. 220
19. RAHMOUNI et al./Turk J Chem
20. 5. Youssef, A. M.; Neeland, E. G.; Villanueva, E. B. White, M. S.; El-Ashmawy, I. M.; Patrick, B.; Klegeris, A.;
21. Abd-El-Aziz, A. S. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 5685{5696.
22. 6. Ramadan, A. M.; Eltaib, A. A.; Kamal, U. S. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 1637{1667.

23. Pyrazoles (**1a**) are the important members of heterocyclic compounds with two adjacent nitrogens in a five-membered ring system.

Pyrazoles are an important class of five membered heterocyclic compounds; are widely found as the core structure in a large variety of compounds that possess important agrochemical and pharmaceutical activities. Pyrazoles have been the recent target of numerous methodologies, mostly due to their prevalence as scaffolds in synthesis of bioactive compounds and reactions in different media.

Pyrazoles and its derivatives, a class of well known nitrogen heterocycles, occupy an prime position in medicinal and pesticide chemistry for their diverse biological activities. They have been known to exhibit antimicrobial, analgesic, anticancer, anti-tubercular, anti-inflammatory, antidepressant, anticonvulsant, antihyperglycemic, antipyretic, antihelmintic, antioxidant and herbicidal properties. The pyrazole ring is present as the core in a variety of leading drugs such as Celebrex, Sildenafil (Viagra), Ionazlac, Rimonabant and Difenamizole etc. Pyrazole analogues have found use as building blocks in organic synthesis for designing pharmaceutical and agrochemicals; and as bifunctional ligands for metal catalysis.

K. Ajay Kumar, P. Jayarooma, *Int.J.PharmTech Res.* **2013**, *5*(4)

Synthesis and Characterization of cyclic imides derived from Isoniazid, metoclopramide and Evaluation their antibacterial activity.

Malath khalaf Rasheed

Abstract

Cyclic imides derivatives have been synthesized from isoniazid and metoclopramide by the reaction of these drugs with some cyclic anhydrides (succinic, maleic, phthalic and naphthalic) in glacial acetic acid, followed by reduction of carbonyl group using NaBH_4 in absolute ethanol. The resulting products were reacted with benzyl chloride in the excess of K_2CO_3 and DMF as a solvent to give the ether imides derivatives.

The structures of the synthesized compounds have been identified by using the physical and spectral methods such as (FT-IR), ($^1\text{H-NMR}$) and (GC.Mass). The antibacterial activity of the prepared compounds were tested on (*staphylococsaureus* and *pseudomonasaeruginosa*) which have showed antibacterial activity.

Key words: cyclic Imides derivatives, Isoniazid, Metoclopramide.

تحضير وتشخيص ايميدات حلقيه مشتقة من الايزونيازيد والميتوكلوبرامايد وتقييم فعاليتها ضد البكتريا.

*م. د. ملاذ خلف رشيد

*كلية التربية للبنات - قسم الكيمياء - جامعة تكريت

المخلص

تم تحضير مشتقات الايميدات الحلقيه من عقاري (الايزونيازيدو الميتوكلوبرامايد) وذلك بتفاعل العقارين الدوائيين مع بعض الانهيدريدات الحلقيه (السيكسنيك والماليك والفتاليكوالنفتاليك) بوجود حامض الخليك الثلجي، ومن ثم اختزال مجموعة الكاربونيل فيها باستعمال العامل المختزل صوديوم بوروهيدريد (NaBH_4) والايثانول المطلق كمذيب، واستعملت هذه المركبات في تحضير مشتقات الايميدات الايثرية بتفاعلها مع كلوريد البنزيلي بوجود كربونات الصوديوم (K_2CO_3) وثنائي مثيل فورما ميد (DMF) كمذيب. اثبتت صحة التراكيب المحضرة باستخدام الطرائق الفيزيائية والطيفية مثل مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الكتلة (GC.Mass) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$.

جرى اختبار الفعالية الحيوية لبعض المركبات المحضرة ضد نوعي البكتريا (*staphylococcus aureus* and *pseudomonas aeruginosa*) وظهرت النتائج ان للمركبات المحضرة فعالية ضد نوعيهذه البكتريا المذكورة اعلاه.

Introduction

Due to the importance of the imide compounds in different domains of life like medicinal, industrial and agricultural ones, specially the practical one. This urges the researchers to find many methods to prepare them, specially the cyclic imides⁽¹⁾. As they are important raw materials to synthesize the natural products, medicines, and agricultural chemicals, but the polymers are on the contrary of the imides, open chains and have few importance. The cyclic imides are the raw materials^(2,3) to formulate the medicines and the agricultural chemicals⁽⁴⁾. So the polymers are on the contrary of the few importance open-chain imides⁽⁵⁾. The imides replaced from the bio-activity⁽⁶⁾ compounds that showed wide group from the medical activity as anti-inflammation, anti-viruses, anti-anxiety, anti-fungi, anti-microbes analgesic and anti-humor^(7,8,9). The cyclic imides are used in industrial as additives for the oils⁽¹⁰⁾, and used derivatives of phthalimides in prepared azoderivatives⁽¹¹⁾ as compounds for plants like wheat⁽¹²⁾, as insecticides and anti-fungi⁽¹³⁾. The derivatives of imides as perylene compounds are used in making the solar cells⁽¹⁴⁾. The imides formed their cyclic and aliphatic derivatives as colorful complexes with many of the transition minerals ions, so they are used in qualitative and quantitative analysis in the analytical chemistry⁽¹⁵⁾.

Experimental part:

All chemicals which have been used of reagent grade supplied by (Merck, Fluka, BDH and Aldrich). The melting point are determined by Electro thermal melting Apparatus 9300 that are uncorrected. Thin layer chromatography (TLC) was used for monitoring the reaction and to check purity. The FT-IR spectra in the range (400-4000) cm⁻¹ are recorded as KBr disk on FT-IR 8300 Shimadzu spectrophotometer. ¹H-NMR Spectra are recorded on Bruker 400 MHz instrument in DMSO-d₆ with TMS as internal standard. The mass spectra of some compounds are registered by using the apparatus of kind GC.Mass QP-2013.

imide compounds(1-8)⁽¹⁶⁾ preparation of

The imides were prepared by mixing equivalents moles (0.3 mmole) from Isoniazid or Metoclopramide with (0.3 mmole) from each of cyclic anhydrides (succinic, maleic, phthalic and naphthalic) in 10 ml glacial acetic acid with stirring in ice bath. This mixture was refluxed for 4 hours at 120 °C and then the obtained mixture added to 10 ml of HCl (solution). After stirring for 2 hours, 10 ml of distilled water added, the precipitate obtained was washed with water, dried and recrystallized from water and ethanol (1:1), and the table (1) showed some physical properties and percentage of prepared compounds.

imides derivatives compounds (9-16)⁽¹⁷⁾ of alcoholic preparation

Imide compounds (1-8) (0.001 mole) were dissolved in absolute ethanol 15 ml, the solution was heated then added (NaBH₄) (0.002 mole) as reducing agent and the heating is contained for half an hour on the water bath without the solution being evaporated, after added to solution 10 ml from distilled water and then heated for half an hour, left of solution for cooled. The precipitate obtained was formed, filtered and washed by distilled water, dried and recrystallized by water and ethanol (1:1), and the table (2) showed some physical properties and percentage of prepared compounds.

Preparation of ether imides derivatives compounds (16-24)⁽¹⁸⁾

Ether imides derivatives (9-16) (0.001 mole) were dissolved in DMF 10 ml and then added (0.315 g) from K₂CO₃ until the base was dissolved, after that, added (0.002 mole) from benzyl chloride as drops to the solution. The reaction was heated on the water bath at (60-70 °C) for half an hour. The precipitate obtained, filtered, dried and then recrystallized, and the table (3) showed some physical properties and percentage of prepared compounds.

Table(1): some physical properties and the percentages of prepared compounds (1-8).

Comp.	Compounds	Molecular	Color	M.P °C	Yield %
1	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₃	219	White	121-124	69
2	C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₃	217	White	135-138	76
3	C ₁₄ H ₉ N ₃ O ₃	267	White	130-131	95
4	C ₁₈ H ₁₁ N ₃ O ₃	317	Yellow	272-274	62
5	C ₁₈ H ₂₄ N ₃ O ₄ Cl	382	Black	192-194	78
6	C ₁₈ H ₂₂ N ₃ O ₄ Cl	380	White	202-204	65

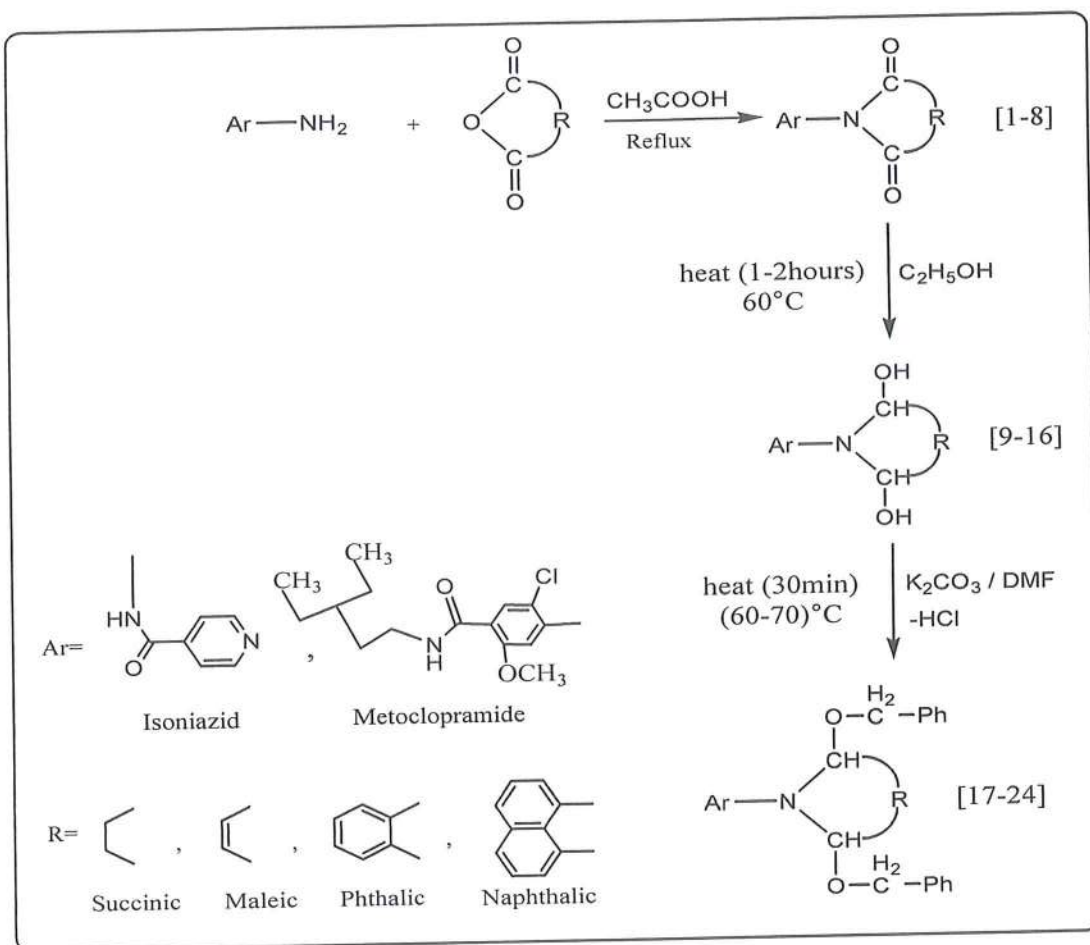
7	$C_{22}H_{24}N_3O_4Cl$	430	White	194-197	76
8	$C_{26}H_{26}N_3O_4Cl$	480	White	106-109	61

Table (2): some physical properties and the percentages of prepared compounds (9-16)

Comp. No.	Compounds Formula	Molecular Weight	Color	M.P °C	Yield %
9	$C_{10}H_{11}N_3O_3$	221	White	262-264	71
10	$C_{10}H_9N_3O_3$	219	Yellow	133-	60
11	$C_{14}H_{11}N_3O_3$	269	Black	269-271	72
12	$C_{18}H_{13}N_3O_3$	319	White	231-233	67
13	$C_{18}H_{26}N_3O_4Cl$	384	Yellow	161-163	89
14	$C_{18}H_{24}N_3O_4Cl$	382	White	142-144	69
15	$C_{22}H_{26}N_3O_4Cl$	432	Black	257-259	55
16	$C_{26}H_{28}N_3O_4Cl$	482	White	104-109	61

Table (3): some physical properties and the percentages of prepared Compounds (17-24).

Comp	Compounds Formula	Molecular Weight	Color	M.P °C	Yield %
17	$C_{24}H_{23}N_3O_3$	401	Yellow	136-139	63
18	$C_{24}H_{21}N_3O_3$	399	Yellow	223-226	72
19	$C_{28}H_{23}N_3O_3$	449	White	133-138	68
20	$C_{32}H_{25}N_3O_3$	499	Yellow	257-259	67
21	$C_{32}H_{38}N_3O_4Cl$	564	Black	242-245	55
22	$C_{32}H_{36}N_3O_4Cl$	562	Yellow	202-205	72
23	$C_{36}H_{38}N_3O_4Cl$	612	White	163-167	54
24	$C_{40}H_{40}N_3O_4Cl$	662	Yellow	256-258	61



Scheme (1) synthesis steps of prepared compounds.

The Discussion

The Spectrum of (FT-IR)

The FT-IR spectra of compounds (1-8) in general showed disappearance of (NH₂) absorption of started materials in (3209-3272)cm⁻¹ and appearance of (C=O) imide group absorption in (1768-1695)cm⁻¹, (N-H) amide in (3320-3211)cm⁻¹ and absorbent bonds at (3081-3055)cm⁻¹ belonged to the (C-H) aromatic group. Also spectra have displayed an asymmetrical (C-N-C) aromatic stretching band at (1288-1012) cm⁻¹, with symmetrical near (1030-1072)cm⁻¹, in addition to (C=C) aromatic and (C-N) groups appeared having the absorbent bands at frequency (1558-1539)(1427-1210)cm⁻¹ respectively^(19,20,21) and as showed in the table (4), the figure (1) showed the FT-IR spectrum for the compound (8).

The compounds (9–16) had showed simple changing at position of some bands. So we find disappearance the band of imide (C=O) group and appearance band of hydroxyl (OH) group at position (3466–3340)cm⁻¹ with appearance the other principle bands as the (C=O), (N–H)amide and (C=C) aromatic and (C–O) bands as well as aliphatic and aromatic (C–H) and the (C–N) group, addition to keeping the other bands at their normal positions as a showed in table (5) and the figure (2) that showed the FT–IR spectrum for the compound(16).

The FT–IR spectra data of compounds(17–24) showed that the distinguished bands appeared simple changings at positions of some bonds, so we find disappearance an stretching band of (OH) hydroxyl group at position (3466–3340) cm⁻¹, due to forming (C–O–C) group that showed the two bands an asymmetrical and symmetrical at position (1175–1012)cm⁻¹, with appearing the other principal bands of (C=O), (N–H)amide and (C=C) aromatic group and (C–O) band as well as (C–H)aliphatic and aromatic band and (C–N)group. FT–IR absorbance spectra are given in Table(6). See fig (3) that appeared the FT–IR spectrum of the compound (24).

Table(4): FT–IR Spectral Data for the prepared compounds(1–8)

IR , KBr, cm ⁻¹							
No. of Comp.	v(N–H) amide	v(C–H) arom	v _{asy.} (CH ₂) v _{sy.} (CH ₂)	v(C=O) imide amide	v(C=C) arom	v(C–N)	v(C–N–C) v _{asy.} , v _{sy.}
1	3320	3012	2920 2840	1695 1648	1587	1405	1288 1012
2	3313	3013	2940 2888	1699 1647	1533	1412	1260 1040
3	3318	3012	2977 2844	1734 1650	1587	1412	1230 1030
4	3212	3015	2937 2887	1734 1647	1581	1402	1260 1035
5	3209	3068	2983 2888	1730 1665	1538	1384	1268 1050

6	3320	3058	2997 2820	1735 1663	1542	1380	1215 1012
7	3211	3056	2994 2887	1768 1659	1543	1389	1240 1040
8	3271	3068	2978 2888	1770 1640	1540	1327	1270 1045

Table (5):FT-IR Spectral Data for the prepared compounds (9-16)

IR , KBr, cm^{-1}							
No. of Comp.	ν (N-H) ν (OH)	ν (C-H) aromali ph	ν (C=O) amide	ν (C=C) arom	ν (C-N)	ν (C-O)	ν (C-N-C) $\nu_{\text{asy}}, \nu_{\text{sy}}$.
9	3466 3420	3064 2885	1633	1579	1378	1115	1216 1066
10	3470 3288	3059 2889	1678	1559	1365	1120	1218 1070
11	3450 3381	3071 2888	1668	1598	1375	1140	1196 1068
12	3462 3345	3074 2895	1618	1579	1375	1154	1135 1068
13	3390 3365	3087 2984	1634	1523	1420	1169	1213 1066
14	3370 3326	3084 2874	1674	1533	1411	1122	1140 1069
15	3356 3355	3087 2870	1688	1542	1416	1136	1211 1124
16	3256 3346	3045 2887	1647	1538	1404	1139	1230 1118

Table (6):FT-IR Spectral Data for the prepared compounds (17-24)

IR , KBr, cm^{-1}						
No. of Comp.	ν (N-H)	ν (C-H) aromali ph	ν (C=O) amide	ν (C=C) arom	ν (C-N) ν (C-O)	ν (C-O-C) $\nu_{\text{sy}}, \nu_{\text{asy}}$

17	3422	3064 2887	1693	1579	1374 1134	1212 1045
18	3291	3059 2870	1598	1559	1365 1132	1195 1034
19	3380	3020 2884	1690	1562	1379 1174	1189 1050
20	3398	3051 2889	1686	1527	1381 1134	1195 1099
21	3333	3072 2888	1674	1550	1420 1178	1218 1033
22	3329	3058 2879	1664	1527	1411 1123	1215 1060
23	3355	3056 2882	1674	1580	1416 1148	1189 1045
24	3286	3087 2864	1622	1577	1400 1174	1220 1085

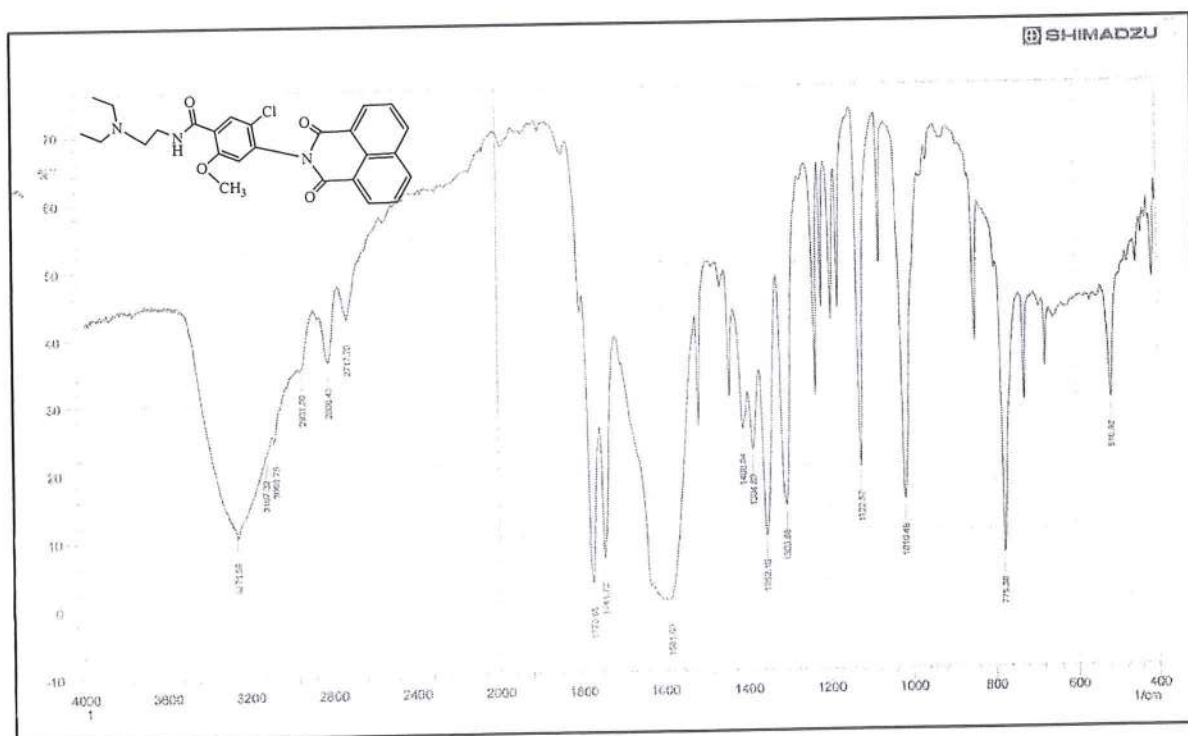


Figure (1): FT-IR Spectrum of compound (8)

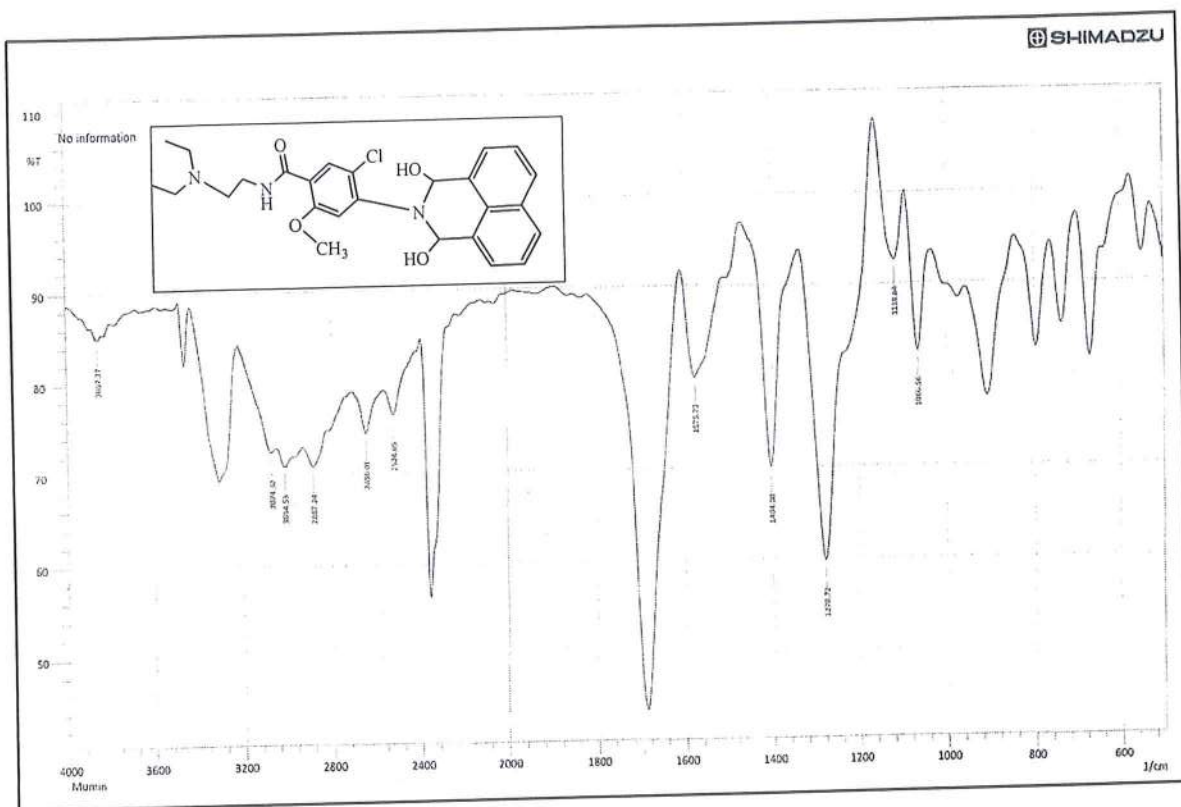


Figure (2): FT-IR Spectrum of compound (16)

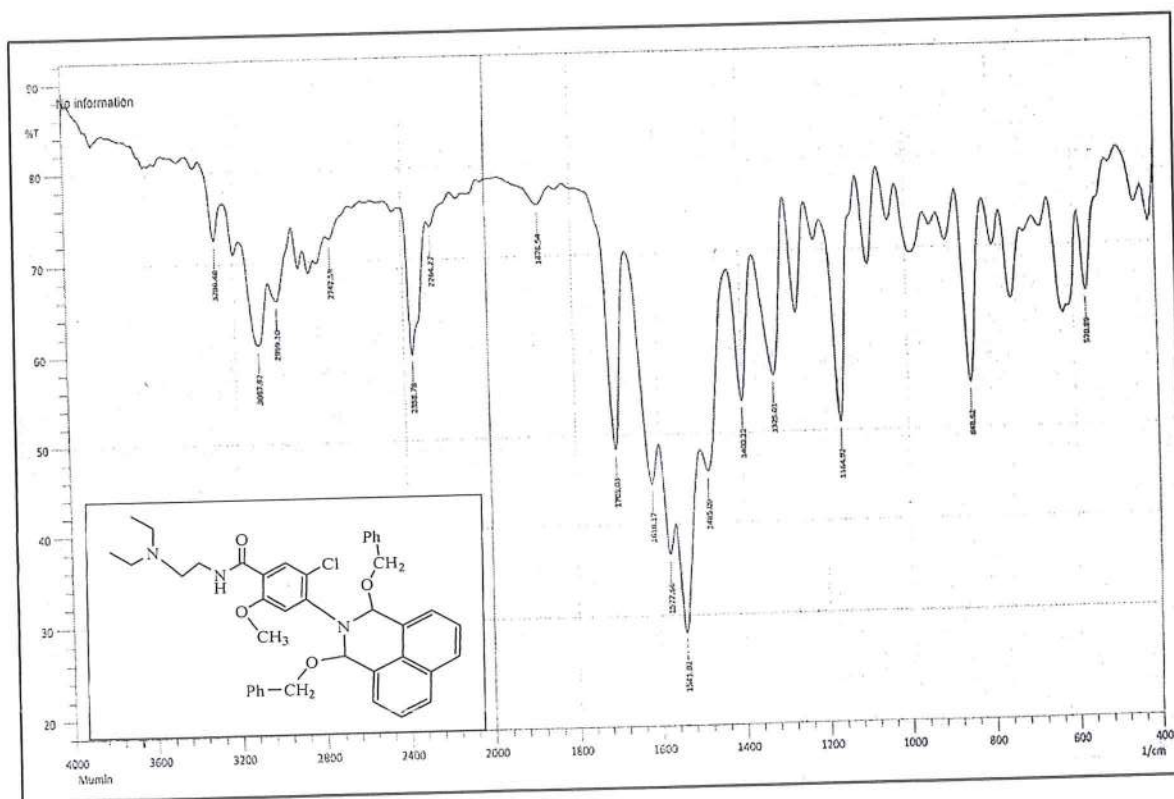


Figure (3): FT-IR Spectrum of compound (24)

¹H-NMR Spectrum of compound (1)

The spectrum of ¹H-NMR for the compound (1) in the DMSO-d₆ solvent substituted by deuterium in the figure(4) singlet signal at position 2.5ppm that returned to the solvent (DMSO) and singlet signal at position 10.460 ppm that faced the proton of(a) NH group and signal at the position 3.747 ppm that belonged to the group (b)CH₂ the five membered ring, and the signals at the positions in the range of (8.045–7.843)ppm that belonged to the four protons to the labeled pyridine ring(d,c)²².

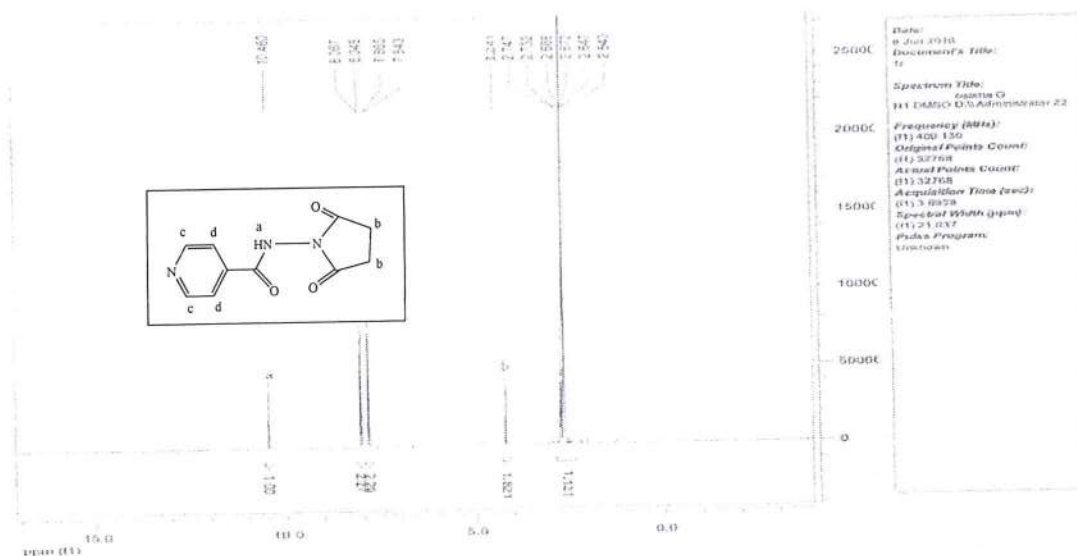


Figure (4): ¹H-NMR Spectrum of compound (1)

The Mass spectrum of compound (16)

The (GC.Mass) technique is used to support and limit the molecular weight of compounds (23,24). Some of the prepared compounds were measured and the results showed that the molecular weight of the compound (16) had appeared a fragmentation at position (321). It the some expected molecular weight to the compound ,but the rest of fragmentationswere returned to the molecular weight for the parts of compound and to their relative abundance in the figure(5).

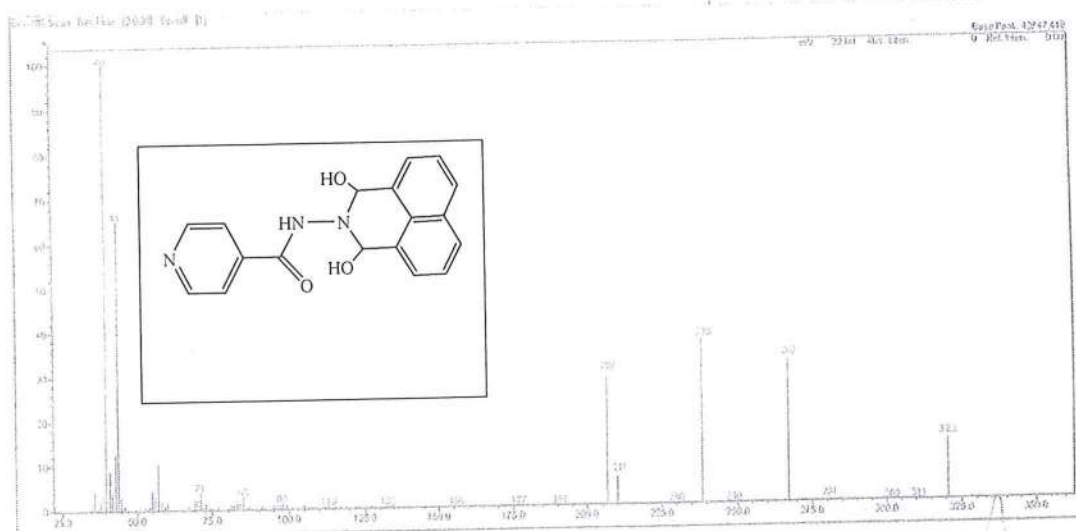


Figure (5): GC.Mass Spectrum of compound (16)

Antibacterial Activity

The results of antibacterial activity of some synthesized compounds and two drugs against two microorganisms (*Staphylococcus aureus* and *pseudomonasaeruginosa*) were presented in table (7).

The results revealed that compounds and two drugs (Isoniazid and metoclopramide) showed activities inhibition less of compared the anti-standard (St. Neomycin sulfate) of using for concentration (7.5 mg /ml).

Table (7): Antibacterial activity for some of the prepared compounds and two drugs for using against two bacterial.

<i>Staphylococcus aureus</i>					<i>pseudomonas aeruginosa</i>				
Sample	St.	A	B	C	Sample	St.	A	B	C
1	20	---	---	11	9	25	10	12	15
3	20	---	---	10	12	25.2	9	11.5	13
4	20.3	7	8	11	13	25	9.5	10.7	12.2
6	---	---	20.1	9	16	25	8	9	12

8	10	8	20.1	14	20	25	11	9	13.5
Isoniazid	---	---	21	---	Isoniazid	25	9	10.2	12
Metoclopramide	10	8	20.1	10	Metoclopramide	25.1	8	10.2	13

a= 5mg/ml

b= 7.5 mg/ml

c= 10 mg/ml

(---) No inhibition.

(St.) Neomycin sulfate 7.5 mg/ml.

References

- 1- Prado T, Regina S, Cechinel-Filho V, Campos Buzzi F, Corrêa R. **Biological evaluation of some selected cyclic imides: mitochondrial effects and in vitro cytotoxicity.** *Z. Naturforsch.* 2004;59(9-10): 663-672.
- 2- Abdel aziz A, Fizabas, Attias M, AL-Obaid AM, AL-Omar, El-Subb A. **Synthesis and biological evaluation of some novel cemic, anti-hyperlipidemia agents.** *Eur. J. med. chem.* 2011;46(9): 4324-43293.
- 3- Simon S, Annette P, Conny Sâthe, Piter S, Miedema, Simone T, Vladimir N, Strocov, Franz Hennies, Jan ER, Alexander F. **Ground state potential energy surfaces around selected atoms from resonant inelastic x-ray scattering.** *Sci Rep.* 2016; 7: 20054.
- 4- Moore RE. Volatile compounds from marine algae. *Acc. Chem. Res.* 1977;10(2):40-7
- 5- Isin DÖ, Karakus N. **Computational study of the intramolecular proton transfer reactions of 3-hydroxytropolone (2, 7-dihydroxycyclohepta-2, 4, 6-trien-1-one) and its dimers.** *J. mol. modeling.* 2010;16(12):1877-82
- 6- Yunnikova LP, Akent'eva TA, Aleksandrova GA. **Synthesis and antimicrobial activity of amines and imines with a cycloheptatriene fragment.** *Pharma. Chem. J.* 2013;46(12):723-5.
- 7- USEPA. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances. **Reregistration Eligibility Decision (RED) Document for N-Octyl bi cycloheptane di carboximide (MGK-264).** 2006.

- 8- Gero M, Helmut R. **Transparent Hydrophilic Materials Containing Covalently Attached PhthalimideAzoDyes.** *Macromolecular Chemistry and Physics* 2012;213(15): 1569-1574.
- 9-Selvam P, De Clercq E, Pannecouque C. Design, **Synthesis, Anti-HIV Activity and Cytotoxicity of Novel Schiff's base of Indeno [1, 2-b] quinoxalin-11-one Derivatives.** *Int. J. Drug Des. Discov.* 2013;4:1017-1019.
- 10-Ping Y, Yancui L, Ke Zeng and Gang Y. **Synthesis and characterization of a new imide compound containing phthalonitrile and phenylethynyl end-groups.** *Desig. Mono. Poly.* 2015; 18(4): 343-349.
- 11-ShahramM,Atae S, Babanzade E, Abouzari L.-Nicotinic-Based poly(amide-ether-imide)s: a new category of soluble, heat-resistant, and flame-retardant polyimides. **Submit an article Back to journal.** 2015; Vol.(18), 451-459.
- 12-Aizawa H. **Metabolic maps: pesticides, environmentally relevant molecules and biologically active molecules.** *Academic Press*; 2001
- 13-Ang CP, Hsiao SH and Yang HW. **Synthesis and characterization of new aromatic poly(amide-imide)s derived from 1,4-bis(4-aminophenoxy)-2-t-butylbenzene and various bis(trimellitimidides).** *Mat. Chem. Phys.* 2000; 64: 116-122.
- 14-Silvia R ,TozatoPb, Valdir-Cechinel F, Fa´timaCB,Rogério C, Silvia M **Biological Evaluation of Some Selected Cyclic Imides: Mitochondrial Effects and in vitro Cytotoxicity.** *Z. Naturforsch.* 2004;59c, 663D672.
- 15-Chen li,wonnbergerH. **Perylene imide for organic photovoltaic, yesterday, Today and tomorrow.** *adv.mater.* 2012,24,613-6361.
- 16-SoleymaniR,TaherM,Hoseynalibeygi **Synthesis of New Poly (amide-imide)s Derivatives Based on Amino Acid Compound** *O.rient. J. Chem.* 2012; Vol. 28(2), 757-772.
- 17-Carl S, Lecher. **Sodiumborohydride reduction of vanillin: allow solvent synthesis of vanillyl alcohol.** Marian College, Indianapolis, IN,, 2006;. (317) 955 6005,
- 18-GarciaAL,Carpes M J, Oca AC, Santos MA,Santana G, Correia ,CC **Williamson ether synthesis.** *j.org.chem.* 2005,70 ,1055-1053.
- 19-Donald L,Pavia. **Introduction to Spectroscopy.** 5th Ed. Paperback 2015; Pp 784.
- 20-Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS ,Vyvyan JR. **Introduction to Spectroscopy.** 5th Ed., Cengage Learning, Stamford, US. 2015; Pp 74, 77

- 21-Parikh VM, Translated by A.H. Khuthier; J. M. Al-Rawi, M. A. Al-Iraqi, In "**Absorption Spectroscopy of Organic Molecules**", *Mosul University*(1985).
- 22-Silverstein RM, Webster FX, Kiemle D, Bryce DL. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th^o d., **John Wiley & Sons**. *New York, US*. 2005; Pp 142, 154.
- 23- Okumura D, Toyoda M, Ishihara M, Katakuse I. **Application of a multi-turn time-of-flight mass spectrometer, multum ii, to organic compounds ionized by matrix-assisted laser desorption/ionization**. *J. Mass Spectrum*.2004; 39(1): 86-90.
- 24-Dhaher SM, **personal communication**, 2002

استعمال طريقة مشتقة نسبة طرح الاطراف في التقدير الآني للعقاقير الطبية كلورفينيرامين ماليت والباراسيتامول والسيدوايفيدرين هيدروكلوريك في الاشكال الدوائية (حبوب)

* مؤمن فريد حمد¹، عماد طارق حنون²

¹ جامعة سامراء - كلية التربية - قسم الكيمياء

² جامعة سامراء - كلية العلوم التطبيقية - قسم الكيمياء

* E-mail Believerpc@uosamarra.edu.iq

Mobile +9647709101055

الخلاصة

في هذا العمل تقدير عقار كلورفينيرامين ماليت والباراسيتامول والسيدوايفيدرين هيدروكلوريك باستعمال طريقة مشتقة نسبة طرح الاطراف بشكل آني ودون الحاجة للفصل المسبق مما يجعل الطريقة بسيطة وحساسة وسريعة، فتراوحت خطية التراكيز لعقار الكلورفينيرامين ماليت بين (٠.١-٤٥ مكغم.مل⁻¹) $R^2 = 0.9995$ ولعقار الباراسيتامول (٠.١-٤٥ مكغم.مل⁻¹) $R^2 = 0.9999$ ولعقار السيدوايفيدرين (١٠-٧٠ مكغم.مل⁻¹) $R^2 = 0.9996$ ، وجد بان النتائج دقيقة ومقبولة بشكل جيد اذ تراوحت %RSD (0.0057- -0.0084) و (0.0023- -0.0029) و (0.0024- -0.0047) و %R.E (0.0024- -0.0047) و (-2.0000-0.2857) و (-2.2857- -0.4000) و (-0.0800-0.0800) و (0.8571) للعقاقير على التوالي، الطريقة المقترحة سريعة وحساسة لتقدير العقاقير كلورفينيرامين ماليت والباراسيتامول والسيدوايفيدرين هيدروكلوريك بشكل آني في الاشكال الصيدلانية .

الكلمات المفتاحية: التقدير الآني ومشتقة نسبة طرح الاطراف وكلورفينيرامين ماليت والباراسيتامول والسيدوايفيدرين هيدروكلوريك

Simultaneous Determination of Chlorpheniramine Maleate, Paracetamol and Pseudoephedrine HCl in drug dosage forms (tablet) use derivative for ratio-subtraction method

*Mumin F. Hamad Al-Samarrai,¹Imad T. Hanoon²

¹Department of Chemistry- College of Education- University of Samarra

²Department of Chemistry- College of Applied Science- University of Samarra

*Corres.author: E-mail Believerpc@uosamarra.edu.iq

Mobile +9647709101055

Abstract

Simple, rapid, reliable and accurate a derivative for ration-subtraction method(DRSM) in determination of the Chlorpheniramine maleate (CPM), Paracetamol (PCM) and Pseudoephedrine HCl (PEH) in drug dosage forms. The linearity was found to be $0.1-40 \mu\text{g.ml}^{-1}$ ($R^2=0.9995$) for CPM, $0.1-40 \mu\text{g.ml}^{-1}$ ($R^2=0.9999$) for PCM and $10-70 \mu\text{g.ml}^{-1}$ ($R^2=0.9996$), this method found precise and accurate with RSD% of (0.0057- -0.0084), (0.0023- -0.0029) and (0.0024- -0.0047) and RE% (-2.0000-0.2857), (-0.4000- -2.2857) and (0.0800-0.8571) for drugs respectively. The proposed method is simple, sensitive and fast for simultaneous determination of derivative ratio subtraction for Chlorpheniramine, paracetamol and pseudoephedrine in pharmaceutical forms.

Key word: Simultaneous determination, derivative ratio Subtraction, Chlorpheniramine, Paracetamol and Pseudoephedrine.

١ . المقدمة

إن للعقاقير الطبية قيد الدراسة، كلورفينيرامين ماليت (CPM) والباراسيتامول (PCM) والسيدوايفيدرين هيدروكلوريك (PEH) أهمية كبيرة من الناحية الطبية. إذ يعرف CPM كيميائياً -3- [3-(4-Chlorophenyl) -3-(pyridine-2-yl) propyl] dim ethylamine وهو من مضادات الهستامين H1 والذي يربط مستقبلات H1 ويحد من عملها الذاتية ويؤدي لاحقاً إلى تخفيف مؤقت من الأعراض السلبية الناجمة عن الهستامين^[1]، أما PCM فهو من العقاقير الخافضة للحرارة، ومسكن للألام، ويستخدم في أشكال صيدلانية مختلفة، ويسمى كيميائياً N-(4- (1S, 2S)-2-methylamino-1-(hydroxyphenyl) acetamide، ويسمى PEH كيميائياً 1-phenylpropan-1-ol hydrochloride، وهو فعال في تخفيف احتقان الأنف^[2]. وكثيراً ما تدخل هذه العقاقير بكميات مختلفة في العديد من الأشكال الصيدلانية المستعملة ضد البرد القارس^[3]، كما أنها تستعمل عادة لعلاج أعراض نزلات البرد^[4]. يبين الشكل ١ التركيب الكيميائي للعقاقير.



الشكل (١): التركيب الكيميائي للكلورفينيرامين ماليت والباراسيتامول والسيدوايفيدرين هيدروكلوريك

بعد التقصي ومراجعة الادبيات لوحظ ان هنالك العديد من طرائق الفصل التي عنت بتقدير هذه العقاقير بصورة مفردة ومزائج، اذ استعملت تقنية الفولتامترية [٨-٥] وتقنية الاطيف [١٣-٩] والكروماتوغرافيا بأنواع عدة منها HPLC [٢٣-١٤] و RP-HPLC [٢٤-٢٥]. على الرغم من أن التقدير كان حساس ودقيق باستعمال تقنيات الكروماتوغرافيا الا انه مكلف، وبسبب ان أطيف هذه العقاقير متداخلة بشكل كبير في المزائج لذا لا يمكن تقديرها بطرائق الطيف الاعتيادية (الكلاسيكية)، ومن اجل التغلب على هذه الصعوبات مثل التكلفة العالية إذا ما استعملت الكروماتوغرافيا وكذلك مشكلة التداخل الكبير الحاصل بأطيف العقاقير الممتزجة يمكن استعمال طريقة المشتقة لنسبة طرح الاطيف، وهي من الطرائق البسيطة جداً والسريعة ويمكن الاعتماد عليها للتقدير الآني مع وجود التداخل في الاطيف، وهذه الطرائق تلقى اهتماماً متزايداً في عملية التقدير، كما ويمكن استعمالها دون أي إجراءات معالجة مسبقة كالفصل والاستخلاص للمخاليط الممتزجة [٢٨-٢٦]. ان الهدف من هذه الدراسة هو استعمال تقنية بسيطة وعملية في التقدير الآني للعقاقير قيد الدراسة في المستحضرات الطبية.

٢. العملي

١.٢. المواد المستخدمة

تم استعمال مواد عالية النقاوة لإجراء كافة القياسات.

- ايثانول (سيكما-الدرج).
- كلورفينيرامين ماليت والباراسيتامول والسيدوايفيدرين هيدروكلوريك (جهزت من الشركة العامة لصناعة الادوية والمستلزمات الطبية، سامراء-العراق).

٢.٢. الأجهزة

استعمل في التقدير جهاز UV-Visible ثنائي الحزمة نوع (Shimadzu) موديل ١٨٠٠، ياباني المنشأ. تم اجراء المسح بين الطول الموجي (190-350nm) للحصول على طيف الامتصاص الصفري.

٣.٢. المحاليل

- المحاليل القياسية

تم تحضير ١٠٠ مكغم/مل من كل عقار من العقاقير قيد الدراسة كلا على حده، ومن ثم تم عمل مزائج حسب النسب الآتية:

- الكلورفينيرامين ماليت
- وضعت كميات مختلفة تراوحت بين (٤٥٠-١ مكغم) من عقار الكلورفينيرامين ماليت في سلسلة من قناني حجمية سعة ١٠ مل، ومن ثم تم إضافة كميات ثابتة (١٥٠ مكغم) من الباراسيتامول والسيدوايفيدرين هيدروكلوريك الى كل قنينة، وأكمل الحجم الى حد العلامة بالكحول.
- الباراسيتامول

نقلت كميات مختلفة من الباراسيتامول تراوحت بين (٤٥٠-١ مكغم) الى سلسلة من قناني حجمية سعة ١٠ مل، واضيف الى كل قنينة كميات ثابتة من الكلورفينيرامين ماليت والسيدوايفيدرين هيدروكلوريك (٢٠٠ مكغم)، وأكمل الحجم الى ١٠ مل بالكحول.

• السيدوايفيدرين هيدروكلوريك

الى سلسلة من قناني حجمية سعة ١٠ مل، نقلت كميات مختلفة من السيدوايفيدرين هيدروكلوريك تراوحت بين (٧٠٠-١٠٠ مكغم)، وبعدها تم إضافة كميات ثابتة من كل الكلورفينيرامين ماليت والباراسيتامول (٥٠ مكغم)، واكمل الحجم الى حد العلامة بالكحول.

- محاليل المستحضرات الصيدلانية

حضرت محاليل المستحضرات الصيدلانية بتركيز ١٥٠ مكغم.مل^{-١} والتي من خلالها تم معرفة ملائمة الطريقة، اذ اخذ معدل وزن حبة واحدة من كل مستحضر ومن ثم اذابتها بالكحول الايثيلي مستعملا قنينة حجمية سعة ١٠٠ مل، ونلاحظ هنالك تفاوت كبير بالكميات لكل عقار في المستحضر الواحد، لذا تم التخلص من هذه المشكلة بإضافة كمية من العقاقير القياسية حتى نرفع من كميتها في المستحضر حتى تكون الكميات متقاربة لجميع العقاقير، ومن المستحضرات الصيدلانية التي تم العمل عليها هي:

- Congestat 4mg chlorpheniramine, 650mg paracetamol & 60mg pseudoephedrine. tablet (SIGMA-Egypt).
- ONE, TWO, THREE 2mg chlorpheniramine, 500mg paracetamol & 30mg pseudoephedrine. tablet (HIKMA-Egypt).
- Panadol Cold & Flu 2mg chlorpheniramine, 500mg paracetamol & 30mg pseudoephedrine. tablet (GLAXOSMITHKLINE).

٤.٢ . طريقة العمل

- التقدير الآني لمزيج العقاقير قيد الدراسة

لإجراء العمل حسب الطريقة المقترحة، يجري العمل وفق مرحلتين الأولى طرح طيفا العقاران اللذان يعتبران متداخلان من طيف المزيج لجميع العقاقير وناتج عملية الطرح هو طيف العقار المطلوب تقديره وحسب المعادلة الآتية:

$$A.spc1 = A.spc. mix - A.spc.2+3$$

$$A.spc2 = A.spc. mix - A.spc.1+3$$

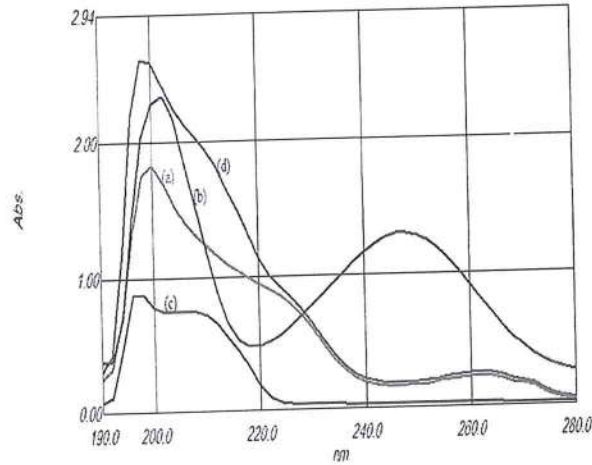
$$A.spc3 = A.spc. mix - A.spc.1+2$$

اما المرحلة الثانية فتجري باشتقاق الاطياف الناتجة من عملية الطرح ومن ثم تحدد المناطق التي سوف يتم العمل عليها لكل عقار (٢٩)، وحضرت محاليل هذه الطريقة كما في الفقرة (٣.٢).

٣ . النتائج والمناقشة

١.٣. أطياف الامتصاص

سجلت أطياف الامتصاص للعقاقير قيد الدراسة كلا على حدي وممتزجة كما في الشكل (٢)، وبين (a) طيف الامتصاص للكلورفينيرامين ماليت (١٥ مكغم.مل⁻¹) اذ نلاحظ ظهور اعلى قمة لهذا العقار عند الطول الموجي (200 نانومتر)، (b) طيف الامتصاص للباراسيتامول (١٥ مكغم.مل⁻¹) ونلاحظ ان اعلى امتصاص عند الطول الموجي (٢٤٨ نانومتر)، (c) طيف الامتصاص للسيدوايفيدرين هيدروكلوريك (١٥ مكغم.مل⁻¹) ويلاحظ ان اعلى امتصاص عند الطول الموجي (١٩٧ نانومتر)، (d) طيف الامتصاص لمزيج العقاقير الثلاثة، ومن خلال ملاحظة طيف المزائج يتبين مدى التداخل الكبير الحاصل عند وجود جميع العقاقير سوية، ولحل هذا المشكل الحاصل بسبب التداخل بين الاطياف نلجأ لطريقة العمل المذكورة وايضاً نتجنب طريقة الفصل الطويلة والمكلفة للوقت ونتجنب استخدام طرائق الكروماتوغرافيا المكلفة اقتصادياً.

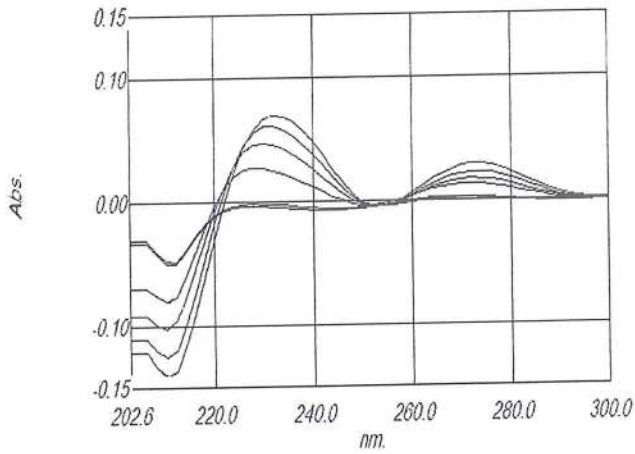


الشكل (٢): طيف الامتصاص، (a) عقار الكلورفينيرامين ماليت ١٥ مكغم.مل⁻¹، (b) عقار الباراسيتامول ١٥ مكغم.مل⁻¹، (c) عقار السيدوايفيدرين هيدروكلوريك ١٥ مكغم.مل⁻¹، (d) مزيج من العقاقير

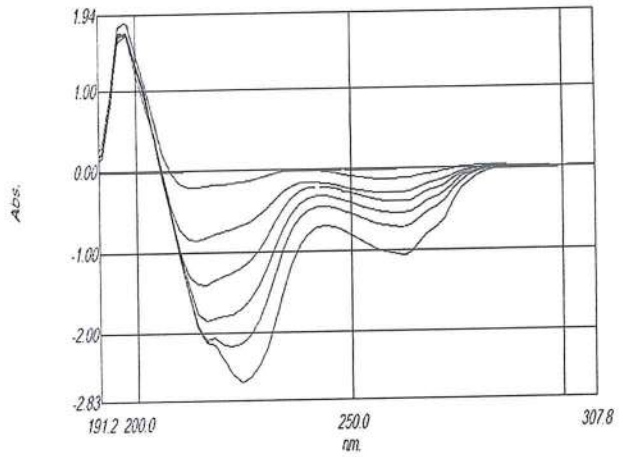
٢.٣. طريقة المشتقة نسبة طرح الاطياف

بحسب هذه الطريقة يتم طرح طيفا عقارين يعتبران متداخلان من طيف مزيج العقاقير وناتج هذه العملية هو طيف العقار المراد تقديره ومن ثم نعمل مشتقة الطيف لنتائج العملية، فعند تقدير عقار الكلورفينيرامين ماليت تم اخذ سلسلة من التراكيز كما مین في الفقرة (٣.٢) ومن ثم وضع لكل تركيز من التراكيز المأخوذة تركيز ثابت من كلا العقارين اللذان يعتبران متداخلان (الباراسيتامول والسيدوايفيدرين)، وان تركيز هذين العقارين تم اختياره بعناية كبيرة حتى يكون ناتج العملية من تراكيز عقار الكلورفينيرامين ماليت المراد تقديره مطاوعة لقانون بير وذو مدى جيد، فكان التركيزان المختاران من العقارين المتداخلين هو (١٥ مكغم.مل⁻¹)، وناتج العملية أجريت عليه عملية المشتقة ومن ثم

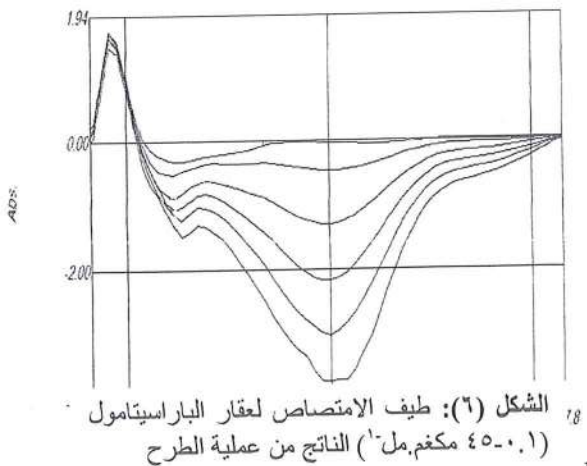
اختيرت المناطق الخاصة بهذا العقار وبين الشكل (٣) أطيف عقار الكلورفينيرامين ماليت ناتجة من عملية الطرح ولسلسلة من التركيزات، كما ويبين الشكل (٤-٥) مشتقة الطيف لهذه التركيزات، وتعاد نفس العملية لعقار الباراسيتامول اذ تم اختيار تركيز ثابت (٢٠ مكغم.مل^{-١}) من عقارين الكلورفينيرامين ماليت والسيدوايفيدرين اللذان يعتبران متداخلان مع عقار الباراسيتامول، وناتج العملية أجريت عليه عملية المشتقة ومن ثم اختيرت المناطق الخاصة لعقار الباراسيتامول، وبين الشكل (٦) أطيف عقار الباراسيتامول ناتجة من عملية الطرح ولسلسلة من التركيزات، كما ويبين الشكل (٧-٨) مشتقة الطيف لهذه التراكيز، وأجريت نفس الخطوات عند تقدير عقار السيدوايفيدرين اذ كان تركيز العقاران المتداخلان من (الكلورفينيرامين ماليت والباراسيتامول) هو (٥ مكغم.مل^{-١})، وناتج العملية أجريت عليه عملية المشتقة ومن ثم اختيرت المناطق الخاصة لعقار السيدوايفيدرين، وبين الشكل (٩) أطيف عقار السيدوايفيدرين ناتجة من عملية الطرح ولسلسلة من التركيزات، كما ويبين الشكل (١٠-١١) مشتقة الطيف لهذه التراكيز.



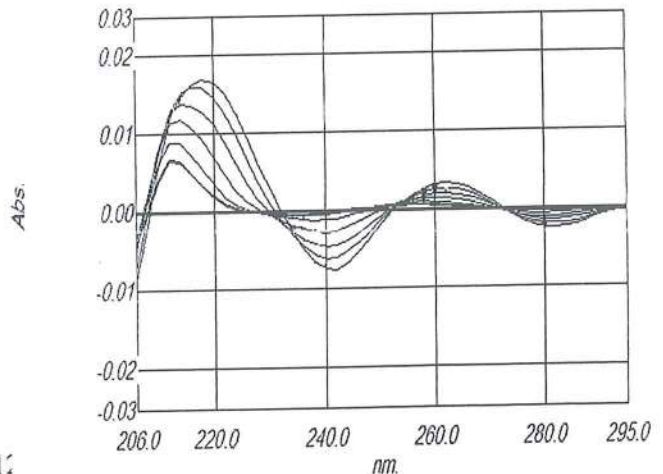
الشكل (٤): طيف المشتقة الاولى لعقار الكلورفينيرامين الناتج من عملية الطرح



الشكل (٣): طيف الامتصاص لعقار الكلورفينيرامين (٤٥٠.١ مكغم.مل^{-١}) الناتج من عملية الطرح

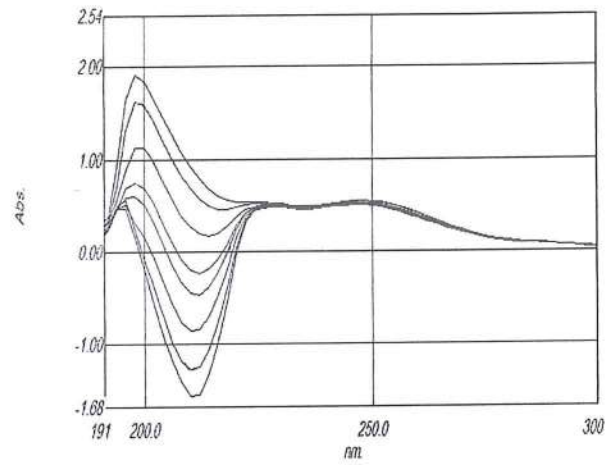
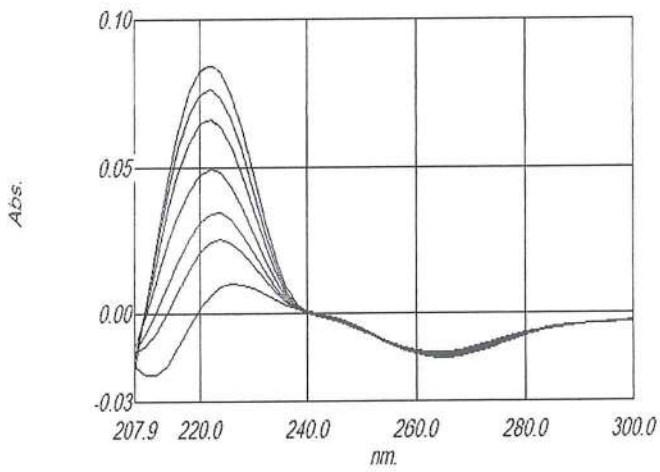
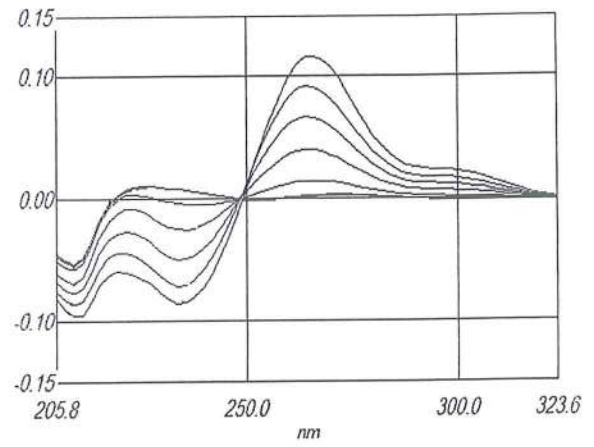
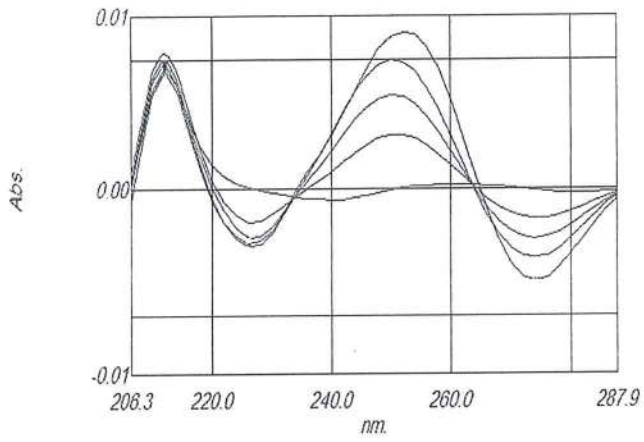


الشكل (٦): طيف الامتصاص لعقار الباراسيتامول (٤٥٠.١ مكغم.مل^{-١}) الناتج من عملية الطرح

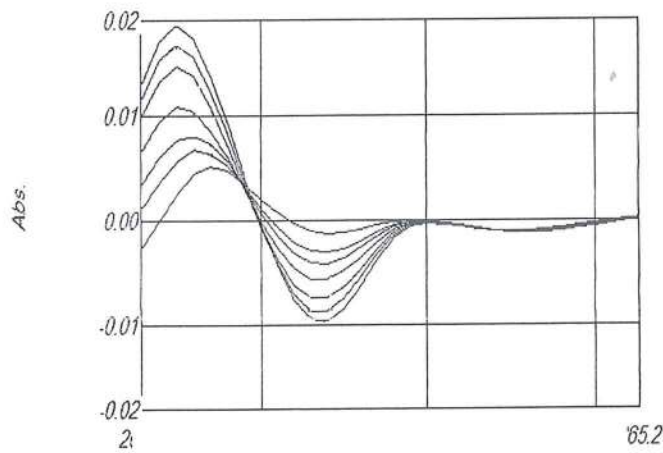


الشكل (٥): طيف المشتقة الثانية لعقار

١٠٠-٧٠ مكغم. مل^{-١} الناتج من عملية الطرح



الشكل (٩): طيف الامتصاص لعقار السيدوايفيدرين (١٠-٧٠ مكغم. مل^{-١}) الناتج من عملية الطرح



٣.٣ الحسابات ومنحنيات المعايرة

على ضوء أفضل الظروف المختارة لاختيار التراكيز التي تم العمل عليها وبعد اجراء التحليل الاحصائي لأغلب الخصائص التحليلية يلاحظ بان خطية الرسوم البيانية لمنحنيات المعايرة كانت مختلفة من عقار لعقار اخر ضمن الطريقة المقترحة، فتراوحت خطية التراكيز لعقار الكلورفينيرامين مالييت بين (٠.١-٤٥ مكغم.مل⁻¹) ولعقار الباراسيتامول (٠.١-45 مكغم.مل⁻¹) ولعقار السيدوايفيدرين (١٠-٧٠ مكغم.مل⁻¹)، كما وجد ان قيم معامل الارتباط بين (٠.٩٩٩٥-٠.٩٨٤٣) و (٠.٩٩٩٩-٠.٩٩٠٦) و (٠.٩٩٩٦-٠.٩٩٨٠) وقيم حدود الكشف مابين (-0.0437-0.2813 مكغم.مل⁻¹) و (-0.0017-2.1856 مكغم.مل⁻¹) و (-0.0073-0.0024 مكغم.مل⁻¹) ، للعقاقير على التوالي، وكما في الجدول (١).

٤.٣ الدقة والتوافق

بعد ما تم تحديد أفضل الظروف، حسب دقة وتوافق الطريقة المقترحة، فوجد ان قيم النسبة المئوية للخطأ النسبي تتراوح بين (-2.0000-0.2857) و (-2.2857 -0.4000) و (0.0800-0.8571)، بينما تراوحت النسبة المئوية للانحراف القياسي النسبي بين (-0.0084 -0.0057) و (-0.0023 -) و (0.0029) و (-0.0047 -0.0024)، للعقار الكلورفينيرامين والباراسيتامول والسيدوايفيدرين على التوالي، ولتراكيز مختلفة منها، والجدول (٢) يوضح نتائج التحليل.

٥.٣ تطبيق الطريقة

لمعرفة ملائمة الطريقة المقترحة في التطبيق، تم تقدير العقاقير قيد الدراسة بصورة ناجحة وسريعة في بعض الاشكال صيدلانية، ويبين الجدول (٣) نتائج التطبيق.

٦.٣ مقارنة الطريقة المقترحة

يلاحظ ان الطريقة المقترحة لتقدير العقاقير المذكورة أعلاه من الطرائق المهمة والدقيقة والحساسة في ضوء النتائج التي تم الحصول عليها إذا ما قورنت هذه النتائج مع بعض نتائج طرائق أخرى، وكما في الجدول (٤).

الجدول (١): نتائج تحليل العقاقير الكلورفينيرامين والباراسيتامول والسيدوايفيدرين باستعمال الطريقة المقترحة.

Compound	Order of derivative	Mode of calculation	λ (nm)	Regression equation	R ²	D. L. $\mu\text{g. ml}^{-1}$	L.O.Q $\mu\text{g. ml}^{-1}$
----------	---------------------	---------------------	----------------	---------------------	----------------	------------------------------	------------------------------

Chlorpheniramine maleate drug	First	Peak to base line	212	$y = -0.002x - 0.0488$	0.997	- 0.000 3	- 0.000 8
			235	$y = 0.0016x - 0.0023$	0.992 7	- 0.102 1	- 0.309 3
			273	$y = 0.0006x + 0.0025$	0.997 9	0.002 9	0.008 7
		Peak area	260- 290	$y = 0.0082x + 0.0473$	0.999 5	0.001 5	0.004 6
		Peak to peak	212- 235	$y = -0.0036x - 0.0465$	0.996 9	- 0.004 3	- 0.013 2
	Second	Peak- to- base line	220	$y = 0.0004x + 0.0021$	0.998 9	0.096 1	0.291 2
			242	$y = -0.0002x - 0.0006$	0.996 8	- 0.281 3	- 0.852 6
			262	$y = 6E-05x + 0.001$	0.999 5	0.003 8	0.011 5
		Peak area	210- 226	$y = 0.0035x + 0.0152$	0.984 3	0.043 7	0.132 3
			240- 268	$y = -0.0021x - 0.0018$	0.984 8	- 0.002 1	- 0.006 4
		Peak to peak	242- 262	$y = 0.0002x + 0.0016$	0.998 2	0.023 8	0.072 2
		Zero cross	272.7	$y = 6E-05x + 0.0005$	0.999 5	0.007 6	0.023 1

Paracetamol drug	First	Peak- to- base line	236	$y = -0.0021x + 0.0071$	0.997 3	0.000 5	0.001 6
			266	$y = 0.0025x + 0.0023$	0.999 8	0.001 7	0.005 0
		Peak to Peak	236- 266	$y = -0.0047x + 0.0048$	0.999 3	0.001 3	0.003 9
		Peak area	224- 246	$y = -0.0128x - 0.0034$	0.990 6	- 0.205 3	- 0.622 2
			250- 280	$y = 0.0345x + 0.0133$	0.999 9	0.000 5	0.001 6
Second	Peak- to- base line	274	$y = -0.0002x - 5E-05$	0.995 8	- 2.185 6	- 6.623 1	
Pseudoephedrine drug	First	Peak- to- base line	222	$y = 0.0014x - 0.0132$	0.999	- 0.000 3	- 0.001 0
		Peak area	216- 232	$y = 0.0044x + 0.0349$	0.999 4	0.000 1	0.000 3
		Zero cross	240.5	$y = 0.0014x - 0.0141$	0.998	- 0.000 3	- 0.000 8
	Second	Peak- to- base line	210	$y = 0.0003x - 0.0022$	0.998 7	- 0.002 0	- 0.006 1
			228	$y = -0.0002x + 0.0005$	0.999 6	0.007 3	0.022 1

		Peak to Peak	210-228	$y = 0.0004x - 0.0024$	0.9991	-0.0024	-0.0071
--	--	--------------	---------	------------------------	--------	---------	---------

الجدول (٣): حساب دقة وتوافق نتائج تحليل العقاقير الكلورفينيرامين والباراسيتامول والسيدوايفيدرين بطريقة العمل المقترحة

Compound	Taken ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)	Fond * ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)	Relative error %	Relative standard deviation %
Chlorpheniramine maleate drug	25	24.5	-2.0000	0.0084
	35	35.1	0.2857	0.0057
Paracetamol drug	25	24.9	-0.4000	0.0023
	35	34.2	-2.2857	0.0029
Pseudoephedrine drug	25	25.02	0.0800	0.0024
	35	35.3	0.8571	0.0047

* Average of three determinations.

الجدول (٤): تقدير العقاقير الكلورفينيرامين والباراسيتامول والسيدوايفيدرين في عدد من المستحضرات الصيدلانية حسب الطريقة المقترحة.

Pharmaceutical preparation	Drugs	Labeled amount mg/tablet	Found amount mg/tablet & capsule			
			Mean value*	RSD%	E%	Rec%
Congestat 4mg chlorpheniramine, 650mg paracetamol & 60mg pseudoephedrine. tablet (SIGMA-Egypt)	CPM	4	4.03	0.0154	0.9916	100.99
	PCM	650	650.36	0.0008	0.0568	100.05
	PEH	60	60.01	0.0004	0.0322	100.03

ONE, TWO, THREE 2mg chlorpheniramine, 500mg paracetamol & 30mg pseudoephedrine. tablet (HIKMA-Egypt).	CPM	2	2.05	0.024 8	2.700 0	102.7 0
	PCM	500	500.38	0.001 0	0.076 4	100.0 7
	PEH	30	30.02	0.001 2	0.073 3	100.0 7
Panadol Cold & Flu 2mg chlorpheniramine, 500mg paracetamol & 30mg pseudoephedrine. tablet (GLAXOSMITHKLINE).	CPM	2	2.02	0.011 5	1.100 0	101.1 0
	PCM	500	500.42	0.000 9	0.085 8	100.0 8
	PEH	30	30.042	0.001 1	0.140 0	100.1 4

* Average of three determinations

الجدول (٥): مقارنة بين نتائج الطريقة المقترحة ونتائج طرائق أخرى.

Statistical Information	Proposed modalities			HPLC method		
	CPM	PCM	PEH	CPM	PCM	PEH
R.S.D%	٠.٠٠٥٧	٠.٠٠٢٣	٠.٠٠٢٤	0.5-0.7	0.58-2.18	---
L.O.Q $\mu\text{g.ml}^{-1}$	-0.0008	٠.٠٠٥٠	٠.٠٠٠٣	---	5.6×10^{-4}	---
D.L. $\mu\text{g.ml}^{-1}$	-0.0003	٠.٠٠٠٥	٠.٠٠٠١	---	1.7×10^{-4}	1.75
The linearity $\mu\text{g.ml}^{-1}$	0.1-45	0.1-45	10-70	10-60	---	30-240
Rec%	١٠٠.٩٩	١٠٠.٠٥	١٠٠.٠٣	٩٩.٧	98.25- 102.12	---
Ref.	---	---	---	31	30	32

- 1- Chlorpheniramine Maleate, 2014 <http://www.drugbank.ca/drugs/DB01114>.
- 2- B Goodman, K Parler, D Blumenthal, I Buxton. Goodman and Gillman's, 2008, Manual of Pharmacology and Therapeutics. USA, McGraw-Hill Medical Publishing Division.
- 3- A.P. Dewani, B Barik, V Chipade, R Bakal, A Chandewar and S Kanungo, RP-HPLC-DAD method for the determination of phenylephrine, paracetamol, caffeine and chlorpheniramine in bulk and marketed formulation, 2014, Arabian Journal of Chemistry, 7(5): 811-816.
- 4- E Souri, A Rahimi, N Shabani and M Barazandeh, 2015, Development of a Rapid Derivative Spectrophotometric Method for Simultaneous Determination of Acetaminophen, Diphenhydramine and Pseudoephedrine in Tablets, Iran J Pharm Res, 14(2): 435-442.
- 5- A Paula, P Eisele, D Nobile, C Ricardo, L Henrique and E Romão, 2013, Simultaneous Square-Wave Voltammetric Determination of Paracetamol, Caffeine and Orphenadrine in Pharmaceutical Formulations Using a Cathodically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrode, Electroanalysis, 25: 1734-1741
- 6- S Chitravathi and N Munichandraiah, 2016, Voltammetric determination of paracetamol, tramadol and caffeine using poly(Nile blue) modified glassy carbon electrode, Journal of Electroanalytical Chemistry, 764: 93-103.
- 7- Y Bouabia, A Farahia, N Labjarc, S El Hajjajid, M Bakasseb and M El Mhammedi, 2016, Square wave voltammetric determination of paracetamol at chitosan modified carbon paste electrode: Application in natural water samples, commercial tablets and human urines, Materials Science and Engineering: C, 58: 70-77.
- 8- M Teferaa, A Getoc, Tessemaa and Admassie, 2016, Simultaneous determination of caffeine and paracetamol by square wave voltammetry at poly(4-amino-3-hydroxynaphthalene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrode, Food Chemistry, 210: 156-162.

- 9- S Wadher, T Kalyankar and P Panchal, 2013, Development and Validation of Simultaneous Estimation of Chlorpheniramine Maleate and Phenylephrine Hydrochloride in Bulk and Capsule Dosage Form by Ultra-Violet Spectrophotometry, *International Journal of ChemTech Research CODEN (USA)*, 5(5): 2410–2419.
- 10- X. Cao, L Luo, Y Ding, X Zou, R Bian and B Actuators, 2008, 129: 941–946
- 11- S Gajanan, P Mohite, and S Jadhav, 2013, Development and Validation of UV-Visible Spectrophotometric Method for Simultaneous Determination of Eperisone and Paracetamol in Solid Dosage Form, *Adv Pharm Bull*, 3(2): 447–451.
- 12- AAshoura, AMaha, M Abdel-Kawy, B Mohammad and E Zeiny, 2015, Simultaneous spectrophotometric determination of overlapping spectra of paracetamol and caffeine in laboratory prepared mixtures and pharmaceutical preparations using continuous wavelet and derivative transform, *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(2): 186–192.
- 13- CArama and CGeorgita, 2002, Simultaneous determination of paracetamol, chlorpheniramine and pseudoephedrine by partial least squares method, *Farmacia*, 50:30–36.
- 14- M Mamiński, M Olejniczak, M Chudy, ADybko and ZBrzózka, 2005, *Anal. Chim. Acta*, 540: 153–157
- 15- R Rafael, C Sandro, M Michelle. A, MLívia, A Rodrigo, TWallans and M Eduardo, 2015, Simultaneous determination of caffeine, paracetamol, and ibuprofen in pharmaceutical formulations by high-performance liquid chromatography with UV detection and by capillary electrophoresis with conductivity detection, *Journal of Separation Science*, 38 (10): 1657–1662.
- 16- LCarnevale, 1983, Simultaneous determination of acetaminophen, guaifenesin, pseudoephedrine, pholcodine and paraben preservatives in cough mixture by high-performance liquid chromatography. *J. Pharm. Sci.* 72:196–198.

- 17- T Biemer, 1987, Simultaneous analysis of acetaminophen, pseudoephedrine hydrochloride and chlorpheniramine maleate in a cold tablet using an isocratic, mixed micellar high-performance liquid chromatographic mobile phase, *J. Chromatogr.*, 410: 206–210.
- 18- G Lopez, I Hornillos and A Jimenez, 1997, Development and validation of a high-performance liquid chromatography method for the determination of cold relief ingredients in chewing gum, *J. Chromatogr. A.* 775: 179–185.
- 19- M Ali, MGhori, SRafiudin and A Khatri, 2007, A new hydrophilic interaction liquid chromatographic (HILIC) procedure for the simultaneous determination of pseudoephedrine hydrochloride (PSH), diphenhydramine hydrochloride (DPH) and dextromethorphan hydrobromide (DXH) in cough-cold formulations, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 43: 158–167.
- 20- G Hadad, SEmara and W Mahmoud, 2009, Development and validation of a stability-indicating RP-HPLC method for the determination of paracetamol with dantrolene or/and cetirizine and pseudoephedrine in two pharmaceutical dosage forms, *Talanta*, 79: 1360–1367.
- 21- EKalogria, MKoupparis and IPanderi, 2010, A porous graphitized carbon column HPLC method for the quantification of paracetamol, pseudoephedrine, and chlorpheniramine in a pharmaceutical formulation, *J. AOAC Int.* 93:1093–1101.
- 22- N Ali, H Zaazaa, MAbdelkawy and M Magdy, 2011, Simultaneous determination of paracetamol and diphenhydramine hydrochloride in presence of paracetamol degradation product. *Pharm. Anal. Acta.* 2:140–148.
- 23- EDeconick, P Sacre, SBAudewyns, PCourselle and D Beer, 2011, A fast ultra-high pressure liquid chromatographic method for qualification and quantification of pharmaceutical combination preparations containing paracetamol, acetyl salicylic acid and/ or antihistamines, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 56:200–209.
- 24- A Dewania, B Barika, V Chipadeb, R Bakalb, A Chandewarb, S Kanung, 2014, RP-HPLC-DAD method for the determination of phenylephrine, paracetamol,

- caffeine and chlorpheniramine in bulk and marketed formulation, *Arabian Journal of Chemistry*, 7(5): 811–816.
- 25- MHala, ISalama, SMostafa, E EL–Kady and M EI–Sadek, 2015, Development and validation of a sensitive UHPLC–MS/MS method for the simultaneous analysis of tramadol, dextromethorphan chlorpheniramine and their major metabolites in human plasma in forensic context: application to pharmacokinetics, *Biomedical Chromatography*, 29(7): 998–1007.
- 26- M Kazemipour, M Ansari, 2005, Derivative spectrophotometry for simultaneous analysis of chlorpheniramine maleate, phenylephrine HCl, and phenylpropanolamine HCl in ternary mixtures and pharmaceutical dosage forms. *Iran. J. Pharm. Res.* 4: 147–153.
- 27- B Tehrani, S Mirkamali, ESouri andForoumadi A, 2012, Derivative spectrophotometric method for simultaneous determination of nickel (II) and copper (II) using 6-(anthracen-2-yl)-2, 3-dihydro-1, 2, 4-triazine-3-thione. *Asian J. Chem*, 24:4517–4521.
- 28- ESouri, M Amanlou, S Shahbazi and Bayat M,2010, Development and validation of a rapid derivative spectrophotometric method for determination of tropicamide in eye drops, 6:171–178.
- 29- H Darwish, Metwally and A El Bayoumi, 2015, Novel Ratio Subtraction and Isoabsorptive Point Methods for Determination of Ambroxol Hydrochloride and Doxycycline in their Combined Dosage Form: Development and Validation, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research* January, 14 (1): 133–140.
- 30- JFraneta, 2002, HPLC assay of acetylsalicylic acid, paracetamol, caffeine and phenobarbital in tablets, *Il Farmaco*, 57(9): 709–713.
- 31- C Yin, C Tang and X Wu, 2003, HPLC determination of aminophylline, methoxyphenamine hydrochloride, noscapine and chlorphenamine maleate in compound dosage forms with an aqueous–organic mobile phase, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 33(1): 39–43.

- 32- S Karakuş, İKüçükgüze andŞKüçükgüzel, 2008, Development and validation of a rapid RP-HPLC method for the determination of cetirizine or fexofenadine with pseudoephedrine in binary pharmaceutical dosage forms, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 46(2): 295-302.

التقدير الطيفي للترايفلوبيرازين في مستحضراته الصيدلانية بتفاعل الاقتران التاكسدي باستخدام كاشف ٤-امينو ٣-هيدروكسي بنزوات الصوديوم

د. محسن حمزه بكر
قسم الكيمياء كلية التربية للبنات
جامعة تكريت

الخلاصة:

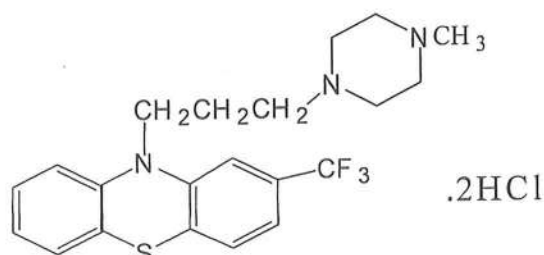
تم استخدام كاشف جديد للتقدير الطيفي لعقار ترايفلوبيرازين في المستحضرات الصيدلانية. تعتمد طريقة التقدير على تفاعل الاقتران التاكسدي بين الكاشف ٤-امينو ٣-هيدروكسي بنزوات الصوديوم مع الترايفلوبيرازين هيدروكلوريد بوجود العامل المؤكسد بيرويدات الصوديوم في وسط قاعدي لتكوين ناتج ملون يذوب في الماء وله اعلى امتصاص عند الطول الموجي ٦٠٢ نانومتر. كانت حدود قانون بير ٢-٣٢ مايكروغرام/مل. وبلغت الامتصاصية المولارية 1.01×10^4 لتر. مول^{-١}. سم^{-١}. وكان الانحراف القياسي النسبي لا يزيد عن ٤.٣% ومعدل الخطأ النسبي ٣.٥%. تم تطبيق الطريقة بنجاح لتقدير الترايفلوبيرازين في المستحضرات الصيدلانية على شكل حبوب. وقد تم استخدام كل من اختبار t واختبار F للمقارنة مع الطريقة القياسية.

كلمات مفتاحية:

Trifluoperazine, 4-amino 3- hydroxyl sodium benzoate, oxidative coupling, Spectrophotometry

المقدمة:

يُعدّ ترايفلوبيرازين هيدروكلوريد (Trifluoperazine Hydrochloride, TFPH) من المشتقات الفينوثيازينية المهمة والصيغة التركيبية له :



اما الصيغة الجزيئية له $C_{21}H_{24}F_3N_3S \cdot 2HCl$ ووزنه الجزيئي ٤٨٠.٤ غم/مول، وهو عقار مضاد للكتابة (Antipsychotic) ويستخدم كعلاج لمرض انفصام الشخصية (Schizaophoenia) (١). يوجد بهيئة أقراص (Tablets). وله أسماء تجارية شائعة وفق تسميات الشركات المصنعة له منها Stelazine و Salabid.

تم تقدير الترايفلوبيرازين هيدروكلوريد بطرائق تحليلية مختلفة منها التسحيحية^(٣,٢) والطيفية^(٤-٩) وطرائق كروماتوغرافية^(٩-١١) وغيرها^(١٢,١٣).

الاجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة

- جهاز المطياف مزدوج الحزمة نوع

Shimadzu UV-Visible Spectrophotometer UV-1800

- خلايا كوارتز وسليكا عرض مقداره اسم.
- جهاز قياس الدالة الحامضية pH meter Jenway3310
- ميزان حساس نوع Sartorius BL 210S
- حمام مائي نوع Memmert

الكواشف والمواد الكيميائية المستخدمة:

انجميع المواد الكيميائية المستخدمة على درجة عالية من النقاوة.

- محلول قياسي ترايفلوبيرازين هيدروكلوريد ١٠٠٠ مايكروغرام/مل ($10 \times 2.08 \times 10^{-3}$ مولاري)
حُضِرَ بإذابة ٠.١٠٠٠ غرام من مسحوق ترايفلوبيرازين هيدروكلوريد في كمية من الماء المقطر ثم أكمل الحجم إلى حدّ العلامة في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مل بنفس المذيب. ثم حضر منه محلول مخفف بتركيز ١٠٠ مايكروغرام/مل ($10 \times 2.08 \times 10^{-4}$ مولاري) وذلك بتخفيف ١٠ مل من المحلول القياسي ١٠٠٠ مايكروغرام/مل في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مل وأكمل الحجم إلى حدّ العلامة بالماء المقطر .
- محلول بارا - امينو -٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم (1×10^{-2}) (AHB, C₇H₁₀O₅Na) مولاري
حضر المحلول بأذبة ٠.٢١١١ غرام بالماء المقطر واكمل الحجم الى حد العلامة في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مل بالماء المقطر .
- محلول بيرويدات الصوديوم ٠.٠١ مولاري
حضر بإذابة ٠.٢١٣٩ غرام في الماء المقطر وإكمال الحجم بالمذيب نفسه في قنينة سعة ١٠٠ مل.
- محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠.٠٥ مولاري تقريبي
حُضِرَ بإذابة ٠.٢٠٠٠ غرام من المادة النقية في ١٠٠ مل من الماء المقطر .
- محاليل المستحضرات الصيدلانية ١٠٠ مايكروغرام/مل
المستحضرات الصيدلانية الحاوية على ترايفلوبيرازين هيدروكلوريد موجودة بشكل حبوبهبي :
المستحضر الصيدلاني (ايرالزين Iralzin) ١ ملغم والمستحضر الصيدلاني سلابيد (Salabid) ١ ملغم.

حُضِرَ محلولي المستحضرين الصيدلانيين المذكورين بتركيز ١٠٠ مايكروغرام/ مل بنفس الطريقة، اذ تتضمن طحن ١٠ حبات من المستحضر الصيدلاني للحصول على وزن ١٠ ملغم، ثم اذابتها في كمية معينة من الماء المقطر وترشيح المحلول، وبعد ذلك وضع الراشح في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مل وأكمل الحجم إلى حدّ العلامة بالماء المقطر.

النتائج والمناقشة

المبدأ العام للطريقة :

عند إضافة محلول العامل المؤكسد أيون البيريونات إلى محلول العقار تريفلوبيرازين هيدروكلوريد ثم إضافة محلول الكاشف بارا - امينو - ٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم يتكون ناتج ذي لون اخضر بتفاعل الاقتران التاكسدي.

الدراسة التمهيدية:

عند إضافة ٢ مل من محلول بارا - امينو - ٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم إلى ٣ مل من محلول تريفلوبيرازين هيدروكلوريد بوجود ١ مل من محلول أيون البيريونات في وسط قاعدي يتكون ناتج ذي لون اخضر، له اعلى امتصاص عند الطول الموجي ٦٠٢ نانومتر في حين أنّ المحلول الصوري لم يعطِ أي امتصاص في هذه المنطقة.

دراسة ضبط الظروف المثلى :

تمَّ إجراء التجارب اللاحقة باستخدام ٣ مل من محلول تريفلوبيرازين هيدروكلوريد ذي تركيز ١٠٠ مايكروغرام / مل في حجم نهائي ٢٥ مل (١٢ مايكروغرام/مل) وقياس امتصاص المحاليل عند الطول الموجي ٦٠٢ نانومتر مقابل المحلول الصوري .

تأثير الحامض او القاعدة

تمَّت هذه الدراسة باستخدام أحجام مختلفة تتراوح بين ٠.٥ - ٣.٥ مل من حوامض وقواعد مختلفة بتركيز ٠.١ مولاري لمعرفة تأثير الدالة الحامضية والنتائج مبينة في الجدول رقم ١.

الجدول رقم ١ تأثير الدالة الحامضية

0.1M	ml of acid or base/ Abs.							
	With out	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5
HCl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

CH ₃ COOH	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NH ₄ OH	٠.١٧٢	٠.١٨٤	٠.١٧٦	٠.١٨٢	٠.١٩	٠.١٩٨	٠.٢٠٣	٠.٢٠٤
NaOH	٠.٢٢٥	٠.٢٧٤	٠.٢٩١	٠.٣١٥	٠.٣٢٤	٠.٣٣٢	٠.٣٣١	٠.٣٢٩

لُوحِظَ من الجدول أعلاه أنّ أعلى امتصاص كان عند حجم ٢ مل من ٠.١ مولاري هيدروكسيد الصوديوم لذا تمّ اعتماده في التجارب اللاحقة .

تأثير كمية كاشف الاقتران

تمّت دراسة تأثير كمية كاشف الاقتران بأخذ حجوم مختلفة من محلول بارا - امينو - ٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم ذي التركيز 1×10^{-2} مولاري تتراوح بين ٠.٥ - ٤ مل مع حجوم مختلفة (٠.٥ - ٤ مل) من محلول ترايفلوبيرازين هيدروكلوريد ذي التركيز ١٠٠ مايكروغرام / مل (تتراوح بين ٢ - ١٦ مايكروغرام / مل) بوجود ١ مل من محلول أيون البيريونات ذي التركيز 1×10^{-2} مولاري و ٢ مل من محلول 0.1 مولاري هيدروكسيد الصوديوم في حجم نهائي ٢٥ مل والنتائج مدونة في الجدول رقم ٢.

جدول رقم ٢ تأثير كمية كاشف الاقتران

ml of Reagent $1 \times 10^{-2} M$	Abs. /ml of Trifluoperazine .2HCl 100µg/ml				
	٠.٥	١	٢	٣	٤
٠.٥	٠.٠٤٥	٠.١٤٩	٠.٢٨٧	٠.١٤٧	٠.٥٦٨
١	٠.٠٦٤	٠.١٧٣	٠.٢٩٣	٠.٢٨٢	٠.٦١٩
١.٥	٠.٠٩٤	٠.١٨	٠.٣٥٤	٠.٣٢٥	٠.٦٤١
٢	٠.٠٩٦	٠.١٨٢	٠.٢٨٥	٠.٣٣٩	٠.٦٧٦
٢.٥	٠.٠٧٩	٠.١٧٥	٠.٢٥٩	٠.٣٢٢	٠.٦٦٦
٣	٠.٠٦٤	٠.١٤٢	٠.٢٧١	٠.٣٤٥	٠.٦٥٤
٣.٥	٠.٠٦٦	٠.١٨	٠.٢٦٩	٠.٣٥٢	٠.٦٤٥
٤	٠.٠٥٣	٠.٢١٤	٠.٢٧٤	٠.٣٣٢	٠.٦٦٤

لُوحِظَ من النتائج المبينة في الجدول أعلاه أنّ حجم ٣ مل من محلول بارا - امينو -٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم ذي التركيز 1×10^{-2} مولاري أعطى أعلى قيمة للامتصاص لذا تمّ اعتماده في التجارب اللاحقة.

اختيار أفضل عامل مؤكسد

أخذَ ١ مل من كل من العوامل المؤكسدة المستخدمة ذي التركيز 1×10^{-2} مولاري و ١ مل من محلول الكاشف بارا - امينو -٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم ذي التركيز 1×10^{-2} مولاري والنتائج مدونة في الجدول رقم ٣.

جدول رقم ٣ اختيار أفضل عامل مؤكسد

Oxidizing agent $10^{-2}M$	Absorbance
Ammonium ferric sulphate	٠.٠٠٩
N-Bromosuccinimide	٠.١٢٨
Ammonium ceric sulphate dehydrate	٠.٢١٥
Sodiumperiodate	٠.٣٣٧
Potassium Iodate	٠.٢٠٦

لُوحِظَ من الجدول أعلاه أنّ أيون البيريودات يعطي أعلى امتصاص للنتائج الملون عند الطول الموجي 602 نانومتر مقارنة ببقية العوامل المؤكسدة المستخدمة، لذا تمّ استخدامه كأفضل عامل مؤكسد في التجارب اللاحقة .

تأثير كمية العامل المؤكسد

تمّت دراسة تأثير العامل المؤكسد محلول أيون البيريودات 1×10^{-2} مولاري من خلال إضافة أحجام ٠.٥-٣.٥ مل منه إلى قنّانٍ حجمية سعة ٢٥ مل تحتوي على ٣ مل من محلول تريفلوبيرازين هيدروكلوريد ذي التركيز ١٠٠ مايكروغرام /مل من محلول الكاشفبارا - امينو -٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم 1×10^{-2} مولاري ومن ثم إضافة ٢ مل من ٠.١ مولاري هيدروكسيد الصوديوم وإكمال الحجم إلى حدّ العلامة بالماء المقطر والنتائج مدونة في الجدول رقم ٤.

الجدول رقم ٤ تأثير كمية العامل المؤكسد

ml of $10^{-2}M$ periodate	Absorbance
٠.٥	٠.٢٨٧

١	٠.٢٩٣
١.٥	٠.٣٣١
٢	٠.٣٣٧
٢.٥	٠.٣٣٥
٣	٠.٢٦٣
٣.٥	٠.٣١١

لُوحظَ من خلال النتائج المبينة في الجدول أعلاه أنَّ أفضل حجم يعطي أعلى امتصاص للنتائج الملون هو ضمن المدى ١.٥ - ٢.٥ وأختيرَ ٢ مل منه وثُمَّ اعتماده في التجارب اللاحقة .

تسلسل الإضافات

تَمَّتْ دراسة تأثير تغيير تسلسل إضافة مواد التفاعل على امتصاص الناتج الملون بإجراء عدد من التجارب، وقد وُجِدَ أنَّ تسلسل الإضافة (II) يحقق أعلى امتصاص للنتائج الملون لذا تَمَّ اعتماده في التجارب اللاحقة والنتائج مدونة في الجدول رقم ٥ .

جدول رقم ٥ تسلسل الإضافات

number Order	Order of addition	Absorbance
I	T + R + O + B	٠.٢١٥
II	T + R + B + O	٠.٣٣٥
III	T + B + R + O	٠.٢٨٧
IV	T + O + R + B	٠.٣٠٣

إذ إنَّ محلول تريفلوبيرازين هيدروكلوريد (T) ومحلول الكاشفبارا - امينو - ٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم (R) ومحلول أيون البيرويدات (O) ومحلول هيدروكسيد الصوديوم (B)

استقرارية ناتج التفاعل

تمت هذه الدراسة بأخذ ثلاثة حجوم مختلفة (وهي ٢ و ٣ و ٤ مل) من محلول تريفلوبيرازين هيدروكلوريد ذي التركيز ١٠٠ مايكروغرام / مل يمثل تراكيز ٨ و ١٢ و ١٦ مايكروغرام / مل وإضافة ٣ مل من محلول الكاشفارا - امينو - ٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم ذي التركيز 1×10^{-1} مولاري و ٢ مل من هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز ٠.١ مولاري ثم إضافة ١ مل من محلول أيون البيريونات ذي التركيز 1×10^{-1} مولاري في قنينة حجمية سعة ٢٥ مل وإكمال الحجم إلى حدّ العلامة بالماء المقطر، إن قيمة امتصاص الناتج الملون تبقى مستقرة لمدة لا تقل عن ٦٠ دقيقة، وتعدّ مدة مناسبة لإتمام العديد من القياسات والنتائج مدونة في الجدول رقم ٦.

جدول رقم ٦ استقرارية ناتج التفاعل

μg of TFPH	Absorbance / min. standing time									
	5	10	15	20	25	30	35	٤٠	٥٠	٦٠
٨	٠.٢٦٢	٠.٢٨ ١	٠.٢٧٩	٠.٢٨٠	٠.٢٧٧	٠.٢٨ ٢	٠.٢٨٥	٠.٢٧٨	٠.٢٨٤	٠.٢٨٣
١٢	٠.٣١٣	٠.٣٣ ٥	٠.٣٣٧	٠.٣٣٨	٠.٣٣٤	٠.٣٣ ٩	٠.٣٣٧	٠.٣٣٥	٠.٣٣٦	٠.٣٣٤
١٦	٠.٤٢٤	٠.٤٢ ٩	٠.٤٣٠	٠.٤٢٧	٠.٤٢٨	٠.٤٣ ٢	٠.٤٢٩	٠.٤٣٣	٠.٤٣٤	٠.٤٣١

تأثير المذيب

تمت دراسة تأثير بعض المذيبات على ناتج التفاعل الملون المتكون من تفاعل التريفلوبيرازين هيدروكلوريد معبارا - امينو - ٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم بوجود أيون البيريونات في وسط هيدروكسيد الصوديوم، فقد استخدمت في هذه الدراسة قناني حجمية سعة ١٠ مل وبعد إكمال الإضافات تحت الظروف المثلى تمّ إكمال الحجم إلى حدّ العلامة بمذيبات عضوية مختلفة، تمّ أخذ طيف الامتصاص لكل محلول مقابل محلوله الصوري والنتائج مدونة في الجدول رقم ٧.

الجدول رقم ٧ تأثير المذيب

Solvent	Absorbance
Ethanol	٠.٢٨٢
Acetone	٠.٣٢٣

Dimethyl sulphoxide	٠.٣٣٩
Water	٠.٣٣٨

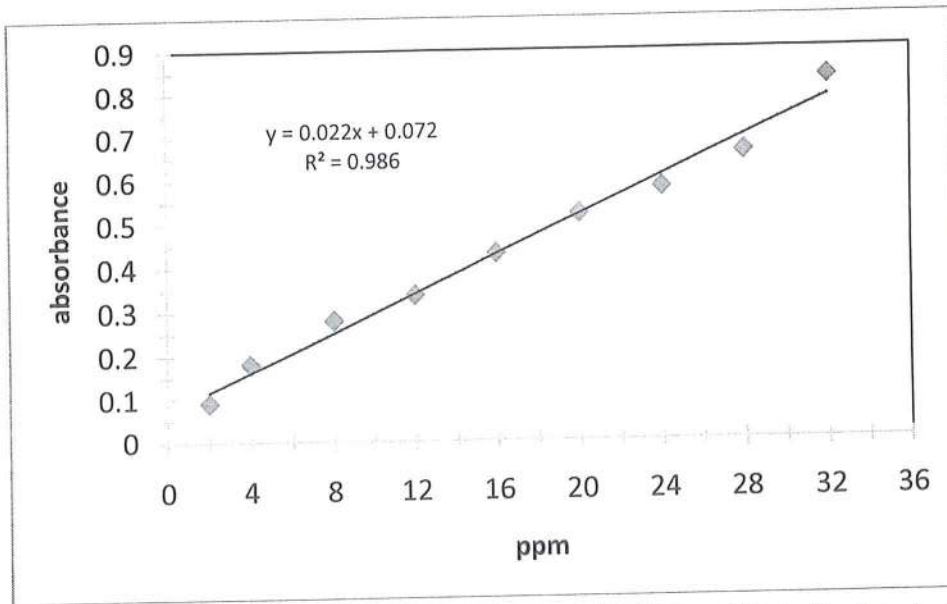
أنَّ النتائج المبينة في الجدول اعلاه تشير إلى أن الماء يُعدُّ وسط جيد للتفاعل ويعطي أعلى امتصاص عند الطول الموجي ٦٠٢ نانومتر فضلاً عن توفره ورخص ثمنه.

طيف الامتصاص النهائي

تمَّ قياس طيف الامتصاص النهائي بعد الوصول إلى الظروف المثلى وهي استخدام ٣ مل من محلول تريفلووبرازين هيدروكلوريد ذي تركيز ١٠٠ مايكروغرام / مل و ٣ مل من الكاشف بارا - امينو - ٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم ذي التركيز 1×10^{-2} مولاري و ٢ مل من هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز ٠.١ مولاري و ١ مل من العامل المؤكسد أيون البيريونات ذي التركيز 1×10^{-2} مولاري، بعد إتمام الإضافات وفق الظروف المثلى للتفاعل وإكمال الحجم إلى حدِّ العلامة في قنينة حجمية سعة ٢٥ مل بالماء المقطر، تمَّ قياس امتصاص الناتج الأخضر اللون مقابل محلوله الصوري وجدَّ أنه يعطي أعلى امتصاص عند الطول الموجي ٦٠٢ نانومتر في حين أنَّ محلوله الصوري لم يعطِ أي امتصاص في هذه المنطقة.

طريقة العمل المعتمدة ومنحني المعايرة

إلى سلسلة قنان حجمية سعة ٢٥ مل تحتوي على تراكيز متزايدة من ٢ - ٣٢ مايكروغرام / مل من محلول تريفلووبرازين هيدروكلوريد (٠.٥ - ٨ مل من تركيز ١٠٠ مايكروغرام / مل) أُضيفَ ٣ مل من محلول الكاشف بارا - امينو - ٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم ذي التركيز 1×10^{-2} مولاري و ٢ مل من محلول المادة المؤكسدة أيون البيريونات ذي التركيز 1×10^{-2} مولاري و ٢ مل من هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز ٠.١ مولاري ثم أُكمل الحجم إلى حدِّ العلامة بالماء المقطر. وتمَّ رسم الطيف وقياس امتصاص المحاليل مقابل المحلول الصوري عند الطول الموجي ٦٠٢ نانومتر، والشكل رقم ١ يمثل منحني المعايرة الذي يتبع قانون بير في حدود التراكيز ٢ - ٣٢ مايكروغرام / مل من محلول تريفلووبرازين هيدروكلوريد ويحصل الانحراف عن قانون بير عند تراكيز أكثر من ٣٢ مايكروغرام / مل، وأعطى معامل ارتباط مقداره ٠.٩٨٦. وتمَّ حساب قيمة الامتصاصية المولارية وبلغت قيمتها 1.1×10^4 لتر.مول^{-١}.سم^{-١}.



الشكل رقم ١ منحنى المعايرة لتقدير ترايفلوبيرازينهيدروكلوريد بطريقة الاقتران التأكسدي مع كاشفبارا - امينو - ٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم بوجود العامل المؤكسد أيون البيريونات

الدقة والتوافقية

تمَّ استخدام الظروف المثلى في طريقة العمل لإختبار دقة منحنى المعايرة وتوافقيته ، فقد تمَّ أخذ ست قراءات لثلاث كميات مختلفة من محلول تريفلوبيرازين هيدروكلوريد ضمن حدود قانون بير في منحنى المعايرة ومن حساب معدل الاسترجاعية والانحراف القياسي النسبي (RSD) وجد أنَّ الطريقة ذات دقة عالية (معدل الاسترجاعية ٩٧.٢%) وذات توافقية عالية (الانحراف القياسي النسبي لايزيد عن ٤.٣ %) وتمَّ حساب كلا من الاسترجاعية ومعدلها والانحراف القياسي النسبي والنتائج مدونة في الجدول رقم ٨.

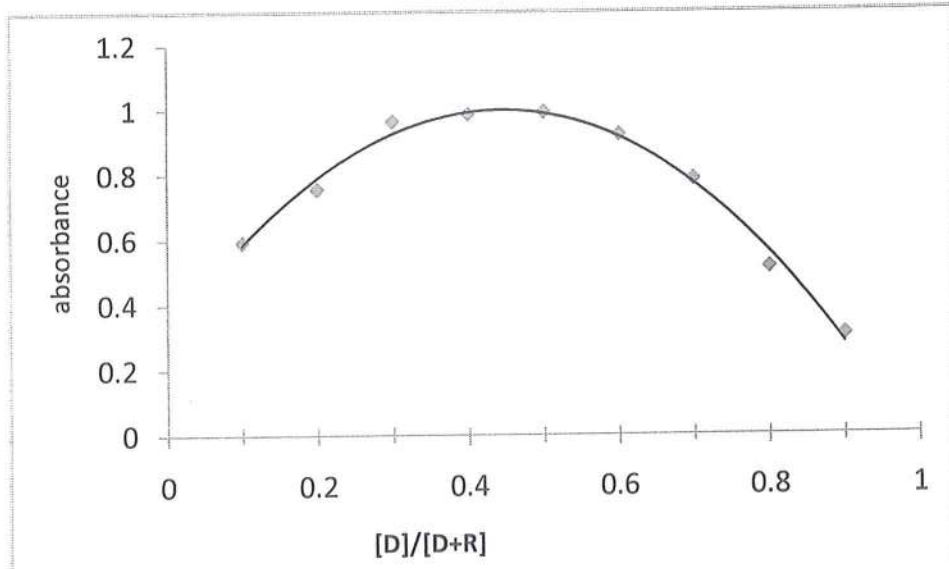
جدول رقم ٨ الدقة والتوافقية

Conc.of TPFH µg /ml	Recovery, %	Average of Recovery%	RSD*, %
2	٩٨	٩٧.٢	٤.٣
12	٩٧.٥		٢.٣
28	٩٦		١.٤

*Average of six determinations

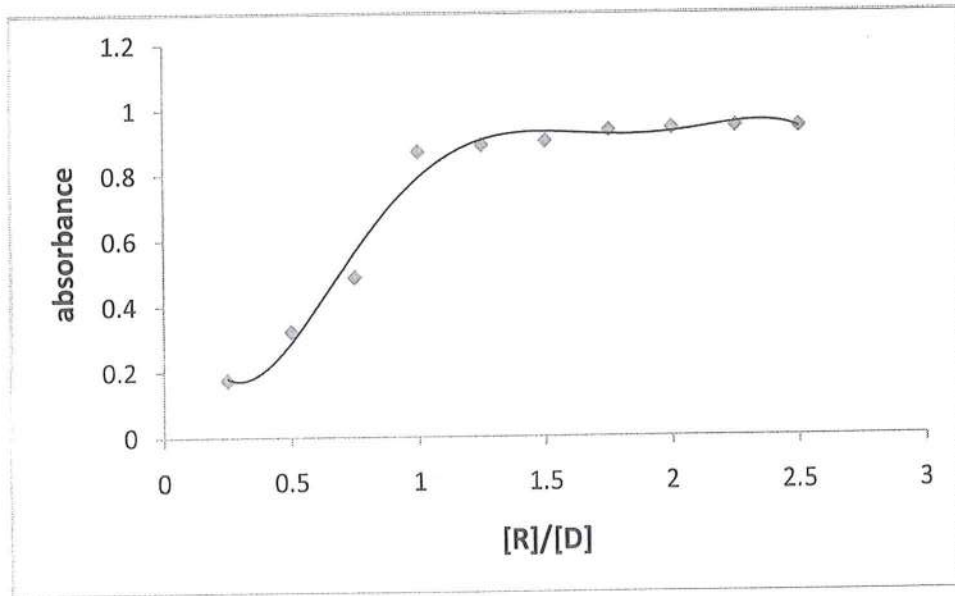
طبيعة الناتج المتكون

لمعرفة طبيعة الناتج الاخضر اللون المتكون ونسبة ارتباط العقار مع الكاشف طبقت طريقتي التغيرات المستمرة (طريقة جوب) وطريقة النسبة المولية. في كلا الطريقتين يكون تركيز كل من محلول تريفلوبيرازين هيدروكلوريد ومحلول الكاشفبارا - امينو -٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم نفس التركيز وهو 2×10^{-4} مولاري ، في طريقة جويتَّم وضع في سلسلة قناني حجمية سعة ٢٥ مل أحجام مختلفة من محلول العقار تتراوح بين ١ - ٩ مل وأضيفت مكملات هذه الأحجام إلى حجم ١٠ مل من محلول الكاشف ثم أُضيفَ ١ مل من محلول أيون البيريوداتذي التركيز 1×10^{-2} مولاري و ٢ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠.١ مولاري وتمَّ التخفيف إلى حدِّ العلامة بالماء المقطر وتمَّ قياس امتصاص هذه المحاليل عند الطول الموجي ٦٠٢ نانومتر والشكل ٢ رقم يوضح أنَّ النسبة هي ١:١ .



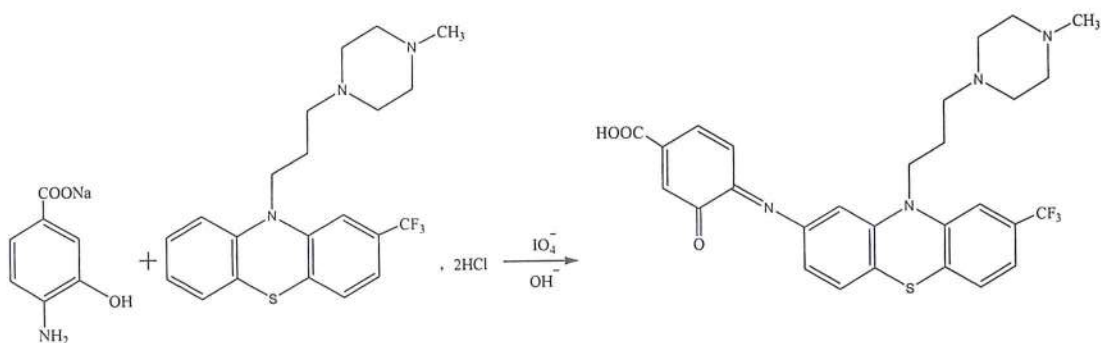
الشكل رقم ٢ طريقة جوب لتقدير تريفلوبيرازين هيدروكلوريد مع الكاشفبارا - امينو -٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم بوجود العامل المؤكسد أيون البيريودات

أمّا في طريقة النسبة المولية تمّ وضع ٢ مل من محلول العقار في سلسلة قناني حجمية سعة ٢٥ مل وأضيفَ إليها محلول الكاشف بأحجام تتراوح بين ٠.٥ - ٥ مل ثم إضافة ١ مل من محلول أيون البيريودات ذي التركيز 1×10^{-2} مولاري و ٢ مل هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز ٠.١ مولاري وأكمل الحجم إلى حدّ العلامة بالماء المقطر ثم قيس الامتصاص لهذه المحاليل عند الطول الموجي ٦٠٢ نانومتر مقابل المحلول الصوري لكلٍ منها ، ومن الشكل رقم ٣ وجد أنّ النسبة المولية تتفق مع طريقة التغيرات المستمرة وتحقق النسبة ١:١ .



الشكل رقم ٣ طريقة النسبة المولية لتقدير تريفلوبيرازين هيدروكلوريد مع الكاشفبارا - امينو -٣- هيدروكسي بنزوات الصوديوم بوجود أيون البيريودات

وعليه تكون المعادلة الكيميائية المقترحة كالآتي:



التطبيقات

أمكن تطبيق الطريقة على المستحضرات الصيدلانية الحاوية على تريفلوبيرازينيهيدروكلوريد وهي المستحضر الصيدلاني (Salabid (1mg) والمستحضر الصيدلاني (Iralzin (1mg) وكلاهما بشكل حبوب الطريقة المباشرة

أخذت ثلاثة تراكيز مختلفة من محلول كل مستحضر هي ٢ و ١٢ و ٢٠ مايكروغرام /مل وعوملت المحاليل بنفس الخطوات المتبعة عند تحضير منحنى المعايرة وتمّ قياس الامتصاص لها عند الطول الموجي ٦٠٢ نانومتر مقابل المحلول الصوري وتمّ حساب معدل خمسة قياسات لكل تركيز ثمّ حساب الاسترجاعية والنتائج مدونة في الجدول رقم ٩ .

الجدول رقم ٩ الطريقة المباشرة

Conc. of TFPH $\mu\text{g/ml}$	Absorbance of pure TFPH	Salabid		Iralzin	
		Abs.	*Recovery%	Abs.	*Recovery%
٢	٠.١٢١	٠.١١٥	٩٥.٠٤	٠.١١٨	٩٧.٥٢
١٢	٠.٣٤٢	٠.٣٣٥	٩٧.٩٥	٠.٣٢٨	٩٥.٩٠
٢٠	٠.٦٩٣	٠.٦٨٤	٩٨.٧٠	٠.٦٧٧	٩٧.٦٩

*Average of five determinations

تبيّن من نتائج الجدول أعلاه نجاح الطريقة المقترحة في تقدير تريفلوبيرازين هيدروكلوريد في المستحضرات الصيدلانية الحاوية عليه، فقد بلغت قيمة معدل الاسترجاعية ٩٧.٠٤ % في المستحضر Iralzin و ٩٧.٢٣ % في المستحضر Salabid.

الطريقة القياسية

أجريت هذه الطريقة لغرض مقارنة الطريقة المقترحة معها وقد تمّ إجرائها كما جاء في دستور الادوية البريطاني^(١) (British Pharmacopeia) فقد أخذت ٢٠ حبة من المستحضر الصيدلاني كل حبة تحتوي على ١ ملغم من تريفلوبيرازين هيدروكلوريد فقد تمّ طحنها جيداً ثم اذابة 5 ملغم من مسحوق المستحضر الصيدلاني في حجم ٤٠٠ مل من مزيج يتكون من ٩٥ % ماء و ٥ % حامض الهيدروكلوريك المركز وأكمل الحجم إلى حدّ العلامة في قنينة حجمية سعة ٥٠٠ مل بإضافة ١٠٠ مل من المزيج محضر بنفس النسبة ثم قيس طيف امتصاص هذا المحلول وجد أنّه يعطي امتصاصه عند الطول الموجي ٢٥٦ نانومتر. تم إيجاد تركيز هذا المحلول من مقارنة قيمة امتصاصه مع امتصاص قرينه من المحلول القياسي الذي تمّ تحضيره بنفس الطريقة .

وتمّ حساب مقدار الاسترجاعية لكل من المستحضرين الصيدلانيين ولأجل معرفة مصداقية الطريقة المقترحة ومقارنتها مع الطريقة القياسية تمّ تطبيق الاختبارين الآتيين:

١ - اختبار t

يستخدم اختبار t للمقارنة بين مصداقية طريقتين ، إذ تحسب قيمة t التجريبية من المعادلة الآتية:

$$\pm t = (\bar{X}_1 - \bar{X}_2) / S_{\text{pooled}} \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}$$

إذ أن N_1 و N_2 عدد القراءات للطريقة القياسية والطريقة المقترحة على التوالي.

\bar{X}_1 و \bar{X}_2 معدل الاسترجاعية للطريقة المقترحة والطريقة القياسية على التوالي .

S_{pooled} الانحراف القياسي المشترك للطريقتين ويمكن إيجاده باستخدام المعادلة الآتية :

$$S_{\text{pooled}} = \sqrt{\frac{\sum(X_1 - \bar{X}_1)^2 + \sum(X_2 - \bar{X}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

إذ وجد أنّ قيمة t التجريبية ١.٢٨ و ٠.٦١ أقل من القيمة الجدولية ٢.٣١ عند مستوى ثقة ٩٥% ولثمان درجات حرية بالنسبة للمستحضر Salabid والمستحضر Iralzin على التوالي وهذا يؤكد أنّ الطريقة المقترحة طريقة دقيقة وذات صلاحية تطبيق جيدة على المستحضرات الصيدلانية المدروسة والطريقة المقترحة متفقة بشكل جيد مع الطريقة القياسية والنتائج مدونة في الجدول رقم ١٠ .

٢ - اختبار F

يستخدم هذا الأختبار لمعرفة فيما إذا كان هناك فرق معنوي بين نتائج الطريقة المقترحة والطريقة القياسية إذ تستخدم المعادلة الآتية :

$$F = S_1^2 / S_2^2$$

إذ إن $S_1^2 > S_2^2$ ، S_1^2 و S_2^2 التباين للطريقة الاولى والثانية على التوالي وأن S^2 هي :

$$S^2 = \sum (X_i - \bar{X}_i)^2 / N - 1$$

X_i تمثل قيمة قراءة معينة ، \bar{X}_i معدل قراءات القيم ، N تمثل عدد القراءات ، 1-N درجات الحرية

الجدول رقم ١٠ المقارنة مع الطريقة القياسية

Drug	Pharmaceutical Preparation	Recovery*%		t.exp
		Present Method	British Pharmacopeia method	
Trifluoperazine. 2HCl	Salabid, (Tablet)	٩٨.٧	٩٧.٩٥	١.٢٨
	(Iralzin, Tablet)	١٠١.٣٦	١٠٢.٢٧	٠.٦١

*Average of five determinations

المصادر

1. British Pharmacopeia, The Requirements of the ٧th Ed. of the European Pharmacopoeia, 2013, CD – Rom.
2. Basavaiah, K. , Krishnamurthy, G. and Sawamy, M. J., "Indirect Titrimetric and Spectrophotometric methods for determination of some Phenothiazine psychotropics", J. Chem. Pharm. Bull., 1999, 47 (10), 1315 – 1354.
3. Farhadi, K., Sarojbolaghi, A.K. and Maleki, R," Titrimetric determination of some phenothiazine protonated with triiodide", J. Chem. Soc. , 2003, 50(1), 153 – 159.

4. C.M.Bhaskar Reddy, G.V.Subba Reddy, N. Ananda Kumar Reddy, Development and Validation of U V Spectrophotometric Method for Determination of Trifluoperazine Hydrochloride in bulk and Pharmaceutical Dosage Form, International Journal of Scientific and Research Publications, 2012, 2(8), 1-5
5. Basavaiah, K. and Swamy, J. M., "Application of Potassium Dichromate and Iron – Thiocyanate in the Spectrophotometric Investigations of Phenothiazines ", Farmaco II, 2001, 56(8), 579 – 585.
- 6– Basavaiah, K. and Manjunatha," Spectrophotometric Determination of Some Phenothiazines Using Hexacyanoferrate(III) and Ferriin", Chem.Anal., 2002, 47(1), 139 – 146 .
7. Mohammad A K, Mohammad M A, Reza B A, Mohammad R N H and Hamzeh A, JSerbChem Soc., 2008 ,73, 233-247 .
8. Revanasiddappa H D and Veena M A, Spectrophotometric Determination of Some Phenothiazines Using Chloramine –T – Iodine–Starch, J Anal Chem., 2008, 63, 140-144.
- 9– El – Gindy, A. , El – Zeany, B. and Tamer, A., "Derivative Spectrophotometric, Thin layer Chromatographic– Densitometric and High Performance Liquid Chromatographic Determination of Trifluoperazine Hydrochloride in Presence of Hydrogen Peroxide Induced– Degradation Product", J . Pharm. Biomed. Anal., 2002 ,27, (1) 9-18.
10. Ezzat, M. , "Stability – Indicating Liquid Chromatographic Determination of Trifluoperazine Hydrochloride in Bulk Form and Tablets , European J. Pharm. Sci., 1997 , 5(1), 1-5.
11. Patel, S.K. , "Simultaneous RP– HPLC Estimation of Trifluoperazine Hydrochloride and Chlordiazepoxide in Tablet ", Indian J.Pharm. Sci., 2009, 71(5), 545 – 547.
12. Hassan AK , Ameen ST, Saad B, AlArabi SM., Potentiometric sensors for the determination of Trifluoperazine hydrochloride in pharmaceutical preparations., Anal Sci. 2009, 25(11):12959.
13. Ameen W. Qasim and Zuhair A. A Khammash, An Indirect Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trifluoperazine Hydrochloride in Pharmaceutical Formulations Based on Chelate Formation with Palladium(II), E–Journal of Chemistry, 2010, 7(S1), S433–S441

Spectrophotometric determination of Trifluoperazine hydrochloride in its pharmaceutical preparation by oxidative coupling using 4-amino 3-hydroxy sodium benzoate reagent

Mohsin Hamza Bakir

Chemistry department, college of education for women

Tikrit University

drmohsinanalchem1964@gmail.com

A new reagent used for spectrophotometric determination of Trifluoperazine hydrochloride in its pharmaceutical preparations. The method based on oxidative coupling reaction between Trifluoperazine hydrochloride with 4-amino 3-hydroxy sodium benzoate in the presence of periodate as oxidizing agent in basic medium to produce water soluble green color product absorbed at λ_{\max} 602 nm. Beer's law obeys in the range 2–32 ppm, RSD is not more than 4.3% and relative error 3.5%. Molar absorptivity was $1.1 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. The method was successfully applied for spectrophotometric determination of Trifluoperazine hydrochloride in its pharmaceutical preparations (tablets). Statistical tests t & F are used to compare with standard method.

التقدير الطيفي ليوديد الايزوبروباميد وهيدروكلوريد ثلاثي فلوروبيرازين بطريقة المساحة تحت المنحني

خلف فارس السامرائي ومحمد محمود عبدالله السامرائي
قسم الكيمياء - كلية التربية - جامعة سامراء - سامراء - العراق

Email: alfarisalsamarrai2013@gmail.com

Abstract : الخلاصة:

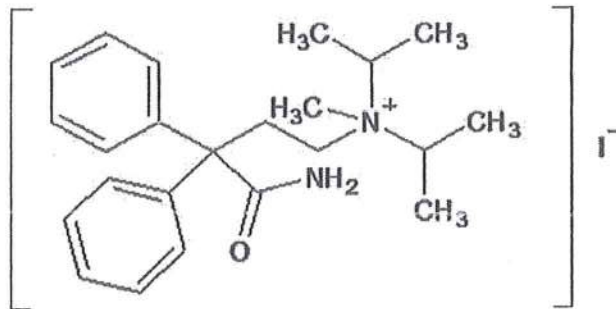
تم تقدير عقارين يوديد الايزوبروباميد (IPAI) Isopropamide Iodide وهيدروكلوريد ثلاثي فلوروبيرازين (TFPH) Trifluoperazine. HCl كل على حدة بتطوير طريقة طيفية بسيطة، حساسية واقتصادية، تستند الطريقة على حساب المساحة تحت المنحني لطيف المرتبة الصفرية، وقد اطبع قانون بير-لامبرت لمدى من التراكيز $\mu\text{g.ml}^{-1}$ $5-80$ ل IPAI و $5-60$ ل TFPH وكانت قيمة معامل الارتباط $R=0.9998$ وتراوحت قيمة الاسترجاعية المئوية $\text{Rec}\%$ ما بين $97.2101-102.1957\%$ وقيمة الانحراف المعياري النسبي $\text{RSD}\%$ ما بين $0.0516-0.6172\%$ وحد الكشف $0.03534 \mu\text{g.ml}^{-1}$ والحد الكمي $0.1177 \mu\text{g.ml}^{-1}$ وقيمة معامل إمتصاص المولاري $\text{L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$ 17727.867 وقيمة دلالة ساندل $0.02710 \mu\text{g.cm}^{-2}$ لعقار IPAI، واما العقار TFPH فكانت قيمة معامل الارتباط $R=0.9999$ وقيمة الاسترجاعية المئوية $\text{Rec}\%$ تراوحت ما بين $98.6782-102.9683\%$ وقيمة الانحراف المعياري النسبي $\text{RSD}\%$ ما بين $0.9216-0.1631\%$ وحد الكشف $0.1838 \mu\text{g.ml}^{-1}$ والحد الكمي $0.6126 \mu\text{g.ml}^{-1}$ وقيمة معامل إمتصاص المولاري $29305.624 \text{L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$ وقيمة دلالة ساندل $0.01639 \mu\text{g.cm}^{-2}$.

الكلمات المفتاحية: التقدير الطيفي، يوديد الايزوبروباميد (IPAI)، هيدروكلوريد ثلاثي فلوروبيرازين (TFPH)، المساحة تحت المنحني (AUC).

المقدمة : Introduction

الاسم النظامي ليوديد الايزوبروباميد هو.

(3-carbamoyl-3, 3-diphenylpropyl)diisopropyl methylammonium, iodide وزنه الجزيئي 480.43 gm/mol وصيغته الجزيئية $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}$ وصيغته التركيبية موضحة في شكل 1.



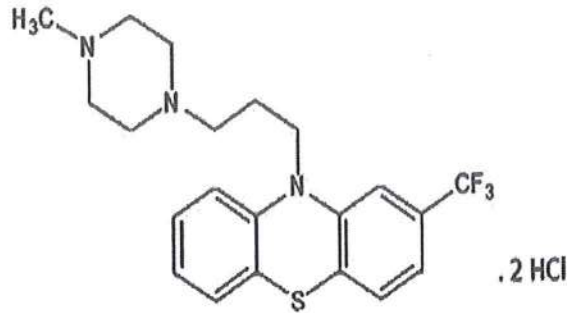
الشكل 1. التركيب الكيميائي ليوديد الايزوبروباميد

يستعمل في علاج القرحة المعوية والاضطرابات المعدية المعوية وكذلك للقولون العصبي، وكما يستعمل كعامل مساعد في تهدئة اضطرابات الجهاز الهضمي والمسالك البولية، وهو قليل الذوبان في الماء وجيد الذوبان في الايثانول و سريع الذوبان جداً في الميثانول والكلوروفورم (5,1).

أما هيدروكلوريد ثلاثي فلوروبيرازين (TFPH) والذي له الاسم النظامي.

10-[3-(4-methyl-1-piperazinyl)propyl]-2-trifluoromethylphenothiazine dihydrochlorid.

وهو مشتق من الفينوثيازين ، قابل للذوبان في الماء بحرية، قابل للذوبان في الكحول ، صيغته الجزيئية $C_{21}H_{24}F_3N_3S \cdot HCl$ ووزنه الجزيئي 480.42 g/mol وصيغته التركيبية موضحة (8,6) كما في الشكل 2.



شكل رقم 2. التركيب الكيميائي لهيدروكلوريد ثلاثي فلوروبيرازين.

وقد استعمال TFPH على نطاق واسع، لمعالجة الأعراض المصاحبة لالتهاب الأنف التحسسي الدائم وسيلان الأنف والعطاس، مهدئ لحالة القلق، والمساعدة على النوم، ولعلاج مرض انفصام الشخصية، ولعلاج التقيؤ والغثيان ويسبب تعاطي جرعات زائدة منه غيبوبة وتقبض حدقة العين والاكنتاب واضطرابات الجهاز التنفسي (12,9).

تعد طريقة مطيافية المساحة تحت المنحني (AUC) طريقة طيفية بسيطة، وقابلة للتطبيق في الحالات التي تكون فيها قمم طيف الامتصاص واسعة، يمكن ان تتلخص الطريقة في حساب القيمة المتكاملة للمساحة ما بين طولين موجيين يتم اختيارهما على طيف المركب وتمثل القيم التي تم الحصول عليها، المساحة تحت المنحني (20-23).

قدر العقارين معاً باستعمال تقنية كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء HPLC (13,14,18) وقدر عقار IPAI بطريقة المزدوج الايوني وقدر بطريقة مشتقة الطيف (15,17) كما قدر عقار TFPH بطريقة الاكسدة والاقتزان (19).

يهدف البحث الحالي الى تطوير طريقة طيفية باستعمال طريقة المساحة تحت المنحني لتقدير عقارين IPAI و TFPH كل على حدة بشكليهما النقيين وفي مستحضراتهما الصيدلانية.

الجزء العملي: Experimental

المواد الكيميائية والاجهزة: Chemicals and Instrumentals

تم استعمال المواد القياسية لكل من IPAI و TFPH المجهز من قبل شركة العامة لصناعة الادوية والمستلزمات الطبية/ سامراء (SDI)، كما تم استعمال جهاز مطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية ثنائي الحزمة SHIMADZU UV- Visible-1650 - Japan مع خلايا مصنوعة من الكوارتز ذات قطر 1 سم في التحليل الطيفي للعقار، إذ اجري القياس في نطاق الطول الموجي 200-400 nm، بالاضافة الى جهاز قياس الدالة

الحامضية pH meter نوع Jenway-3310-England وحمام مائي فوق صوتي Ultrasonic water bath
Sensitive نوع Labtech-Korea.

المحاليل القياسية: Standard Solutions.

محلول يوديد الايزوبروباميد وهيدروكلوريد ثلاثي فلوروبرازين القياسي ($1000\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$).

Isopropamide Iodide and Trifluoperazine Standard Solutions.

حضر المحلول القياسي للعقارين بإذابة 0.1gm من المادة الفعالة القياسية لكل منهما في كمية من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة 100 ml ثم اكمل الحجم الى العلامة من ذات المذيب، بعدها تم تحضير محاليل العمل باستعمال التخفيف المناسب وحسب الحاجة.

طريقة العمل وبناء منحنى المعايرة: Procedure and Construction of Calibration Curve

تم نقل حجوم مختلفة تتراوح بين 0.2-3.2 ml من IPAI و 0.2-2.4 ml من TFPH ذوات التراكيز $250\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ الى سلسلتين من القناني الحجمية سعة 10 ml وخففت جميع القناني بعد ذلك بالماء المقطر الى حد العلامة ثم سجل طيف الامتصاص لكل منها لمدى من الاطوال الموجية 400-200 nm مقابل المحلول الصوري، بعدها تم اعداد منحنيات المعايرة لكل عقار وذلك برسم قيمة مساحة القمة مقابل التركيز.

مصادقية الطريقة: Method Validation

تم اختبار مصادقية الطريقة المقترحة استناداً الى المؤتمر الدولي للمجانسة Interational Conference on Harmonizations (ICH)، من خلال دقة وتوافق الطريقة وحد الكشف LOD وحد الكمي LOQ وذلك بأجراء خمسة تكرارات لكل عملية قياس اجريت لتراكيز مختلفة من كل عقار تقع ضمن مدى منحيا المعايرة، باستعمال قيمة الاسترجاعية المئوية % Rec وقيمة الانحراف المعياري النسبي % RSD للتعبير عن الدقة والتوافق على التوالي.

تحليل عينات دوائية للعقارين: Analysis of Dosage Forms

تم وزن 10 حبات من المستحضر الصيدلاني الايزوبرازين الحاوي على 1mg من عقار TFPH بشكل دقيق وطحنت ومزجت بشكل جيد للحصول على مسحوق ناعم ووزن منها ما يكافئ وزن حبة واحدة 0.18104 gm واذيب في 100 ml من الماء المقطر.

ونظرا لعدم توفر المستحضر الصيدلاني الحاوية على عقار يوديد الايزوبروباميد في السوق المحلية فقد تم تحضير المستحضر الحاوي على (5 mg) من عقار IPAI واذيب في 100 ml من الماء المقطر، وبوجود بعض السواغات المتعارف على وجودها في المستحضرات الصيدلانية وهي (النشا، واللاكتوز، وستريت المغنيسيوم، وكالسيوم سلفيت، وتالك، والجلاتين، وسكر). وتم تحليل العينات بطريقتين هما.

1- الطريقة المباشرة: Direct Method

وتم تطبيق الطريقة المقترحة على العقارين بصورة منفردة بإجراء خمسة تكرارات لكل عملية قياس اجريت على تراكيز مختلفة من المستحضر الصيدلاني ل TFPH والمستحضر التحضيري ل IPAI لكل من العقارين اختيرت لتقع ضمن تراكيز منحيا المعايرة، وهذه التراكيز هي $15,10,5\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ ل TFPH و $20,15,10\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ ل IPAI.

٢- طريقة الاضافات القياسية المتعددة : Multi Standard Additions Method

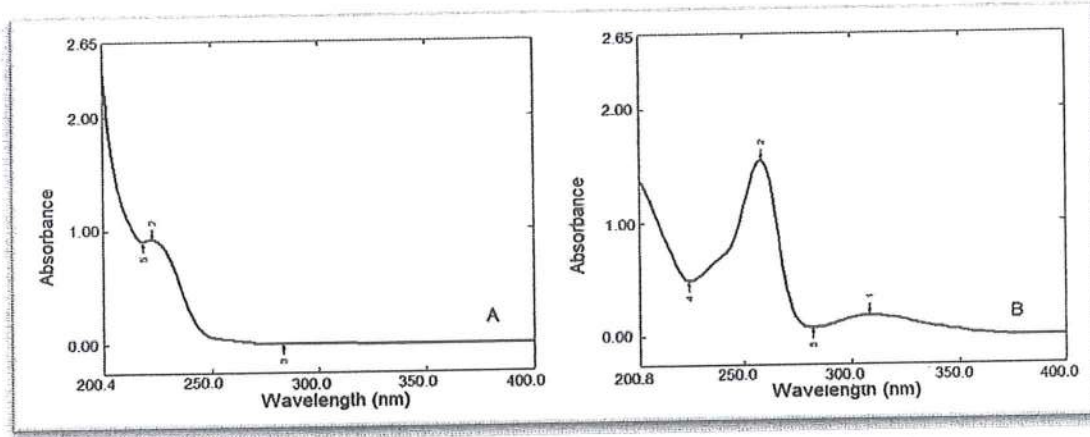
طبقت طريقة الاضافات القياسية المتعددة بصورة منفردة على كل من المستحضر الصيدلاني الايرازين لعقار TFPH والمستحضر التصنيعي لـ IPAI، اذ تم نقل حجوم متساوية 1ml من المستحضر الصيدلاني لعقار TFPH والمستحضر المصنع لعقار IPAI الى سلسلتين من قناني حجمية (7 قناني لكل مجموعة) سعة 10 ml وتم اضافة حجوم متزايدة من 2-0 ml من المحلول القياسي TFPH الى المجموعة الاولى و 2-0 ml من IPAI الى المجموعة الثانية وتم رسم المساحة تحت المنحني مقابل الحجم لكل عقار.

Results and Discussion

النتائج والمناقشة:

طيف الامتصاص: Absorption Spectrum

تم اجراء مسح للطول الموجية للمادة النقية لكل من العقارين من 400-200 nm وبين طيف الامتصاص لـ IPAI احتوائية على قمة وحيدة غير حادة عند الطول الموجي (224 nm). اما طيف TFPH فقد اظهر قمة عريضة عند الطول الموجي 308 nm وهاتان القمتان مفيدتان في طريقة المساحة تحت المنحني بسبب كونهما غير حادتين، كما في الشكل 3. (A ، B).

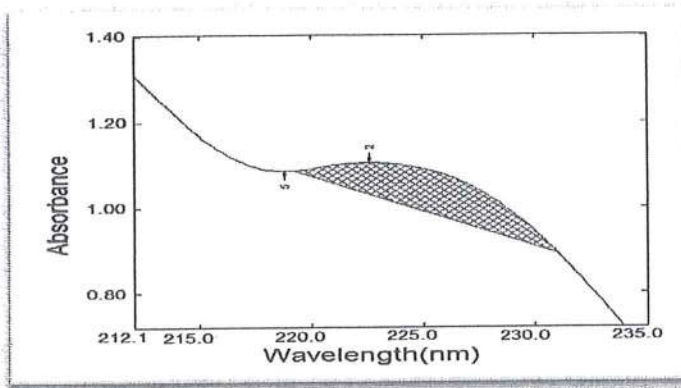


الشكل 3. طيف الامتصاص لـ IPAI و B لـ TFPH

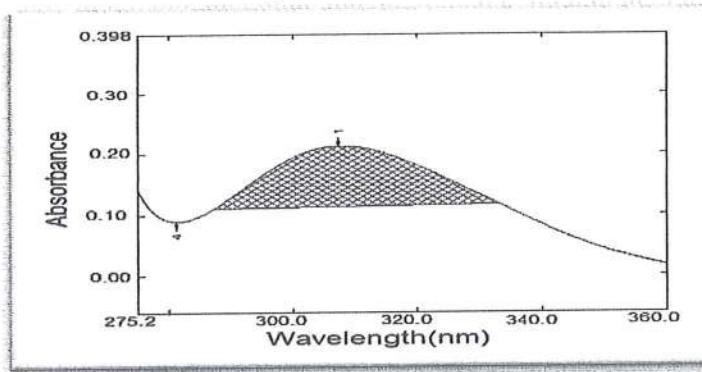
منحنيات المعايرة: Calibration Curves

تم تقدير عقارين IPAI و TFPH بصورة منفردة باستعمال طريقة المساحة تحت المنحني وأظهرت الأطياف المسجلة لهما إن بإمكان هذه التقنية تقدير العقارين بنجاح والحصول على نتائج ذات دقة عالية، وتم بناء منحنيات المعايرة وذلك بحساب المساحة تحت المنحني للمنطقة المحصورة بين 231-219.2 nm لعقار IPAI و -331.4 nm لعقار TFPH. وتم رسم قيم مساحات القمم مقابل التركيز وأظهرت الطريقة مطاوعة لقانون بير-لامبرت لمدى من التراكيز تراوح ما بين $5-80 \mu\text{g.ml}^{-1}$ لعقار IPAI و $5-60 \mu\text{g.ml}^{-1}$ لعقار TFPH، وكانت قيمة الاسترجاعية المئوية % Rce لـ IPAI ما بين 98.9843%-102.3103% ولـ TFPH ما بين 98.9189%-102.3295% وقيمة الانحراف المعياري النسبي % RSD ما بين 0.1039%-0.6439% لـ IPAI و 0.2164% لـ TFPH وأما حد الكشف لـ IPAI فكان $0.1893 \mu\text{g.ml}^{-1}$ ولـ TFPH $0.2164 \mu\text{g.ml}^{-1}$ والحد

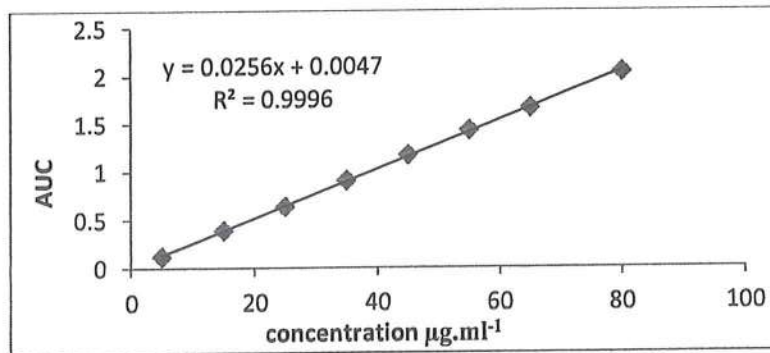
الكمي لـ IPAI $0.6309 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ واما لـ TFPH $0.7213 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ وقيمة معامل الارتباط 0.9998 لـ IPAI اما لـ TFPH 0.9997 وكما مبين في الاشكال 6.5.4 .7



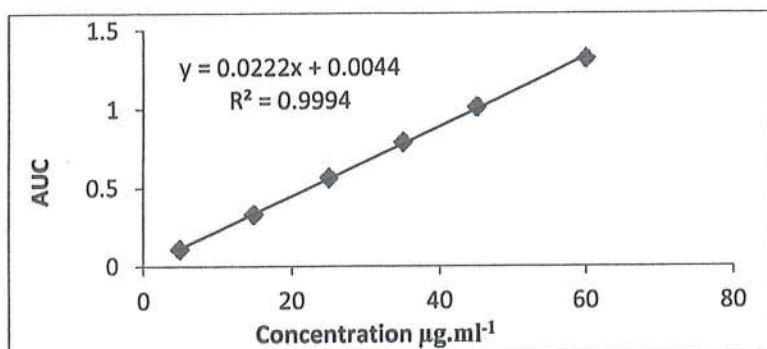
شكل 4. المساحة تحت المنحني لعقار IPAI



شكل 5. المساحة تحت المنحني لعقار TFPH



شكل 6. منحني معايرة IPAI للتركيز $5-80 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$



شكل 7. منحنى معايرة TFPH للتركيز $5-60\mu\text{g.ml}^{-1}$

دقة وتوافق الطريقة: Accuracy and Precision of the Method

تم حساب الدقة والتوافق للطريقة عن طريق إجراء خمسة تكرارات لجميع التركيزات لكل من العقارين وتراوحت قيمة الاسترجاعية المئوية % Rec ما بين 98.5441-102.7142 وقيمة الانحراف المعياري النسبي % RSD ما بين 0.1930-0.8374 لعقار TFPH بينما تراوحت قيمة % Rec بين 98.0476-102.8562 وقيمة % RSD ما بين 0.1742-0.7413 لعقار IPAI كما في الجدول رقم 1.

جدول 1. دقة وتوافق عقاري TFPH و IPAI

Drug	concentration($\mu\text{g.ml}^{-1}$)		Rec%	R.S.D%
	Taken	Found		
TFPH	5	5.1357	102.7142	0.4669
	15	15.2468	101.6453	0.6481
	25	24.8924	99.5696	0.3175
	35	35.1982	100.5662	0.5193
	45	44.8614	99.6923	0.8374
	60	59.1264	98.5441	0.1930
IPAI	5	4.9372	98.7441	0.7413
	15	15.4284	102.8562	0.1742
	25	25.3164	101.2656	0.3749
	35	35.5454	101.5584	0.2644
	45	44.2493	98.3317	0.1950
	55	54.6843	99.4261	0.4183
	65	66.7264	102.6560	0.2731
	80	78.4381	98.0476	0.6935

تطبيق طريقة: Method Application

١- الطريقة المباشرة: Direct Method

تم تطبيق الطريقة على المستحضر الصيدلاني المصنع لعقار IPAI والمستحضر الصيدلاني الايزازين لعقار TFPH، اذ اختيرت ثلاث تراكيز لكل منهما تقع ضمن تراكيز منحيا المعايير هي $20, 15, 10 \mu\text{g.ml}^{-1}$ لعقار IPAI و $15, 10, 5 \mu\text{g.ml}^{-1}$ لعقار TFPH لكل منهما وتراوحت قيمة الاسترجاعية المئوية % Rec ما بين 101.0951-98.9155% وقيمة الانحراف المعياري النسبي % RSD بين 0.3658-0.7384 لعقار IPAI في حين تراوحت قيمة الاسترجاعية المئوية % Rec ما بين 97.8541-100.3711% وقيمة الانحراف المعياري النسبي % RSD بين 0.1371-0.5265 لعقار TFPH كما في الجدول 2.

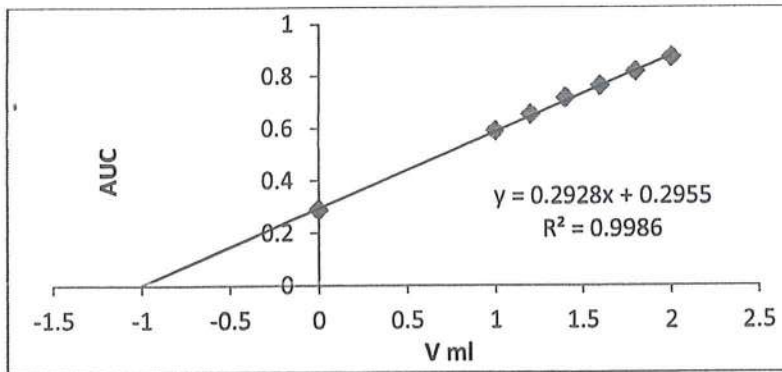
جدول 2. نتائج تطبيق الطريقة لتقدير كل من TFPH و IPAI

Drug	Concentration ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)		Rec%	R.S.D%
	Taken ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)		
TFPH	5	4.8927	97.8541	0.2479
	10	10.0371	100.3711	0.5265
	15	14.9365	99.5766	0.1371
IPAI	10	10.1095	101.0951	0.3658
	15	15.0936	100.6242	0.6839
	20	19.7831	98.9155	0.7384

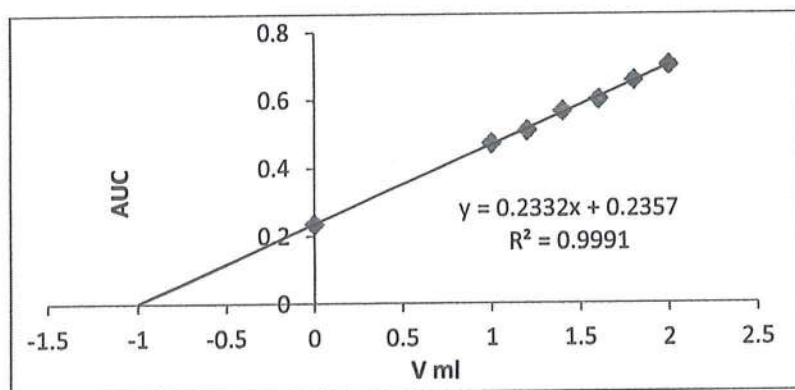
٢- تقدير عينات IPAI و TFPH بطريقة الإضافات القياسية المتعددة:

Analysis of Dosage Form of IPAI and TFPH via Multi Standard Additions Method:

تم تقدير عقار IPAI في المستحضر الصيدلاني المصنع وعقار TFPH في المستحضر الصيدلاني الايزازين باستعمال طريقة الإضافات القياسية المتعددة وأظهرت النتائج كفاءة ونجاح الطريقة المتبعة، إذ كانت قيمة % Rec 100.9221% وقيمة % RSD 0.5271% لعقار IPAI في حين كانت قيمة % Rec 101.0720% وقيمة % RSD 0.4827% لعقار TFPH كما في الشكلين 8، 9. والجدول 3.



شكل 8. منحنى الإضافات القياسية لعقار IPAI



شكل 9. منحنى الإضافات القياسية لعقار TFPH

جدول 3. الدقة والتوافق لطريقة الإضافات القياسية المتعددة:

Samples	Drug Amount (μgml^{-1})		Rec%	RSD%
	Taken	Found		
TFPH	10	10.0922	100.9221	0.5271
IPAI	50	50.5360	101.0720	0.4827

دراسة تأثير السواغات: Study of Excipients Effect

من خلال دراسة تأثير بعض السواغات الموجودة في مستحضرين العقارين IPAI و TFPH مثل: النشا، واللاكتوز، وستياريت المغنيسيوم، وكالسيوم سلفيت، وتالك، والجلاتين، وسكر، تبين انه ليس لها تأثير على تقدير $10\mu\text{g.ml}^{-1}$ من IPAH و $15\mu\text{g.ml}^{-1}$ من TFPH تبين انه ليس لها تأثير على تقديرهما حتى عند وجودها بتركيز تصل الى عشرة اضعاف تركيز لكل من العقارين، إذ تراوحت قيم $\text{Rec}\%$ ما بين 97.1187% - 102.8312% لعقار IAPI اما العقار TFPH ما بين 97.5246% - 102.8606% اذ كانت قيمة $\text{RSD}\%$ لعقار IPAI ما بين 0.1728% - 0.9291% اما لعقار TFPH تتراوح ما بين 0.1372% - 0.8624% في هذا الطريقة.

جدول (3-4) تأثير السواغات على تقدير $10\mu\text{g.ml}^{-1}$ من IPAH و $15\mu\text{g.ml}^{-1}$ من TFPH

Excipients	IPAI ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)		Rec%	R.S.D%
	taken	found		
Maize sarch	10	10.1034	101.0341	0.6281
Gelaten		10.1738	101.7380	0.7382
Suger		9.9774	99.7747	0.1728
Mg stearte		9.7118	97.1187	0.4723
Ca.sulphate		10.1992	101.9923	0.9291
Talc		10.2831	102.8312	0.5394
Excipients		TFPH ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)		Rec%
	taken	found		
Lactose		15.3158	102.1053	0.4381

Maize sarch	15	15.2468	101.6453	0.2319
Gelaten		14.9521	99.6806	0.6841
Suger		14.7876	98.5842	0.1372
Mg stearte		14.6287	97.5246	0.5824
Ca.sulphate		15.0461	100.3073	0.2064
Talc		15.4291	102.8606	0.8624

الاستنتاجات:

تم تقدير عقار IPAI في المستحضر المصنع وعقار TFPH في المستحضر الصيدلاني الايرازين، وكانت الطريقة حساسة وذات دقة وتوافق جيدين لـ IPAI ولـ TFPH وتصلح الطريقة لتقدير العقارين بطريقة منفردة في الاعمال الروتينية اليومية وفي مختبرات السيطرة النوعية.

References:

- 1- Hamid A R and Tran Q N. Emerging Trends in Computational Biology, Bioinformatics, and Systems Biology: Algorithms and Software Tools. 2015:732-43
- 2- The United State Pharmacopeia Convention NF 38 2015;33: 3956-5680
- 3- Nief R A. Ion-pair extractive spectrophotometric determination of isopropamide iodide in pharmaceutical formulations and environmental wastewater samples using Bromo phenol blue J for Sci, Medi 2014:150-8.
- 4- Sweetman S C. Martindale: the complete drug reference .Pharmaceutical press, 2009. 115
- 5- United States Pharmacopoeia. National Formulary USP36 Arabswell Edition 2013: 3989- 5476.
- 6- Karpinska J. Starczewska B, and Tarasiewicz H P. Analytical properties of 2-and 10-disubstituted phenothiazine derivatives." Analytical sciences 2 (12) 1996:2(12) :161-70.
- 7- Waleed, A Q, and AL-Ayash. An Indirect Atomic Absorpti Spectrophotometric Determination of Trifluoperazine Hydrochloride in Pharmaceuticals. Arab J for Sci and Engin 2011;4(36): 553-563

- 8- British Pharmacopoeia Commission. British Pharmacopoeia 2009 : 64-64.
- 9- Trueblood, E, Emmart W. Omixochitl—the tuberose (*Polianthes tuberosa*).^o Economic Botany 1973;27(2): 157-174.
- 10- Yakubu M T, Adesokan A A, and Akanji M A. Biochemical changes in the liver, kidney and serum of rat following chronic administration of cimetidine. Afri J of Biom Res 2006; 9(3) : 342.
- 11- Magee L A, Paolo M and Gideon K. Evidence-based view of safety and effectiveness of pharmacologic therapy for nausea and vomiting of pregnancy (NVP). Amer J of obst and gyne 2002;186(5): 256-61.
- 12- Lara F J. Development and validation of a capillary electrophoresis method for the determination of phenothiazines in human urine in the low nanogram per milliliter concentration range using field-amplified sample injection. Elect. 2005;26(12): 2418-29.
- 13- Suman P and Ash Rani Y. ANovel RP-HPLC Method Development and Validation for Simultaneous Estimation of Trifluoperazine and Iodide Isopropamide in Tablet Dosage Form. Intl J of PharmaScieand Drug Rese 2015; 7(1): 105-9.
- 14- Ramadan A, Hasna M, and Mhammed L. Simultaneous Determination of Haloperidol and Isopropamide Iodide in Pharmaceutical Dosage Forms by High Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection. Asi J of Chem. 2012; 24(2): 895.
- 15- Samah S A, Hala A E, Zaazaa, a M. A and Maha M A. Spectrophotometric determination of isopropamide iodide and trifluoperazine hydrochloride in presence of trifluoperazine oxidative. onli in Wiley Int. 2010;26: 168-81

- 16- Maha M A, Eglal A A . centering of ratio spectra and successive derivative ratio spectrophotometric methods for determination of isopropamide iodide, trifluoperazine hydrochloride and trifluoperazine oxidative. deg J of Sau Chem 2016; 20: 153-60.
- 17- El-Gindy A. Spectrophotometric determination of trifluoperazine HCl and isopropamide iodide in binary mixture using second derivative and second derivative of the ratio spectra methods. J of pharm and biome anal. 2001; 2(26): 203-10.
- 18- Shadoul, W A. Simultaneous determination of tetrahydrozoline hydrochloride and antazoline hydrochloride in ophthalmic solutions using HPLC. 2016: 173-82
- 19- Mohauman M R, Kasim H k. new spectrophotometric method for determination trifluoperazine hydrochloride in pharmaceutical preparation by using oxidative coupling reaction. Worl J of pharma Rese . 2014; 3(6):1202-14.
- 20- Thakkar K, Parmar V, Minal R and Meshram, D B. UV Spectrophotometric Method for Estimation of Dextromethorphan in Bulk and Syrup Formulation by Area Under Curve Method. Int J of Pharma and Chem Scie. 2013; 2(4): 67-73.
- 21- Mali A D. Estimation of Ranitidine In Bulk And Formulation By Second Order Derivative Area Under Curve Uv-Spectrophotometric Methods. Int J of Anal Pharma and Biome Scie. 2015; 4(6): 7-16
- 22- Mali A D, Bathe R, Patil M And Tamboli A. Zero Order And Area Under Curve Spectrophotometric Methods For Determination Of Levocetirizine In Pharmaceutical Formulation. Int J of Adva In Scie Rese. 2015; 1(6): 270-5.
- 23- Pritam S, Jain P S, Prashant V, Bhadane H P. Chaudhari, Sanjay J Surana. Area under Curve Method Development and Validation of Midodrine Hydrochloride. Int J of Pharma Chem and Anal. 2015; 2(4):154-60.

Spectrophotometric Determination of Isopropamide Iodide and Trifluoperazine HCl via Area Under Curve Method

Khalaf F Alsamarrai and Mohammed Mahmood Alsamarrai

Department of Chemistry, College of Education, University of Samarra, Samarra, Iraq.

Email: alfarisalsamarrai2013@gmail.com

Abstract

A two simple, Iodide Isopropamide and Trifluoperazine. HCl each of both by developing a simple, sensitive and economical spectral method spectrophotometric method for determination. The method based on measurement of area under curve (AUC) for zero order spectrum, Beers law obeyed in concentration ranges of 5–80 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ at IPAI and 5–60 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ at TFPH. The correlation coefficient value was $R = 0.9998$. The value recovery percentage 97.2101–102.1957%. The RSD% values between 0.0516–0.6172%. The limit of detection 0.0353 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ and limit of quantification 0.1177 $\mu\text{g.ml}^{-1}$. The molar absorptivity 1772.867 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. The sandell index 0.0271 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ for the drug IPAI. And as for the drug TFPH The correlation coefficient value was $R = 0.9999$. The value recovery percentage 98.6782–102.9683%. The RSD% values between 0.1631–0.9216%. The limit of detection 0.1838 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ and limit of quantification 0.6126 $\mu\text{g.ml}^{-1}$. The molar absorptivity 2930.624 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. The sandell index 0.0163 $\mu\text{g.cm}^{-2}$.

تحضير وتشخيص اصباغ آزو جديدة مشتقة من عقار ٤-امينو انتي بايرين

ديانا عبد الكريم شاكر

جامعة سامراء- كلية التربية- قسم الكيمياء

Email: mdj7878g@gmail.com

Mobile: [07702646676](tel:07702646676)

المخلص

يتضمن البحث تحضير بعض أصباغ الأزو المشتقة من ٤-امينو انتي بايرين، وتم التحضير بطريقة الازدواج coupling بمجموعة الأزو لتعطي مركبات ملونة تمتص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية، تم استخدام بعض مركبات الأزو المحضرة (1D, 2D, 3D, 4D, 5D) كأصباغ صناعية لصبغة قطع من القطن والصوف ونشارة الخشب الأبيض، إذ أعطت قابلية اصطبغ مميزة بعملية الصباغة البسيطة وأظهرت مقاومة لعمليات الغسل الابتدائية بالماء والثانوية بمحاليل الغسيل كالصابون ومسحوق الغسيل السائل. شُخصت المركبات المُحضرة بالطرائق الطيفية طيف الأشعة تحت الحمراء (IR-FT) وطيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$, ^{13}C).

الكلمات المفتاحية: اصباغ الأزو، عقار ٤-امينو انتي بايرين، عملية الصباغة، اصباغ صناعية.

Synthesis and Characterization of anew Azo dyes derivative from 4- amino antipyrine Drug.

Diana A. Shaker

University of Samarra- education college- chemistry department

Abstract

This study include synthesis of azo dyes derived from 4-amino antipyrine by coupling method with azo group to obtained colored compounds absorb in the ultraviolet and UV region. Some of prepared compounds for azo (1D,2D,3D,4D,5D) have been used as industrial dyes to pigment cotton, wool and white sawdust, which showed a significant value and also showed resistance for primary washing process by water and secondary washing solution like soap and liquid detergent. These compounds were verified by infrared spectrum (FT- IR) and NMR spectrum ($^1\text{H-NMR}$, ^{13}C).

Key word: Azo dyes, 4- amino antipyrine, process of pigment, industrial dyes

١ المقدمة

أصبغ الأزو هي مركبات هي مركبات عضوية تحتوي على المجموعة الوظيفية $R-N=N-R^-$ حيث R, R^- من الممكن ان تكون مجموعة الكيل او اريل . ان المجموعة الوظيفية هي ذرتي نتروجين متجاورتين مرتبطين باصرة مزدوجة ($-N=N-$) وتسمى بمجموعة الازو^(١,٢). تمتلك اصباغ الازو الاروماتية الوان ذات شدة عالية بسبب عدم تمركز الكترونات (π) الاروماتية او ما يعرف بظاهرة الرنين^(٣,٤). استخدمت مركبات الازو على نطاق واسع في العديد من المجالات كالتطب وصناعة الادوية والاصباغ بالإضافة الى تطبيقاتها اللاعضوية^(٥-٧) والتحليلية^(٨) إضافة الى اهميتها الكبيرة في الحياة ففي المجال الصناعي لعبت مركبات الازو غير متجانسة الحلقة دورا كبيرا ، فقد استخدمت كواشف الثيازول أزو بشكل واسع مؤخرا ككواشف مولدة لصبغة (chromogenic reagent) فضلا عن استخداماتها في صباغة الانسجة والنايلون والاكريليك وخيوط البولي استر. ^(9,10) اما في مجال الكيمياء التحليلية استخدمت كدلائل في مجال التقدير الكمي والنوعي للتركيز الضئيلة لكثير من الايونات الفلزية في نماذج مختلفة وباستخدام تقنيات متنوعة.^(11,12) تستخدم أصباغ أزو بشكل واسع في صبغ القطن والصوف بشكل مباشر او باستخدام المثبتات، وتستخدم في صبغ الالياف السلولوزية بدون استخدام المثبتات مثل صبغة (Direct deep¹³ Black)، فضلاً عن ذلك فأنها تستخدم في صناعة الادوية لما لها من أهمية في إيجاد العديد من مضادات البكتريا الفعال^(14,15)، وتستخدم في تلوين الخلايا البشرية والحيوانية.^(16,17)

٢ الجزء العملي

١.٢ المواد الكيميائية

خلال البحث استخدمت المواد التالية:

4-Amino antipyrine , P-hydroxy benzaldehyde , Pyridoxal , P-hydroxy-O-methoxy benzaldehyde (Viniline) , Imidazole , M-chloro cresole , Hydrochloric acid , Sodium nitrate , Sodium hydroxide , Acetone , Absolut Ethanol.

٢.٢ الاجهزة

سجلت قياسات أطيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات التي تم تحضيرها في قسم الكيمياء - كلية التربية / جامعة سامراء وباستخدام جهاز من نوع (FTIR- Fourier Transform Infrared Spectrophotometer 8400S) والمجهز من شركة Shimadzu اليابانية، وحضرت النماذج للمركبات الصلبة على شكل أقراص بروميد البوتاسيوم (1% KBr). تم إجراء قياسات أطيف الرنين النووي المغناطيسي (^1H-NMR) في مختبرات كلية الصيدلة جامعة العلوم الماليزية USM وباستخدام جهاز من نوع (AVIII-HD-800) Bio Spin وبقوة 400MHz والمجهز من شركة Bruker الألمانية وباستخدام رباعي مثيل سيلان (TMS) مرجعاً داخلياً، واستخدام ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) مذيباً، بينما أجريت قياسات درجات الانصهار باستخدام جهاز قياس درجة

الانصهار نوع (Buchi) سويسري المنشأ. تم اعتماد طريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة لمتابعة التفاعلات الكيميائية التي تم إجرائها في هذا البحث والاستدلال على ظهور نواتج جديدة تختلف عن المواد الأولية. استخدمت شرائح زجاجية رقيقة جاهزة مغطاة بالسيليكا جيل نوع H-HR/UV₂₅₄ وبسمك 0.25cm وأبعاد 5x5cm مع تجربة أطوار متحركة مختلفة من أجل الحصول على أفضل نتيجة. أستخدم ضوء الأشعة فوق البنفسجية بطول موجي (254 nm) في عملية تطهير البقع على الطبقة الرقيقة بعد تجفيفها.

٣.٢ طريقة التحضير

تحضير أصباغ الأزو عن طريق أملاح الدايازونيوم^(١٨) وبخطوتين رئيسيتين هما :

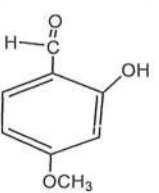
الخطوة الأولى/ تحضير ملح الدايازونيوم preparation of diazonium salt

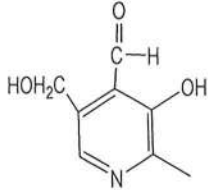
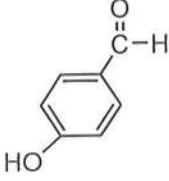
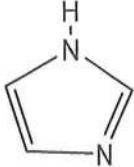
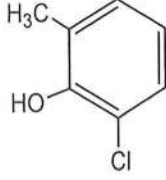
أذيب (٠.٠١) مول من ٤-امينو انتي بارين في بيكر سعة (٢٥) مل يحتوي محلول حامضي من (٥:٥) ماء: حامض الهيدروكلوريك المركز (٧٣%) في حمام ثلجي مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول عند (٥-٠) م مع التحريك المستمر، حضر محلول آخر بإذابة (٠.٠١) مول من نترات الصوديوم في كمية مناسبة من الماء المقطر (اقل ما يمكن)، وبرد المحلول في حمام ثلجي لمدة ٥ دقائق، وأضيف المحلول الأخير إلى المحلول الأول بشكل دفعات صغيرة مع التحريك والحفاظ على درجة الحرارة بين (٥-٠ م.).

الخطوة الثانية / تحضير محلول الاقتران Preparation of conjugation solution

أذيب (٠.٠١) مول (من المركبات ٢,٣,٤) في بيكر سعة (٢٥) مل في (١٠ مل) من محلول ١٠% هيدروكسيد الصوديوم، برد المحلول في حمام ثلجي، وأضيف إليه ملح الدايازونيوم المحضر سابقاً وبشكل تدريجي مع التحريك المستمر في حمام ثلجي، رُشِح الراسب الملون وغُسل بالماء المقطر لحين زوال الصفة الحامضية عبر ورق العباد، ثم جُفِف لحد ثبوت الوزن وأعيدت بلورته باستخدام المذيب المناسب. والجدول (١) يُبين بعض الخصائص الفيزيائية ونسب المنتج للمركبات المحضرة.

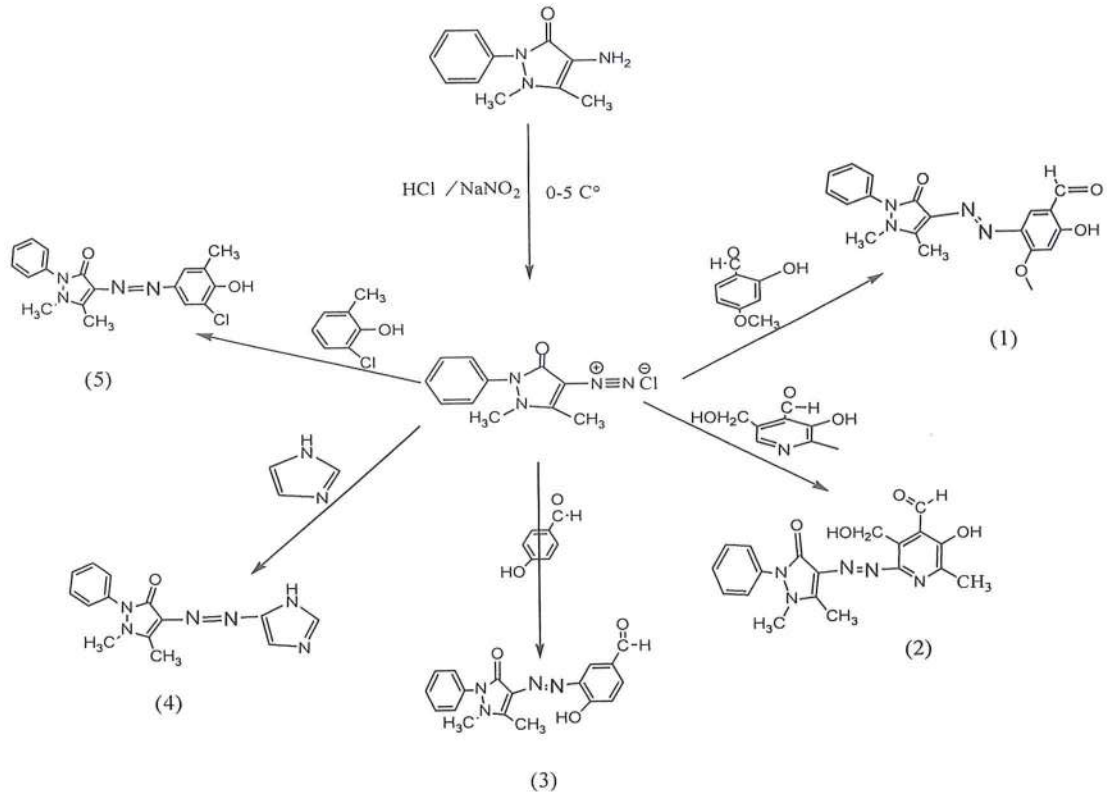
جدول (١): بعض الخصائص الفيزيائية للأصباغ المحضرة

Comp No.	Ar .	Molecular Formula	M.P. (C)	Color	Rec. Solv	Yield %
١		C ₁₉ H ₁₈ O ₄ N ₄	176- 179	Light Brown	Ethanol	٧٤

٢		$C_{19}H_{19}O_4N_5$	191- 193	Yellow	Ethanol	٥٦
٣		$C_{18}H_{16}O_3N_4$	185- 187	Brown	Acetone	٧١
٤		$C_{14}H_{14}ON_6$	112- 116	Maroon	Ethanol	٦٩
٥		$C_{18}H_{17}O_2N_4Cl$	٢١٣	Dark Maroon	Ethanol	٥٨

٤.٢ عملية الصباغة (١٩)

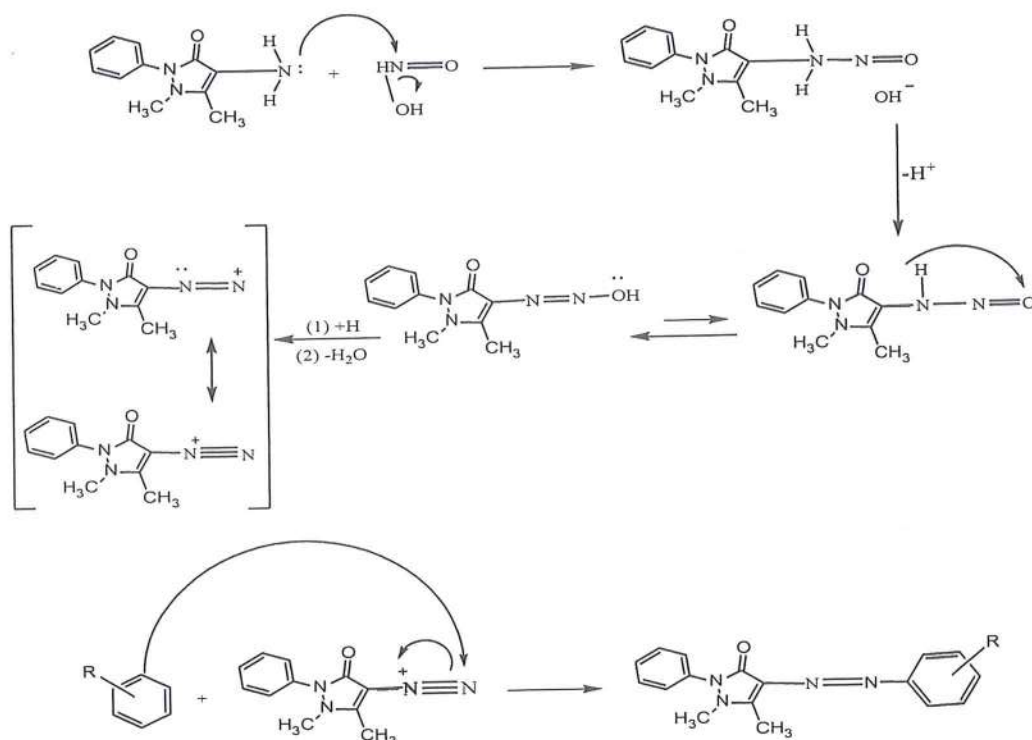
أذيب (٠.١) غم من صبغة الأزو المحضرة (2D ، 3D ، 4D) في (٢٥) مل إيثانول. أُخِذت أوزان متساوية (٠.١) غم لكل من القطن والصوف وكذلك نشارة الخشب البيضاء، وضع كل نوع من هذه المواد في دورق الصبغة (انغمار كامل) مع التحريك لمدة ٣٠ دقيقة، تُرِكَ الدورق في الفرن (ذو الهواء الساخن) بدرجة (١٠٠) مْ لحد الجفاف، غُسِلت مواد الاختبار بثلاثة مراحل الأولى بالماء والثانية بالصابون والثالثة بمسحوق الغسيل وبكميات مفتوحة سجل ثبوت لون الصبغة على كل منهم.



مخطط (١): خطوات تحضير الاصباغ المحضرة

٣- المناقشة

حُضِرَت اصباغ الأزو وفق الميكانيكية (٢٠) العامة الآتية:



أظهر طيف IR للمركبات اختفاء حزمة مط مجموعة NH_2 في المادة الأولية ٤-امينو انتي بايرين وظهور حزمة مميزة للمجموعة الأزو $\text{N}=\text{N}$ عند المدى $1478\text{--}1444\text{ cm}^{-1}$ في أطيايف الاصباغ المحضرة مع ظهور بقية الحزم الأساسية في المركبات مثل $\text{C}=\text{O}$ الالديهيدية عند المدى $1738\text{--}1689\text{ cm}^{-1}$ وظهور حزمة واضحة للمط مجموعة OH الفينولية عند المدى $3594\text{--}3485$ وظهور حزمة C-H الاروماتية وحزمة $\text{C}=\text{C}$ للحلقة البنزين عند المواقع $3054\text{--}3020\text{ cm}^{-1}$, $1554\text{--}1438\text{ cm}^{-1}$ على التوالي وكما موضح في الجدول رقم (2) اما الشكلين رقم (1) , (8) يوضحان أطيايف IR للمركبين (1D) , (4D). وكذلك اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب (1D) ثلاث اشارات منفردة عند δ (4.1, 3.1, 2.52) ppm تعود لبروتونات مجموعة الميثيل (3,1,2) على التوالي وان سبب ظهورها في مناطق ذات حجب عالي وذلك للارتباطها بذرات ذات سالبية كهربائية عالية، وظهور اشارتين عند δ (7.3, 6.5) ppm تعود لبروتونات الحلقة الاروماتية الفينولية وظهرت في هذه المنطقة بسبب تأثرها بالذرات ذات السالبية الكهربائية العالية، وظهور مجموعة من الاشارات عند δ (7.5–7.4) ppm تعود إلى انشطارات بروتونات الحلقة الاروماتية في عقار ٤-امينو انتي بايرين وظهور اشارتين عند δ (15.3–10.1) ppm تعود الاشارة الاولى لبروتون الالديهيد والاشارة الثانية لبروتون الهيدروكسيل كما في الشكل (2).

وأيضاً اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب (2D) ثلاث اشارات منفردة عند δ (3.1, 2.6, 2.4) ppm تعود لبروتونات مجموعة الميثيل (1,2,3) على التوالي وان سبب ظهورها في مناطق ذات حجب عالي وذلك للارتباطها بذرات ذات سالبية كهربائية عالية، وظهور اشارته عند δ 4.7 ppm تعود لبروتون الحلقة الاروماتية الفينولية وظهرت في هذه المنطقة بسبب تأثرها بالذرات ذات السالبية الكهربائية العالية، وظهور

إشارة عند 5.3ppm δ تعود لبروتون مجموعة الهيدروكسيل المرتبط بذرة الكاربون الأليفاتية وظهور مجموعة من الإشارات عند (7.6-7.4) ppm δ تعود إلى انشطارات بروتونات الحلقة الأروماتية في عقار ٤-امينو انتي بايرين وظهور اشارتين عند (14.3-9.8) ppm δ تعود الإشارة الأولى لبروتون الالديهيد والإشارة الثانية لبروتون الهيدروكسيل كما في الشكل (4).

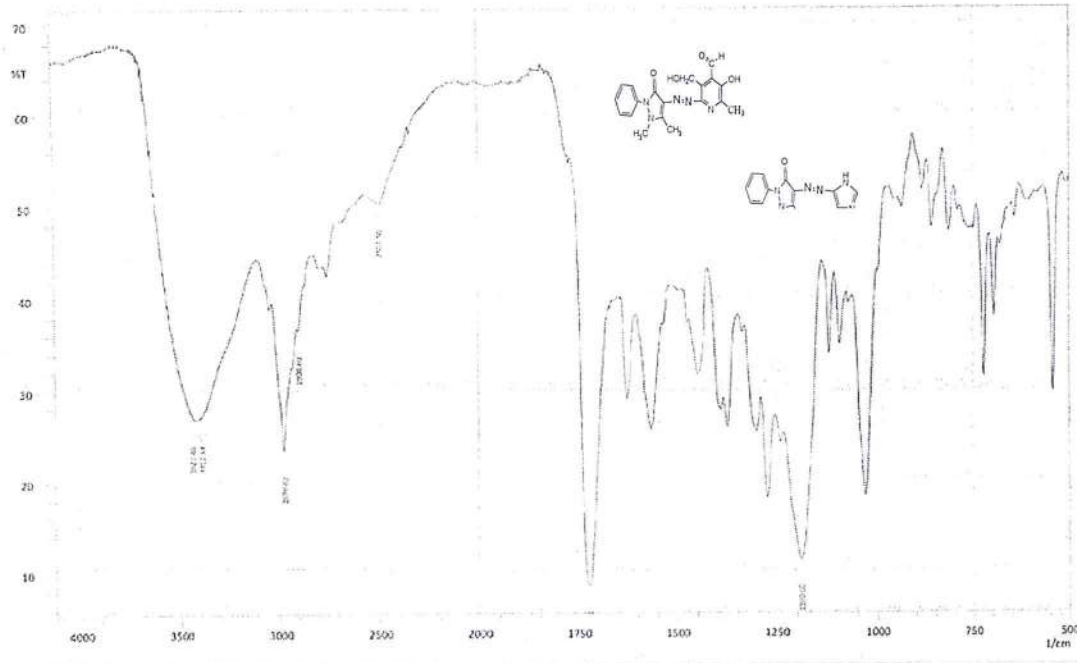
وكذلك أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب (3D) اشارتين منفردة عند (2.5, 3.1) ppm δ تعود لبروتونات مجموعة الميثيل (1,2) على التوالي وان سبب ظهورها في مناطق ذات حجب عالي وذلك للارتباطها بذرات ذات سالبية كهربائية عالية، وظهور اشارتين عند (7.3-7.1) ppm δ تعود لبروتون الحلقة الأروماتية الفينولية، وظهور إشارة منشطرة عند (7.8-7.7)ppm δ تعود لبروتون ذرة الكاربون C_{13} وظهور مجموعة من الإشارات عند (7.49-7.40) ppm δ تعود إلى انشطارات بروتونات الحلقة الأروماتية في عقار ٤-امينو انتي بايرين وظهور اشارتين منفردتين عند (9.9-9.8) ppm δ تعود الإشارة الأولى لبروتون الالديهيد والإشارة الثانية لبروتون الهيدروكسيل كما في الشكل (6).

وكذلك أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون ($^{13}\text{C-NMR}$) للمركب (1D) في الشكل (3) إشارة ذرة الكاربون (C_1) عند (11.4) ppm δ لأنها واقعة في بيئة الكترونية أقل سالبية كهربائية، وظهرت إشارة ذرتي الكاربون المشار لهما (C_2 و C_3) عند (34.6) ppm δ , (56.2) ppm δ وان سبب ظهورها في هذه المنطقة هو تأثيرها بالسحب الإلكتروني من قبل ذرة (N) بتأثير الحث (inductive effect) وظهرت C_4 عند 93.05 ppm وذلك لتأثيرها بالسحب الإلكتروني للاوكسجين، وظهور C_5 عند (101) ppm لنفس السبب أما ذرات الكاربون الحلقة الأروماتية للمركب ٤-امينو انتي بايرين فقد ظهرت بين المدى (122.5-134.3) ppm أما C_{15} و C_{16} في الحلقة الأروماتية غير المتجانسة فقد ظهرت عند (158.8, 161.4) ppm على التوالي بسبب اتصالها مباشرة بذرة (N) ذات السالبية الكهربائية العالية، أما C_{17} و C_{18} فتظهر عند (164.2, 167) ppm وذلك لتأثيرها بالسحب الإلكتروني لذرة الأوكسجين. ظهرت ذرة الكاربون الالديهيدية عند (195) ppm كما في الشكل رقم (٣).
أظهر طيف كاربون ($^{13}\text{C-NMR}$) للمركبين (2D) و (3D) إشارات متعددة حسب الأرقام المؤشرة في الطيف اتجاه كل ذرة كاربون كما في الشكل (٥) و (٧).

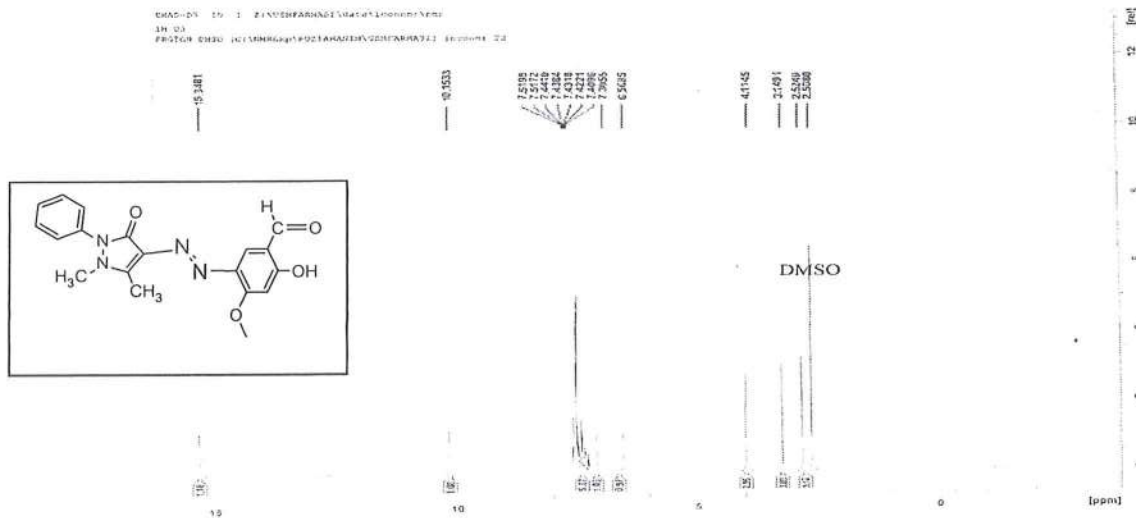
جدول (٢): امتصاص أطيف الأشعة تحت الحمراء (سم-١)

Comp. No.	O-H	C-H. Arom	C=O	C=N	C=C.Aro	N=N
1D	٣٤٨٥	3025	1730	1586	1545-1519	1451
2D	٣٥٦٥	3032	1721	1579	1516-1436	1465
3D	٣٥٨٧	٣٠٥٤	1738	1595	1554-1505	1478

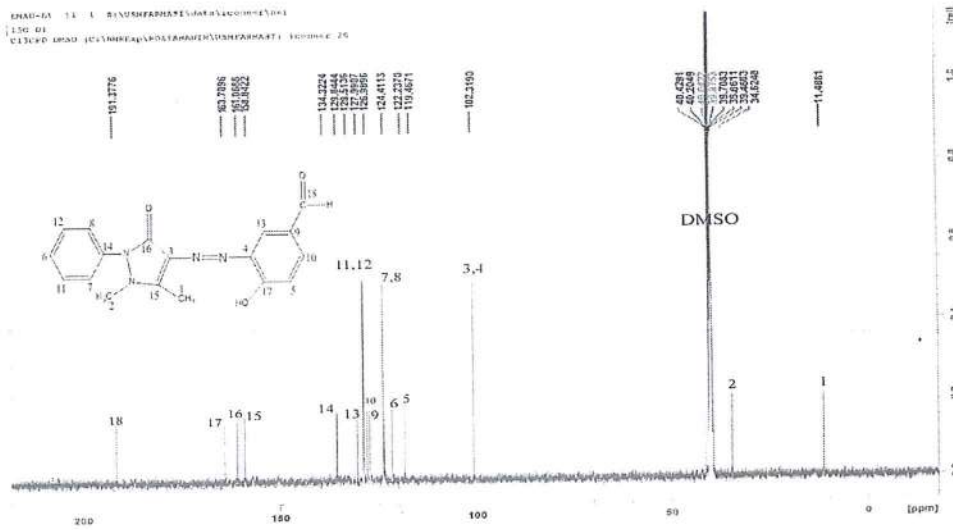
4D	----- -----	3020	1725	1668	1544-1488	1444
5D	۳۰۹۴	3038	۱۶۹۸	۱۰۹۰	1516-1438	1465



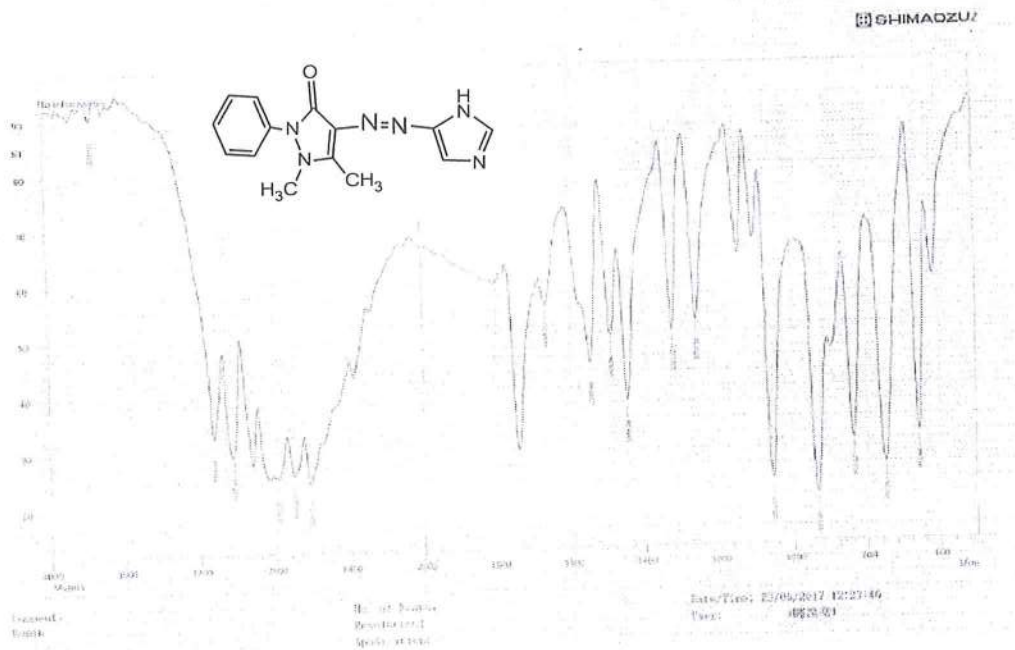
شکل (۱): طیف الأشعة تحت الحمراء للمركب (1D)



شکل (۲): طیف الرنين النووي المغناطيسي H^1 -NMR للمركب (1D)



شكل (٧): طيف الرنين النووي المغناطيسي C^{13} -NMR للمركب (3D)

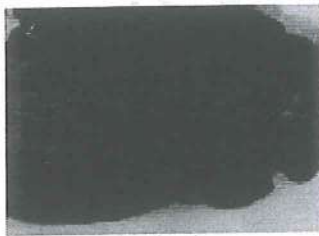


شكل (٨): طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (4D)

؛ نتائج عملية الصباغة

استخدمت بعض الصبغات المحضرة والمدونة الوأنها ودرجات انصهارها في الجدول (1) حيث تم استخدام الصبغات المحضرة في عمليات الصباغة، ان الاصباغ الجديدة الناتجة كانت ذات ألوان وثبوتية عالية، إذ كان لهذه

الاصباغ ثبات حراري حتى في درجات حرارة أكثر من (١٠٠) م° حيث سُخِنَت لمدة ساعة في فرن التجفيف وامتازت بألوان زاهية وأظهرت ثباتية عالية للماء ومحاليل الغسيل وكما موضح في الاشكال التالي.



بعد الغسل بالزاهي



بعد الغسل بالصابون



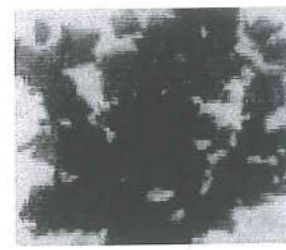
القطن بعد الغسل بالماء



بعد الغسل بالزاهي



بعد الغسل بالصابون



نشارة الخشب بعد الغسل بالماء



بعد الغسل بالزاهي



بعد الغسل بالصابون

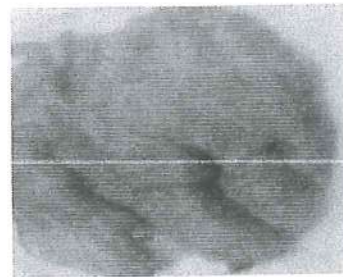


الصوف بعد الغسل بالماء

شكل (9) نموذج عملية صباغه المركب (ID)



بعد الغسل بالزاهي



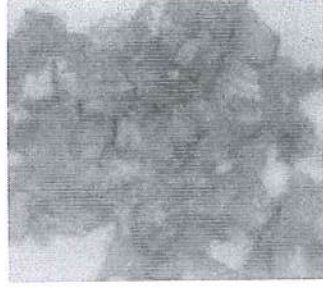
بعد الغسل بالصابون



القطن بعد الغسل بالماء



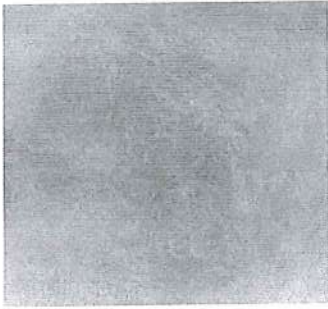
بعد الغسل بالزاهي



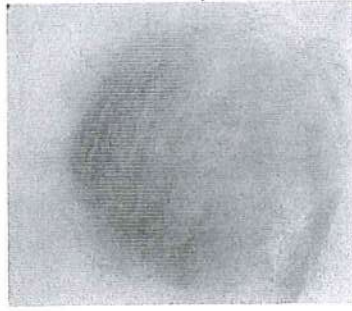
بعد الغسل بالصابون



نشارة الخشب بعد الغسل بالماء



بعد الغسل بالزاهي

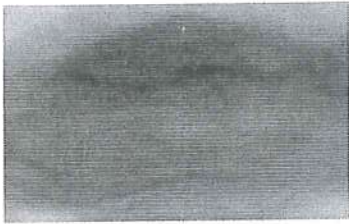


بعد الغسل بالصابون

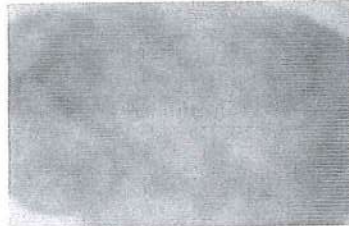


الصوف بعد الغسل بالماء

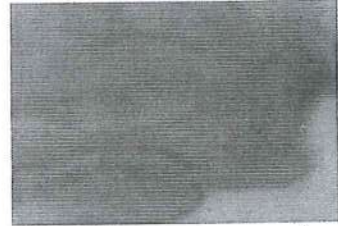
شكل (10): نموذج عملية صباغة المركب (2D)



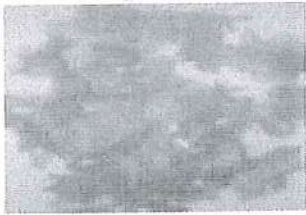
بعد الغسل بالزاهي



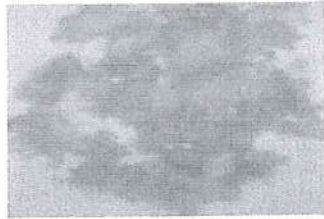
بعد الغسل بالصابون



القطن بعد الغسل بالماء



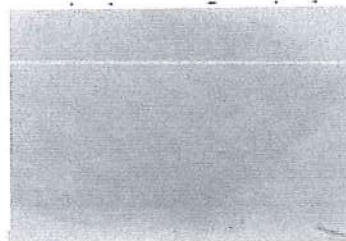
بعد الغسل بالزاهي



بعد الغسل بالصابون



نشارة الخشب بعد الغسل بالماء



الصوف بعد الغسل بالماء بعد الغسل بالصابون بعد الغسل بالزاهي
شكل (10) نموذج عملية صباغة المركب (D) (٤)

المصادر

1. P. Matheus , Ber. 21,1642 (1888).
2. R.Abdul-Alsator Abraham., *M.Sc. Thesis*, University of Mosul, Mosul, Iraq (2006).
3. R. J . Fessenden and J . S .Fessenden ., " **Organic Chemistry** " , 4th Edition , *Cole Publishing Company , Pacific Grove , California* , 2 (1990) .
4. H. Zollinger ., " Color Chemistry " , *2nd Edition , VCH , Weinheim* , (1991) .
5. L. Mangsup, S. Siripai and N. Chaichit.,*Anal. sci.*, 19(2003)1345.
- 6- M.S.Carvalho ,L.S.Comes,A.C.Spinola,S.L.Costa and M.L.Freitas, J. Braz . Chem. Soc, 10 , 519 , (1999).
- 7- N. Birbicer, M. Kurtoglu and S. Serin., *Synth. React. Inorganic Met. Org. Chem* , 29, 1453, (1999).
- 8- L. Q. Zhang, Y. Luo, D. D. Song and G. H. Lu., *AOAC. Int*, 85 (2), 45 (2002).
- ٩- A .Penchev,and N .Gadjiv., *Dyes and Pigments*, 19, 133 (1992).
- 1٠- F.M .Mohrab, and S.M. Sherriff., *American Dye Stuff Reporter*, 81, 43 (1992).
- 1١- H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Sohn., *J. Am. Chem. Soc*, 109 (21), 6561-6563, (1987).
- 1٢- A. T. Peters and H. S. Freeman., "*Color Chemistry*", Elsevier Science, London , 286 (1991).
- 13- N. C. Ofor and V. C. Mkaenie.,*J.Che251444mistry*, 25, 869 (2003).
- 1٤- H. P. Klugand, A.Jee.,*Dyse and Pigments, Ching Great Vista Chem*,2,20,(2004).
- 1٥- H.Dincalp, F.Toker, L.Toker,L.Durucaco,N.Aucubasi,S.Icili., *Dyes and Pigments* ,75,77(2007).

16-D. A. Samir., **MSc. Thesis**, University of Tikrit , Tikrit ,Iraq, (2010).

17- N.M.Zeki., **M.Sc. Thesis** , University of Mosul, Mosul,Iraq(2004).

18. A. Ann and S.Karakash., **Indian J. of org. Chem.** Vol. 6, No. 10, (2008).

19. S. Mitra., **"Macromolecular dyes- Synthetic Strategies"**, Plenum, P. 185(1984).

20- كمونة فاضل سليمان وميري عبيد يوسف، "الدليل الى ميكانيكية التفاعلات العضوية" الطبعة الثالثة ، مطبعة
جامعة البصرة ، العراق ، ١٩٨٧، ١٧٥

تحضير وتشخيص بعض المركبات غير المتجانسة الثنائية المشتقة من ٤-أمينو حامض البنزويك

^١ فوزي حميد جمعة ^٢ نشوان عمر رشيد ^٣ عمر عبدالله عبد الطائي

^١ جامعة تكريت، كلية التربية للتربية للبنات، قسم الكيمياء

^٢ جامعة كركوك، كلية العلوم، قسم الكيمياء

^٣ جامعة تكريت، كلية التربية للعلوم الصرفة، قسم الكيمياء

^١ البريد الإلكتروني ^٢ البريد الإلكتروني ^٣ البريد الإلكتروني

^١ fawzi.99883@tu.edu.iq ^٢ n_tepebasi@yahoo.com ^٣ omaraltaie80@yahoo.com

المخلص:

حضر المركب الاساسي ٤-امينو-٥-(٤-امينو فينيل)-١،٢،٤-تريازول-٣-ثايول من تفاعل الثايوكاربوهيدرازيد مع ٤-امينو حامض البنزويك بواسطة الانصهار المباشر لمدة (١٠-١٥) دقيقة. بعد ذلك تم تحضير مركبات الأيمين [٢-٦] بواسطة تقنية المايكروويف بتفاعل مركب [١] مع الديهيدات اروماتية مختلفة بدون استخدام مذيب. وتمت حوالة مركبات الأيمين المحضرة مع مركبات (انهيدريد المالك، أنهيدريد الفثاليك، ٢-امينو حامض البنزويك) عن طريق الصهر المباشر للمركبات اعلاه. لتعطي مركبات حلقيه غير متجانسة (خماسية، سداسية وسباعية الحلقة) [٧-١٤]. شخصت المركبات المحضرة باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون وتم التأكد من سير واكتمال التفاعلات باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC).

الكلمات المفتاحية: ٤-هايدرو-١،٢،٤-تريازول-٣-ثايول، ١،٢-الوكسازين، هايدروكوبينازولينون .

Synthesis and characterization of some bis heterocyclic compounds derived from ٤-aminobenzoic acid

^١Fawzi Hameed Jumaa ^٢Nashwan Omar Rasheed ^٣Omar Abdullah Abd

^١Chemistry Department ,College of Education for Women, University of Tikrit

^٢Chemistry Department ,College of Science, University of Kirkuk

^٣Chemistry Department ,College of Education for pure Science, University of Tikrit

Abstract :

Synthesized the compound ٤-amino-٥-(٤-aminophenyl)- ١،٢،٤-triazole-٣-thiol by the reaction of thiocarbohydrazide with(٤-amino benzoic acid) by the direct fusion on hotplate for (١٠-١٥) min. and synthesized a new Schiff bases [٢-٦] by MW method between compound [١] with substituted aromatic aldehydes without using any solvent. The cycloaddition reaction of the Schiff

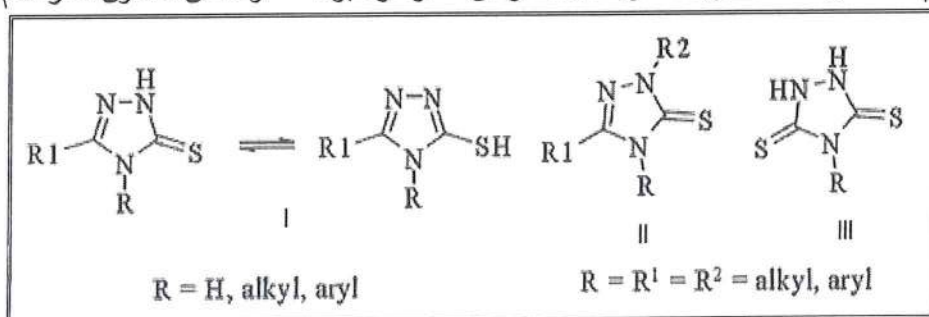
base compounds [2-6] with (malic anhydride , phthalic anhydride and anthranilic acid) by the direct fusion on hotplate for (7-10) min to give the five, six and seven heterocyclic ring compounds ,the structure of these new compounds were characterized by (IR) spectra and (¹H-NMR) spectra and followed by TLC (thin layer chromatography).

Key Words: 4H-1,2,4-Triazole-3-thiols , 1,3- Oxazepines , Hydroquenzolinone.

١- المقدمة:

المركبات الحلقية غير المتجانسة هي حلقات كاربونية تحتوي على ذرات اخرى مختلفة مثل O ,S ,N ,P ,As ,Bi فضلاً عن ذرات الكربون^(١) وهي حلقات قد تكون خماسية او سداسية او سباعية وتكون ملتحمة بنواة البنزين أو نواة الانثراسين أو غير ذلك من الحلقات المتجانسة وغير المتجانسة الأخرى.^(٢) ويعزى الثبات الكبير لهذا النوع من الحلقات وسهولة تكوينها الى قلة الشد وخصوصاً الحلقات الخماسية والسداسية وإمكانية القدرة على تكوين مجموعات ذات حلقتين منفصلتين أو مندمجتين مع النوى الأروماتية.^(٣) مثل حلقة الاوكسازين (مركبات سباعية الحلقة) التي تحتوي على ذرتين غير متجانسة (الأوكسجين والنترجين)^(٤). أظهرت مشتقات الاوكسازين فعالية بايولوجية واسعة ،مضادات للبكتريا^(٥)،مضادات للالتهابات^(٦)، ومبيدات حشرية^(٧)،ومثبطات لبعض الانزيمات الفعالة^(٨)،وبعض مشتقات الاوكسازين تستعمل في مجالات تطبيقية اخرى^(٩). الطرق التقليدية لتحضير ٣،١-أوكسازين محدودة^(١٠) وتتضمن تفاعلات حولقة من نوع الاضافة (٢+٥ ← ٧) استخدمت لتحضير انواع مختلفة من المركبات الحلقية لمشتقات ٣،١-أوكسازين^(١١،١٢). في هذا النوع من التحولق تضاف ذرتين من مجموعة الايمين في المركب الحلقي الى الذرات الخمسة من مركبات مثل(انهيدريد المالك وانهدريد الفثاليك) لتعطي مركبات غير متجانسة سباعية الحلقة.^(١٣،١٤)

تعد مركبات الثايول والثايون المعوض على النظام الحلقي ل ١،٢،٤-تريازول من المركبات الحلقية غير المتجانسة التي توجد بالصيغ التوتومية الاتية (I-III) (الشكل ١) التي أظهرت الكثير من الدراسات ان مشتقات هذه المركبات تمتلك فعالية بايولوجية عالية مضادة للجراثيم^(١٥،١٦) ومضاد للفطريات^(١٧) ومضادة للسرطان^(١٨) ومدر للبول^(١٩) وخافض لمستوى سكر الدم^(٢٠).



الشكل (١): الصيغ التوتومية لمعوضات ال ١،٢،٤-تريازول

٢- الجزء العملي

١-٢ الأجهزة المستعملة:

- ١- تم تحديد درجة الانصهار باستخدام جهاز من نوع Gallenkamp وكانت القيم غير مصححة -قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة كركوك .
- ٢- جهاز المايكروويف نوع BOMAAN تردد ٢٤٥٠ MHz ، المنشأ ايطالي - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة كركوك.

٣- سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز من Shimadzu FT-IR ٨٤٠٠S باستخدام اقراص KBr وبمدى (٤٠٠-٤٠٠٠ سم^{-١})، في مختبر التحليل الآلي في جامعة تكريت- كلية التربية للعلوم الصرفة- قسم الكيمياء ومختبر التحليل الآلي- مصفى الشمال- كركوك.

٤- سجلت اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ¹H-NMR باستخدام DMSO-d⁶ كمذيب و TMS كمرجع داخلي واجرت القياسات في الاردن- جامعة ال- البيت باستخدام جهاز من نوع Bruker-٤٠٠ MHz operating at ٣٠٠ MHz.

٥- استخدمت كرموتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC لتتبع سير التفاعلات وكان التطهير باليود .

٦- استعملت المواد الكيماوية المستخدمة في تحضير المركبات مباشرةً بدون إعادة بلورة، والمجهزة من الشركات العالمية الاتية (Aldrich ، Merck ، BDH ، Fluka).

٢-٢ طرائق التحضير

٢-٢-١ تحضير ٤-أمينو-٥-(٤-امينو فينيل)-١،٢،٤-تريازول-٣-ثايول [١]. (٢١)

سُخن مزيج من الثايوكاربوهيدرازيد و ٤-امينو حامض البنزويك بنسب مولية متكافئة (١:١) على مصدر حراري الى حد الانصهار ، تُرك المزيج لمدة (١٠-١٥) دقيقة عند درجة الانصهار مع التحريك باستخدام محرك زجاجي ، بُرد الناتج الى درجة حرارة الغرفة وتمت المعادلة بمحلول مائي لكاربونات الصوديوم (١٠ %) للتخلص من بقايا الحامض غير المتفاعل ، جُمع الراسب الكريمي المتبلور وغُسل بالماء المقطر واعيدت بلورته مع الايثانول المطلق وكانت نسبة الناتج (٨٢٪) و درجة انصهاره (١٢٥-١٢٣ م°) .

٢-٢-٢ تحضير قواعد شيف باستخدام جهاز المايكرويف بدون استخدام المذيب [٢-٦]. (٢٢)

مزج (٠,٢٠٧ غم, ٠,٠٠١ مول) من المركب [١] مع (٠,٠٠٢ مول) من الديهايدات اروماتية مختلفة وبنسب مولية (٢:١)، تم طحن المزيج جيدا بعد ذلك وضع في بيكر زجاجي مقاوم للحرارة ، ثم وضع المزيج داخل جهاز المايكروويف (٣٦٠-٢٦٠ watt) لأوقات مختلفة لتفاعلات مختلفة وحسب نوع الاديهايد المستخدم في التفاعل . وتم متابعة سير التفاعل بواسطة تقنية TLC . ثم برد الناتج عند درجة حرارة الغرفة ثم رشح الراسب ، واعيد بلورته من الايثانول المطلق ليعطي مركبات الايمين . وكما في الجدول (١).

٢-٢-٣ تحضير مركبات الاوكسازين الثنائية بطريقة الصهر المباشر بدون استخدام المذيب [٧-١١]. (٢١)

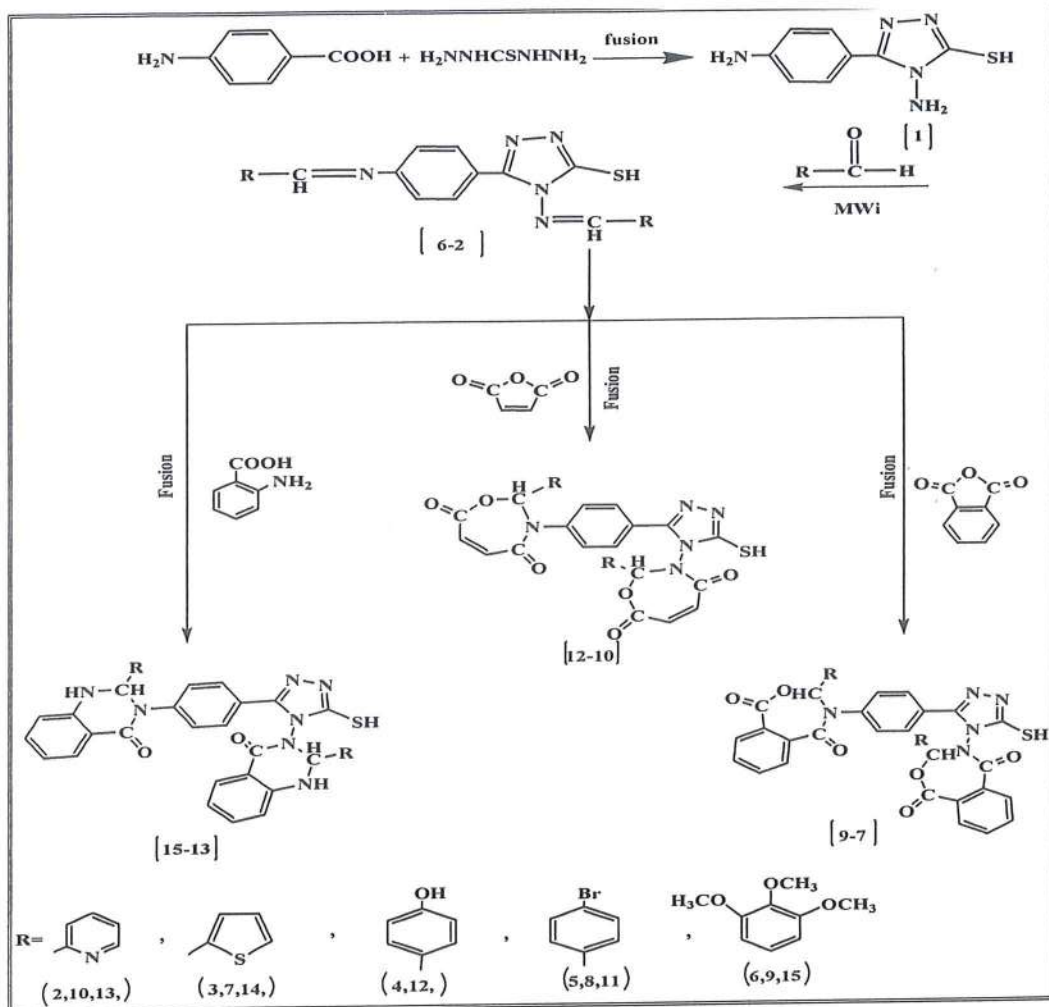
مزج (٠,٠٠١ مول) من المركبات المحضرة [٢-٦] مع (٠,٠٠٢ مول) من انهيدريد (الفثاليك، والماليك) جيدا، ثم طحن المزيج باستخدام هاون ثم وضع في دورق زجاجي مناسب ومقاوم للحرارة ، وسخن على مصدر حراري (Hot plate) لمدة (١٠-١٥) دقيقة الى حد الصهر مع التحريك بقضيب زجاجي لحين تغير طبيعة منصهر المواد المتفاعلة من حيث اللون والقوام ، جمع الناتج وأعيدت بلورته مع مذيب مناسب وكما في الجدول (١).

٢-٢-٤ تحضير مشتقات الهيدروكوبنازولينات الثنائية بطريقة الصهر المباشر بدون استخدام المذيب. [١٢-١٤] (٢١)

مزج (٠,٠٠٢٥ مول) من المركبات المحضرة [٢-٦] مع (٠,٦٨٥ غم, ٠,٠٠٥ مول) من ٢-امينو حامض البنزويك (حامض الانثرائيك) بنسبة مولية ٢:١، في دورق مناسب ومقاوم للحرارة ، وضع المزيج على مصدر حراري (Hotplate) لمدة (١٠ - ١٥) دقيقة الى حد الصهر مع التحريك بقضيب زجاجي لحين تغير طبيعة المواد المتفاعلة من حيث اللون والقوام ، جمع الناتج وأعيدت بلورته مع مذيب مناسب وكما هو مبين في الجدول (١).

٣- النتائج والمناقشة

حضرت المركبات في هذه الدراسة حسب المخطط الآتي :



١-٣ مناقشة تحضير ٤-امينو-٥- (٤-امينو فينيل) -٤،٢،١- تريازول-٣- ثايول [١].

تم تحضير المركب الاساسي [١] من تفاعل الثايوكاربوهيدرازيد و٤-امينو حامض البنزويك بنسب مولية متكافئة بواسطة الصهر المباشر والذي يعتبر المركب الاساسي لتحضير بقية المركبات. عند مناقشة طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [١] لوحظ ظهور حزمتي مط عند التردد (١٥٦٥، ١٤٤٢) سم^{-١} لمجموعة C=C الأروماتي بالإضافة الى حزمتي المط المتناظر وغير المتناظر لمجموعة الامين الاولى ضمن التردد الاهتزازي (٣٣٦٣، ٣٤٦١) سم^{-١}، والتردد الاهتزازي لمط مجموعة (NH) التوتوميرية لحلقة التريازول عند التردد (٣٢٠٤) (٢٣)، والتردد ١٦٠٠ سم^{-١} لمجموعة C=N داخل حلقة التريازول بالإضافة الى ظهور حزمة C-N عند التردد الاهتزازي ١٢٩٠ سم^{-١} وحزمة انحاء عند (١٦٢٥) سم^{-١} تعود الى اهتزاز مجموعة NH الاولى وحزمتي المط عند التردد (٢٦٣٠، ٣٠١٠) سم^{-١} للمجاميع C-H الاروماتية و S-H على التوالي وقد كانت القيم المذكورة متفقة مع ما نشر في الأدبيات (٢٤) وحزمة امتصاص عند (١١٧٢) سم^{-١} للمط الاهتزازي لمجموعة (C=S) (٢٥).

٢-٣ مناقشة تحضير قواعد شيف [٦-٢].

حضرت قواعد شيف [٦-٢] من تفاعل ٤،٢،١ تريازول ثنائي الامين مع الديهايدات اروماتية مختلفة بدون استخدام مذيب بواسطة استعمال جهاز المايكرويف وبنسب مولية ٢:١ تم تشخيص المركبات المحضرة بواسطة طيف الاشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ¹H-NMR.

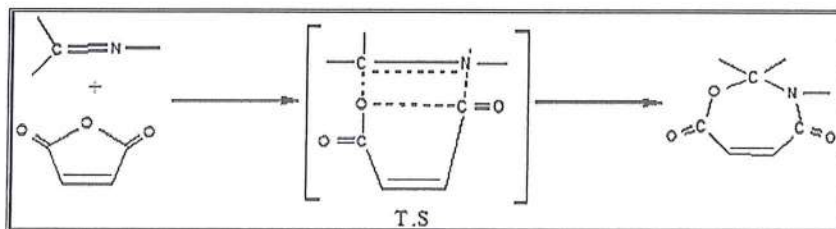
أظهرت اطياف الاشعة تحت الحمراء لمشتقات قواعد شف [٦-٢] اختفاء حزمة الامتصاص القوية عند (١٦٤٥) سم^{-١} العائدة

لمط مجموعة (C=O) الالديهيدية، كذلك اختفاء حزم الامتصاص لمط مجموعة (-NH₂)^(٢٦) عند التردد (٣٣٦٣) سم^{-١} و (٣٤٦١) سم^{-١}، وظهرت حزمة امتصاص قوية عند التردد (١٦٧١-١٦٤١) سم^{-١} العائدة للمط الاهتزازي لمجموعة (C=N). كذلك يلاحظ ظهور بعض حزم الامتصاص القوية المهمة عند التردد (١٥٧٣-١٦٠٠) سم^{-١} تعود لمط مجموعة (C=N) لحلقة التريازول، وحزمة مط لمجموعة (C=C) للحلقة الأروماتية عند التردد (١٤٤٤-١٦٠٠) سم^{-١} وحزمة امتصاص في (٣٣١١) سم^{-١} نسبت إلى مط مجموعة (O-H) في المركب [٤]، كما لوحظ حزمة امتصاص ضعيفة في (١٠٧٦-١٠١٤) سم^{-١} نسبت إلى مط مجموعة (N-N) داخل حلقة التريازول وكذلك حزمة امتصاص ضعيفة في (٦١٨-٦٧٨) سم^{-١} نسبت إلى مط مجموعة (C-S)، حزم امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء موضحة في الجدول رقم (٢).

٣-٣ مناقشة تحضير مركبات الغلق الحلقي

١-٣-٣ مناقشة تحضير مركبات الاوكسازين الثنائية [٧-١١].

تتم تفاعلات الحلقة بين مجموعة الايمين العائدة لقواعد شيف المحضرة [٢-٦] مع أنهيدريد (الفثاليك والماليك). تصنف تفاعلات الاضافة الحلقية ضمن اضافة (٢+٥ ← ٧)، وتتضمن اضافة ذرتين من مجموعة الايمين مع خمسة ذرات من حلقة الأنهيدريد ليتكون بذلك مركبات غير متجانسة سباعية الحلقة بواسطة الانصهار المباشر لمدة (١٠-١٥) دقيقة، لتعطي مشتقات ١،٣-اوكسازين [٧-١١]، وحسب ميكانيكية تفاعل الحلقة لتحضير مركبات حلقة الاوكسازين المبينة أدناه^(٢٧) الشكل (٢) والمخطط (I).

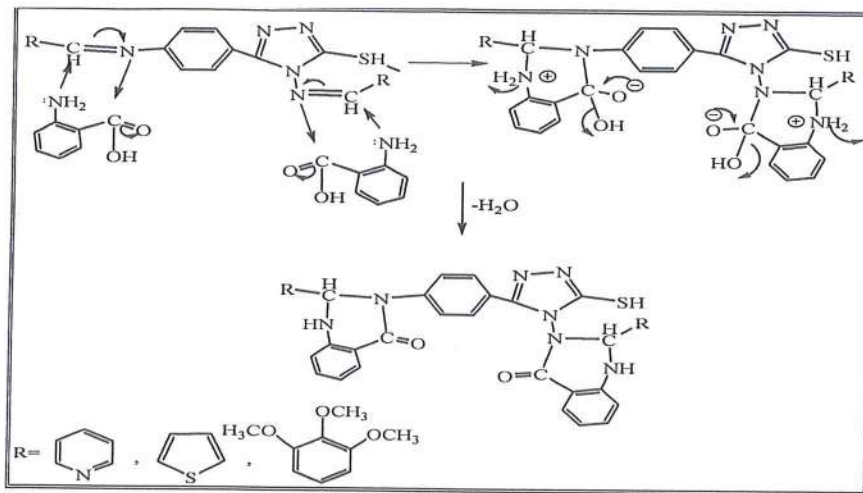


الشكل (٢): الميكانيكية المقترحة للاوكسازين

شُخصت المركبات المحضرة [٧-١١] بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء حيث أظهرت اطياف هذه المركبات حزم اهتزاز قوية عند المواقع (١٧٦٠-١٧٠٠) سم^{-١} و (١٧٢٠-١٦٤٠) سم^{-١} والتي تعزى إلى اهتزاز اصرة مجموعة كاربونيل (اللاكتون واللاكتام) على التوالي. فضلاً عن ظهور حزمة مط الأصرة (C-N) ضمن المدى (١٣٠١-١٢٦٥) سم^{-١}، كما ظهرت حزمة امتصاص ضمن المدى (١٠٧٨-١٠٠١) سم^{-١} تعزى لتردد مط أصرة (N-N) في الحلقة المتكونة، ومن الحزم الثابتة ما ظهر ضمن المدى (٢٨٧٠) سم^{-١} و (٢٩٨٧) سم^{-١} بشكل حزميتين تعزى الى تردد المط المتناظر وغير المتناظر لأصرة (C-H) الاليفاتية وظهرت حزمًا مط لأصرة (C=C) الأروماتية ضمن المدى (١٥٨٣-١٥٣٩) سم^{-١} و (١٥٢٣-١٤٩٦) سم^{-١}، اما مط مجموعة (=C-H) الأروماتية فظهرت ضمن المدى (٣٠٩٨-٣٠٥٣) سم^{-١} وكذلك ظهرت حزم أخرى تعود إلى معوضات الحلقة الأروماتية، وحزمًا تردد المط المتناظر وغير المتناظر للأصرة (COC) عند تردد (١١٧٣-١١١٨) سم^{-١} و (١٢٩٥-١٢٢٠) سم^{-١} اما حزمة انحاء (CH₂) فظهرت ضمن التردد (١٣١٠-١٣٨٠) سم^{-١} يلاحظ الجدول (٣)

١-٣-٣ مناقشة تحضير مشتقات الهيدروكوينازولين الثنائية [١٢-١٤]

تم تحضير هذه المركبات من تفاعل المشتقات المحضرة [٢-٦] مع ٢-امينو حامض البنزويك بنسب مولية (٢:١) باستخدام طريقة الصهر المباشر لمدة (١٠-١٥) دقيقة ويحدث التفاعل حسب الميكانيكية المقترحة الآتية:-



الشكل (٣): ميكانيكية تحضير مشتقات الهيدروكوينازولين الثنائية [١٢-١٤]

عند مناقشة اطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة [١٢-١٤] لوحظ ظهور ستة حزم تعود الى الاهتزازات الامتطاطية للمجاميع (NH, C-H, S-H, C=O, C=C) ضمن المديات (١٥٨٣-١٦٠٠، ١٥٠٤-١٥١٦ و ١٦٦٣-١٦٧١ و ٢٤٩٩-٢٥٦١ و ٣٠٣٧-٣٠٦٧ و ٣٣٢١-٣٣٧١ سم^{-١} على التوالي. يلاحظ جدول(٤).

مناقشة اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (¹H-NMR)

تم قياس اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (¹H-NMR) لبعض المركبات المحضرة لدعم صحة التراكيب البنائية المتوقعة للمركبات المحضرة باستخدام مذيب (DMSO-d⁶)، وقد تم قياس الأزاحة الكيميائية سكما (δ) القياسية والتي يعبر عنها بوحدة (ppm). وقد كانت النتائج كما هو مبين أدناه :

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ¹H-NMR لمركب [١] الشكل(٥) إشارة احادية عند الموقع ٤,٤٩ppm أعزيت إلى بروتونات مجموعة الـ (NH_٢^٢)، فيما ظهرت بروتونات مجموعة الـ (NH_٢^ب) عند الموقع ٥,٨٦ppm كإشارة احادية أيضاً، ومن قيمة التكامل تبين أن كل منهما تمثل بروتونين على التوالي. فيما ظهرت بروتونات حلقة الفينيل (٨,٤) و (٧,٥) عند الموقعين ٦,٥٤ ppm و ٧,٦١ ppm. وأظهر الطيف بروتون مجموعة الثايول SH عند الموقع ٨,٠٦ppm .

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (¹H-NMR) لمركب [٣] الشكل(٦) بروتون مجموعة الثايول SH ظهر عند الموقع ١١,٩٩ppm كإشارة احادية ومن قيمة التكامل يثبت انها تعود لبروتون واحد فقط. فيما ظهرت بروتونات مجموعة البيئة المغناطيسية لكليهما. وظهرت بروتونات (^٢H) و (^٢H) في حلقة الفينيل كإشارات ثنائية عند الموقعين ٧,٩٧ ppm و ٨,٦٣ppm ومن قيم التكامل يتضح ان كلا منهما تمثل بروتونين. اما بروتونات حلقة الثايوفين فقد ظهرت بشكل اشارة ثنائية عند الموقع ٦,٥٤ppm والتي أعزيت لبروتونات (^٢H) وبروتونات الـ (C^٢H) و (^٢H) فقد ظهرت كإشارة متعددة ضمن المدى (٧,١٥-٧,٣٣)ppm.

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (¹H-NMR) لمركب [١٣] الشكل(٧) بروتون مجموعة الثايول SH عند الموقع ١٠,٩٥ppm كإشارة احادية وتمثل بروتون واحد فقط ، فيما ظهرت بروتونات مجموعة CH عند الموقع ٨,٨٦ppm كإشارة احادية ومن قيمة التكامل يؤكد انها تعود لبروتونين. وظهرت بروتونات حلقات الفينيل والثايوفين كإشارة متعددة ضمن المدى (٨,١٦-

85,86 ppm ، ويشير التكامل انها تقابل ثمان عشر بروتوناً. وظهرت بروتونات مجموعتي (NH) كإشارة احادية عند الموقع 85,86 ppm و ويشير التكامل انها تقابل بروتونين.


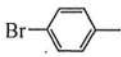
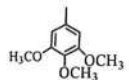

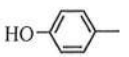
الجدول (1): بعض الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة [2-14]

Comp. No.	Molecular Formula	M.P C°	Color	Yield (%)	Recryst. Solvent
٢	C ₂₇ H ₁₀ N ₇ S	٧٠ - ٧٢	Dep Broen	٧٦	EtOH
٣	C ₁₁₈ H ₁₁₇ N ₆ S ₇	١٤٣ - ١٤٥	Yellow	٨٥	EtOH
٤	C ₂₇ H ₁₇ N ₆ O ₇ S	١٠٨ - ١٠٦	Yellow	٤٣	EtOH
٥	C ₂₇ H ₁₀ Br ₇ N ₆ S	٢١٤ - ٢١٦	Dep Yellow	٨٨	EtOH
٦	C ₂₈ H ₂₉ N ₆ O ₇ S	٨٠ - ٨٢	Yellow	٩٠	EtOH
٧	C _{2٤} H ₂₁ N ₆ O ₇ S ₇	١٥٧ - ١٥٩	Light Green	٩١	THF
٨	C _{٤٤} H _{٣٧} N ₆ O _{1٢} S	٢٤٢ - ٢٤٤	Light Red	٧٦	EtOH
٩	C ₂₈ H ₁₉ N ₇ O ₇ S	١٠٣ - ١٠٥	Dep Brown	٦٣	EtOH
١٠	C ₂₇ H ₁₉ Br ₇ N ₆ O ₇ S	١٩٨ - ٢٠٠	Light Green	٧٧	EtOH
١١	C ₂₇ H ₂₁ N ₆ O ₈ S	٦٦ - ٦٨	Light Red	٥٩	EtOH
١٢	C _{2٤} H _{2٥} N ₉ O ₇ S	٥٩ - ٦١	Dep Brown	٨٦	EtOH
١٣	C ₂₇ H ₂₇ N ₇ O ₇ S ₇	١٠٣ - ١٠٥	Green	٨٩	THF
١٤	C _{٤٢} H _{٣٩} N ₇ O ₈ S	٦٤ - ٦٦	Light Red	٨٢	EtOH



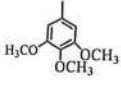
الجدول (٢): حزم امتصاص الأشعة تحت الحمراء لقواعد شيف المحضرة [2-6]

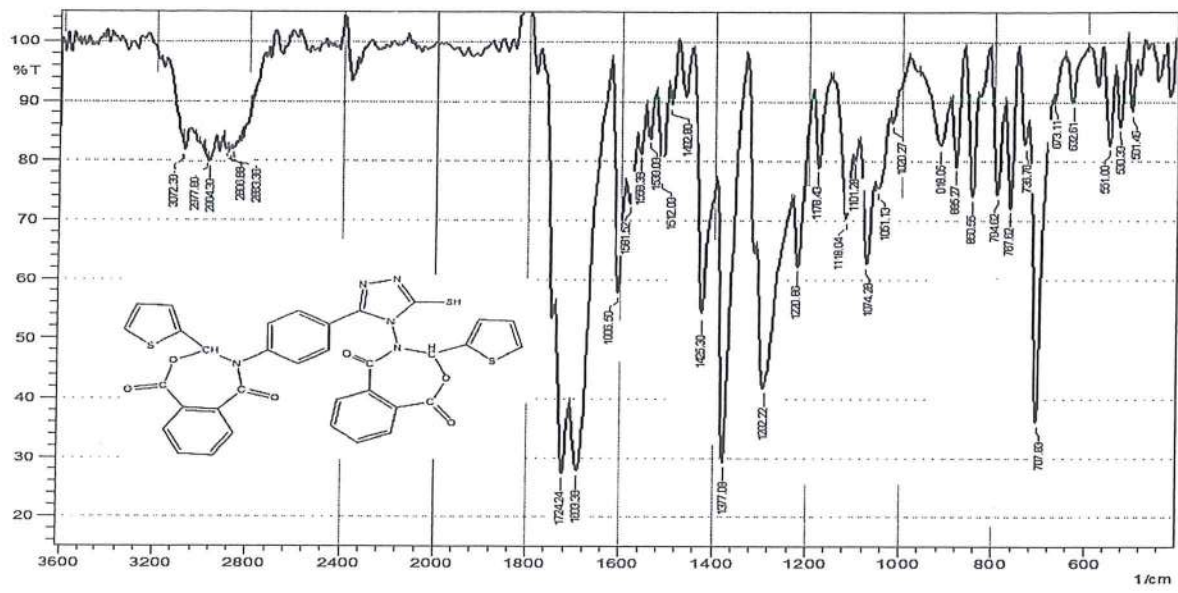
Com. No.	R	IR (KBr) cm ⁻¹						
		v(=C-H) _{Ar}	v(SH)	v(N=N)	δ(N-N)	v(C=N)	v(C=C) _{Ar}	Other
٢		٣٠٦٧	٢٥١٠	١٤١٠	٩٩٨	١٦٦٥	١٥٥٧ ١٤٤٤	ν (C-S) ٦٣٠
٣		٣٠٧٦	٢٥١٥	١٤١٧	٩٢١	١٦٧١	١٥٦٥ ١٤٧٦	ν (C-S) ٥٤٧
٤		٣٠١١	٢٥١١	١٤٣٤	٨٨٧	١٦٤٢	١٥٨١ ١٤٧٣	ν (OH) ٣٣١١
٥		٣٠٦٠	٢٥٠٧	١٤١٩	٨٦٦	١٦٤٩	١٦٠٠ ١٤٨٠	ν (C-Br) ٧٠٣
٦		٣٠٦٤	٢٥١٧	١٤٠٩	٩٥٠	١٦٤١	١٥٧٥ ١٤٨٧	ν (O-CH ₃) ١٢١١

الجدول (٣): حزم امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمشتقات الاوكسازيين الثنائية المحضرة [٧-١١]

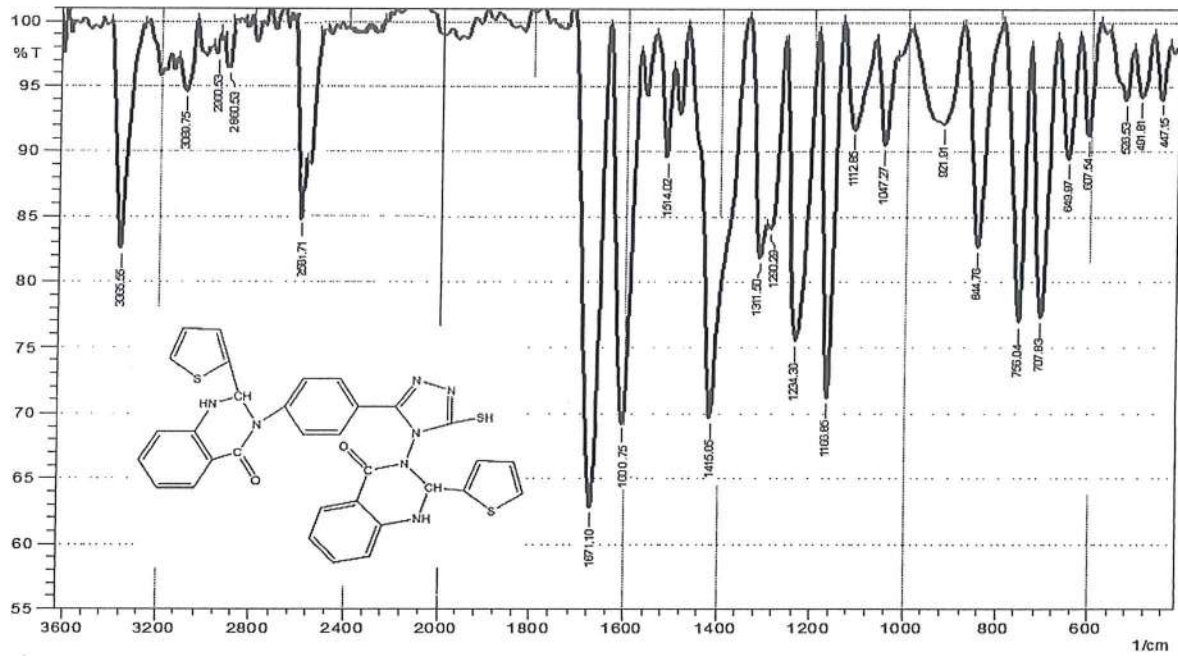
Com. No.	R group	IR (KBr) cm^{-1}						
		ν C-H Alefa.	ν (=C-H) Ar	lactam ν (C=O) lactone ν (C=O)	ν (C=C)) Arom.	ν (C-N)	ν (N-N)	Others
٧		-----	٣٠٧٢	١٧٢٤ ١٦٩٣	١٥٨١ ١٤٢٥	١٢٩٢	١٠٧٤	ν (C-O-C) Asy.sy. ١٢٢٠،١١ ١٨
٨		-----	٣٠٦١	١٧٢٠ ١٦٨٥	١٥٨٩ ١٤٢٣	١٣٧٥	١٠٦٨	ν (C-O-C) Asy.sy. ١٢٨٨،١١ ٧٠ ν (C-Br)٥٥١
٩		٢٩٨٧ ٢٨٧٠	٣٠٥٧	١٧٢٢ ١٦٩٧	١٥٧٩ ١٥٠٤	١٢٩٠	١٠٧٦	ν (C-O-C) Asy.sy. ١٢٣٢،١١ ٢٦ ν (C-Br)٥٣٠
١٠		----- -	٣٠٧٧	١٧٢٨ ١٦٦٨	١٥٩٥ ١٤٤٩	١٢٧٨	١٠٧٢	ν (C-O-C) Asy.sy. ١٢٨٠،١١ ٥٠
١١		-----	٣٠٨٢	١٧٢٣ ١٦٧١	١٥٧٧ ١٤٥٤	١٢٠٩	١٠٢٣	ν (OH) ٣٢٤٩

الجدول (٤): حزم امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمشتقات الكوبينازولين الثنائية المحضرة [١٢-١٤]

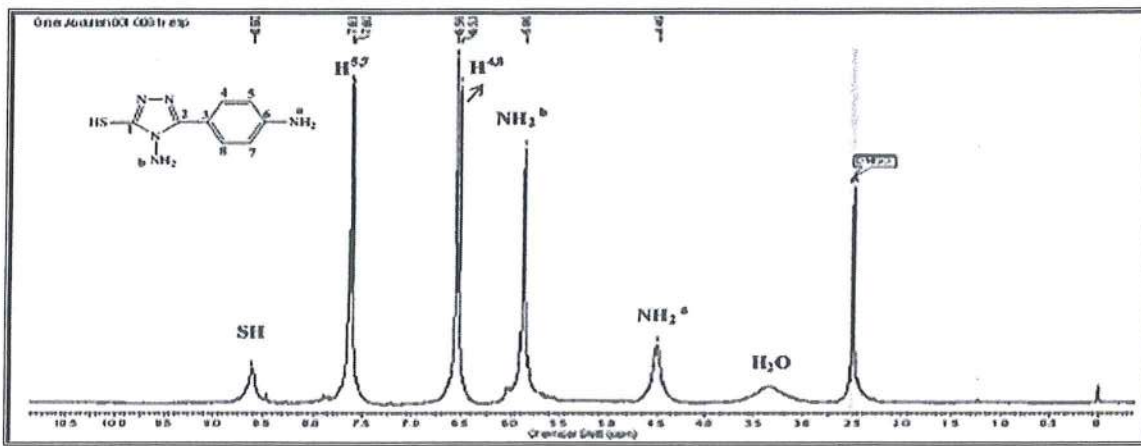
Com . No.	R group	IR (KBr) cm^{-1}						
		ν NH	ν CH Ar.	ν C-H	ν S-H	ν C=O	ν C=C	Others
١٢		٣٣٢١ (s)	٣٠٣٧ (w)	-----	٢٤٩٩ (m)	١٦٦٣ (s)	١٥٩٠ ١٥١٣ (s)	$\nu(\text{C}=\text{N})$ ١٤١٥(s)
١٣		٣٣٦٥ (s)	٣٠٨٩ (m)	-----	٢٥٦١ (s)	١٦٧١ (s)	١٦٠٠ ١٥١٦ (s)	$\nu(\text{C}-\text{S})$ ٦٤٩(m)
١٤		٣٣٧١ (m)	٣٠٦٧ (w)	٢٩٨٩ ٢٨٧٠	٢٥٤٠ (s)	١٦٧٦ (s)	١٥٨٣ ١٥٠٤ (m)	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ Asy.sy ١١٢٩,١٢ ٦٥



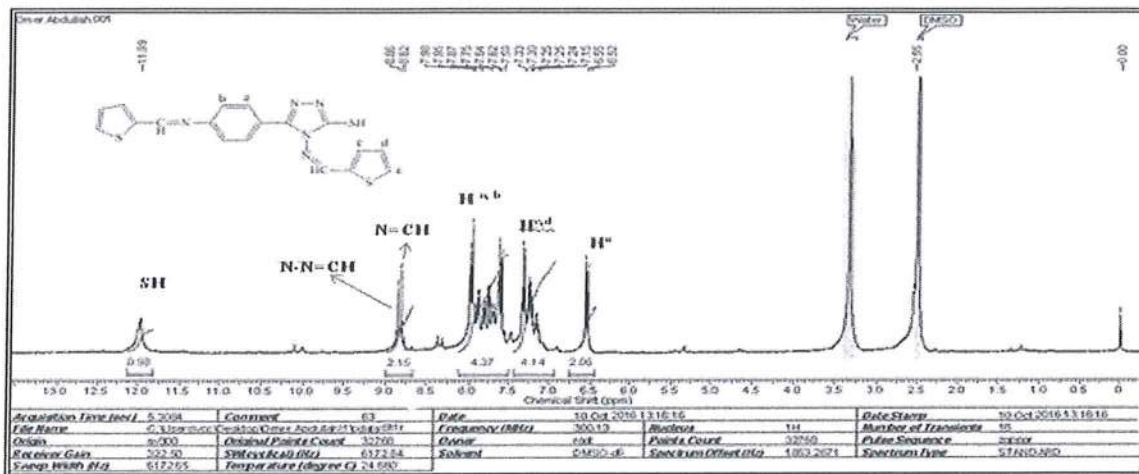
الشكل (٣) : طيف اشعة تحت الحمراء للمركب [٧]



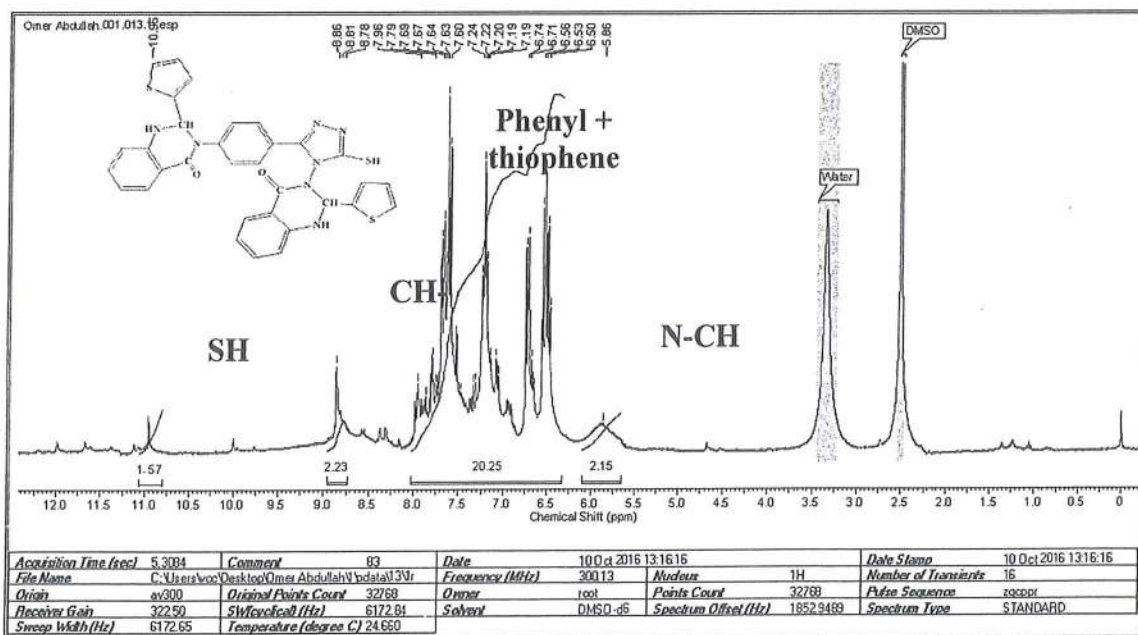
الشكل (٤): طيف اشعة تحت الحمراء للمركب [١٣]



الشكل (٥) طيف البروتون ¹H NMR للمركب [١] في مذيب الـ DMSO-d⁶



الشكل (٦) طيف البروتون ¹H-NMR للمركب [٣] في مذيب الـ DMSO-d⁶



الشكل (٧) طيف البروتون ¹H-NMR للمركب [١٣] في مذيب الـ DMSO-d⁶

Reference

- (1) R. T. Morrison, and R. N. Boyd, "Organic Chemistry", 6th Ed., Hall of India: New Delhi, , p.1007,(1992).
- (2) W. Jian, S. Qing, H. Ming, and H. Deyu, *Molecules.*, , 17, p. 0139,(2012).
- (3) B. O. Kasimogullari, and Z. Cesur, *Molecules.*, , 9, 194,(2009).
- (4) J. C. Laucelot, D. Maume, and M. Robba, *J. Heterocyclic Chem.*, 17, 620,(1980).
- (5) C.O. Wilson and O. Givold, "Textbook of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry", Ptiman Medical Publishing Co.London copyright .Cby. J.B. Lippin Cott Company, 0th Edition, (1966).
- (6) M. H. Serrano-Wu, D.R.S. Laurent and Y. Chen., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 12, 19, 2707,(2002).
- (7) X.Q. Deng, C.X. Wei, F.N. Li, Z.G. Sun, Z.S. Quan, *Eur. J. Med. Chem.*, 40, 308,(2010).
- (8) X.H. Liu, Y.M. Jia, B.A. Song, Z.X. Pang, S. Yang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 23, 720,(2013).
- (9) M. Serrano-Wu, D. Laurent and Y. Chen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 12, 19, 2707,(2002).
- (10) P.G. Blain, *Toxicol. Lett.*, 22, 2, 103,(2003).
- (11) H.D. Hanoon, *Nati. J. Chem.*, 41, 77,(2011).
- (12) G.Y. Yeap, AT. Mohammad, H. Osman, *J. Mol. Struct.*, 982, 33,(2010).
- (13) A. Hameed, *J. Al-Nahrain University*, 10 (4), 47,(2012).
- (14) M.H. Serrano-Wu, D.R.S. Laurent, Y. Chen, S. Huang, K.R. Lam, J.A. Matson, C.E. Mazzucco, T.M.Stickle, T.P. Tully, H.S.Wong, D.M. Vyas and B.N. Balasubramanian, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 12, 19, 2707,(2002)
- (15) L. Smith, W.C. Wong, A.S. Kiselyov, S.B. Wizemann, Y. Mao, Y. Xu, M.A.J. Duncton, K. Kim, E.L. Piatnitski, J.F. Docdy, Y. Wang, R.L. Rosler, D. Milligan, J. Columbus, C. Balagtas, S.P. Lee, A. Konovalov and Y.R. Hadari, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 4, 00,(2006).
- (16) Burch, H. A.; Smith, W. O. *J. Med. Chem.*, 9, 400,(1966).
- (17) Ergenc, N.; Ilhan, E.; Ötük, G. *Pharmazie*, 47, 09,(1992).
- (18) Rollas, S.; Kalyoncuoğlu, N.; Sür-Altiner, D.; Yegenoğlu, Y. *Pharmazie*, 48, 308,(1993).
- (19) Duran, A.; Dogan, H. N.; Rollas S., *Farmaco*, 07, 009,(2002).

- (۲۰) Shah, M. H.; Mhasalkar, M. Y.; Palki, M. V.; Deliwala, C. V.; Sheth, U. K. *J. Pharm. Sci.*, ۵۸, ۱۳۹۸, (۱۹۶۹).
- (۲۱) H. M. Saleh Al-Jubori. Ph.D Thesis, University of Tikrit, (۲۰۱۵).
- (۲۲) Md. Arifuzzaman^۱, Mohammad R. Karim^{۱*}, Tasneem A. Siddiquee^۱, Aminul H. Mirza^۲, Mohamad A. Ali^۳. *International Journal of Organic Chemistry*, ۳, ۸۱-۸۶, (۲۰۱۳).
- (۲۳) Gupta A.K. and Mishra H.K. , *J. Indian Chem. Soc.*, ۸, ۵۰۸, (۱۹۸۱).
- (۲۴) J.W. Dhore , G.B.Pethe, S.P.Waghl ,G.D. Thorat, *Archives of Applied Science Research*, ۳(۱): ۴۰۷-۴۱۴, (۲۰۱۱).
- (۲۵) Cho N.S. and Kim G.N., *J. Heterocyclic. Chem.*, ۳۰, ۳۹۷, (۱۹۹۳).
- (۲۶) R. M. Silverstien, G. C. Basler and T.C. Morrill, "Spectroscopic Identification of Organic Compounds", John-Wiley and Sons, Inc. New York, ۴th Ed., (۱۹۸۰).
- (۲۷) Ali K.F, , Ph. D. Thesis, Baghdad University, (۲۰۰۵).

تصنيع وتقييم أقطاب انتقائية غشائية تقليدية لتقدير عقار اللايسينوبريل جهدياً في شكله النقي وفي

المستحضر الصيدلاني لايسنوب ١٠ ملغم

، بدعم متعب عبدون* و شذى يونس يحيى*

* قسم الكيمياء /كلية العلوم/ جامعة تكريت، صلاح الدين، العراق

الكلمات الدالة: لايسينوبريل، الأقطاب الانتقائية الغشائية، DBP، TBP

الملخص

يتضمن هذا البحث تقدير عقار اللايسينوبريل (Lisinopril dihydrate, LIS) وذلك ببناء أقطاب غشائية انتقائية بوليميرية إذ تم تحضير الأقطاب الانتقائية للعقار مع المادة الفعالة حامض الفوسفومولبيديك (Phosphomolybdic acid, PMA) وباستخدام المادة المدنة العضوية ثنائي بيوتيل فتالات (Di-n-butyl phthalate, DBP) و قدر العقار باستخدام نفس المادة الفعالة بوجود المادة المدنة ثلاثي بيوتيل فوسفات (Tributylphosphate, TBP) مع متعدد كلوريد الفينيل (Polyvinyl chloride, PVC) ركيزة لهذه الأقطاب. بينت النتائج أن ميل قطب LIS-PM مع الملدن DBP هو 32.0 mV/decade بينما ميل القطب LIS-PM مع الملدن TBP هو 28.175 mV/decade وبمدى دالة حامضية يتراوح بين 3.6-3.9 و 3.2-3.5 يتراوح بين 10^{-1} - 10^{-5} مولاري، وحد الكشف 2.1×10^{-7} و 1.16×10^{-7} مولاري وزمن الاستجابة يتراوح بين 11 - 48 و 22 - 62 ثانية وعمر الأقطاب 35 و 28 يوم لأفضل محلول ملء 10^{-2} اختير لقطبي LIS على التوالي. وتضمن البحث أيضاً قياس انتقائية هذه الأقطاب بوجود مركبات وايونات أحادية وثنائية وثلاثية الشحنة حيث كانت قيم Kpot. لجميع الايونات هي اقل من ١ واستخدمت الأقطاب المصنعة في تقدير مادة LIS في المستحضر الصيدلاني Lisnop10mg باعتماد الطرائق التحليلية الجهدية إذ طبقت الطريقة المباشرة وطريقة الإضافات القياسية.

Manufacturing and Evaluation of Conventional Selective Membrane Electrodes for Potentiometric Determination of Lisinopril Dihydrate Drug in its pure form and pharmaceutical formulation Lisnop 10mg

Fadam Muteb Abdoon* and ShathaYounis Yahyaa*

* Chemistry Department / College of Science / Tikrit University , Sallah AL-Den , Iraq.

Summary

This research includes the determination of Lisinopril dihydrate (LIS) drug by construction of selective liquid membrane electrodes using phosphomolybdic acid (PMA) as active substance, dibutyl phthalate (DBP) and tributyl phosphate (TBP) as a plasticizers and poly vinyl chloride (PVC) as matrix for all electrodes .

The results showed that the slopes of LIS electrodes that constructed using LIS-PM+DBP or LIS-PM+TBP are 32.0 and 28.175 mV/decade at pH range between 3.6 – 3.9 and 3.2 – 3.5 respectively. The linear range was from $(10^{-5}-10^{-1})M$, detection limit $2.1 \times 10^{-7} M$ and $1.16 \times 10^{-7} M$, the response time was 11–48 Sec. and 22–62 Sec. and life time 35 and 28 days for LIS electrodes respectively.

The research also includes measurement the selectivity of electrodes in presence of molecules and another ions having mono, di and tri charges showing that K^{pot} values were less than 1 for all investigated species.

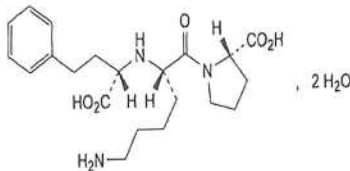
The LIS electrodes was applied for the determination of active ingredient in *Lisnop 10mg* pharmaceutical preparation using direct and standard addition methods.

المقدمة:

تعرف أقطاب الانتقاء الأيوني بأنها متحسسات كهروتحليلية تولد جهداً كهربائياً في محاليل ايوناتها نسبة إلى قطب مرجع مناسب ويتناسب هذا الجهد طردياً مع تركيز الايون المراد تقديره في المحلول [1]. وتتكون الأغشية الانتقائية الأيونية اما من محاليل سائلة موصلة أو صلبة أو زجاجية ، بدأ تطور هذه الأقطاب من قبل العالم Cremer إذ وجد بأن الغشاء الزجاجي الرقيق يفصل كلا قطبي الخلية الكلفانية والذي يجعل القوة الحركية الكهربائية (EMF) لهذه الخلية معتمدة على تركيز ايونات الهيدروجين [2] ، وبعد ثلاث سنوات اكتشف القطب الزجاجي ومنذ ذلك الوقت أصبح أداة شائعة في المختبرات التحليلية [3] وفي الثلاثينات تطور مفهوم الجهد المتكون خلال الغشاء الزجاجي الموجود بين تركيزين مختلفين من أيونات الهيدروجين يلي ذلك اكتشاف الأقطاب الصلبة [4]. ذوات الأغشية غير المتجانسة لاسيما عند اكتشاف قطب الفلور الانتقائي [5] وفي نهاية الستينيات برز استعمال الأقطاب الانتقائية السائلة وكانت ايونات الكالسيوم أول الايونات المقاسة [2] .

تفضل طريقة الأقطاب الانتقائية للأيونات على الكثير من الطرق الطيفية في عمليات التحليل لكونها سريعة وذات مدى خطي واسع ولا تتأثر بلون النموذج كما أنها بسيطة وغير مكلفة وسهلة الإعداد والتشغيل [7,6] . ان عقار اللايسينوبريل الذي يسمى أيضا بـ

(S)-1-(N₂-(1-Carboxy-3-phenylpropyl)-L-lysyl)-L-proline Dihydrate



والذي صيغته التركيبية [10]:-

الصيغة الجزيئية : : $C_{21}H_{31}N_3O_5 \cdot 2H_2O$ ووزنه الجزيئي ٤٤١.٥

تكون مادة اللايسينوبريل عبارة عن مسحوق بلوري ذات لون ابيض ، كثيرة الذوبان في الماء وقليلة الذوبان في الميثانول ، عملياً غير ذائبة في الأسيتون أو في الايثانول [10] .

استعمل هذا العقار لمعالجة ارتفاع ضغط الدم وكذلك استخدم لمعالجة مرضى عجز القلب [11] . قدر العقار كهربائياً بطريقة اقطاب الانتقاء الأيوني في بلازما الدم وبأستخدام تقنية تعتمد على pathophenanthroline-ferrous بوصفه مبادلاً موجباً [12] وكذلك قدر كهربائياً باستخدام قطب الكربون الزجاجي ممزوجاً مع

β -cyclodextrin-graphene oxide-SO₃H [13]، وتم تقدير العقار طيفياً [14,15,16]، وقدر العقار بطريقة كروماتوغرافيا السائل ذي الأداء العالي [17,18].

المواد وطرائق العمل

Instruments المستخدمة

1- جهاز قياس الدالة الحامضية والجهد . JENWAY pH Meter 3310

2-- ميزان حساس (بأربعة مراتب عشرية) . Sartorius BL 210S

3- قطب الكالوميل . Calomel Electrode

4- قطب مرجعي داخلي (فضة - كلوريد الفضة) as . (Silver- Silver chloride Electrode)

Internal Reference Electrode .

5- مسخن حراري . JENWAY Hot Plate with Stirrer-Germany

6- فرن تجفيف . Drying Oven / Soyokaze Isuzu Seisakusho Com. Ltd.

7- حمام مائي بالأموح فوق الصوتية . Ultrasonic with water bath UNISONICS model Fxp12

المواد الكيميائية

ان جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوة ومجهزة من قبل شركة BDH و Fluka و MUMBI .

المحاليل المستخدمة

محلول المادة الدوائية اللايسينوبيريل بتركيز 0.1 مولاري .

حضر 100 مل من هذا المحلول بتركيز 0.1 مولاري من إذابة ٤.٤١٥٠ غم من اللايسينوبيريل النقي في حجم من الماء الخالي من الايونات ثم أكمل الحجم إلى حد العلامة ، وحضرت المحاليل القياسية الأخرى 10^{-1} - 10^{-7} مولاري بالتخفيف .

محلول مادة حامض الفوسفوموليبيديك 0.1 مولاري .

حضر 100 مل من محلول مادة حامض الفوسفوموليبيديك بتركيز 0.1 مولاري من إذابة 22.57 غم منها في الماء الخالي من الايونات ومن ثم أكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء الخالي من الايونات .

محلول أقراص اللايسنوب Lysnop 10mg

تم سحن خمسة عشر قرص من المستحضر ، إنتاج شركة أجناتا الهندية للمستحضرات الصيدلانية في هاون عقيق وكان معدل وزن الحبة الواحدة ٠.١٩٩٤٤ غرام حيث تم أخذ ١.١٩٩٤٤ غم من المستحضر الصيدلاني والذي يحتوي

على ٠.١ غم من المادة الأساسية اللايسينوبريل ثم أُذيب بالماء الخالي من الايونات مع الرج بجهاز Ultrasonic لضمان الإذابة التامة ورشحت ، ثم خُفِّفَ الراشح في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مل وأُكْمِلَ الحجم إلى العلامة بالماء الخالي من الايونات فكان الناتج محلول بتركيز 2.26×10^{-3} مولاري وحضرت منه التراكيز 10^{-3} و 10^{-4} مولاري بالتخفيف بالماء .

محاليل قياسية أخرى

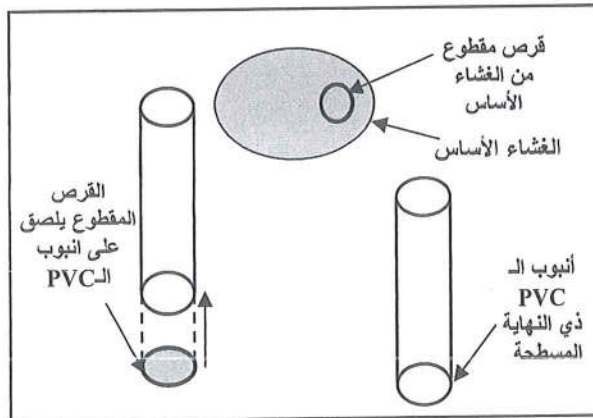
حضرت محاليل قياسية للمواد (ZnSO₄.7H₂O ، NaCl ، HCl ، BaCl₂.2H₂O ، NaOH ، KCl) بتركيز 10^{-1} - 10^{-3} مولاري .
(Glucose ، Na₂HPO₄ ، KBr ، Pb(NO₃)₂) بتركيز تراوحت بين 10^{-1} - 10^{-3} مولاري .

تحضير المزيج الأيوني لأغشية الأقطاب

مزج ٣٠ مل من محلول عقار اللايسينوبريل بتركيز ٠.١ مولاري مع ١٠ مل من محلول PMA بتركيز ٠.١ مولاري ، ورشح المزيج وغسل الراسب مراتٍ عدة بماء خالٍ من الايونات وترك الراسب في جو المختبر لحين الجفاف فكان الناتج راسب اخضر مزرق غير ذائب في الماء . تحضير الأغشية السائلة لأقطاب العقار LIS
حضر الغشاء الأنتقائي باستعمال طريقة المزج حيث أخذ 0.1غم من معقد الزوج الأيوني LIS -PM مع ٠.٤٥غم من PVC المذاب (10مل بيوتانون + ٢٠ مل THF) وبعد ان تمت إذابة المعقد جيداً أُضيف إليه ٠.٤٣غم من DBP أو ٠.٤٦ غم من TBP كمواد ملدنة ومزجت حتى تكون مزيجاً متجانساً وصب المحلول تدريجياً في طبق زجاجي ذو قطر ١٠ سم ووضعت أوراق ترشيح فوق الطبق ، ترك المحلول بهذه الحالة لمدة يومين للسماح للمذيب بالتبخّر تدريجياً بدرجة حرارة الغرفة . رفع الغشاء بعناية بواسطة ملقط و حفظ في وعاء مغطى في الثلاجة . وكان سمك الغشاء ٠.٣ ملم وان مساحة هذا الغشاء كافية لتجهيز من 8-١٢ غشاء [19].

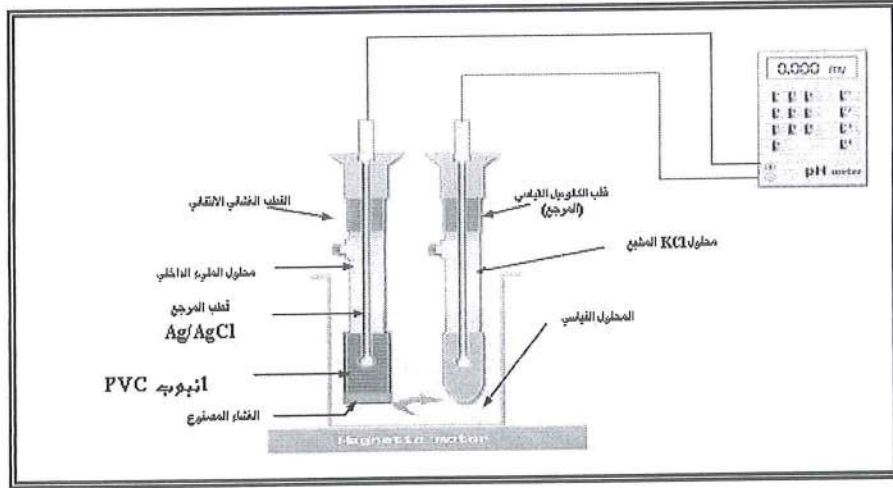
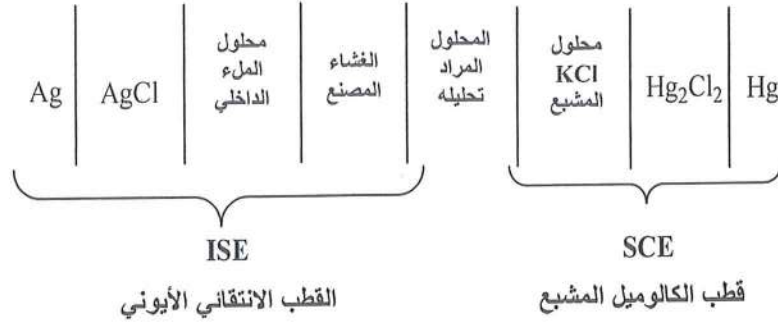
تركيب الأقطاب الانتقائية الأيونية :

قطع جزء من أنبوبة PVC طولها 3 - 4 سم تقريباً ، وتم تسوية الطرف الذي يلتصق به الغشاء عن طريق وضعها على زجاجة مرطبة بقطرات THF مع تحريك الأنبوبة بحركة دائرية . قطع قرص دائري من الغشاء ويقطر اكبر قليلاً من القطر الخارجي لأنبوبة PVC ولصق بعناية تامة على نهاية أنبوبة PVC المصقولة بعد وضع لاصق مكون من PVC + THF وتم قص الجزء الزائد من قرص الغشاء الملصوق ، وهذه الطريقة موضحة في الشكل (١)



الشكل (١) طريقة تركيب الغشاء على أنبوبة PVC

وصل الطرف الآخر من أنبوبة PVC بأحكام إلى قطب الفضة - كلوريد الفضة Ag/AgCl مفتوح النهاية ومفرغ من محتوياته، ملاً ثلاثة أرباع الأنبوب بمحلول الملء الداخلي للبايسينوبيريل وربط القطب الانتقائي مع القطب المرجعي (قطب الكالوميل المشبع) كما في الشكل (٢). غمر القطب في محلول المادة الدوائية بنفس تركيز محلول الملء الداخلي قبل استعماله في القياس لحين تشبعه وإتمام عملية التبادل الأيوني وبصورة منتظمة [20] ، ويمكن كتابة خلية القطب المُصنع بالشكل الآتي [21] :



الشكل (٢) تركيب القطب المُصنع وترتيب الخلية

النتائج والمناقشة

حضرت أقطاب انتقائية أيونية سائلة ركيبتها PVC تحتوي أغشيتها على المعقد الناتج من تفاعل المادة الدوائية اللايسينوبيريل مع PMA وباستعمال الملدن ثنائي بيوتيل فثالات (DBP) أو ثلاثي بيوتيل فوسفات (TBP) غمرت أغشية الأقطاب المحضرة مدة ١٠ ساعات تقريباً في التراكيز العالية من محلول المادة الدوائية ذي تركيز 10^{-2} مولاري لغرض إشباع الغشاء بالمادة الدوائية والحصول على استقرارية عالية للمعقد داخل الغشاء قبل إجراء القياس .

استعملت هذه الأغشية لدراسة خصائص ومواصفات الأقطاب الانتقائية للمادة الدوائية ، إذ تمت دراسة هذه المواصفات من خلال تعيين مدى التراكيز والانحدار وحد الكشف وزمن استجابة القطب وعمر القطب وتأثير الدالة الحامضية والانتقائية . قيست جهود الأقطاب الغشائية بالملي فولت عند تراكيز مختلفة من محاليل قياسية للمادة الدوائية تتراوح بين 10^{-7} - 10^{-1} مولاري لغرض الحصول على منحنى المعايرة .

في هذه الدراسة اظهر التركيز 10^{-2} مولاري للمحلول الداخلي استجابة قريبة للاستجابة النيرنستية حيث ان قيمة الانحدار هي 29.5 و 30.4 mV/decade وبمعامل ارتباط قدره 0.9663 و 0.9775 في كلا القطبين على التوالي أما تراكيز المحاليل الداخلية الأخرى أعطت استجابة نيرنستية غير مقبولة ولكلا القطبين بسبب عدم قدرة ايونات المحلول الداخلي على إعطاء فرق جهد ملائم بين حدي الغشاء الداخلي والخارجي للقطب ، بحيث يصعب الاستجابة للمحلول الخارجي ذي التركيز الأكثر من محلول الملء الداخلي وهذا يتوافق مع ما ذكر في البحوث [22] والنتائج مبينة في الجدول (١).

جدول (١) تأثير تراكيز محاليل الملء الداخلية على استجابة القطبين المعتمدين على المعقد الفعال PYR-PM و DBP و PYR-PT

معامل الارتباط r	الميل b	التركيز المولاري لمحلول الملء	نوع القطب
0.7632	20.5	10^{-1}	LIS-PM+ DBP
0.9663	29.5	10^{-2}	
0.7796	20.6	10^{-3}	
0.5860	15.6	10^{-4}	
0.7235	20.2	10^{-1}	LIS-PM+ TBP
0.9775	30.4	10^{-2}	
0.8372	20.4	10^{-3}	
0.8438	21.2	10^{-4}	

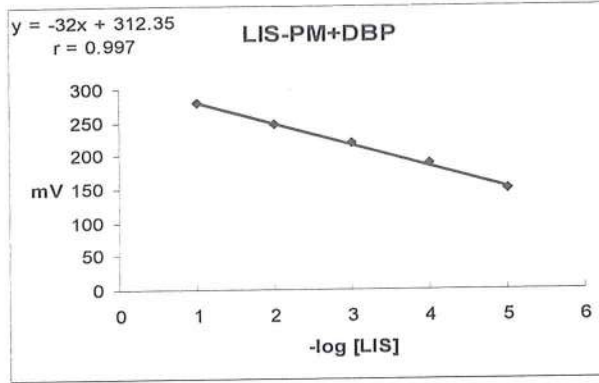
كما وتم تعيين المدى الأفضل للدالة الحامضية للأقطاب في محلول تركيزه 10^{-1} - 10^{-3} مولاري وتم قياس عمر القطب من خلال قياس جهد القطب ومعايرته يوميا لحين انتهاء عمر القطب ويبين الجدول (٢) مواصفات قطبي اللايسينوبريل الانتقائيين LIS-PM+DBP و LIS-PM+ TBP. وتم دراسة تأثير درجة الحرارة على زمن استجابة قطبي اللايسينوبريل عند التركيزين 10^{-1} - 10^{-3} مولاري لمحلول العقار هي بحدود من 25-30 م° وان أفضل زمن استجابة للقطبين كان 11 و 22 ثانية عندما يكون تركيز العقار 10^{-2} مولاري لكلا القطبين على التوالي .

جدول (٢) مواصفات قطبي اللايسينوبريل

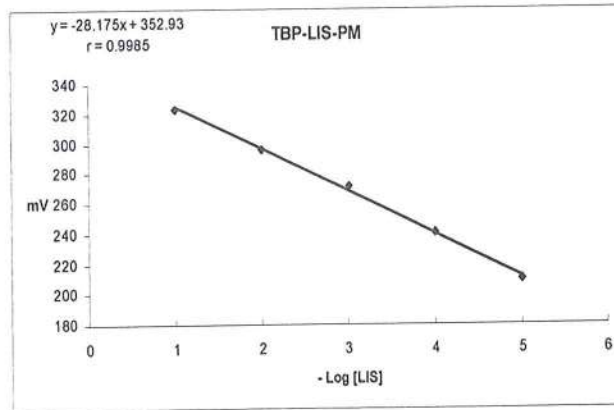
رقم القطب	القطب	الميل mV/decade	مدى التراكيز بالمولاري	حد الكشف بالمولاري	معامل الارتباط	العمر الزمني باليوم	مدى الدالة الحامضية
I	LIS- PM+DBP	32.0	10^{-5} 10^{-1}	2.1×10^{-7}	0.9970	30	3.9-3.6
II	LIS-	28.175	10^{-5} - 10^{-1}	1.16×10^{-7}	0.9985	28	3.5-3.2

			7	١٠		PM+TBP	
--	--	--	---	----	--	--------	--

ان قيم الميل لمنحني المعايرة لقطبي اللايسينوبريل LIS-PM+TBP و LIS-PM+DBP المحسوبة للجزء الخطي كانت (٣٢٠٠) و (٢٨.١٧٥) $mV/decade$ على التوالي ، وان قيمة ميل القطب ذي المادة الفعالة PMA بوجود الملدن TBP اقرب الى القيمة النيرنيستية من ميل القطب ذي المادة الفعالة PMA بوجود الملدن DBP ، الشكلين (٣) و (٤) يوضحان منحني المعايرة لقطبي اللايسينوبريل LIS-PM+DBP و LIS-PM+TBP في متعدد كلوريد الفينيل PVC ركيزة لهذه الأقطاب.



شكل (٣) منحني المعايرة لقطب LIS المعتمد على المعقد الفعال LIS-PM والمادة الملدنة DBP



شكل (٤) منحني المعايرة لقطب LIS المعتمد على المعقد الفعال LIS-PM والمادة الملدنة TBP

قياسات الانتقائية

دُرست التداخلات الحاصلة للأيونات على قطبي عقار اللايسينوبريل واستعملت نماذج مختلفة من الأيونات لهذا الغرض وهي:

[SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , Ba^{+2} , Pb^{+2} , K^{+1} , Na^{+1} , Br^{-1} , Cl^{-1} , Glucose]

استخدمت طريقة المحاليل الممزوجة لقياس نسبة التداخل الحاصل على الأقطاب من قبل الأيونات المتداخلة وحُسب معامل الانتقائية لكل أيون متداخل عند تركيز 0.01 مولاري للعقار وتراكيز تتراوح بين 0.001-0.1 مولاري للأيونات المتداخلة وباستخدام المعادلة العامة الآتية [23]

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{a_i \cdot 10^{(E_{ij} - E_i) / S} - a_i}{a_j^{Z_i / Z_j}}$$

- حيث أن (E_{ij}) جهد القطب الانتقائي للأيون (i) في محلول يحوي على أيونات (j)
 . (E_i) جهد القطب الانتقائي للأيون (i) دون وجود الأيون المتداخل (j)
 . (a_i) فعالية الأيون المتداخل (j) في المحلول الحاوي على الأيون (i)
 . (a_j) فعالية الأيون (i) دون وجود الأيون المتداخل (j)

أن معامل الانتقائية الذي يمثل الفرق في الجهد بين الأيون المتداخل والمادة المحللة عندما تكون قيمته أقل من 1 لا يستجيب عندها القطب للأيون المتداخل أما عندما يكون معامل الانتقائية أكبر من 1 فيبدأ عندها القطب استجابةً للأيون المتداخل والنتائج موضحة في الجدولين (٣) و (٤).

جدول (٣) قيم معامل الانتقائية للقطب LIS-PM+DBP

قيم معامل الانتقائية $K_{i,j}^{Pot}$			الأيون المتداخل
قطب الـ LIS-PM مع الملدن DBP			
تركيز المتداخل 10^{-3} مولاري	تركيز المتداخل 10^{-2} مولاري	تركيز المتداخل 10^{-1} مولاري	
-0.0504	-0.0695	-0.0971	Na ⁺¹
-0.3870	-0.0157	-0.0879	K ⁺¹
-0.4072	-0.0171	0.0078	Ba ⁺²
-0.0371	-0.0221	0.0061	Pb ⁺²
-0.0381	-0.0176	-0.0032	Br ⁻¹
-0.0210	-0.0489	-0.0687	Cl ⁻¹
-0.0307	-0.0183	0.0011	SO ₄ ⁻²
-0.0075	0.0012	0.0004	PO ₄ ⁻³
-0.0374	-0.1042	-0.0107	Glucose

جدول (٤) قيم معامل الانتقائية للقطب LIS-PM+TBP

قيم معامل الانتقائية $K_{i,j}^{Pot}$			الأيون المتداخل
قطب الـ LIS-PM مع الملدن TBP			
تركيز المتداخل 10^{-3} مولاري	تركيز المتداخل 10^{-2} مولاري	تركيز المتداخل 10^{-1} مولاري	
-0.2631	-0.0748	0.0144	Na ⁺¹
-0.3147	-0.0271	-0.0017	K ⁺¹
-0.0161	-0.0476	-0.0087	Ba ⁺²
-0.0082	-0.0121	0.0094	Pb ⁺²
-0.0568	-0.0211	-0.0033	Br ⁻¹
-0.0287	-0.0691	-0.0820	Cl ⁻¹
-0.0823	-0.0103	0.0037	SO ₄ ⁻²
-0.0052	-0.0136	-0.0020	PO ₄ ⁻³
-0.5301	-0.2730	-0.0059	Glucose

التطبيقات

المستحضر الصيدلاني *LISNOP 10mg* بشكل حبوب وبالطريقة المباشرة

الجدول (٤) يوضح قيم الاستردادية والخطأ النسبي لتطبيقات قطب اللايسينوبريل على المستحضر الصيدلاني *Lisnop 10mg* في القطبين LIS-PM+DBP و LIS-PM+TBP .

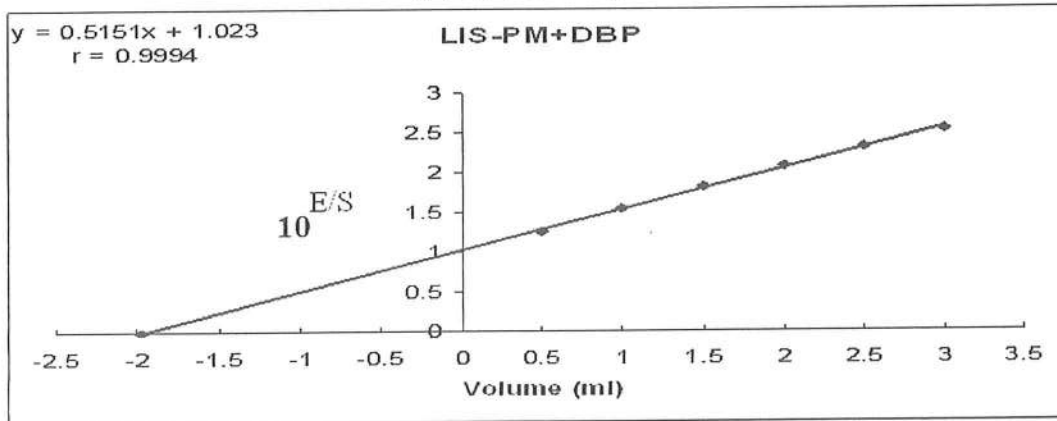
جدول (4) : قيم الاستردادية المنوية والانحراف القياسي النسبي لتقدير اللايسينوبريل في المستحضر الصيدلاني *Lisnop 10mg* باستخدام القطبين LIS-PM+DBP و LIS-PM+TBP بالطريقة المباشرة

الانحراف القياسي النسبي %	Rec., %	التركيز الملاحظ (مولاري)	التركيز المدروس (مولاري)	جهة التصنيع	نوع المستحضر	المستحضر الصيدلاني	نوع القطب
0.4536	97.64	0.0000 974	0.000 1	Ajanta/ India	Tablet	<i>Lisnop 10mg</i>	LIS-PM +DBP
0.5748	102.40	0.0001 024	0.000 1	Ajanta/ India	Tablet	<i>Lisnop 10mg</i>	LIS-PM + TBP

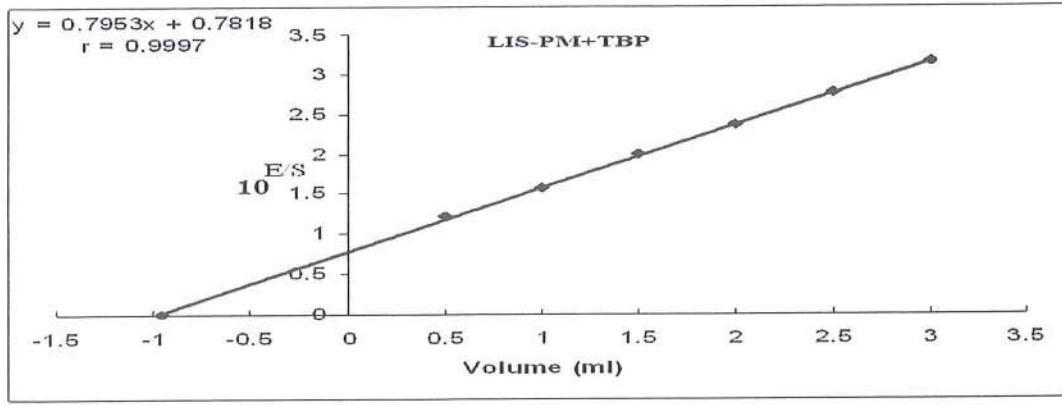
إن قيم الاستردادية الجيدة باستخدام القطبين LIS-PM+DBP و LIS-PM+TBP هي 97.64% و 102.40% والانحراف القياسي النسبي هو 0.4536% و 0.5748% على التوالي يؤكد أن التقدير باستخدام هذه الأقطاب هو ذو دقة عالية وتوافق عالي.

المستحضر الصيدلاني *Lisnop 10mg* بشكل حبوب وبالطريقة الإضافات القياسية

إن منحني المعايرة لطريقة الإضافات القياسية للايسينوبريل على المستحضر الصيدلاني *Lisnop 10mg* للقطبين LIS-PM+DBP و LIS-PM+TBP موضحان في الشكلين (٥) و (٦) .



شكل (5) منحنى الإضافات القياسية لعقار LIS على المستحضر الصيدلاني *Lisnop 10mg* للقطب LIS-PM+DBP



شكل (6) منحنى الإضافات القياسية لعقار LIS على المستحضر الصيدلاني *Lisnop 10mg* للقطب-LIS-PM+TBP

استناداً إلى معادلة الخط المستقيم وعندما $0 = Y$ للمعادلتين في الشكلين (5) و(6) فإن $X = -1.6892$ و -1.7126 على التوالي ، و يمثل حجم المحلول القياسي بتركيز 10^{-3} مولاري ، وبتطبيق العلاقة :-

$$C V = -V_s X$$

تم الحصول على قيم التركيز المولاري (C) للمستحضر الصيدلاني *Lisnop 10mg* والتي كانت 1.9860×10^{-4} و 0.9830×10^{-4} مولاري على التوالي .

حيث إن :-

C تركيز محلول المستحضر الصيدلاني (وهو المطلوب).

V حجم محلول المستحضر الصيدلاني والذي يساوي 10 مل

X تركيز المحلول القياسي للعقار (المضاف) ويساوي 10^{-3} مولاري

V_s حجم المحلول القياسي للعقار وهو الحجم المستخرج من المعادلة في الشكلين (5) و(6) .

جدول (5) : الاستردادية لتقدير LIS في المستحضر الصيدلاني *Lisnop 10mg* باستخدام القطبين LIS-PM+DBP و LIS-PM+TBP بطريقة الإضافات القياسية

Rec., %	التركيز الملاحظ (مولاري)	التركيز المدرّوس (مولاري)	نوع القطب
99.30	1.6892×10^{-4}	2.0×10^{-4}	LIS - PM + DBP
98.30	1.7126×10^{-4}	1.0×10^{-4}	LIS -PM +TBP

يظهر من الجدول (5) أعلاه الاستردادية ، ومن خلال النتائج الجيدة لقيم الاستردادية نستدل على أن الأقطاب المصنعة والمستخدم في تقدير LIS في المستحضر الصيدلاني *Lisnop 10mg* هي جيدة والنتائج ذات دقة جيدة .

- 1- Al-Hitte, I. K., Moody, G. J. and Thomas, J. D. R. ; *Analyst*, (1983), 108, 1209-1220 .
- 2- Cattral, R. W. ; "Chemical Sensors", Oxford University Press Inc., New York, USA, (1997), 457.
- 3- Koryta, J. ; *Ann. Rev. Mater*, (1986), 16, 13-27.
- 4- Horovitz, K. Z. ; *Physik*, (1923), 15, 369.
- 5- Pungor, E. and Rokosinyi, E. H. ; *Acta. Chim. Hun*, (1961), 27 , 63 .
- 6- Pungor; E. *Anal. Chem.*, (1969), 39, 593.
- 7- Buhlman; P. Pretsch E. and Bakker, E. ; *Chem. Rev*, (1998), 98, 1593.
- 8- Merck, CD-ROM; Merck and Co., Inc., White House Station, Nj, U.S.A., (1999).
- 9- Delgado J.N. and Remers, W.A. ; **Wilson and GisVold's Text Book of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry**; 10thed.(1998), Lippincott Williams and Wilking, Awolters Kluwer Company, Hiladelphia, U.S.A., 105-205.
- 10- British Pharmacopoeia CD-ROM; 4thed. (2013), Vol.1, Copyright By Crown Co., Inc., The stationery office London.
- 11- "Nursing 97 Drug Handbook "., 23, 275 .
- 12- Laila, A., Amira, E., Lobna, A. and Mariam, G. ; *J. of Amirican Scie.*, (2010), 6(10),115
- 13-Hasanzadeh, M., Hossein, M., Shadjou, N.and Jouyban, A. *J. Appl. Elect.*, (2014), 44(7), 821
- 14- Jamakhandi, C. M., Javali, C., Chougule, S. and Mullani, A. K. ; *Inter. J. of Pharm. And Pharma. Soc.*, (2011), 3(2), 975.
- 15- Joshi, H. V. and Patel, J. K. ; *J. of Appl. Pharma. Sci.*,(2011), 1(6), 162.

- 16- Sharaitah, M. and Okdeh, M.M., *Mod.Chem. Appl.*, (2016), 4(1), 1-4.
- 17- Naveed, S., ., *Mod.Chem. Appl.*, (2014), 2(3), 1-3.
- 18-Zaheer, Z., Khan, S., Sadeq, M., Hundekari, G.I. and Zainuddin, R., *JIPS.*,(2016), 2,
17-21
- 19- Metzaer, E., Ainmann, D., Asper, R. and Simon, W. ; *Anal. Chem*, (1986), 58, 132 .
- 20- Gehad, G., Tamer, A., El-Shahat, M. and Al-Sabagh, M. ;*Anal. Chem. Acta*,
(2010), 673, 79.
- 21- Moody, G. J. and Thomas, J. D. R. ; *Sel. Electrode Rev*, (1979), 1, 3.
- 22- Saad, B., Zin, Z.M., Jab, M.S.; Rahman, I.A., Saleh, M.I. and Mahsufi, S.; *Anal. Sci.*, (2005), 21, 521-524.
- 23- De Vera, G., Climent, M., Anton, C., Hidalgo, A. and Andrade, C. ; *J. of Electroanalytical Chemistry*, (2010), 639, 43.

دراسة الخواص الترمودايناميكية والعوامل المؤثرة على أمتزاز عدد من الصبغات الطبية على سطح بعض من المواد المازة

د. عطا الله برجس دخيل

د. احمد سعيد عثمان

بلقيس عبد خضير

جامعة تكريت/ كلية التربية للبنات استاذ / جامعة تكريت/ كلية الهندسة استاذ مساعد/ جامعة تكريت/ كلية التربية للبنات

الخلاصة

تضمن البحث دراسة العوامل المؤثرة على كفاءة امتزاز بعض الصبغات الطبية على سطح عدد من المواد المازة (الفحم المنشط، سليكا جل، الالومينا، الكاولين). كالتركيز للمادة الممتزة، وزن المادة المازة، زمن الاتزان عند الدالة الحامضية الطبيعية للصبغات المدروسة. واشتملت الدراسة حساب الدوال الترمودايناميكية لعملية الامتزاز حيث اظهرت الدراسة قيماً سالبة للانشالبي (ΔH) دلالة على كون عملية الامتزاز باعثة للحرارة وقيم اقل من 40 kJ/mole للمركبات المدروسة دلالة على حدوث امتزاز فيزيائي. وقيماً سالبة للطاقة الحرة (ΔG) لتوضيح العملية التلقائية للامتزاز. اما التغير في الانتروبي (ΔS) بقيمة السالبة دلالة على الانتظام للحالة النهائية ودرست ايضاً ايزوثيرمات الامتزاز على سطح الكاربون المنشط واطهرت النتائج علاقات جيدة لايزوثيرمات فرنديلخ وايزوثيرمات لانكماير. واخيراً تم متابعة حركية الامتزاز حيث اظهرت عملية الامتزاز سلوك المرتبة الاحادية الوهميه للمركبات المدروسة من خلال العلاقة الخطية الجيدة وقيم (R) ومنها حسبت قيم عمر النصف للصبغات

Study of the thermodynamic properties and factor affecting adsorption of some medical pigments on the surface of some adsorbent

Balkees Abd Khodair Dr. Ahmed Saeed Othmen Dr. Ataalla Barjes Dakil

Education for women Prof/college of engineering Assist prof/college of

Tikirit university Tikirit university Education for women Tikirit university

Abstract This research involves The study of some factors affecting adsorption efficiency of some medical pigments on the surface of different adsorbent substance (activated carbon, silica gel, alumina, kaolin) like concentration of adsorbate, weight of adsorbent, time of equilibrium at normal acidity function in aqueous solution of Tinted pigments. The research work involves calculation of Thermodynamic function for adsorption. The negative value of (ΔH) indicated that adsorption exothermic processes. The negative value of (ΔG) indicate spontaneous processes. while the negative value of (ΔS) indicate the order of the adsorption process the value obtained from adsorption are applied to adsorption isotherm models of langmuir and freundlich which shows satisfactory relation for both models also the kinetic of adsorption gives good correlation for first order reaction, the half life period also calculated

المقدمه

مشكلة التلوث هي اهم المشاكل التي تواجه العالم منذ بداية القرن العشرين والسبب في احداث هذا الأضرار في البيئة نتيجة ما قامت به المصانع من اضرار لرميها النفايات الكيميائية السامة في النهار الاسباب الرئيسي لتلوث المياه هي الاصباغ لانها تؤثر في عمليه نفاذ ودخول اشعة الشمس خلال مياه الانهار وتؤثر في خفض عملية البناء الضوئي فضلا عن ذلك توجد اصباغ سامه ومسرطنة. وللاصباغ استخدامات عدة تدخل في صناعة البلاستيك والورق والانسجة المواد التجميلية وتعد الاصباغ ملونه للمياه عندما تنتج من معامل الغزل والنسيج والصناعة وربما لها تأثير على المياه الملونه عندما تكون ذات تراكيز عالية أو واطئة وهي غير مرغوب فيها لأنها تؤثر على الصحة العامة للكائن الحي وهناك عدة طرق لازالة الملوثات. بحيث اصبحت المعالجة البيولوجية ليست بالكفاءة العالية لإزالة تلك الملوثات المتواجدة داخل المياه والمذابة حتى بتراكيز قليلة ثم استخدمت الطرائق الفيزيائية والكيميائية لإزالة ملوثات الاصباغ من المياه بعملية التخثر والفصل الغشائي والتناضح العكسي والاكسدة الكيماوية ولكل طريقة محددات في ازالة الاصباغ. وهناك طرق رخيصة وغير مكلفة اقتصاديا كالامتزاز لإزالة الملوثات الملونه او غير الملونه من المياه⁽¹⁾. حيث قام (Omar) وجماعته بدراسة تركيب الالمنيوم على الكاربون المنشط بمعاملة الكاربون مع شب البوتاسيوم ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) واستخدم السطح الماز المحضر لأزالة صبغة Orange-G الموجودة في المحلول المائي ودراسة تأثير الزمن ودرجة الحرارة والدالة الحامضية. وافترضت هذه الدراسة التفاعل من الرتبة الأولى⁽²⁾. واجرت (Rasha) دراسة باستخدام سطح اطيان الشب المعالجة حرارياً لامتزاز الالوان المطروحة من الشركة العامة للصناعات القطنية او تقليل اللون باستخدام الاصباغ direct black و solar brown. واستخدم في هذه

الدراسة نمطين تجارب النمط المستمر والنمط الدفعي وأظهرت النتائج ان نسبة ازالة الأصباغ تزداد بزيادة اطيان الشب المعالج حرارياً وايضاً بينت النتائج ان الوصول لحالة التعادل يستغرق من ١٢ الى ١٤ يوم^(٣). كما درست (Athraa) عملية امتزاز ايتزاز احد الأدوية المستخدمة في معالجة ارتفاع ضغط الدم (البيسوبرولولولهميفيوفاريت) باستعمال الاطيان العراقية الايتابلكيتو الكاولين^(٤). تختلف السطوح المازة في قابلية ازالة الأصباغ من محاليلها المائيه وتشمل الفحم المنشط وسليكا جل والالومينا والطين^(٥) وقامت (Bashaer) بدراسة تنقية المياه الملوثة بأستعمال سطح قشور الرز وتضمنت هذه الدراسة ايزوثيرمات لامتزاز صبغة Rhodamine6G و Nileblue وكانت ايزوثيرماتها مشابهة لايوثيرمات لانكماير وفرندلخ ودراسة مدى تأثير درجة الحرارة على الامتزاز واطهرت النتائج تزايد الامتزاز بزيادة درجة الحرارة اي ان التفاعل ماص للحرارة^(٦). كما قام (Mohammed) باستخدام سطح ماز لأزاله الأصباغ والملوثات من مياه الأنهار الملوثة صناعياً واستخدم سطح قصب البردي ذو كفاءة امتزاز عالية مباشرة لأزالة الصبغة الزرقاء^(٧). درست (Alham) امتصاص السيفيكسيم على البنتونايت الطين العراقي المحدد وكان الهدف من هذه الدراسة هو البحث عن سطح نشط انتقائي في امتصاص الدواء والعمل بمثابة الترياق البدني في علاج حالات التسمم اذ تم اخذ جرعات كبيرة من الدواء وكذلك دراسة مدى تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز حيث أظهرت الدراسة ان الامتزاز يقل بزيادة درجة الحرارة. وزيادة الامتزاز بزيادة وزن الطين. وانخفاض الامتزاز بزيادة القوة الايونية^(٨). وقام (Abase) وجماعته بدراسة الفحم المشتق من نوى المشمش لأمتزاز الصبغات Carmine، Rhodamine6G، Carmine، Fast green FCF من محاليلها المائية. وتم دراسة تأثير درجة الحرارة على هذه العملية وتم حساب الدوال الترمودايناميكية ووجدوا ان الامتزاز ماص للحرارة^(٩). وفي هذه الدراسة تم استخدام الاسطح المازة الأربعة الفحم المنشط والكاولين وسليكا جل والالومينا لمعرفة كفاءه الامتزاز لهذه المواد المازة المختلفة

الجزء العملي

الأجهزة المستخدمة

١. مطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية: تم استخدام جهاز (UV-Visible) Shimadzu

Spectrophotometer UV-1800PC) وباستخدام المذيب كمادة مرجعية (Blank) وباستخدام خلايا

الكوارتز ذات بعد (١) سم في المدى (٢٠٠ - ٨٠٠) نانوميتر.

٢. ميزان حساس (بأربعة مراتب عشرية): (Sartorius BL 210S)

٣. جهاز الهزاز: Shaker

٤. جهاز قياس درجة الانصهار: (Electrothermal Melting Point Apparatus).

المواد المستخدمة

ان المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة مجهزة من قبل شركتي (MERCK, BDH, Fluka). وقد استخدم قسم من هذه المواد بعد تنقيتها بالطرق الموجودة في الادبيات، فيما استخدم القسم الاخر بدون اجراء أي عملية تنقية عليها بعد التأكد من نقاوتها من خلال قياس درجة انصهارها كما هو مبين في الادبيات (١٠) ، واستخدم هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1N لإذابة بعض الاصباغ في الوسط القاعدي

١. سليكا جل.

٢. الالومينا.

٣. الطين الكاولين.

٤. الفحم المنشط.

٥. هيدروكسيد الصوديوم.

٦. الاصباغ المستخدمة في الدراسة:

Supra Yellow.No.6.Allurared.Blue.No.2.Erythrosine.Caromisine.Yellow.No10.

. Brillintyellow Green. وهي مجهزة من شركة الادوية سامراء والجدول رقم (١) يوضح خواص تلك

الاصباغ

تحضير المحلول القياسي

تم تحضير المحلول القياسي لهذه الدراسة بتركيز $(1 \times 10^{-3})M$ وأذابه وزن معين من الصبغة في كمية محددة

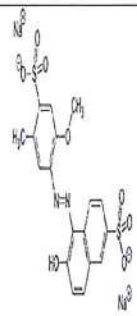
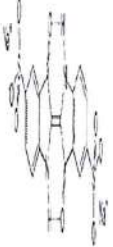
من الماء (250 ml) ومنها حضرت المحاليل المخففة وبتراكيز مختلفة :

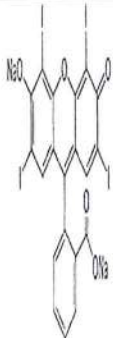
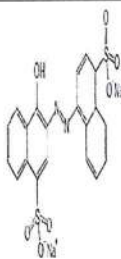

$$[(0.75 \times 10^{-3})M - (0.54 \times 10^{-4})M]$$

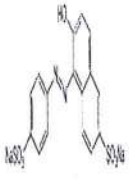
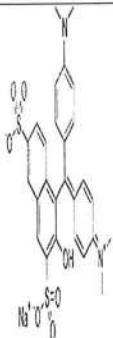

تعيين λ_{max} ومنحنى المعايرة

لقد تم تعيين الطول الموجي الذي يحدث عنده اعلى امتصاص (λ_{max}) لمحاليل المركبات باستخدام مطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية في المدى من (200nm) الى (800nm) وللحصول على منحنى المعايرة فقد تم تحضير ثمانية محاليل من كل مركب (صبغة) ذات تراكيز تقع كما في المدى المذكور اعلاه ثم ثبتت (λ_{max}) الخاصة بكل مركب واخذت الامتصاصية لتلك الصبغات وباستخدام (الماء) كمحلول مرجعي (Blank) وذلك لتعيين منحنى المعايرة الذي تم رسمه استنادا الى قانون بير- لامبرت (Beer - Lambert Law) الذي يعطي العلاقة بين الامتصاصية و التركيز (١٢٠١).

جدول (١) الخواص الفيزيائية للأصباغ المستخدمة

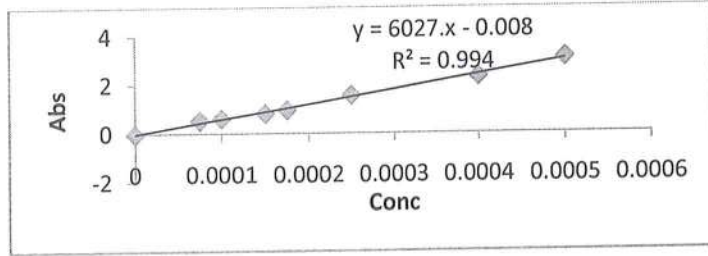
تسلسل	اسم الصبغة	الصيغة التركيبية	الذويانية	PH الطبي	درجة الانصهار C°	الوزن الجزيئية g/mol	الطول الموجي (nm)	اللون	اسم الصبغة التجارية
1	Disodium 6-hydroxy-5-[(2-methoxy-5-methyl-4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalene sulfonate		ماء مقطر + قطرات من محلول 0.1N NaOH	9.8	315 C°	496.42	497	احمر	Allura Red
2	3,3-dioxo-2,2-bisindolyden-5,5-disulfonic acid disodium salt		ماء مقطر + ماء مقطر + قطرات من محلول	9.4	312 C°	466.36	611	ازرق	Blue.No2

			0.1N NaOH						
3	2-(6-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiodo-3-oxoxanthen-9-yl)benzoic acid		ماء مقطر	7.2	144 C°	879.86	526	احمر	Erythrosine
4	disodium 4-hydroxy-2-[(E)-(4-sulfonato-1-naphthyl)diazenyl]naphthalene-1-sulfonate		ماء مقطر	6.5	320 C°	502.44 g/mol	522	احمر	Carmoisine
5	Sodium 2-(1,3-dioxoindan-2-yl)quinolinedi sulfonate		ماء مقطر	7.7	150 C°	477.38 g/mol	410	اصفر	Yellow.No. 10

6	Disodium 6-hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalene sulfonate		ماء مقطر	6.5	310 C°	452.36 g/mol	481	اصفر غروب الشمس	Yellow.No 6
7	Sodium 4-[(4-dimethylaminophenyl)-(4-dimethylazaniumylidene)-1-cyclohexa-2,5-dienylidene)methyl]-3-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonate		ماء مقطر	6.7	210 C°	576.62 g/mol	629	أخضر	Suppra Green
8	1,2-Bis(4-amino-2-sulfophenyl)ethane,benzene sulfonic		ماء مقطر	6.8	350 C°	624.55 g/mol	402	اصفر غروب الشمس	Brillint Yellow

النتائج والمناقشة

١- منحنى المعايرة: تم إجراء منحنى معايرة لجميع المركبات عند مدى من التراكيز $(0.75 \times 10^{-3} - 0.53 \times 10^{-3})$ M^٤ التقدير تركيز المادة الممتزة والمتبقية في المحلول بالاعتماد على قانون بير-لامبرت ($A = \epsilon bc$) وباستخدام الطريقة الطيفية إذ تم رسم العلاقة بين قيم الامتصاص مقابل التراكيز المذكورة اعلاه



الشكل (١) منحنى المعايرة لصبغة (Allura Red)

٢- تأثير التركيز المادة الممتزة وكمية المادة المازة: تم دراسة تأثير التركيز الأبتدائي للمادة الممتزة حيث تم استخدام ثلاث تراكيز مختلفة لكل صبغة وكانت هذه التراكيز تختلف من صبغه الى أخرى وذلك لأختلاف شدة الامتصاص وتم تحديد التركيز المتبقي عندا الاتزان وتحديد الزمن عند الاتزان وللصبغات المدروسة وكذلك تم دراسة تأثير وزن المازة وذلك باستخدام ثلاثة أوزان مختلفة $(0.002)(0.005)(0.01)$ gm وكانت أفضل كمية من المادة المازة (0.01 gm) لجميع المواد المازة الفحم المنشط، سليكا جل، الألومينا والكأولين. حيث لوحظ بأن سرعة الامتزاز تزداد مع زيادة وزن المادة المازة^(١٣). الجداول (٢-٨) والاشكال (٢-٣) توضح ذلك وقد تم اعتماد التراكيز التالية (Allura Red) $(0.19 \times 10^{-3}, 0.25 \times 10^{-3}, 0.58 \times 10^{-3})$ M وأفضل تركيز لها (0.25×10^{-3}) M. مع 0.01 gm من المادة المازة الفحم المنشط ذات منشأ عضوي والجدول ادنا تيوضح قيم المتبقي للمركب (Allura Red) عندا الداله الحامضية 9.8 جدول (٢) تحديد التركيز المناسب للمركب (Allura Red)

Time (min)	Abs		
	0.19×10^{-3} M	0.25×10^{-3} M	0.58×10^{-3} M
0	1.234	1.486	3.449
10	0.341	0.689	0.999

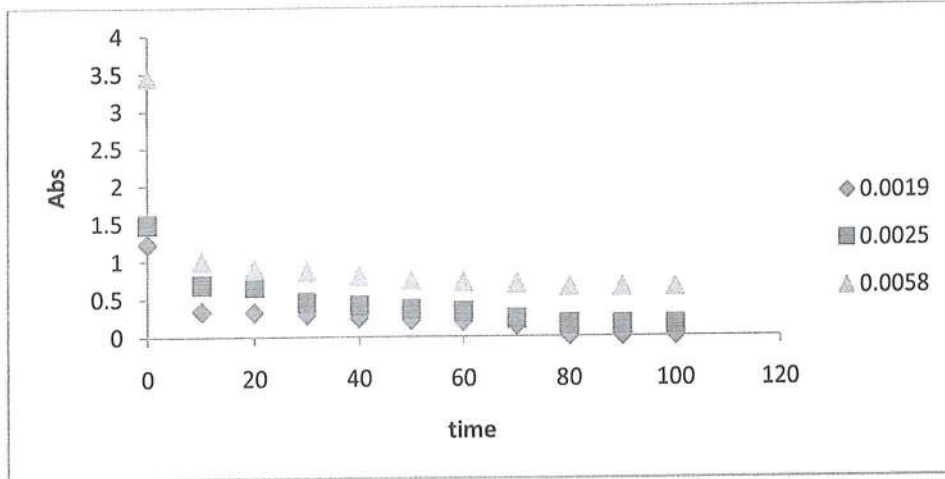
20	0.323	0.660	0.898
30	0.291	0.453	0.861
40	0.251	0.414	0.798
50	0.223	0.360	0.743
60	0.198	0.329	0.723
70	0.145	0.231	0.699
80	0.011	0.158	0.655
90	0.009	0.153	0.654
100	0.008	0.152	0.653

تم تحديد تركيز المعتمد للمركبات باستخدام 0.01 gm من الفحم المنشط كما في الجدول ادناه (٣)

الجدول (٣) يبين التراكيز المستخدمة وفضل تركيز للمركبات المدروسة

اسم الصبغة	التراكيز المستخدمة	أفضل تركيز
Blue.No.2	0.38×10^{-3}	$0.49 \times 10^{-3} M$
	0.49×10^{-3}	
	0.86×10^{-3}	
Erythrosine	0.23×10^{-4}	$0.39 \times 10^{-4} M$
	0.39×10^{-4}	
	0.44×10^{-4}	
Caromisine	0.37×10^{-4}	$0.49 \times 10^{-4} M$
	0.49×10^{-4}	
	0.19×10^{-3}	

Yellow.No.10	0.21×10^{-3}	$0.25 \times 10^{-3} \text{M}$
	0.25×10^{-3}	
	0.268×10^{-3}	
Yellow.No.6	0.98×10^{-4}	$0.12 \times 10^{-3} \text{M}$
	0.12×10^{-3}	
	0.13×10^{-3}	
Suppra green	0.32×10^{-3}	$0.40 \times 10^{-3} \text{M}$
	0.40×10^{-3}	
	0.76×10^{-3}	
Brillint Yellow	0.420×10^{-4}	$0.66 \times 10^{-3} \text{M}$
	0.660×10^{-3}	
	0.136×10^{-3}	



الشكل (٢) تغير قيم الامتصاص (Allura Red) قيد الدراسة مع الزمن بوجود الفحم المنشط للتراكيز (0.0019, 0.0025, 0.0058M)

جدول (٤) تأثير الأوزان المختلفة من المادة المازة (الفحم المنشط) على حركية امتزاز Allura Red بتركيز $0.25 \times 10^{-3} \text{M}$ بدرجة حرارة 10°C

Time (min)	Abs		
	0.002)gm (0.005)gm ((0.01)gm

0	1.486	1.486	1.486
10	1.399	0.943	0.766
20	1.398	0.944	0.660
30	1.388	0.898	0.453
40	1.378	0.851	0.414
50	1.343	0.831	0.360
60	1.267	0.811	0.289
70	1.257	0.799	0.257
80	1.148	0.768	0.167
90	1.146	0.757	0.154
100	1.144	0.755	0.152

٣- تحديد زمن الاتزان: تم تحدد الزمن اللازم لغرض الوصول لحالة الأتزان وكان الزمن ٩٠-١٠٠ دقيقة من خلال

دراسة حركية متابعة امتصاص المادة الممتزة مع الزمن كما موضح في الجداول (٥-٨) والشكل

جدول (٥) تغير قيم الامتصاص لصبغات المدروسة مع الزمن باستخدام 0.01 غم من الفحم المنشط

Time (min)	Abs							
	Allura Red	Blue.No.2	Erythrosine	Caromisine	Yellow.No.1 0	Yellow.No . 6	Suppra Green	Brillint Yellow

	0.25×10^{-3} M	0.49×10^{-3} M	0.24×10^{-4} M	0.49×10^{-3} M	0.25×10^{-3} M	0.12×10^{-3} M	0.40×10^{-3} M	0.66×10^{-4} M
0	1.486	1.696	1.751	1.027	3.641	2.124	1.096	1.740
10	0.998	0.523	0.591	0.528	1.022	0.655	0.490	0.556
20	0.660	0.482	0.536	0.432	0.998	0.587	0.390	0.499
30	0.453	0.382	0.491	0.261	0.898	0.533	0.325	0.381
40	0.414	0.315	0.433	0.188	0.782	0.487	0.280	0.290
50	0.360	0.285	0.399	0.185	0.672	0.436	0.205	0.210
60	0.329	0.260	0.378	0.177	0.572	0.388	0.188	0.180
70	0.231	0.245	0.352	0.173	0.463	0.355	0.163	0.153
80	0.154	0.231	0.331	0.171	0.365	0.299	0.129	0.114
90	0.153	0.229	0.322		0.363	0.293	0.123	0.112
100	0.152	0.228	0.321	0.169	0.362	0.292	0.122	0.111

جدول (٦) تغير قيم الامتصاص لصبغات المدروسة مع الزمن باستخدام 0.01 غم من ألومينا

Time (min)	Abs							
	Allura Red	Blue No 2	Erythrosine	Caromisine	yellow .No.10	Yellow No.6	Suppra Green	Brillint Yellow
	0.25×10^{-3} M	0.49×10^{-3} M	0.24×10^{-4} M	0.49×10^{-3} M	0.25×10^{-3} M	0.12×10^{-3} M	0.40×10^{-3} M	0.66×10^{-4} M
0	1.486	1.696	1.751	1.027	3.641	2.124	1.096	1.740
10	1.479	0.699	1.398	0.598	2.465	1.999	0.981	0.631
20	1.471	0.675	1.366	0.543	2.379	1.964	0.951	0.591
30	1.466	0.589	1.343	0.489	2.341	1.945	0.932	0.532
40	1.399	0.543	1.333	0.434	2.298	1.921	0.898	0.498
50	1.397	0.498	1.321	0.399	2.243	1.899	0.859	0.476
60	1.388	0.456	1.298	0.351	2.189	1.876	0.824	0.432
70	1.385	0.389	1.122	0.289	2.145	1.844	0.798	0.394

80	1.381	0.377	0.899	0.276	2.120	1.822	0.787	0.381
90	1.373	0.338	0.834	0.235	1.989	1.801	0.768	0.351
100	1.371	0.337	0.831	0.234	1.987	1.800	0.766	0.350

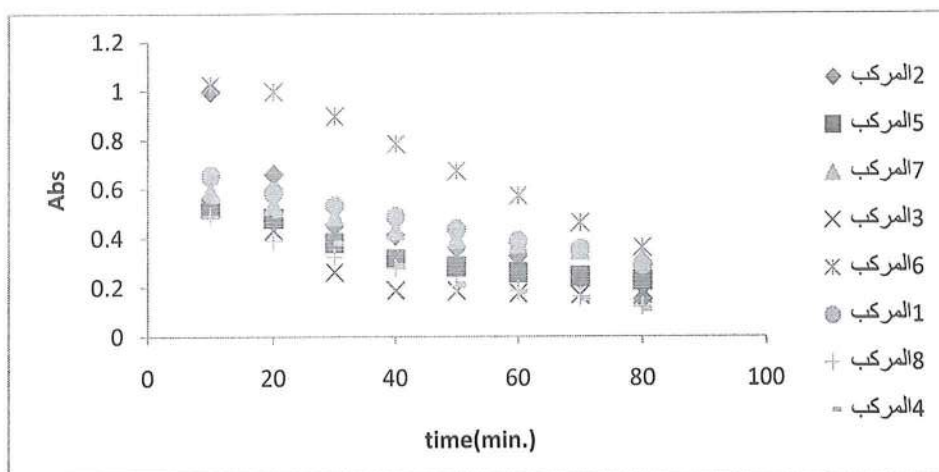
جدول (٧) تغير قيم الامتصاص للصبغات المدروسة مع الزمن باستخدام 0.01غم من الكاولين

Time (min)	Abs							
	Allura Red	Blue .No 2	Erythrosine	Caromisine	Yellow .No.10	Yellow .No.6	Suppra Green	Brillint Yellow
	0.25×10^{-3} M	0.49×10^{-3} M	0.24×10^{-4} M	0.49×10^{-3} M	0.25×10^{-3} M	0.12×10^{-3} M	0.40×10^{-3} M	0.66×10^{-4} M
0	1.486	1.696	1.751	1.027	3.641	2.124	1.096	1.740
10	1.479	1.676	1.567	0.989	2.571	1.979	0.989	1.711
20	1.473	1.622	1.498	0.976	2.498	1.943	0.987	1.699
30	1.468	1.599	1.456	0.932	2.431	1.888	0.975	1.681
40	1.465	1.587	1.398	0.896	2.385	1.854	0.965	1.643
50	1.459	1.533	1.354	0.832	2.342	1.779	0.956	1.621
60	1.457	1.498	1.283	0.789	2.289	1.731	0.932	1.591
70	1.454	1.465	1.111	0.734	2.215	1.691	0.898	1.587
80	1.449	1.455	1.011	0.721	2.198	1.682	0.873	1.576
90	1.448	1.438	0.993	0.699	2.175	1.645	0.859	1.524
100	1.447	1.436	0.991	0.698	2.173	1.643	0.858	1.522

جدول (٨) تغير الامتصاص قيم الامتصاص للصبغات المدروسة مع الزمن باستخدام 0.01غم من سليكا جل

Time (min)	Abs							
	Allura Red	Blue .No 2	Erythrosine	Caromisine	Yellow .No 10	Yellow .No 6	Suppra Green	Brillint Yellow
	0.25×10^{-3} M	0.49×10^{-3} M	0.24×10^{-4} M	0.49×10^{-3} M	0.25×10^{-3} M	0.12×10^{-3} M	0.40×10^{-3} M	0.66×10^{-4} M
0	1.486	1.696	1.751	1.027	3.641	2.124	1.096	1.740
10	1.479	1.676	1.567	0.989	2.571	1.979	0.989	1.711
20	1.473	1.622	1.498	0.976	2.498	1.943	0.987	1.699
30	1.468	1.599	1.456	0.932	2.431	1.888	0.975	1.681
40	1.465	1.587	1.398	0.896	2.385	1.854	0.965	1.643
50	1.459	1.533	1.354	0.832	2.342	1.779	0.956	1.621
60	1.457	1.498	1.283	0.789	2.289	1.731	0.932	1.591
70	1.454	1.465	1.111	0.734	2.215	1.691	0.898	1.587
80	1.449	1.455	1.011	0.721	2.198	1.682	0.873	1.576
90	1.448	1.438	0.993	0.699	2.175	1.645	0.859	1.524
100	1.447	1.436	0.991	0.698	2.173	1.643	0.858	1.522

0	1.486	1.696	1.751	1.027	3.641	2.124	1.096	1.740
10	1.444	1.676	1.451	0.993	2.999	1.911	0.980	1.691
20	1.387	1.667	1.433	0.979	2.953	1.865	0.964	1.687
30	1.354	1.657	1.398	0.963	2.866	1.765	0.931	1.645
40	1.324	1.643	1.365	0.952	2.811	1.663	0.896	1.561
50	1.296	1.623	1.287	0.943	2.798	1.632	0.851	1.544
60	1.274	1.611	1.165	0.921	2.744	1.598	0.821	1.498
70	1.253	1.601	1.122	0.899	2.687	1.564	0.798	1.487
80	1.242	1.599	1.118	0.888	2.665	1.554	0.787	1.474
90	1.234	1.598	1.001	0.859	2.626	1.506	0.757	1.424
100	1.232	1.595	0.999	0.858	2.624	1.504	0.753	1.422



الشكل (٣) : تغير الامتصاص للصبغات قيد الدراسة مع الزمن بوجود الفحم المنشط لجميع التراكيز المستخدمة

٤- تأثير التركيز على كفاءة الأمتزاز: وجد بأن كفاءة الأمتزاز تكون اكبر عند التراكيز الواطئة لقلّة التنافس على المواقع

المتوفرة لعملية الأمتزاز^(١٤) كما في الجدول (٩)

جدول (٩) تأثير التركيز على النسبة المئوية للأمتزاز وبدرجة حرارة 10 C⁰ باستخدام 0.01 gm

Allura Red		Blue No.2		Erythrosine		Caromisine	
Conc. (M)	Ads %	Conc. (M)	Ads %	Conc. (M)	Ads %	Conc. (M)	Ads %
0.31×10^{-3}	89.33	0.57×10^{-3}	85.34	0.24×10^{-4}	81.66	0.98×10^{-4}	67.16
0.36×10^{-3}	85.77	0.69×10^{-3}	82.11	0.32×10^{-4}	73.24	0.13×10^{-3}	70.40
0.41×10^{-3}	84.05	0.78×10^{-3}	74.60	0.38×10^{-4}	69.38	0.16×10^{-3}	64.57
0.46×10^{-3}	82.09	0.86×10^{-3}	71.62	0.44×10^{-4}	64.15	0.19×10^{-3}	61.38
0.58×10^{-3}	82.63	0.92×10^{-3}	68.54	0.53×10^{-4}	65.19	0.21×10^{-3}	56.56
Yellow .10		Yellow .6		Suppra	Green	Brillint Yellow	
Conc. (M)	Ads %	Conc. (M)	Ads %	Conc. (M)	Ads %	Conc. (M)	Ads %
0.199×10^{-3}	93.24	0.12×10^{-3}	86.25	0.47×10^{-3}	82.73	0.119×10^{-3}	89.57
0.219×10^{-3}	91.85	0.13×10^{-3}	81.76	0.59×10^{-3}	79.70	0.120×10^{-3}	88.30
0.259×10^{-3}	90.04	0.14×10^{-3}	79.64	0.63×10^{-3}	77.50	0.130×10^{-3}	86.86
0.268×10^{-3}	88.36	0.15×10^{-3}	77.98	0.76×10^{-3}	75.19	0.136×10^{-3}	85.35
0.269×10^{-3}	87.40	0.16×10^{-3}	74.71	0.85×10^{-3}	74.32	0.139×10^{-3}	82.05

كلما زاد التركيز قلت النسبة المئوية للامتزاز لكون كمية المادة المازة ثابتة تسلسل الاصبغ حسب الزيادة النسبية

Brillint

المثوية <Yellow.No.10

Caromisine<Erythrosine<Blue.No.2<SuppraGreen<Yellow.No.6<Alura<yellow

٥- دراسة تأثير المواد المازة المختلفة على عملية امتزاز: اجريت هذه الدراسة للاصبغ بتركيز ضمن المدى

($0.75 \times 10^{-3} \text{M} - 0.54 \times 10^{-4} \text{M}$) كما في الجدول ادناه (١٠) يوضح ذلك

جدول (١٠) كفاءة المواد المازة المستخدمة بوزن (0.01) غم لصبغات المدروسة عند 10C°

AlluraRed		Blue.No.2	Erythrosine	Caromisine
Conc.0.25x10 ⁻³ M		Conc0.49x10 ⁻³ M	Conc0.24x10 ⁻⁴ M	Conc0.49x10 ⁻⁴ M
Comp.	%Ads	%Ads	%Ads	%Ads
Activated Carbon	89.06	87.08	81.66	99.89
Silica Gel	17.00	6.66	42.94	19.52
Alumina	7.69	80.61	52.54	92.31
Kaolin	2.42	16.66	43.40	38.18
Yellow.No.10		Yellow.No.6	Suppra Green	Brillint Yellow
0.25x10 ⁻³ M		0.12X10 ⁻³ M	0.40X10 ⁻³ M	0.66X10 ⁻⁴ M
Comp	%Ads	%Ads	%Ads	%Ads
Activated Carbon	91.02	86.25	88.39	95.90
Silica Gel	28.59	29.19	30.52	17.84
Alumina	46.57	15.25	29.27	69.38
Kaolin	41.32	22.64	21.05	11.84

من خلال الجدول اعلاه يتضح ان كفاءة الامتزاز للمواد المازة المستخدمة الفحم < الالومينا> < سليكا جل > والكاولين في الظروف اعلاه

٦- تأثير درجة الحرارة على الامتزاز: درس تأثير الحرارة على امتزاز الصبغات قيد الدراسة باستخدام الفحم المنشط في مدى من درجات الحرارة يتراوح بين (298-323) مطلقة كما موضح في الجدول (١١) وعند (pH) الطبيعية. وبصورة عامة فانه عند مقارنة قيم النسبة المئوية للامتزاز نلاحظ حصول تناقص في كفاءة الامتزاز لجميع المركبات قيد الدراسة عند زيادة درجة حرارة وسط الامتزاز من (298-323) مطلقة ، بغض النظر عن طبيعة المجموعة المعوضة على الحلقة الأروماتية⁽¹⁵⁾. سوف تحصل زيادة في عملية عودة المواد الممتزة من السطح الماز الى المحلول (Desorption) بزيادة درجة الحرارة لان عملية الامتزاز هي عملية باعثة للحرارة^(١٦) (Exothermic). وحصول تفاوت قليل في نسب الامتزاز ضمن هذا المدى من درجات الحرارة (298-323)

عند درجات الحرارة الواطئة ، بسبب التداخلات من نوع قوفاندرفالز او قوة الاواصر الهيدروجينية او لوجود بعض
المجاميع الوظيفية ذات التأثير الواضح بصورة موجبة على عملية الأمتزاز لتحفيز المسامات الموجودة على سطح الفحم
المنشط . او الى حدوث خطأ تجريبي اثناء القياس او الوزن للدقة المتناهية في الكميات المستخدمة من تراكيز وكمية
المادة المازة . وبناءً على ماتقدم فان الظروف المثلى (من تركيز ودالة حامضية ودرجة حرارة وسط الامتزاز من ناحية
اخرى فان معظم الطرق المستخدمة لمعالجة مشاكل التلوث تتطلب حساسية عالية عند التراكيز الواطئة

جدول(١١) تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للامتزاز للصبغات المدروسة

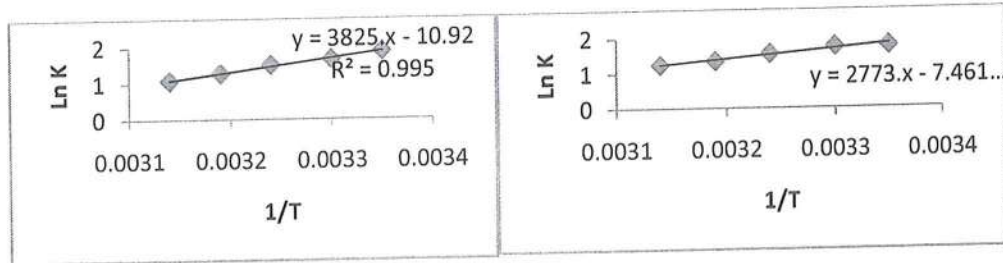
Comp.	%Ads					
	298K	303K	308K	313K	318K	323K
Allura red 0.55x10 ⁻³ M	87.41	84.72	81.11	78.45	73.37	70.14
Blue.No.2 0.65x10 ⁻³ M	85.73	85.52	81.06	78.22	76.66	63.51
Erythrosine 0.45x10 ⁻⁴ M	62.12	60.00	58.36	56.27	54.89	52.00
Caromisine 0.175x10 ⁻³ M	65.59	61.03	56.58	53.71	49.15	47.68
Yellow.No.10 0.26x10 ⁻³ M	89.83	86.76	84.57	81.36	79.10	76.94
Yellow.No.6 0.20x10 ⁻³ M	64.02	60.95	57.56	56.19	53.53	51.63

Suppra green 0.56x10 ⁻³ M	80.52	73.63	66.75	61.11	55.47	51.15
Brillint Yellow 0.15x10 ⁻³ M	61.65	60.21	58.17	57.33	55.55	54.98

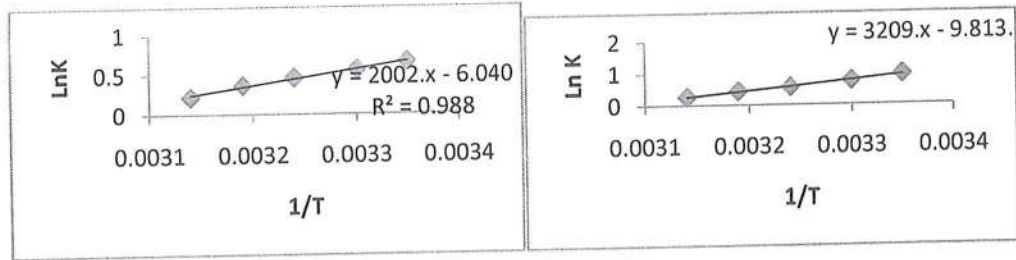
٧- حسابات الدوال الترمودايناميكية للامتزاز: حسب قيم الدوال الترموداينميكية للامتزاز عند الأتزان باستخدام الفحم

المنشط وحسبت قيم (ΔH) باستخدام معادلة فانن هوف (Vant Hoff) من خلال رسم العلاقة بين ($\ln K_{eq}$) ومقلوب

درجة الحرارة ($1/T$) كما في الاشكال (٤-١١)

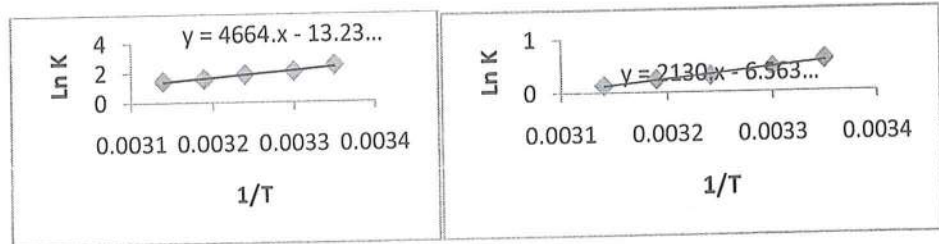


الشكل (٤) يوضح العلاقة بين $\ln K$ و $1/T$ (Allura Red) (الشكل (٥) يوضح العلاقة بين $\ln K$ و $1/T$ (Blue.No.2)

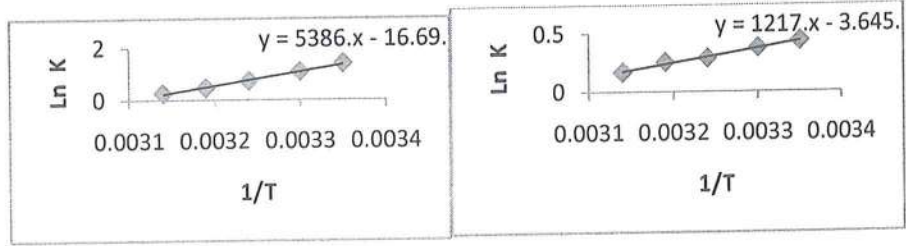


الشكل (٦) يوضح العلاقة بين $\ln K$ و $1/T$ (Erythrosine)

الشكل (٧) يوضح العلاقة بين $\ln K$ و $1/T$ (Caromisine)



الشكل (٨) يوضح العلاقة بين Ln K و 1/T (Yellow.No.10) والشكل (٩) يوضح العلاقة بين Ln K و 1/T (Yellow.No.6)



الشكل (١٠) يوضح العلاقة بين Ln K و 1/T (Suppra green) والشكل (١١) يوضح العلاقة بين Ln K و 1/T (Brillint yellow)

وتم احتساب قيم الطاقة الحرة جيبس (ΔG) و (ΔH) و (ΔS) باستخدام المعادلات

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_{eq} \dots \dots \dots (1)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta S^{\circ} = (\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}) / T \dots \dots \dots (3)$$

والجدول (١٢) يبين قيم المتغيرات الترمودايناميكية للمركبات المستخدمة في البحث

جدول (١٢) قيم الدوال الترمودايناميكية بدرجات حرارية مختلفة لجميع المركبات قيد الدراسة

Comp.	T(K ⁰)	K _{eq}	ΔG J.mol ⁻¹	ΔH KJ/mole	ΔS J.mol ⁻¹ k ⁻¹
Allura Red	298	6.6197	-4682.60	-31.80	-91.01
	303	5.3488	-4222.08		-91.03
	308	4.5000	-3851.31		-91.05

	313	3.5830	-3320.51		-91.007
	318	2.9280	-2839.49		-91.08
Blue.2	298	5.9550	-4419.98	-23.06	-62.55
	303	5.7600	-4411.01		-61.55
	308	4.7270	-3976.78		-61.96
	313	3.8460	-3503.58		-62.48
	318	3.5000	-3308.51		-62.11
Erythrosine	298	2.6080	-2373.50	-26.68	-81.56
	303	2.1320	-1906.90		-81.76
	308	1.7660	-1454.40		-81.90
	313	1.5530	-1145.00		-81.58

	318	1.3050	-703.2		-81.69
Caromisine	298	1.9330	-1632.70		-50.37
	303	1.7500	-1408.20	-16.64	-50.28
	308	1.5880	-1183.01		-50.20
	313	1.4440	-955.03		-50.12
	318	1.2500	-589.50		-50.48
Yellow.10	298	11.7940	-6112.17		-109.6
	303	8.0291	-5247.37	-38.78	-110.6
	308	6.3630	-4737.31		-110.5
	313	5.0480	-4213.09		-110.4
	318	4.3190	-3867.95		-109.7

Yellow.6	298	1.8120	-1471.60	-17.71	-54.4
	303	1.5710	-1136.10		-54.7
	308	1.3680	-801.50		-54.9
	313	1.2780	-637.50		-54.50
	318	1.1420	-351.60		-54.59
Supra green	298	4.0000	-3433.90	-44.78	-138.7
	303	2.9280	-2705.55		-138.8
	308	2.0550	-1843.71		-139.4
	313	1.6190	-1251.69		-139.09
	318	1.2910	-674.18		-138.7

Brillint Yellow	298	1.5450	-1077.70	-10.12	-30.36
	303	1.4560	-944.60		-30.2
	308	1.3330	-734.9		-30.4
	313	1.2950	-671.3		-30.2
	318	1.1870	-452		-30.41

من خلال الجدول (12) نلاحظ ان قيم (K) تقل بارتفاع درجات الحرارة نتيجة الزيادة الحاصلة بدرجة الحرارة والتي تؤدي الى كسر قوى التجاذب بين الجزيئات الممتزة والسطح المازفترجع المادة الممتزة الى محلول الامتزاز وبذلك تقل المادة الممتزة فتقل قيمة (K) ويحصل تفاوت قيم كل من الدوال الترموديناميكية (ΔG و ΔH و ΔS) للامتزاز عند الاتزان حسب طبيعة المجاميع الفعالة وموقعها المتواجدة على الحلقة الأروماتية المعوضة عليها لحصول اختلاف في نوع وقوة التداخلات الجزيئية التي تتضمنها هذه المجاميع وهذه التداخلات لها عدة تأثيرات مثل التأثير الحثي وعامل الإعاقة الفراغية وتأثير الرنين التي لها تأثير على الكثافة الالكترونية وطاقة الجزيئة على النظام وبدورها تؤثر على كفاءة امتزاز هذه الجزيئات على سطح الفحم المنشط. عندما تكون قيمة (ΔH) سالبة في جميع المركبات يكون الامتزاز هو عملية باعثة للحرارة. ويمكن ان نستدل من خلال هذه القيم على طبيعة الارتباط بين المادة الممتزة والسطح الماز، وجميع هذه القيم كانت اقل من (٤٠ كيلو جول / مول) فهو يوضح لنا بأن امتزاز هذه المركبات قيد الدراسة على الفحم المنشط يكون ذات طبيعة فيزيائية (17) وتشير لنا قيم (ΔG). السالبة بان الامتزاز

هو عملية تلقائية وتقل درجة الحرارة وهذه النتيجة متوافقة مع نتيجة الدراسة التي تم التوصل اليها كون التفاعل باعثاً للحرارة. وتصف قيم الانتروبي (ΔS) السالبة إذ نجد أن قيم الانتروبي تقل عند زيادة درجة الحرارة بالنسبة للمركب الواحد وكذلك تتفاوت في ما بينها حسب اختلاف طبيعة المجاميع المعوضة وموقعها على المركبات المختلفة ، وتشير قيم (ΔS) السالبة الى ازدياد حالة النظام الناتجة من تجمع جزيئات المادة الممتزة على سطح المادة المازة . وعند النظر بإمعان الى قيم الدوال الترموديناميكية نلاحظ انها تتوافق مع كفاءة الامتزاز . والنسبة المثوية العالية للامتزاز على سطح الفحم المنشط تشير الى سهولة حدوثه وبتلقائية أعلى (ΔG قيمة سالبة عالية). ويؤدي الى زيادة قوة الترابط بين المادة الممتزة والسطح

٨- تطبيق معادلات الأيزوثيرم على الامتزاز وقد تم استخدام نموذج فرنديج لانكماير لوصف العلاقة

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{bQ} + \frac{C_{eq}}{Q} \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{Log } q_{eq} = \text{Log } K + 1/n \text{Log } C_{eq} \dots\dots\dots (5)$$

b = ثابت لانكماير .

C_{eq} = تركيز المادة غير الممتزة عند الاتزان (g.liter^{-1}) .

q_{eq} = تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg.gm^{-1})

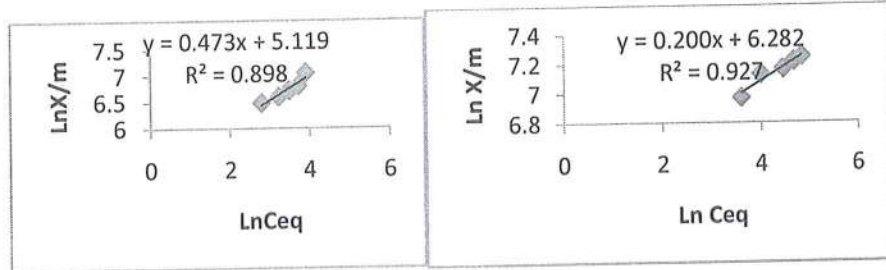
Q = السعة الكلية للامتزاز بالنسبة للمادة المازة (mg.gm^{-1})

(n, K) = تمثل ثوابت تجريبية والتي تعتمد على طبيعة المادة الممتزة والمازة ودرجة الحرارة n تمثل درجة الاتزان K .

تمثل ثابت فرنديج (ثابت الاتزان) .

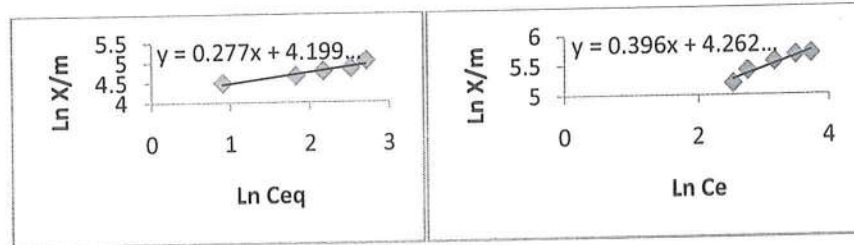
وبيين الجدولين (١٣-١٤) النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق نموذج فرنديخ ولانكماير كما وبينت الاشكال)

(١٢-٢٧)العلاقات الخطية التي تم الحصول عليها من تطبيق هذين النموذجين على التوالي .



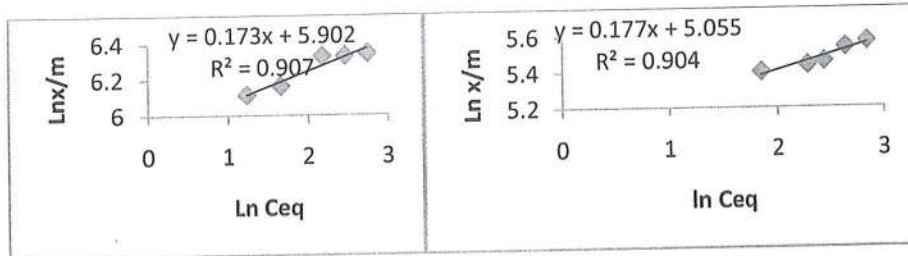
الشكل (١٣) أيزوثيرم فرنديخ (Blue.No.2)

الشكل(١٢) ايزوثيرم فرنديخ(Allura Red)



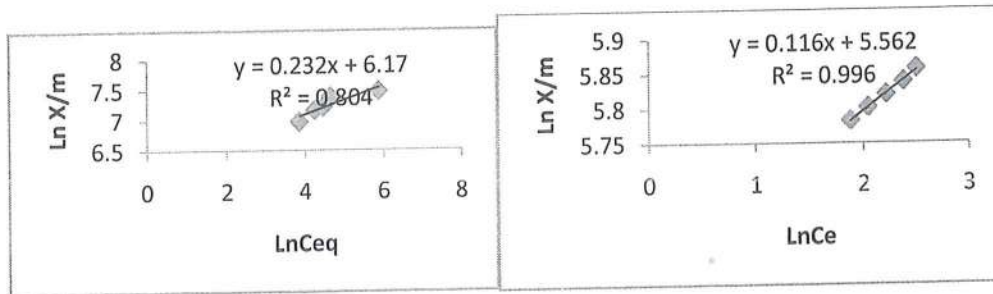
الشكل (١٥) أيزوثيرم فرنديخ (Caromisine)

الشكل(١٤) ايزوثيرم فرنديخ(Erythrosine)



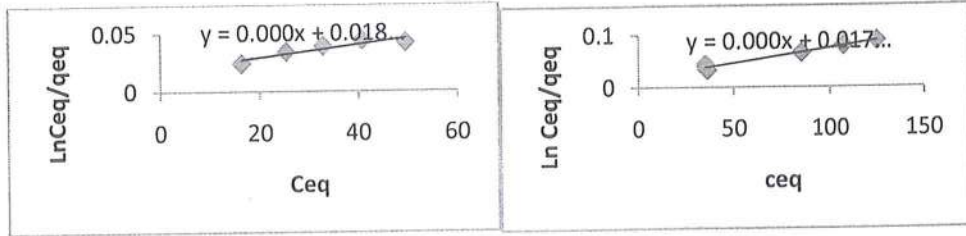
الشكل (١٧) أيزوثيرم فرنديخ (Yellow.No.6)

الشكل(١٦) ايزوثيرم فرنديخ(Yellow.No.10)



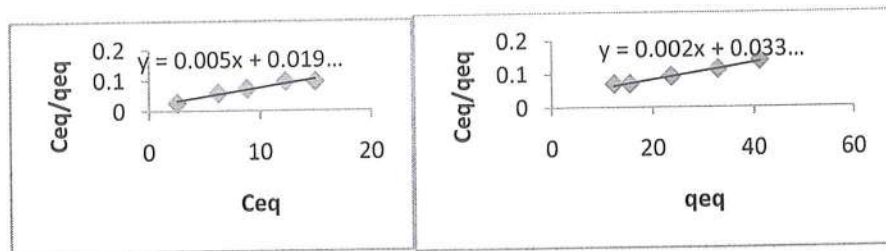
الشكل (١٨) ايزوثيرمفريدلنج (Suppra green)

الشكل (١٩) ايزوثيرم فرنيلنج (Brillint Yellow)



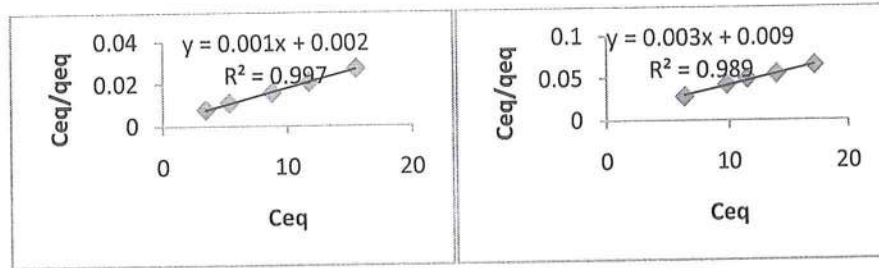
الشكل (٢٠) ايزوثيرملاانكماير (Allura Red)

الشكل (٢١) ايزوثيرم لانكماير (Blue.No.2)



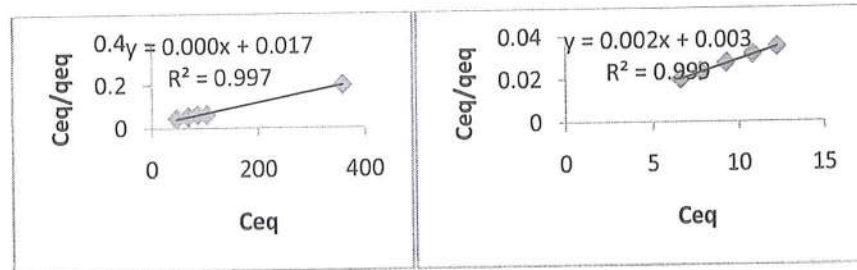
الشكل (٢٢) ايزوثيرملاانكماير (Erythrosine)

الشكل (٢٣) ايزوثيرملاانكماير (Caromisine)



الشكل (٢٤) ايزوثيرم لانكماير (Yellow.No.10)

الشكل (٢٥) ايزوثيرم لانكماير (Yellow.No.6)



الشكل (٢٦) ايزوثيرملاانكماير (Suppra Green)

الشكل (٢٧) ايزوثيرملاانكماير (Brillint Yellow)

جدول (١٣) يبين النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق نموذج فرنديخ على الأصباغ قيد الدراسة

Comp.	معامل الارتباط (R)	n=1/Slope	K
AlluraRed	0.9476	2.11282	167.2182
Blue.No.2	0.9632	4.98007	535.3388
Erythrosine	0.9562	3.60880	66.6666
Caromisine	0.9625	2.52079	70.9943
Yellow.No.10	0.9524	5.77700	366.0976
Yellow.No.6	0.9508	5.649717	156.9300
Suppra Green	0.8969	4.29737	478.186
Brillint Yellow	0.9982	8.57632	260.577

جدول (١٤) يبين النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق نموذج لانكماير على الأصباغ قيد الدراسة

Comp.	معامل الارتباط (R)	Q = 1/ Slope (mg/g)	b(liter/mg)
AlluraRed	0.9074	1666.666	0.0335
Blue.No.2	0.9898	1666.666	0.0329
Erythrosine	0.9736	172.413	0.1721
Caromisine	0.9944	400.000	0.1315
Yellow.No.10	0.9987	625.000	0.761
Yellow.No.6	0.9945	303.0303	0.173

Suppra Green	0.9985	2000.00	0.029
Brillint Yellow	0.9998	384.615	0.867

-النموذجين (فرنديلخ ولانكماير) أظهرهذان التطبيقان على البيانات العملية للامتزاز في الصبغات قيد الدراسة جميعها

علاقات خطية جيدة بمعامل ارتباط جيد للصبغات المدروسة على سطح الكاربون المنشط:

١- أعطى نموذج فرنديلخ معامل ارتباط جيد لجميع الصبغات باستثناء (Suppra green)

٢- في تطبيق نموذج فرنديلخ عند زيادة كفاءة الامتزاز تزداد قيمة ثابت (n) بينما تتناقص قيم ثابت (K) مع زيادة (n) مع بعض الشذوذ لوجود تأثير الاعاقة الفراغية والتعويض المؤثر على كفاءة ثابت لانكماير (b) طرديا مع قيم النسبة المئوية للامتزاز ، كما موضح في الجداول (١٤-١٣)

٣- تظهر النتائج لانكماير ان قيم سعة الامتزاز (Q) متغيرة بتغير المركبات المدروسة الا انها لا تتبع تناسق في زيادة قيمة السعة الامتزاز مع كفاءة الامتزاز بسبب اختلاف طبيعة المركب والتداخلات التي تحصل ونفس السلوك بالنسبة لثابت لانكماير (b) حيث ظهرت قيمها متقاربة ولا توجد علاقة بينهما وبين قيم النسبة المئوية

٩- دراسة حركية الامتزاز: تم دراسة حركية الامتزاز للصبغات قيد الدراسة على سطح الفحم المنشط وطبقت معادلة المرتبة

$$\ln(a - x) = \ln a - k t \text{(6) الاولى}$$

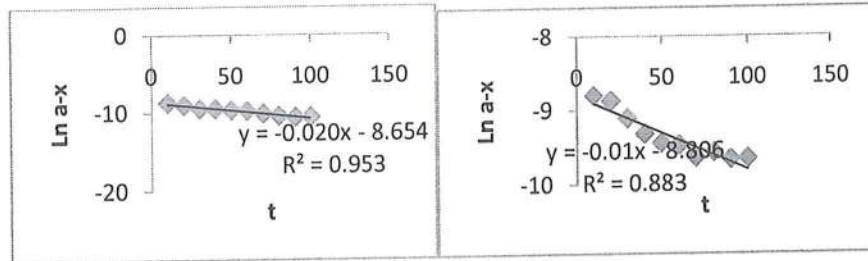
(a) التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (x) تركيز المادة الممتزة عند زمن (t) تركيز المادة الحرة المتبقية في المحلول . عند رسم العلاقة بين $\ln(a - x)$ مقابل الزمن (t) حيث اعطى خط مستقيم بميل مقداره (-k) ومقطع مقداره (lna) دلالة على ان عملية الامتزاز تتبع تفاعلات المرتبة الاولى وبالتالي نستطيع معرفة $t_{1/2}$ والمحسوبه من خلال

$$t_{0.5} = 0.693/k \text{ -----(7)}$$

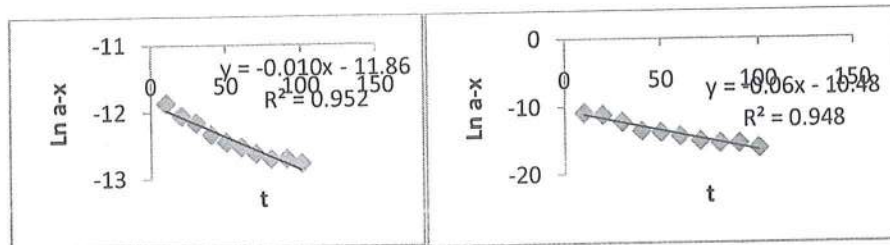
والجدول (١٥) يبين قيم ثابت سرعة التفاعل (K) وعمر النصف . والاشكال (٢٨-٣٥) تمثل الحركية للصبغات المدروسة.

جدول (١٥) قيم ثابت سرعة التفاعل وعمر النصف لامتماز الصبغات قيد الدراسة

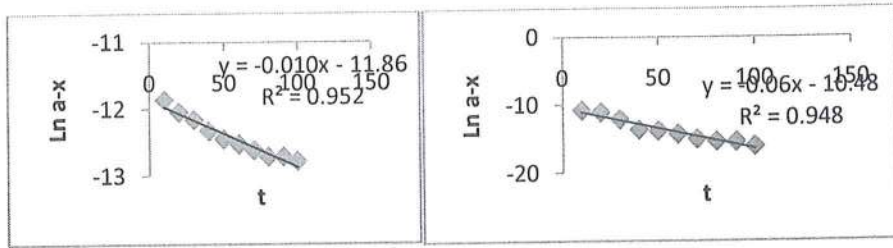
Comp	(k) (min ⁻¹)	t0.5(min)
AlluraRed	0.0209	33.15
Blue.No.2	0.0100	69.30
Erythrosine	0.0101	68.61
Caromisine	0.0600	11.55
Yellow.No.10	0.0160	43.31
Yellow.No.6	0.0104	66.63
Suppra Green	0.0160	43.31
Brillint Yellow	0.0265	26.15



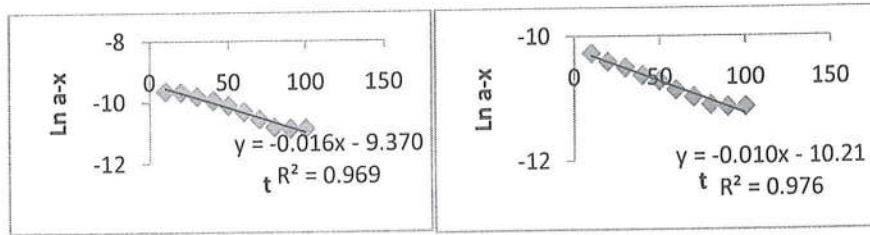
الشكل (٢٨) العلاقة بين $\ln(a-x)$ مقابل زمن (Allurared) الشكل (٢٩) العلاقة بين $\ln(a-x)$ مقابل زمن (Blue.No.2)



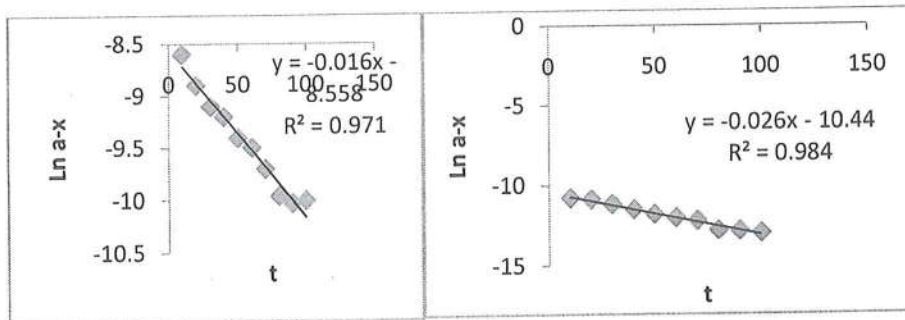
الشكل (٣٠) العلاقة بين $\ln(a-x)$ مقابل زمن (Erythrosine) الشكل (٣١) العلاقة بين $\ln(a-x)$ مقابل زمن (Caromisine)



الشكل (٣٠) العلاقة بين $\ln(a-x)$ مقابل زمن (Erythrosine) الشكل (٣١) العلاقة بين $\ln(a-x)$ مقابل زمن (Caromisine)



الشكل (٣٢) العلاقة بين $\ln(a-x)$ مقابل زمن (Yellow.No.6) الشكل (٣٣) العلاقة بين $\ln(a-x)$ مقابل زمن (Yellow.No.10)



الشكل (٣٤) العلاقة بين $\ln(a-x)$ مقابل زمن (Suppragreen) الشكل (٣٥) العلاقة بين $\ln(a-x)$ مقابل زمن (Brillint Yellow)

References

المصادر

- ١-ع.ح.الخفاجي،و.ح.كاظم،٢٠١٢،دراسة أمتزاز صبغات Rhodamine 6G,Fast green FCF Carmine على سطح الفح المشتق من نوى المشمش.مجلة المستنصرية .المجلد ٢٣.العدد ٤
- 2- O.M.Ramadhan,A.A.Ahmad,I.M.Hamaid, , 2010. Study of Kinetic and Thermodynamic Parameters Related to the Adsorption of Azo Dyes Orange-G over Alum Modified Activated Carbon. National Journal of Chemistry, Volume 38, 264-255-
- 3- R. H.Salman , 2010 ,Removal of dyes from textile effluent by adsorption on to oven dried alum sludge. Journal of Engineering Number 2. Volume 16 June
- 4- A.S.Ahmad,2010,Adsorption-Desorption Studies Of One Of Antihypertensive Drug in Solution on Selected Clays Surfaces. AL- Mustansiriya J. Sci. Vol. 21, No 5
- 5-ر.م.الشمري،ن.ج.الزركاني،ز.ش.الزبيدي،2014. "دراسة استخدام بقايا الفضلات الزراعية (نخلة الرز)كسطح كفو في إزالة ملوثات المياه الملونه ب(Fast Green) ومقارنة أمتزازه مع سطح السليلوز النقي"،مجلة كربلاء العلمية.المجلد ١٢.العدد ١.
- ٦- ب. ج.كاظم،(٢٠١٣)، " تنقية المياه ببعض الأصباغ بأستعمال قشور الرز " ،مجلة جامعة كربلاء العلمية ،مجلد ١١.ع-١٢.
- 7-.U.A.Saed,M.H.AINahrain,(2014),"Adsorption of Methylene Blue Dye FromAqueous Solution Using Can Papyrus",Babylon Un.Journal,Vol.22.No.1

8- E.N.Mezaal,(2015)," Adsorption of Cefixime on to Iraqi Bentonite
IraqNationalJournalOfChemistry.15(.3)

9- .ع. ص. الدليمي،(2002). " دراسة حركية امتزاز بعض المركبات الالديهيدية والكتونية على سطح
من مسحوق الصخور السيليسية " ، رسالة ماجستير ، جامعة بغداد

10-I.Vogel, (1964) , " A Textbook of practical Organic Chemistry ",3rd ed,
Longmans,GreenandCo.Ltd.,London,P.622-623. .

11-W.L.F.Armarego and D.D.Perrin , (1998) , " Purification of Laboratory
Chemicals", 4th ed., Butter Worth-Heinemann , Great Britain , p.209-282.

12-ع.ع. الحيدري،(١٩٩٢)، " التحليل الكيميائي الالي " ،جامعة بغداد ، ص.٧٣-٨٤.

13-M.M.Asalam , I.Hassan , M.Malik and A. Matin ,(2005) , " Removal of
Copper from Industrial Effluent by Adsorption with Economical Viable
Material Institute of Environmental Sciences and Engineering National
University of Sciences and Techology Pakistan, Available on Email : masud
92 pak@hotmail.Com.

14- J. K.Lee, G. Park , S. K. Ryu and J. H. Kim, (2003), "Effect of two – step
surface modification of activated carbon on the adsorption characteristics
of metal ions in wastewater II dynamic adsorption", carbon science ,
4,1,P.14-20.

15- T. Favere , (1998), "Adsorption of anionic dyes on the biopolymer Chitin.",
J. Braz. Chem. Soc., 9, 5, p. 435-440.

16- S. Lucas and M. J. Cocero, (2003). "Study and modeling of furfural adsorption on activated Carbon under supercritical conditions", Available on E-Mail: Susana@19.uva.es.

دراسة نظرية لحساب ثوابت التآين لعدد من مشتقات الأحماض الأمينية باستخدام طرق الحسابات الأساسية

د. فائز محسن حامد* م. نورحازم محمد ثلجي**

* جامعة تكريت / كلية العلوم / قسم الكيمياء

** جامعة الموصل / كلية التربية / قسم الكيمياء

الكلمات الدالة: مشتقات الأحماض الأمينية، الكيمياء الحسابية، ثوابت التآين

الخلاصة

تم إجراء دراسة نظرية لإيجاد قيم ثابت التآين لمجموعة من مشتقات الأحماض الأمينية باستخدام ثلاث طرق من طرائق الحسابات الأساسية لغرض المقارنة وهي طريقة HF، DFT، وMP2، وقد تم تحديد مدى تطابق هذه الطرائق مع الأسس الكيميائية المعروفة من خلال مناقشة المتغيرات النظرية التي تم حسابها بالطرائق الثلاثة المشار إليها أعلاه، فقد تم إيجاد العلاقة بين المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظرياً مع بعضها وتحديد طبيعتها. ثم تم ربط هذه المتغيرات مع القيم الكيميائية المعروفة للأحماض الأمينية كثوابت التآين pK_a . النتائج التي تم الحصول عليها من خلال هذه العلاقة كانت جيدة وهذا ما أشارت إليه نتائج التحليل الأحصائي عبر قيم معامل الارتباط إذ أثبتت أن أفضل النظريات التي أعطت نتائج مقارنة بين قيم ثوابت التآين العملية والنظرية كانت طريقة MP2 بمعامل ارتباط (0.997) وقيمة الانحراف القياسي لها كانت (0.162)، هذه النتائج مكنتنا من تطبيق هذه المتغيرات في دراسات أخرى.

المقدمة: Introduction

الأحماض الأمينية أهميتها وجودها: Presence & Importance of Amino Acids

تمتلك الأحماض الأمينية موقعا ذا أهمية خاصة في علم الأحياء إذ تعتبر الوحدات البنائية الأساسية لجميع البروتينات كما وتسهم في الوظائف الخلوية (Cellulary Function) كالتشديد العضوي (OrganoSynthesis) وهي تنظم نمو الخلية، فضلا عن ان الأحماض الأمينية تشارك في التكوين الحياتي للهرمونات والفيتامينات.^[1]

ثوابت التآين للأحماض الأمينية: Ionization Constants of Amino Acids

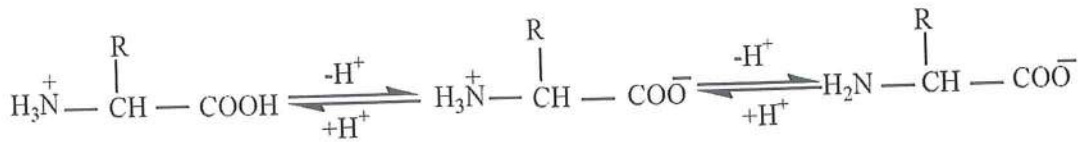
يشار إلى مصطلح ثابت التفكك لقياس القوة الحامضية أو القاعدية بثابت التآين. ويطلق مصطلح ثابت التآين في حالة الأيونات ثنائية القطب وهو الأصح^[2].

ويوجد ثلاثة أنواع من ثوابت التآين للأحماض الأمينية وهي كما يلي pK_a ويشير إلى تآين مجموعة الكربوكسيل و pK_b يمثل ثابت تآين مجموعة الأمين، أما النوع الثالث pK_c فيشير إلى المجموعة الجانبية R التي تحتوي على مجاميع قابلة للتآين.، كما وقد تتواجد على شكل ايونات ثنائية القطب في الوسط المتعادل.^[3]

ويمكن أن تسلك الأحماض الأمينية في الوسط القاعدي القوي سلوكا حامضيا إذ تفقد بروتونا للقاعدة وتصبح بشكل ايون سالب (anion)، أما في الوسط الحامضي القوي فيمكن أن تسلك سلوكا قاعديا وتكتسب بروتونا وتصبح بشكل

ايون موجب (cation^[4]) وفي المحاليل ذات الوسط المتعادل فان تركيز الايونات ثنائية القطب يبلغ أشده ويمكن توضيح هذا السلوك بالمخطط (1).

مخطط (1) شكل الأحماض الأمينية في الاوساط المختلفة الحامضية.



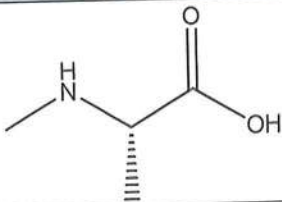
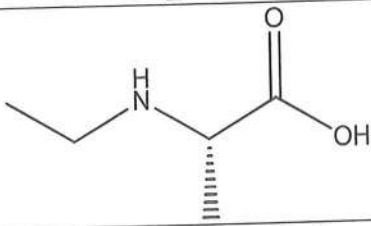
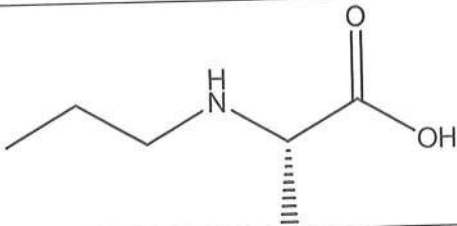
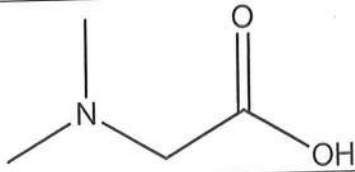
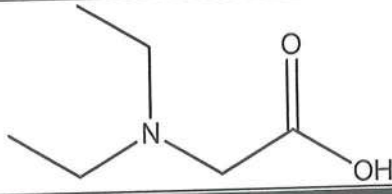
شكل الكاتيون
محلول حامضي
 $\text{pK}_a = 2.3$

شكل الايون ثنائي القطب
محلول متعادل

شكل الايون
محلول قاعدي
 $\text{pK}_b = 9.7$

الجدول (1) أسماء مشتقات الأحماض الأمينية وصيغها الوضعية والتركيبية

No.	Compound	Status formula	Synthetic formula
1	N-ethyl glycine	$-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}, \text{CH}$	
2	N-propyl glycine	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	
3	N-n butyl glycine	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	
4	N-isobutyl glycine	$(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	
5	N-phenyl glycine	$\text{Ph}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	
6	N-benzoyl glycine	$\text{PH.CO.NH.CH}_2-\text{COOH}$	

7	N-methyl alanine	$\text{CH}_3\text{-NH-CH(CH}_3\text{)-COOH}$	
8	N-ethyl alanine	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH(CH}_3\text{)-COOH}$	
9	N-n-propyl alanine	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-CH(CH}_3\text{)-COOH}$	
10	N,N-dimethyl glycine	$(\text{CH}_3)_2\text{-N-CH}_2\text{-COOH}$	
11	N,N-diethyl glycine	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{-N-CH}_2\text{-COOH}$	

الكيمياء الحاسوبية: Computational Chemistry

تعد الكيمياء الحاسوبية احد فروع الكيمياء الفيزيائية (الكيمياء النظرية) ومنها ميكانيك الكم (Quantum mechanics)^[5] والميكانيك الجزيئي (Molecular mechanics)^[6] التي هدفها هو إيجاد أهم الصفات التي تخص المركب الكيميائي ومقارنتها مع القيم المقاسة بالطرائق العملية، وتعد احد الفروع الأساسية في البحوث التي تستخدم في التحليل والتشخيص وفي مساندة التجارب التطبيقية العملية^[7]. إن مصطلح الكيمياء النظرية Theoretical Chemistry يمكن أن يقدم بأنه وصفا رياضيا للكيمياء الحاسوبية Computational Chemistry^[8,9]. ومن اهم هذه المتغيرات هي الكثافة الالكترونية Electron Density والتي تمثل مربع الدالة الموجية (Ψ) والتي تشير إلى احتمالية تواجد إلكترون في منطقة محيط النواة أو على أي ذرة في الجزيئة.^[10]، وقوى فاندرفالز وثنائي القطب وطاقة الاعاقة الفراغية فضلا عن بعض المتغيرات الطاقية ومنها قيم الهومو واللومو، وال (HOMO) يمثل اقل طاقة لنزع الإلكترون من المدار الاوربيتال الخارج حول المركب إلى الحالة المؤكسدة وتدعى (بجهد التأين) Ionization Potential أما (LUMO) وهي اقل طاقة ممكنة (لازمة) لاكتساب إلكترون إلى المدار الخارجي ويتحول المركب إلى الحالة المختزلة وتدعى (الألفة الالكترونية)^[11] (Electronic affinity)، كذلك بعض المتغيرات المحسوبة من هذه المتغيرات الطاقية ومنها (الصلابة Hardness) ($\eta^{[12]}$) والجهد الالكتروني الكيميائي (μ) (Electronic Chemical Potential) ^[13] ودليل الالكتروفيلية الكروي (Global Electrophilicity Index (W)^[14]، والتي تحسب من العلاقات التالية:

$$\eta = 1/2(E_{LUMO} - E_{HOMO}) \dots \dots \dots (1)$$

$$W = \frac{\mu^2}{2\eta} \dots \dots \dots (2)$$

$$\mu = 1/2(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \dots \dots \dots (3)$$

الجزء النظري

Theoretical Calculation : الحسابات النظرية

وقد تم انجاز الحسابات النظرية وبطرق مختلفة منها و (HF-6.31G(d)) و (DFT- (B3LYP/ 6.31G(d)) و (MP2-6.31G(d)) وباستخدام برنامج (Chem office2015 Gaussian3) حسب الخطوات الآتية :

- ١- رسمت الصيغة الجزيئية باستخدام برنامج (Chem. draw)
- ٢- إجراء عملية تهيئة الجزيئة للحسابات باستخدام ايعاز Clean Up
- ٣- أجريت عملية تخفيض الطاقة باستخدام برنامج (MM2) .
- ٤- تم إجراء الحسابات حسب كل طريقة من الطرائق المذكورة أعلاه.
- ٥- تؤخذ بعض المتغيرات ذات العلاقة بالثوابت المراد دراستها ومنها (الشحنة ، تداخلات فاندرفالز ، أعلى مستوى طاقي مشغول HOMO ، أو طئي مستوى طاقي فارغ LUMO) من نتائج البرنامج.

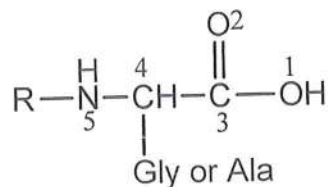
تؤخذ المتغيرات في الخطوة (٤) ويتم معالجتها في برنامج of Society Science Statistical program(SPSS) للحصول على أفضل هذه المتغيرات علاقة بالقيم المراد حسابها ومعرفة مدى ثقل كل منها .

النتائج والمناقشة Results and Discussion:

Theoretical Calculations : الحسابات النظرية

في هذه الدراسة تم حساب بعض المتغيرات الفيزيائية لمشتقات الاحماض الأمينية قيد الدراسة وللمواقع الفعالة وحسب ما مبين في الشكل (١) ادناه، ومن ثم إيجاد العلاقة بينها وبين قيم ثوابت التآين وبالطرائق المذكورة اعلاه.

الشكل (١): المواقع الفعالة المقترحة لمشتقات الاحماض الامينية



إن الهدف من اختيار هذه الطرائق يشتمل على المقارنة فيما بينها وبيان أفضلية كل طريقة من خلال دقة الحسابات وتطابقها مع القيم العملية لحساب (pKa) ، إن اختيار هذه الطرائق جاء بالاعتماد على كونها الأكثر شيوعا

والأكثر استخداماً في مثل هذا المجال من الدراسات وأفضليتها في الحصول على نتائج دقيقة وهذا ما تم ملاحظته في الأدبيات [15-19].

حسابات نظرية لبعض المتغيرات الفيزيائية لمشتقات الاحماض الامينية

تأثير الشحنات :

تم حساب الشحنات من نوع مليكان (Mulliken charge) (والتي تمثل الفرق بين الكثافة الإلكترونية السالبة في المدارات، ومقدار البروتونات الموجبة في النواة) لخمس ذرات في مركز التفاعل لمشتقات الاحماض الامينية باستخدام طرائق الحسابات الأساسية (MP2,DFT,HF) والمدرجة في الجداول (٢-٤).

من ملاحظة قيم الشحنات في الجداول (٢-٤) نرى أنها تتغير في نمط معين هذا التغير يمكن توضيحه إذا ما تناولنا أحد المركبات كمثال على هذا التغير وتوضيحه بشكل مفصل وبمقادير كمية . فإذا أخذنا بنظر الاعتبار مركب ن-أثيل كلايسين نجد أن الشحنة الإلكترونية تتركز على ذرة الكربون (C4) لقربها من مجموعة الأمينو المرتبطة بمجموعة R فيما تتناقص الشحنة الإلكترونية على ذرة (C3) لقربها من ذرتي الأوكسجين (O1, O2) في مجموعة الكربوكسيل ذات السالبية الكهربائية العالية، وفيما يلاحظ زيادة الشحنة على ذرتي (O1,O2) والذرة N5 بشكل واضح وكما هو متوقع بسبب السالبية الكهربائية لهذه الذرات مع الوفرة الإلكترونية على هذه الذرات لاسيما وجود الأزواج الإلكترونية الحرة، وبالرجوع الى الأحماض الأمينية الأخرى، فإن قيمة الشحنة الإلكترونية على اذرة (C4) تتباين مع تغير طبيعة مجموعة R المتصلة بالنيتروجين وذلك من خلال قابليتها على السحب والدفع. ومن خلال ملاحظتنا لحركة الإلكترونات على الذرات الموجودة في مركز التفاعل يمكن الخروج بخلاصة مفادها أن الحركة الإلكترونية وعلى الرغم من كون هذه الأنظمة أليفاتية فإنها لا تتوقف على الذرات المجاورة وإنما تتعدها كي تصل إلى أبعد من ذلك وهذا يمكن أثباته من نقصان الشحنة الإلكترونية على الذرة (C3) وزيادتها على الذرات الطرفية (O2,O1) وبشكل يختلف عما هو متوقع فيما لو كانت هذه المجاميع معزولة أن هذا التغير يشمل كافة الطرق (MP2,DFT,HF) مع وجود اختلافات في قيم الشحنات بنفس النسق لكل طريقة.

الجدول (٢) المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظرياً للمركبات المتعادلة بطريقة MP2

Comp.	Charge on atom						S.E	Dipol - Dipol	VDW
	O1	O2	C3	C4	N5	H6			
1	- 0.7107	- 0.5691	0.7720	- 0.1985	- 0.7010	0.4697 1	0.144 9	0.862 6	1.7399
2	- 0.7109	- 0.5689	0.7713	- 0.1973	- 0.7103	0.4695	0.220 1	0.892 8	2.4189
3	- 0.7108	- 0.5696	0.7733	- 0.1983	- 0.7120	0.4693	0.278 2	0.857 8	3.1401
4	-	-	0.7741	-	-	0.4695	0.350	0.851	3.0536

	0.7105	0.5702		0.1968	0.7150		2	8	
5	- 0.7070	- 0.5780	0.7685	- 0.1961	- 0.8011	0.4737	0.290 0	3.396 4	5.8515
6	- 0.7151	- 0.5726	0.7823	- 0.2177	- 0.7879	0.4712	0.425 3	- 0.603	6.8529
7	- 0.7076	- 0.5628	0.7761 7	- 0.0433	- 0.6840	0.4669	0.213 6	1.497 9	1.8326
8	- 0.7079	- 0.5634	0.7746	- 0.0345	- 0.6975	0.4665	0.276 4	1.530 1	2.7540
9	- 0.7228	- 0.5667	0.7826	- 0.0545	- 0.6914	0.467	0.333 8	1.504 7	3.4710
10	- 0.7160	- 0.5633	0.7664	- 0.2108	- 0.5287	0.4683	0.439 8	2.194 6	3.3251
11	- 0.7174	- 0.5644	0.7713	- 0.2164	- 0.5534	0.4677	0.867 1	2.267 0	5.0292

-(O₁,O₂,C₃,C₄) Charge in carbonyl group in Coulum.

- (N) Charge in amine group in Coulum.

- (S.E) Steric Energy in Kcal / mole

- (VDW) Vander Waalez interaction

الجدول (٣) المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظرياً للمركبات المتعادلة بطريقة DFT

Comp	Charge on atom						S.E	Dipol - Dipol	VDW
	O1	O2	C3	C4	N5	H6			
1	- 0.5738	- 0.4576	0.5616	- 0.1837	- 0.5330 9	0.4159	0.144 9	0.862 6	1.7399
2	- 0.5779	- 0.4550	0.5671	- 0.1889	- 0.5451	0.4119	0.220 1	0.892 8	2.4189
3	- 0.5781	- 0.4539	0.5665	- 0.1915	- 0.5414	0.4141	0.278 2	0.857 8	3.1401

4	- 0.5779	- 0.4542	0.5655	- 0.1884	- 0.5422	0.4144	0.350 2	0.851 8	3.0536
5	- 0.5620	- 0.4576	0.5658	- 0.1771	- 0.6763	0.4175	0.290 0	3.396 4	5.8515
6	- 0.5681	- 0.4601	0.5965	- 0.2261	- 0.5866	0.4140	0.425 3	- 0.603	6.8529
7	- 0.5709	- 0.4605	0.5763	- 0.0007	- 0.5307	0.4092	0.213 6	1.497 9	1.8326
8	- 0.5712	- 0.4611	0.5739	- 0.0077	- 0.5429	0.4089	0.276 4	1.530 1	2.7540
9	- 0.5765	- 0.4591	0.5892	- 0.0203	- 0.5458	0.4085	0.333 8	1.504 7	3.4710
10	- 0.5697	- 0.4524	0.5713	- 0.1970	- 0.3522	0.4103	0.439 8	2.194 6	3.3251
11	- 0.5708	- 0.4541	0.5753	- 0.2124	- 0.3620	0.4096	0.867 1	2.267 0	5.0292

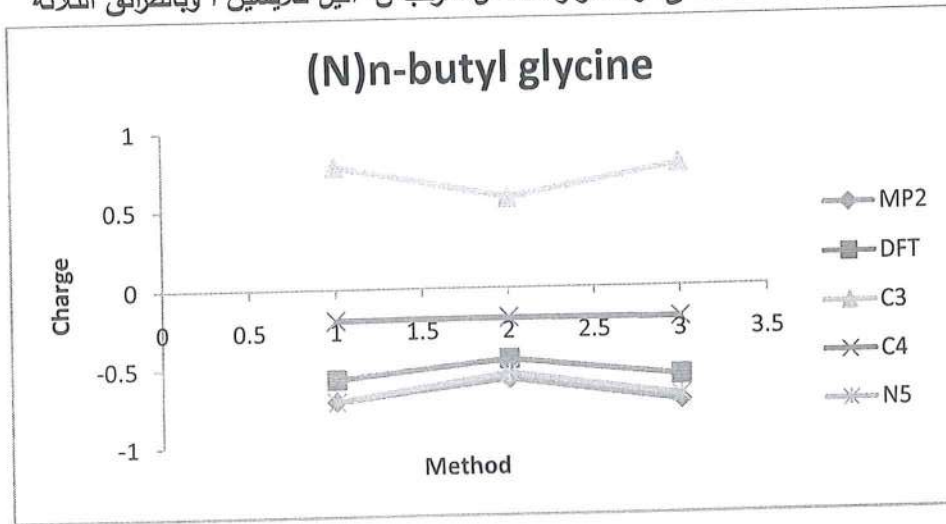
الجدول (٤) المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظرياً للمركبات المتعادلة بطريقة HF

Comp	Charge on atom						S.E	Dipol - Dipol	VDW
	O1	O2	C3	C4	N5	H6			
1	-0.7228	- 0.5686	0.7639	- 0.1918	- 0.6840	0.4754	0.144 9	0.862 6	1.7399
2	-0.7275	- 0.5651	0.7684	- 0.1974	- 0.6972	0.4712	0.220 1	0.892 8	2.4189
3	-0.7274	- 0.5647	0.7678	- 0.1996	- 0.6936	0.4734	0.278 2	0.857 8	3.1401
4	-0.7274	- 0.5647	0.7678	- 0.1996	- 0.6936	0.4734	0.350 2	0.851 8	3.0536
5	-0.7151	- 0.5726	0.7823	- 0.2177	- 0.7879	0.4712	0.425 3	- 0.603	6.8529
6	-0.7207	- 0.5691	0.7779	- 0.0462	- 0.6719	0.4685	0.213 6	1.497 9	1.8326

7	-0.7207	- 0.5691	0.7779	- 0.0462	- 0.6719	0.4685	0.213 6	1.497 9	1.8326
8	-0.7209	- 0.5700	0.7756	- 0.0349	- 0.6884	0.4682	0.276 4	1.530 1	2.7540
9	-0.7108	- 0.5482	0.7628	- 0.0474	- 0.6914	0.4651	0.333 8	1.504 7	3.4710
10	-0.7160	- 0.5633	0.7664	- 0.2108	- 0.5287	0.4683	0.439 8	2.194 6	3.3251
11	-0.7057	- 0.5472	0.7523	- 0.2136	- 0.5624	0.4661	0.867 1	2.267 0	5.0292

الأساس النظري الذي سيتم اعتماده في هذه المقارنة هو مدى الاختلافات في توزيع الشحنات على الذرات في مركز التفاعل (الشكل ١) ، إذ أن التباين الأكبر في توزيع الشحنات على الذرات في مركز التفاعل يمثل مدى حساسية الطريقة المعتمدة في هذا النوع من التطبيق [20]. ولأجل توضيح هذه الفروقات بشكل أفضل فقد تم رسم العلاقة بين الشحنات على الذرات (O1,O2,C3,C4,N5) لمركب (N) n-butyl glycine مقابل كل طريقة من الطرائق الثلاثة وكما مبين في الشكل (٢).

الشكل (٢): لشحنات على ذرات مركز التفاعل لمركب ن-اثيل كلابسين ا وبالطرائق الثلاثة



إذ يظهر هذا الشكل أن التباين في قيم هذه الشحنات والمحسوبة بطريقتي (MP2(3)) وهي الأوسع بمداهما إذا ما قورنت مع طرق ((DFT(4)), (HF(5)) وهذا ما يميزها عن بقية الطرق ويؤهلها للاستخدام بشكل أوسع ويجعل النتائج المحصلة منها أكثر دقة وتطابقاً وهذا يتفق مع الدراسات [21] السابقة في هذا المجال على مشتقات الثايوفين والفيوران وذلك لكونها أعطت فروقات كبيرة بين C3 والأوكسجين ذات السالبية الكهربائية العالية.

تأثير الترتيب الفراغي: Spatial Effect

إن المقصود بالترتيب الفراغي هو الشكل الهندسي الذي يمكن أن تتخذه الأحماض الأمينية وتوزيع الذرات في الفراغ والذي تتحكم فيه عوامل مختلفة : الأول منها عامل الإعاقة (زيادة طاقة الجزيئة وتقليل أستقراريتها) والذي يعمل على زيادة دفع الإلكترونات للذرات المعاقة بالاتجاه البعيد للتخفيف من حدة التنافر الذي تحدثه هذه المجاميع.

التأثير الثاني هو التداخلات الفراغية على اختلافها كالتداخلات من نوع قوى فاندرفالز والأواصر الهيدروجينية. وبناء على ما تقدم فقد تم اختيار بعض المتغيرات النظرية مثل طاقة الإعاقة الفراغية (S.E) وطاقة تداخلات فاندرفالز من نوع (VDW 1-4) . وتم حسابها كنموذج لوصف التأثير الذي تحدثه المجاميع المعوضة على مركز التفاعل في الأحماض الأمينية قيد الدراسة . قيم هذه المتغيرات مدرجة في الجداول (٢-٤) .

وعند تدقيق النظري الجداول (٢-٤) فنلاحظ ان قيمة طاقة الإعاقة الفراغية تزداد مع زيادة حجم المجموعة المعوضة وحسب الترتيب الآتي:

Comp.	1	2	3	4	10	11
R	CH ₃ CH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃	(CH ₃) ₂ -CH-CH ₂	(CH ₃) ₂	(CH ₃ CH ₂) ₂
S.E	0.1449	0.2201	0.2782	0.3502	0.4398	0.8671

وفي معوضات الألكين تزداد قيمة طاقة الإعاقة الفراغية أيضاً بزيادة حجم المجموعة المعوضة وحسب الترتيب الآتي :

Comp.	7	8	9
R	CH ₃	CH ₃ CH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₂
S.E	0.2136	0.2764	0.3338

أما في مركب الـ N-benzoyl glycine فإن قيمة طاقة الإعاقة الفراغية تكون أكبر من مركب الـ N-phenyl glycine بسبب وجود مجموعة الكاربونيل الساحبة (ذات السالبية العالية) والتي تجعله أكثر أستقراراً.

أما بالنسبة لقيم تأثير عزم ثنائي القطب فنلاحظ أيضاً تأثيرها بطبيعة المعوضات الموجودة على الأحماض الأمينية، وتزداد بزيادة حجم المعوض وقطبيته بشكل يتوافق مع تأثيرات الإعاقة الفراغية. وعند ملاحظة قيم تداخلات فاندرفالز فإنها أقل ما يمكن في مركب ن-أثيل كلايسين، وتزداد هذه الطاقة مع زيادة حجم المجموعة المعوضة الذي يكون ناتجاً عن نوع من قوة فاندرفالز التنافرية نتيجة التداخلات الناتجة عن الإعاقة الفراغية، وهذا يتفق مع قيم الإعاقة الفراغية.

إن ما تم ذكره أعلاه ينطبق على النتائج المحصلة بالطرائق الأخرى (MP2, HF) والتي تم استخدامها، إذ أنه على الرغم من التفاوت في القيم إلا أن نمط التغيير متطابق في الطرق المتبقية. وهذا يؤكد على أن النتائج أعلاه تتماشى مع الأسس الكيميائية المعروفة.

الجدول (٥) قيم المتغيرات الطاقية المحسوبة نظرياً لمشتقات الأحماض الأمينية MP2-N

Comp.	HOMO	LUMO	W	μ	H
1	-0.37381	0.18093	0.016766	-0.09644	0.27737
2	-0.37302	0.18137	0.016563	-0.09583	0.27720
3	-0.37263	0.18141	0.016499	-0.09561	0.27702
4	-0.37216	0.18063	0.016590	-0.09577	0.27640
5	-0.28984	0.14216	0.012621	-0.07384	0.21600
6	-0.34576	0.09444	0.035871	-0.12566	0.22010
7	-0.37722	0.17036	0.019536	-0.10343	0.27379
8	-0.37598	0.17301	0.018760	-0.10149	0.27450
9	-0.37866	0.17545	0.018631	-0.10161	0.27706
10	-0.36743	0.17874	0.016297	-0.09435	0.27309
11	-0.36265	0.17999	0.015371	-0.09133	0.27132

الجدول (٦) قيم المتغيرات الطاقية المحسوبة نظرياً لمشتقات الأحماض الأمينية DFT-N(A)

Comp.	HOMO	LUMO	η	μ	W
1	-0.22267	0.01021	0.11644	-0.10623	0.048458
2	-0.22282	0.00865	0.11574	-0.10709	0.049541
3	-0.22087	0.00888	0.11488	-0.10600	0.048901
4	-0.22245	0.00800	0.11523	-0.10723	0.04989
5	-0.19883	0.00909	0.10396	-0.09487	0.043287
6	-0.25201	0.04065	0.14633	-0.10568	0.038161
7	-0.22700	0.00195	0.11448	-0.11253	0.055304
8	-0.22559	0.00315	0.11437	-0.11122	0.054078
9	-0.22721	0.00717	0.11719	-0.11002	0.051644
10	-0.22136	0.00670	0.11403	-0.10733	0.050512
11	-0.21764	0.00844	0.11304	-0.10460	0.048395

الجدول (٧) قيم المتغيرات الطاقية المحسوبة نظرياً لمشتقات الأحماض الأمينية HF-N(A)

Comp.	HOMO	LUMO	H	μ	W
1	-0.37506	0.18243	0.27875	-0.09632	0.01664
2	-0.37589	0.18062	0.27826	-0.09764	0.017129

3	-0.37316	0.18104	0.2771	-0.09606	0.01665
4	-0.37393	0.18032	0.27713	-0.09681	0.016908
5	-0.28984	0.14216	0.216	-0.07384	0.012621
6	-0.34580	0.09443	0.22012	-0.12569	0.035883
7	-0.38089	0.17213	0.27651	-0.10438	0.019701
8	-0.37818	0.17467	0.27643	-0.10176	0.018729
9	-0.37860	0.17586	0.27723	-0.10137	0.018533
10	-0.36743	0.17874	0.27309	-0.09435	0.016297
11	-0.35338	0.19562	0.2745	-0.07888	0.011333

The Value of (HOMO, LUMO, η , μ , W) in hartry unit .(every hartry = 627.089 Kcal / mole) ^[22]

قد تم إيجاد العلاقة بين كل من المتغيرات مع بعضها وبطريقة MP2 كنموذج ولمشتقات الأحماض الأمينية و نتائج هذه العلاقات أدرجت في الجداول ادناه.

الجدول (٨) قيم معامل الارتباط للعلاقة بين المتغيرات المحسوبة لـ MP2-NJ

المتغيرات	O1	O2	C3	C4	N5	H6	SE	VDW	HO	LUM	H	μ	W
O1	١												
O2	0.240	١											
C3	0.390	0.009	١										
C4	0.055	0.494	0.445	١									
N5	0.428	0.763	0.410	0.059	١								
H6	0.304	0.945	0.233	0.649	0.603	١							
SE	0.522	0.215	0.081	0.325	0.568	0.142	1						
VDW	0.256	0.549	0.175	0.411	0.260	0.570	0.535	1					
HOM	0.264	0.773	0.264	0.353	0.454	0.836	0.081	0.712	1				
LUM	0.003	0.533	0.432	0.183	0.562	0.553	0.058	0.790	0.571	1			
η	0.145	0.735	0.101	0.301	0.574	0.782	0.078	0.848	0.883	0.890	1		
μ	0.285	0.238	0.755	0.175	0.134	0.283	0.023	0.109	0.437	0.489	0.037	1	
W	0.214	0.089	0.704	0.011	0.335	0.073	0.037	0.451	0.043	0.794	0.431	0.916	1

أظهرت الجداول المبينة أن هناك علاقات جيدة بين بعض المتغيرات تتفاوت باختلاف قربها وبعدها عن بعضها من حيث الموقع الفراغي والدفع الإلكتروني ، هذه العلاقات تتباين في قيمها باختلاف الطريقة المتبعة ، فعلى سبيل المثال في الجدول (٨) كانت قيم معامل الارتباط في نظرية MP2 بين ذرة C3 والجهد الكيميائي (0.755) على

التوالي، كذلك كانت قوتها جيدة نسبياً مع المتغيرات الطاقية والمتمثلة بقوة تداخلات فاندرفالز VDW و الصلابة (0.848) من جهة وبين الجهد الكيميائي والالكتروفيلية (0.916) من جهة اخرى.

جدول (٩) نتائج التحليل الانحداري المتعدد للمتغيرات المستخدمة في حساب قيم pK_a لمشتقات الاحماض الامينية للطرق كافة.

Method & Group	Parameter	SE	R
MP2	C4,N5, μ	0.162	0.997
DFT	C4,N5,HOM	0.397	0.994
HF	C4,LUM,W	0.471	0.985

والمعادلة الأتية تمثل النموذج المستخدم في حساب قيم pK_a بطريقة MP2-N

$$pK_a = -2.529 + (-2.300 * C4) + (-1.670 * N5) + (-34.137 * \mu)$$

وعند النظر في الجدول السابق يمكن ملاحظة ما يلي:

ان قيمة معامل الارتباط التي تم الحصول عليها في نظرية MP2 كانت عالية وتقترب قيمتها من الواحد وهذا يدل على أهمية استخدام هذه المتغيرات في حساب قيمة pK_a ومقارنتها مع القيم المستحصل عليها من الأدبيات أما مقدار الخطأ النسبي (Standard Error (S.E) للعلاقة بين قيم ثوابت التآين والمتغيرات المحسوبة نظريا في التحليل البسيط كان قليل لمشتقات الأحماض الأمينية المتعادلة في نظرية MP2 حيث كانت افضل من بقية النظريات.

حساب ثوابت التآين pK_a لمشتقات الأحماض الامينية نظرياً

أستخدمت نتائج التحليل الأحصائي والمحصل عليها من خلال تحديد المتغيرات المهمة المستخدمة لحساب ثوابت التآين في حساب القيم النظرية والفروقات عن القيم العملية المأخوذة من الأدبيات [27-23] وبالطرائق الثلاثة وكما مبين في الجداول (١٠).

الجدول (١٠) قيم pK_a العملية والمحسوبة نظرياً والفرق بينهما لمشتقات الأحماض الامينية بالطرائق الثلاثة

Comp.	MP2			DFT			HF		
	pK_a^*	pK_a^{**}	ΔpK_a	pK_a^*	pK_a^{**}	ΔpK_a	pK_a^*	pK_a^{**}	ΔpK_a
١	2.34	2.389	-	2.34	2.386	-	2.34	2.2980	0.0419
٢		2	0.049		7	0.0467		62	3

٢	2.35	2.381 3	- 0.031 3	2.35	2.420 3	- 0.0703	2.35	2.3415 51	0.0084 4
٣	2.35	2.379 8	- 0.029 8	2.35	2.351 3	- 0.0013	2.35	2.3137 05	0.0362 9
٤	2.35	2.388 2	- 0.038 2	2.35	2.402 0	- 0.0520	2.35	2.3275 09	0.0224 9
٥	1.83	1.779 1	0.050 9	1.83	1.775 9	0.0541	1.83	1.8297 7	0.0002 3
٦	3.62	3.578 5	0.041 5	3.62	3.565 2	0.0548	3.62	3.5974 36	0.0225 6
٧	2.22	2.242 6	- 0.022 6	2.22	2.207 7	0.0123	2.22	2.2758 47	- 0.0558 5
٨	2.22	2.180 0	0.04	2.22	2.163 2	0.0568	2.22	2.1850 33	0.0349 6
٩	2.21	2.219 3	- 0.009 3	2.21	2.274 0	- 0.0640	2.21	2.1933 52	0.0166 4
١٠	2.08	2.061 3	0.018 7	2.08	2.076 7	0.0033	2.08	2.2908 29	- 0.2108 3
١١	2.04	2.009 6	0.030 4	2.04	1.990 6	0.0494	2.04	1.9480 99	0.0919 0

- pK_a^* Experimental Values
- pK_a^{**} Calculated Values
- $\Delta pK_a = pK_a^* - pK_a^{**}$

وعند النظر إلى هذه الجداول يمكن ملاحظة مدى التطابق الكبير بين قيم ثوابت التأيين pK_a المحسوبة نظريا مع القيم المستحصلة من الأدبيات لطريقة MP2 لمشتقات الأحماض الأمينية وهذا دليل على دقة المتغيرات

المستخدمة في حساب هذه القيم حيث اعطت نظرية MP2 أدق النتائج في تقارب القيم بين ثوابت التآين النظرية وبين ثوابت التآين المستحصلة من الأدبيات وكان تسلسل النظريات من حيث الأفضلية كالآتي :

DFT<MP2HF<

المصادر

1. R.K. Murray, D.K.Granner, P.A. Mayes and V.W. Rodwell, " Harper's Biochemistry ", 24th.ed . ;(1996), Appleton and Lange, California , pp. 23–31.
2. A. Albert and E.P. Serjeant, "The Determination of Ionization Constant", 3rd.ed., (1984) (Chapman, New York, and Hall, London).
3. T. W. Graham solomons, "Organic Chemistry",3rd.ed, (1984) ,John Wiley and Sons , Inc., New York , PP. 1023–1025.
4. H. Hart, L.E. Craine and D.J. Hart, "Organic Chemistry" 10th.ed, (1999), Hoghton Mifflin Company,Boston–New York, PP. (846–849).
5. A.K. Rappe and C.Caswit , "Molecular Mechanic Across Chemistry " , University Science Book,(1997), California .
6. A. Szabo , and N.S. Ostlund , "Modern Quantum Chemistry . Introduction to Advanced Electronic Structure Theory " , (1996) , Dover Publication Inc ., Mineola , New York .
7. J. Bargon, "Computational Methods in Chemistry", Plenum Press,(2004) New York and London.
8. G.H. Grant and W.G. Richards,"Computational Chemistry", (1995),Oxford.
9. F. Jensen, "Introduction to Computational Chemistry",(1999) , John Wiely & Sons.
10. O.Kikuchi, "Systematic QSAR procedures with quantum chemical descriptors"(1987). Molecular Informatics, 6(4), 179–184.
11. K. Osmialowski, J.Halkiewicz, A.Radecki and R.Kaliszan,"Quantum chemical parameters in correlation analysis of gas—liquid chromatographic retention indices of amines " J. Chromatogr. , (1985), 346, 53.
12. Z. Zhou and R. G. Parr," Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution " J. Am. Chem. Soc. , (1990), 112, 5720
13. J. Cheng , E. Psillakis , M. R. Hoffmann and A. J. Colussi, "Acid dissociation versus molecular association of perfloroalkyl oxoacids : Environmental implications", J. Phys. Chem., (2009), 113. 8152–8156 .
14. – Veith, Gilman D., and Ovanes G. Mekenyan. "A QSAR approach for estimating the aquatic toxicity of soft electrophiles" Molecular Informatics 12.4 (1993): 349–356..

15. A. Szabo and N.S. Nostlund, "Modern Quantum Chemistry", 1st ed., (1989), Dover Publication, New York.
16. S. Rayne, K. Forest and K. J. Friesen, "Computational Approaches may underestimate pKa values of longer-chain perfluorinated carboxylic acids Implications for assessing environmental and biological effects", *J. Environ. Sci. Health.*, (2009), 44, 317-326.
17. M. Citra, "Estimating the pKa of phenols, carboxylic acids and alcohols from semi-empirical quantum chemical methods", *Chemosphere.*, (1999), 38, 191-206.
18. E. Lewars, "Computational Chemistry Introduction to the theory and Application of Molecular and Quantum Mechanics", (2004); Kluwer Academic Publishers
19. E. Clementi, J.M. André, J.A. McCammon, "Theory and application in computational chemistry: The first decade of the second millennium" American Institute of Physics, (2012).
20. Z.A. Najim, "Development of a New Set of Additive Parameters Affecting the Rate of Substitution of Bromoalkylamine", *Tikrit J. of Pure Science.*, (2010), 15, 1, 244-250.
21. A. Vektariene, G. Vektaris and J. Sovboda, "A theoretical approach to the nucleophilic behavior of benzofused thieno [3,2-b]furan using DFT and HF based reactivity descriptors", *ARKIVOC.*, (2009), 311-329.
22. J. Zhang, T. Kleinoder, and J. Gasteiger; (2006), "Prediction of pKa values for aliphatic carboxylic acids and alcohols with empirical atomic charge descriptors", *J. Chem. Inf. Model.*, 46, 2256-2266.
23. T.C. BRUCE and G.L. SCHMIR "Imidazole Catalysis. 11. The Reaction of Substituted Imidazoles with Phenyl Acetates in Aqueous Solution". *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(1), 148-156.
24. Perrin, "Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution", Butterworths, (1965), London. 99
25. Kortum, Vogel and Andrussov, "Dissociation Constants of Organic Acids and Aqueous Solution", Butterworths, (1961), London. 97
26. Christensen, J. J., Izatt, R. M., & Hansen, L. D. "Thermodynamics of Proton Ionization in Dilute Aqueous Solution. VII. [UNK] H° and [UNK] S° Values for Proton Ionization from Carboxylic Acids at 25°". *Journal of the American Chemical Society*, (1967), 89(2), 213-222.
27. Haynes, W. M. (Ed.). *CRC handbook of chemistry and physics*. Taylor & Francis group, (2014).

Theoretical study to calculate of the Ionization Constants of the Number of Amino
Acid Derivatives using the of Quantum Mechanics Methods

*Dr. Faiz M. AL-Abady **

*Noor H. Saeed ***

**Chemistry Dept., College of Science , University of Tikrit, IRAQ*

*** Chemistry Dept., College of Education, University of Mosul, IRAQ*

Key words: amino acids derivatives, computational chemistry, ionization constant.

Abstract

A theoretical study was conducted to determine the ionization values of a group of amino acid derivatives using three basic calculation methods for comparison: HF, DFT, and MP2. The extent of the compatibility of these methods with the known chemical bases was determined by discussing the theoretical variables calculated in the three methods mentioned above, the relationship between the calculated physical variables have been found to be theoretical and to determine their nature. These variables were then correlated with the known chemical values of amino acids as pKa ionization parameters. The results obtained by this relationship were good. This is indicated by the results of the statistical analysis across the correlation coefficient values. The best theories that gave an approximate result between the values of the theoretical and practical ionization parameters were the MP2 method with correlation coefficient (0.997) and with stander error (0.162). As well as the large overlap between pKa values calculated theoretically with practical values where the difference by (0.008), gives the opportunity to apply these variables in other studies.

بحوث

الرياضيات وعلوم الحاسوب

A Certain Conditions on Some Rings Give P.P.Ring

Majid Mohammed Abed and Faisal Ghazi AL-Sharqi

University of Anbar

Faculty of Education for Pure Sciences

Department of Mathematics

E-mail: m_m_ukm@ymail.com

E-mail: mnh_nn60@yahoo.com

Abstract. Many new results were obtained in this paper about P.P.ring. Semi-primitive ring R with (dcc) on principal-ideal P is always P.P.ring. Also, St-G-P.P.ring R is given to answer new question; is B-rings are P.P. ring?. Also regular and Von Neumann regular rings are introduced to find a relationship between P.P.ring and these kind of the rings.

Keywords: P.P.ring, Baer ring, regular ring, weakly regular ring, St-G.P.P.ring.

1. Introduction

All rings are associative with identity. "In [3], Endo introduced general notes about ring R which every ideal in R is principle and projective (P.P.ring)". "In [4], Goodearl studied Von Neumann regular ring in details". "In [5], Huh, Kim, and Lee achieved the generalization of P.P.ring over non comm. ring". "In [6], Hong, Kim and Kwak introduced many extension of Baer and P.P.rings". "In [1], Banh and Le they explained many properties about P.P.ring". Every Sem-simple ring is Von Neumann regular ring. Any Noetherian reg-ring is Sem-simple ring. "Any Von Neumann reg-ring is Jacobson-Sem-simple ring" [2]. In this article, we try to find new several relationships between P.P.ring and other kinds of rings.

2. Basic Concepts

In this section we need to state some definitions and lemmas which will used later to achieve our main goal.

Definition 2.1.[4]. "We say that a ring R is regular (Reg-ring) if for each $\alpha \in R$, $\exists \beta \in R$ $\exists \alpha\beta\alpha = \alpha$ ".

Definition 2.2.[7]. "We say that R is a Baer ring if the left $\text{Ann}(S) = \langle e \rangle$ s.t $\emptyset \neq S \subseteq R$ and e is idempotent element".

Definition 2.3.[8]. "We say that R is P.P.ring if the all conditions in Definition 2.2 are true. Equivalently if each principal left ideal of R is projective".

Definition 2.4.[1]. "Given a group G and a ring R , define the Group Ring RG to be the set of all linear combinations $\alpha = \sum_{g \in G} a_g g$; where $a_g \in R$ and where only finitely many of the elements a_g are non-zero".

Lemma 2.5.([1], Proposition 1.9). "Suppose R is reg-ring and G is a locally finite group. If the order of finite subgroup of G is a unit in R , then RG is left P.P.ring and so R is P.P.ring".

Lemma 2.6.[2]. "Any ring R is called semisimple (Sem-simple) if:

- 1) If M is left R -module has short exact.
- 2) If M is Sem-simple,
- 3) If M is f.g, hence is Sem-simple,
- 4) Cyclic left R -module is Sem-simple,
- 5) Regular left R -module is Sem-simple".

Lemma 2.7.[4]. "Let a, b are elements of a ring R . If $(a - aba)$ is von Neumann regular, then so is a ".

Lemma 2.8.([1], Proposition 2.15). "If R is a right strictly GPP ring with enough idempotents, then R has no nonzero nil right (or left) ideals".

3. P.P.Ring And Regular property

In this section, we study the direct relationship between two ring, namely, P.P.ring and regular ring (Reg-ring).

Lemma 3.1. Let R be a Sk-field and G be locally finite group. If H is finitely-subgroup (f-subgroup) of R and a unit in R , then R is P.P.ring.

Proof: From definition of sk-field, we can say R is Reg-ring. But R is f-subg with unit property in R leads the group ring (RG) is P.P.ring.

Theorem 3.2. If R is a Sem-simple ring and satisfies all condition in (Lem. 3.1), then R is P.P.ring.

Proof: Since R is a Sem-simple ring; R is a Reg-ring. Hence from (Lem. 3.1), RG is P.P.ring and from (Lem. 2.10), we get the required.

Theorem 3.3. Let R be a ring and G be finitely-locally group. If H finitely-sbugroup (f-sub) of G with a unit in R and all cyclic modules over R are projective, then R is P.P.ring.

Proof: We have any cyclic modules over R are projective. Therefore We need to use the previous in order to obtain a Sem-simple character for ring R (see Lem. 2.6), and prove only any short exact:

$$\{0\} \rightarrow I \rightarrow R \rightarrow \frac{R}{I} \rightarrow \{0\} \text{ splits } \exists I \text{ is an ideal in } R.$$

Also $\frac{R}{I}$ is cyclic module over R . So R is Sem-simple ring. So R is Von-reg-ring (R is a Reg-ring). But H is f-subg of G . Then R is P.P. ring.

Theorem 3.4. Let R_1, R_2, \dots, R_n be a Sem-simple rings. If R equal the direct product of these rings, then R is P.P. ring.

Proof: Firstily, we say $R_i = I_{i1} \oplus \dots \oplus I_{in} = \bigoplus (\text{mini-ideals}) \in R_i$. Let R_i be a 2-sided ideals of R . Then every I_{ij} is minimal left R -ideal. Hence

$${}_R R = {}_R R \oplus \dots \oplus {}_R R = \bigoplus I_{ij}.$$

Thus ${}_R R$ is a left Sem-simple ring (Reg-ring). So R has an principal projective ideal.

Corollary 3.5. Let R be a Sem-simple ring. If $R \cong M_n(D)$ such that D is skew-field, then R is Reg-ring.

Proof: $\forall I \in R \ni I$ is a mini-ideal, then A_I is a 2-sided ideals of R . Since R is simple, then $A_I = R$. Therefore R is a Sem-simple. But this means R is Reg-ring.

Remark 3.6.

- 1) The center of any Sem-simple ring is also ring with principal projective ideal.
- 2) Any cyclic-group (Cyc-group) has order two over Z_2 is GR as $Z_2[G]$. Note that Cyc-group has no principal projective ideal, because $Z_2[C_2]$ is not Sem-simple and so is not Reg-ring.

In the next theorem we shows a good fact which it explain the relationship between Sem-primitive and P.P.rings. But before that we need to introduce the following definition.

Definition 3.7. We say that R is Sem-primitive ring (some time is called J-S-simple if $J(R) = \{0\}$).

Theorem 3.8. Let R be a Sem-primitive ring. If R has (dcc) on P-ideal P is always P.P.ring.

Proof: Suppose R is a Sem-primitive ring and satisfies (dcc) on P-ideal. In this case any $0 \neq I$ has mini-ideal. We know mini-ideal is $\bigoplus R$ (i.e. $I = \bigoplus R$). Since R is a Sem-primitive with $I \neq \{0\}$, then there exists a mini-ideal $I^* \in R$. Hence $I \not\subseteq I^*$. So $I + I^* = R$. So $I \cap I^* = \{0\}$. Finally $R = I + I^*$. We claim that R is not Sem-simple ring. In this case, we need to assum I_1 is mini-ideal belong to R and I_1^* is an ideal s.t $R = I_1 + I_1^*$. Hence $I_1^* \neq \{0\}$, and there exists mini-ideal $I_2 \subseteq I_1^*$. So $R = I_2 \oplus I_2^{**}$ s.t I_2^{**} is an ideal in R . Now we take $I_2^* = I_1^* \cap I_2^{**}$. Then $R = I_1 \oplus I_2 \oplus I_2^*$. We have (dcc) of ideals $I_1^* \supset I_2^* \supset I_3^* \supset \dots$, because $I_1^* = \bigoplus R$ and we find I_i^* is Pr-ideal and this contradiction. Thus R is Sem-simple ring (Reg-ring) and so is P.P.ring.

Example 3.9. The ring of integer numbers Z is Sem-primitive and satisfies (dcc) on Pr-ideal P . So Z is P.P.ring because, $J(Z) = \bigcap PZ = \{0\}$; Z has infinitely many of maximal-ideal PZ .

Example 3.10. Any Ske-field has (dcc) on Pr-ideals is P.P.ring, because Ske-field is Sem-primitive with (dcc) we obtain P.P.ring. (see Th. 3.8.).

Corollary 3.11. Any simple ring R s.t satisfies (dcc) on Principal-ideal is P.P.ring.

Proof: Suppose that R is simple ring and $0 \neq M$ is an R -module. Since $\text{Ann}(M)$ is 2-sided ideal in R , then $\text{Ann}(M) = \{0\}$. So M is faithful. Hence R is also faithful simple as a module. Thus R is primitive. This means R is J-Sem-simple ($J(R) = \{0\}$). So R is a Sem-primitive (P.P.ring).

Remark 3.12. Any ring R satisfies all the conditions in (Cor. 3.11) is called prime, because:

Let $0 \neq I \in R \ni IM \neq 0$ and $IM \leq M$. If M is a simple module, then $IM = M$. If $0 \neq I$ and $J \neq 0$, then $IJM = M$. So $IJ \neq \{0\}$. Thus R is a prime ring.

A ring R is called a generalized right P.P. ring, (G.P.P.ring), if $\forall x \in R, \exists n^+ \exists x^n R$ is projective and R is called strictly generalized right PP, (St-G.P.P.ring), if for any nonzero $x \in R \exists n^+ \exists x^n \neq 0$ and the right ideal $x^n R$ is projective.

Lemma 3.13. If R is right St-G.P.P.ring and right C_2 ; then R is V-N-Reg-ring.

Proof. Let $0 \neq x \in R$. Since R is St-G.P.P.ring, $\exists n^+ \exists x^n \neq 0$ and $\ell(x^n) = eR$ for some $e^2 = e \in R$. So $x^n R \cong R/\ell(x^n) \cong (1-e)R$. Since R satisfies C_2 , $x^n R = \oplus R$ and hence, x^n is V-N-Reg-ring. If $n = 1$, then we are done. Otherwise, we show that x^{n-1} is also V-N-Reg-ring, and by the induction, so is $x^1 = x$. Indeed, let $c \in R$ be such that $x^n = x^n c x^n$. Put $y = x^{n-1} - x^{n-1}(cx)x^{n-1} = x^{n-1} - x^{n-1} c x^n$. It is easy to check that $y^2 = 0$. Consider the following two cases:

Case 1: $y = 0$. Then $x^{n-1} = x^{n-1} c x^n$, which implies that x^{n-1} is V-N-Reg-ring.

Case 2: $y \neq 0$. By the similar argument of the proof above and from $y^2 = 0$, we see that y is V-N-Reg-ring. Thus, x^{n-1} is also V-N-Reg-ring (see Lem.2.8).

Corollary 3.14. Let R be an abelian ring. If R is a St-G.P.P.ring, then R is P.P.ring.

Proof. From (Lem.3.13).

Corollary 3.15. Any right St-G.P.P.ring is a Baer ring and so is P.P. ring.

Proof. Let R be a right St-G.P.P.ring and $S \subseteq R$, there exists an idempotent $e \in R \ni \ell(S) = Re \oplus (\ell(S) \cap R(1-e))$ and $\ell(S) \cap R(1-e)$ is nil. We have R has no nonzero nil ideals (see Lem.2.13). Hence $\ell(S) = Re$. So R is Baer ring (P.P.ring).

Finally of this paper we need to study the relationship between P.P.ring and another property namely weak-regular ring (W-reg-ring). See sec. 4.

4. P.P.Ring and Weak-Regular Property

In this section, we study another case which it explain same our oue goal but between P.P.ring and W-reg-ring.

Definition 4.1. We say that R is weak regular ring (for short W-reg-ring) if any f.g ideals I and J in R ; $I \subseteq J \subseteq R$ s.t $I = \langle e \rangle$ and $J = \langle e \rangle$ in R .

Lemma 4.2. Any ring R has exactly two idempotent elements 0 and 1 is W-reg-ring.

Proof. Suppose that I and J are two f.g ideals. Assume that $I \subseteq J$ and $J = \langle e \rangle$. Therefore $J = \{0\}$ and $I = \{0\}$. Thus R is W-reg-ring.

Examples 4.3.

a) Integral domain is W-reg-ring.

b) Local ring is W-reg-ring.

Theorem 4.4. Let α be a non unit element in W-reg-ring s.t $1 \neq e$ an idempotent and $\alpha \in Re$. Hence R is P.P.ring.

Theorem 4.5. Let R be a ring. Then the following are equivalent:

a) R is Reg-ring.

b) R is W-reg-ring.

Proof. $a \Rightarrow b$. It is clear.

$b \Rightarrow a$. Suppose that α is non unit element in R . Also asume that e is non unit idempotent element in R and $\alpha \in Re$. $\forall \alpha \in Re$; $\exists \alpha \in R \alpha^2$. In this case $\alpha = \alpha^2 a$; $a \in R$. So R is reg-ring.

Note that, for example Z^n is not W-reg-ring s.t $n > 2$ because Z is not Reg-ring. It follows that Z^n is not W-reg-ring. Finally, Z^n is not P.P.ring.

Corollary 4.6. If I is Pr-ideal in the ring R , then $\frac{R}{I}$ is P.P.ring.

Proof. We have $\frac{R}{I}$ is W-reg-ring. So is reg-ring (P.P.ring).

Now again we return to the condition exactly two idempotent but on another kind of rings namely polynomial ring. See the next theorem.

Theorem 4.7. Let $R[X]$ be a polynomial ring and has exactly two idempotent elements. Then R is P.P. ring.

Proof. Suppose that R has exactly two idempotent elements. If we take $\lambda = \alpha_0 + \alpha_1 a + \alpha_2 a^2 + \dots + \alpha_n a^n$ is an idempotent element in $R[X]$, then $(\alpha_0)^2 = \alpha_0$. So $\alpha_k = 0$ s.t k belong to the set $\{1, \dots, n\}$. On the other hand, we have $\alpha_1 = 2\alpha_0\alpha_1$. So $\alpha_0\alpha_1 = \alpha_0(2\alpha_0\alpha_1)$. Therefore $\alpha_1 = 0$. Also $\sum_{i=0}^k \alpha_i \alpha_{k-1} = \alpha_k$. Hence $\alpha_k = 2\alpha_0\alpha_k$. Finally $\alpha_k = 0$. We can write all idempotent elements in $R[X]$ as $\{\alpha \in R: \alpha^2 = \alpha\}$. So $R[X]$ is W -reg-ring and hence reg-ring. So the polynomial $R[X]$ has principal projective ideal.

Remark 4.8. Note that $R[x_1, \dots, x_n]$ is a W -reg-ring and so is P.P. ring especially when R has exactly two idempotent elements 0 and 1. Also if $R[X]$ is a ring formal power series in x and all the coefficients belong to R , then $R[X]$ is a W -reg-ring and so is P.P. ring.

5. Conclusion

The main results in this paper are any right St-G.P.P. ring is a Baer ring and so is P.P. ring. Also in Corollary 3.11 we obtained new result which say any simple ring R satisfies (dcc) on Principal-ideal is P.P. ring. Finally we introduced a good result about P.P. ring; let $R[X]$ be a polynomial ring and has exactly two idempotent elements. Then R is P.P. ring.

Acknowledgments

The author would like to thank the referee, whose careful reading and thoughtful comments have helped improve the paper.

References

- [1] LiboZan and Jianlong Chen, P. P. Properties of Group Rings, International Electronic Journal of Algebra, Vol 3 (2008) 117–124
- [2] E. Jespers, Associative Algebras, AlgebraAS, 2016–2017, webstek: <http://homepages.vub.ac.be/sefjesperHoc>: donderdag 09–11 uur, F.4.113].
- [3] S. Endo, Note on p.p. rings, Nagoya Math. J. 17 (1960) 167–170.
- [4] K. R. Goodearl, Von Neumann Regular Rings, Pitman, London, 1979.
- [5] C. Huh, H. K. Kim, and Y. Lee, p.p. rings and generalized p.p. rings, J. Pure Appl. Alg., 167 (2002) 37–52.
- [6] C. Y. Hong, N. K. Kim, and T. K. Kwak, Ore extensions of Baer and p.p. rings, J. Pure Appl. Alg., 151 (2000) 215–226.
- [7] I. Kaplansky, Rings of Operators, Benjamin, New York, (1965).
- [8] S. U. Chase, A generalization of the ring of triangular matrices, Nagoya Math. J. 18 (1961) 13–25.

Penetration coefficients of slow protons in Gold

¹Sabah Mahmoud Aman Allah¹

²Luma Saad AbdualBaqi

¹Saif Amear Mahdi

¹Sahar Naji Rashid

¹Physics Department, College of Sciences.

²Mathematics Department, College of Education for Women–Tikrit University,
P.Box.O:42, –Salah din –Iraq.

Email:sabahmahmood6@gmail.com.

Abstract :

The penetration coefficients of protons have a great importance in studying the compounds and elements characteristics that's employed in constructing space shuttle and satellites that resists the cosmic rays as well as a huge applications in Radiotherapy. The present paper aiming for calculating the penetration coefficients which includes the parameters of collisional energy loss with orbital electrons , ranges and screening angle for gold theoretically in the energy range (1–100)MeV by adopting the equations through using Visual Basic Studio program 2012.

In general ,these parameters depend mainly upon the atomic number (Z) of the absorber and the proton incident energy. It has been found that these model gives better agreement with the available data of ICRU49 .

Keywords:

collisional specific energy loss, ranges , screening angle ,detour factor , penetration ,mean ionization energy.

معاملات الاختراق للبروتونات البطيئة في عنصر الذهب

¹صباح محمود امان الله

²لمى سعد عبدالباقي

³سيف عامر مهدي

⁴سحر ناجي رشيد

قسم الفيزياء-كلية العلوم -جامعة تكريت -صلاح الدين

قسم الرياضيات -كلية التربية للبنات | جامعة تكريت | صلاح الدين | العراق .ص.ب : ٤٢

البريد الالكتروني: sabahmahmood6@gmail.com

الخلاصة :

لمعاملات اختراق البروتونات اهمية قصوى عند دراسة خصائص المركبات والعناصر المستخدمة في صناعة المركبات الفضائية والاقمار الصناعية المقاومة للأشعة الكونية ، فضلا عن الاستخدام الهائل للبروتونات في الطب الاشعاعي . يهدف من البحث الحالي لحساب عدد من معاملات الاختراق والتي تشتمل على ثوابت فقدان الطاقة التصادمية مع الكثرونات المدارية ،والمدى التباطؤي المستمر و زاوية حجب البروتونات ذات الطاقات الواطئة (١-١٠٠) مليون الكترون فولت في عنصر الذهب باستخدام المعادلات شبه التجريبية حيث تم كتابة جميع المعادلات باستخدام برنامج Visual Basic Studio 2012.

تشير النتائج التي حصلنا عليها ان هذه المعاملات تعتمد بشكل كبير على العدد الذري Z لمادة الهدف وطاقة البروتونات الساقطة وتم ايضا مقارنة النتائج الحاسوبية مع القيم العملية المتوفرة ICRU49 وجد انها في تطابق جيد معا .

الكلمات المفتاحية:

فقدان الطاقة النوعية -الحجب-المدى -عامل الالتفاف- الاختراق- معدل جهد التأيين .

تعتبر البروتونات أكثر أنواع الجسيمات المشحونة استخداماً في العلاج الإشعاعي بعد الكثرونات وفوتونات اشعة كاما ، ففي نهاية ٢٠١٠ بلغ عدد الاشخاص المعالجين باستخدام البروتونات ٩٠٠٠٠ ألف شخص في كافة انحاء العالم [1] اضافة الى ذلك فان دراسة تفاعلات البروتونات مع المادة يسمح لنا بحل مسألتين اساسيتين في العلاج الإشعاعي بالبروتونات وهما :تصميم خطوط الشعاع وتوزيع الجرعة في جسم المريض .تتفاعل البروتونات مع المادة بعدة طرق مختلفة [2-4]:

•تباطي البروتون بفعل التصادمات مع الالكترونات الذرية .

•انحراف البروتونات بتصادمها مع النواة .

•البروتون يتصادم رأسياً head-on احيانا مع النواة فينتج عنه انطلاق جسيمات ثانوية اخرى .

هنالك ثلاثة عمليات يتفاعل فيها البروتون مع الكثرونات المدارية والنواة وهي فقدان الطاقة النوعية ، الاستطارة والتفاعل النووي على التوالي حيث ان تفاعلي الاستطارة وفقدان الطاقة تجرى عن طريق التفاعل الكهرومغناطيسي بين المجال الكهربائي للبروتون وشحنة الكثرونات الذرية او النواة .اما فقدان الطاقة النوعية فان البروتون تتناقص بالتدريج طاقته الحركية بخطوات متتابعة [4]وان معدل فقدان الطاقة المفقودة لكل وحدة طول لمساره داخل المادة يعرف باسم فقدان الطاقة النوعي وهذا الموضوع من الاهمية بمكان بحيث اجريت العديد من الدراسات النظرية والتجريبية عليه ، حيث طبق [5] Molina et al كود مونت كارلو جنباً إلى جنب مع خوارزميات محدودة ومختلفة ، وتقييمها في أطر عازلة لحساب فقدان الطاقة النوعي لحزمة البروتونات ولمدى الطاقة (٠.٥-١٠) مليون الكترون فولت /وحدة الكتلة الذرية في الماء كدالة لعمق الهدف .

اما [6] Paul أعطى نظرة عامة على نتائج فقدان الطاقة النوعي لأيونات الموجبة، التي تم الحصول عليها خلال السنوات القليلة الماضية، و ناقش نتائج الاختبار التجريبية الجديدة التي تم الحصول عليها لبروتونات منخفضة الطاقة في المعادن وفي الماء. وضع Ziegler, Biersack, and Littmark نموذج شبه تجريبي، يدعى بفقدان الطاقة ل ZBL، لحساب قدرة التوقف لأيونات مختلفة في المادة .و من ناحية أخرى، فقد تم تطوير برامج عديدة من المحاكاة الحاسوبية منذ عام ١٩٦٠ [7-13] ومعظمها يقوم على اساس تقريب الاصطدام الثنائي ، الذي يقرب فيه الأيون من الانتقال عبر مادة من خلال سلسلة من

الاصطدامات المستقلة مع الإلكترون الهدف ، ولكن من دون ان يخسر أي طاقة في الاصطدامات مع النوى الذرية . قام Eppacher وجماعته [14] بقياس فقدان الطاقة لعنصري الروبيديوم والسترونشيوم للبروتونات من أجل التحقق من البيانات المستكملة وقياساتها ، ووجدوا اختلافات تصل إلى ٣٠٪ بين نتائجهم التي توصلوا اليها الباحثين [15-17]. وقامت [18] Shahad et als وجماعتها بدراسة فقدان الطاقة النوعية لهدف الكاربون ومدى التقريبي التباطئ المستمر نطاق الطاقة (1.5-295) مليون الكترون فولت ومقارنتها مع نتائج psar.

ان الهدف من دراستنا الحالية هو حساب معاملات الاختراق البروتونات والتي تشمل الفقدان النوعي للطاقة التصادمية الالكترونية $\frac{S_{ele}}{\rho}$ و المدى التباطئ ρr_{CSDA} و زاوية الحجب χ_p لعنصر الذهب في نطاق الطاقة الواطئ (١-١٠٠) مليون الكترون فولت ومقارنتها مع نتائج المتوفرة .

٢. الجزء النظري: المعادلات المستخدمة

فقدان الطاقة التصادمية النوعية للجسيمات الثقيلة (البروتونات) تعرف على انها كمية الطاقة المفقودة بسبب التفاعل مع الالكترونات المدارية لذرات المادة المعترضة [19] وان المعادلة قد تم وضعها من قبل H.A.Bethe باستخدام الميكانيك الكمي النسبي والتي تعطى بالعلاقة [20]

$$\frac{S_{ele}}{\rho} = \frac{4\pi r_e m_e c^2 z^2 Z^2 N_A}{\beta^2 A} \ln \left(\frac{2m_e c^2 \beta^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 \right) \dots \dots \dots (1)$$

حيث تم تعريف الرموز في المعادلة (١) في الجدول رقم (١) ويعد تعويض جميع قيم الثوابت في المعادلة ، ستصبح بالصورة التالية

$$\frac{S_{ele}}{\rho} = 0.3072 \frac{Z}{A} \frac{1}{\beta^2} \left(\ln \frac{1.022 \beta^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 \right) \dots \dots \dots (2)$$

اهو اكبر كمية طاقة مفقودة في عملية التصادم المنفرد مع الكترون حر وان معدل جهد التأيين للعناصر يعرف بالصيغة الاتية [20]:

$$I = 11.5Z \dots \dots \dots Z < 15 \dots \dots (3)$$

$$I = 10Z \dots \dots \dots Z > 15 \dots \dots (4)$$

$$I = 9.1Z(1 + 1.9Z^{-2/3}) \dots \dots \dots (5)$$

جدول (1) رموز وقيم حدود المعادلة (1).

الرمز	التعريف والقيمة
r_e	نصف القطر الكلاسيكي ويساوي $2.817 \times 10^{-15} m$
$m_e c^2$	الطاقة السكونية للكترونات وتساوي 0.511 مليون الكترون فولت
Z ,A	العدد الكتلي والعدد الذري لمادة الذهب والتي تساوي 197,79 على التوالي .
Z	العدد الذري للبروتون والتي تساوي 1
N_A	عدد أفوكادرو $N_A = 6.023 \times 10^{23} g/mol$
β	النسبة بين سرعة البروتون الساقط وسرعة الضوء في الفراغ وتساوي $\beta = \frac{v}{c} = \sqrt{1 - \frac{M_p c^2}{M_p c^2 + E_p}}$
I	معدل جهد تأيين الذهب والذي يساوي 792 الكترون فولت

اما زاوية الحجب فهي تمثل ادنى زاوية والتي عندها تبدأ زاوية الاستطارة الاحادية تتناقص level off (بالابتعاد عن قانون رذرفورد) وذلك بسبب حجب screening الشحنة النووية من قبل الكترونات الذرية وتعطى مربع زاوية الحجب بالعلاقة الاتية [3]

$$\chi_p^2 = \chi_0^2 (\alpha^2 + 1.13) \dots \dots \dots (6)$$

$$\chi_0^2 = \frac{b_1}{(pc)^2} \dots \dots \dots (7)$$

ومعامل بورن

$$\alpha^2 = \frac{b_2}{\beta^2} \dots \dots \dots (8)$$

$$b_1 = \left[\frac{m_e c^2}{0.885} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) Z^{\frac{1}{3}} \right]^2 \dots \dots \dots (9)$$

$$b_2 = \left[\left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) Z Z \right]^2 \dots \dots \dots (10)$$

اما بالنسبة لمدى التقريبي للتباطؤ المستمر r_{CSDA} لجسيم المشحون بطاقة حركية E_p فهي تمثل المسافة المقطوعة داخل المادة والتي خلالها تتناقص الطاقة الى الصفر، حيث يستمر هذا التناقص في الطاقة وتكون بشكل مسار متعرج wiggly ففي دراستنا الحالية اعتمدنا طريقة الثوابت التجريبية [21]

$$\rho r_{CSDA} (g / cm^2) = 10^{a+bx+cx^2} \dots \dots \dots (11)$$

حيث ان

$$x = \log_{10} E_p \dots \dots \dots (12)$$

والثوابت التجريبية لعنصر الذهب تعرف بالجدول الاتي:

جدول (٢) قيم الثوابت التجريبية التابعة للمعادلة (١١).

c	B	A
0.20658	1.1664	-1.8769

٣. النتائج والمناقشة :

يبين الجدول (٣) ادناه قيم فقدان الطاقة النوعية التصادمية لبروتونات واطئة الطاقة (١-١٠٠) مليون الكترون فولت للدراسة الحالية مع قيم المقارنة [22] باستخدام المعادلات النظرية (١،٤) في عنصر

الذهب $^{197}_{79} Au$.

تم كتابة جميع المعادلات المستخدمة في الدراسة الحالية باستخدام برنامج Visual Basic Studio 2012 ، من هذه القيم نلاحظ ان البروتونات الساقطة تتباطأ داخل المادة مع تزايد الطاقة الحركية للبروتونات ، وذلك بسبب التفاعلات الكثيرة التي تجرى مع الكترونات المدارية وتفقد الطاقة بشكل كبير ، ويمكن تفسير ذلك هو ان البروتونات البطيئة (على سبيل المثال عند الطاقة 10MeV تساوي $\frac{S_{ele}}{\rho} \approx 63 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^2 / \text{g}$) وتبقى هذه البروتونات اطول فترة تفاعل كهرومغناطيسي مع الكترونات المدارية وبذلك تزداد احتمالية تفاعلاتها التصادمية ولكن باستمرار تزايد الطاقة نلاحظ حصول العكس وبالنتيجة تتناقص احتمالية تفاعل البروتونات الاسرع مع الكترونات المدارية ، فعند الطاقة 100MeV تبلغ $\frac{S_{ele}}{\rho} = 3.6873 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^2 / \text{g}$.

ان قيم $\frac{S_{ele}}{\rho}$ تعتمد على العدد الذري للعنصر المعترض $Z=79$ بطريقتين وهما ، الاولى عن طريقة الكثافة الكترونية $n_{ele} \propto \frac{Z}{A}$ وثانيا عن طريق علاقة معدل جهد التأين وتحديد العلاقة (٤) اذ يكون فقدان الطاقة عن طريق تصادم البروتون مع الكترون وتعييله من خلال إنتاج اشعة التوقف Bremsstrahlung عند اقترابها من الكترون ومن المحتمل ان يتمكن من تحرير الكترون في الغلاف الخارجي وهذه الاحتمالية تكون اعظم ما يمكن وتتناقص في الاغلفة الداخلية للـ core electrons بسبب زيادة طاقة ارتباطها بالنواة . اما بالنسبة للجدول (٤) يبين قيم المقارنة المدى PR_{CSDA} للبروتونات والنااتجة من تطبيق المعادلات ١١-١٢ ، حيث نلاحظ تزايد قيم المدى النظرية مع تزايد الطاقة الساقطة ، فعلى سبيل المثال عندما الطاقة تساوي 3MeV يساوي المدى 0.05328 g/cm^2 وعندما الطاقة تساوي 60MeV يصبح المدى التقريبي 7.0844 g/cm^2 وعند اعظم طاقة ساقطة 100MeV يساوي المدى 19.152 g/cm^2 وهذا المنحى ناتج من الاستطارة المتعددة multiple scattering مع الكترونات المدارية ، وبذلك يكون مسار البروتون داخل المادة بشكل متعرج wiggly ومنها نستنتج ان هذه الكمية المحسوبة تمثل طول المسار الكلي للبروتون داخل المادة وهي اصغر من معدل المدى المتوقع بفارق يسمى بعامل الالتفاف detour factor ، الا انه لا نحتاج هنا لا جراء اي تصحيحات لانه مدى الطاقة المستخدمة في الحسابات الحالية قليلة .الجدول (٥) يمثل قيم زوايا الحجب χ_p الناتجة من تطبيق المعادلات (٦-١٠)، تشير هذه القيم الى انها تنصرف بنفس نمط فقدان الطاقة النوعية وتتناقص قيمها باستمرار مع زيادة طاقة البروتونات ، اذ كلما كبرت زاوية الحجب ، زادت معها قيم ثابت الحجب مما يدل على ان الكترونات المدارية تمنع حدوث التفاعل التام مع نواة ذرة الهدف .

٤. الاستنتاجات:

لمعاملات الاختراق البروتونات اعتماد كبير على الكثافة الالكترونية لعنصر الذهب . ولقد اثبتت المعادلات التجريبية للمدى وفقدان النوعي للطاقة التصادمية دقتها وبنسب خطأ لا تتجاوز ٥% وانها لا تحتاج الى اي تصحيحات بفعل صغر مقدار الطاقات المستخدمة في الدراسة الحالية .

جدول (٣) قيم مقارنة فقدان الطاقة النوعية التصادمية للبروتونات في عنصر الذهب .

البروتون الساقط	الدراسة الحالية $\frac{S_{ele}}{\rho}$	ICRU 9 [22]
1	58.53	62.91
2	49.3313	45.58
2.5	44.67	40.67
3	40.75	36.92
4	34.7654	31.46
5	30.4325	27.65
8	22.509	20.74
10	19.36	17.98
15	14.5725	13.74
20	11.85	11.29
25	10.072	9.61
30	8.8121	8.496
40	7.1314	6.924
50	6.05387	5.904
55	5.546	5.516
60	5.3	5.185
65	5.00	4.899
75	4.511	4.43
85	4.126	4.233
90	3.9634	3.9

100	3.6873	3.627
-----	--------	-------

جدول (٤) قيممقارنة المدى للبروتونات الساقطة على عنصر الذهب.

البروتون الساقط E_p (MeV)	الدراسة الحالية	ICRU ٩١ نتائج [22] تقرير
1	0.013277	0.01247
2	0.03111	0.03148
2.5	0.04168	0.04311
3	0.05328	0.05603
4	0.07947	0.0855
5	0.10947	0.1195
8	0.2502	0.2463
10	0.3133	0.350
15	0.60343	0.6716
20	0.97785	1.0750
25	1.4337	1.556
30	1.9803	2.10
40	3.32614	3.41
50	5.02425	4.99
55	6.008	5.867
60	7.084427	6.802
65	8.2535	7.794
75	10.8762	9.944
85	13.887	12.31
90	15.54	13.52
100	19.1522	16.22

جدول (٥) قيم زاوية الحجب البروتونات في عنصر الذهب .

E_p (MeV)	زاوية الحجب (زاوية نصف قطرية)	E_p (MeV)	زاوية الحجب (زاوية نصف قطرية)	E_p (MeV)	زاوية الحجب (زاوية نصف قطرية)
1	0.04499	15	0.00462	65	0.00096
2	0.02793	20	0.002898	75	0.000845
2.5	0.02236	25	0.002335	80	0.000796
3	0.018645	30	0.0019514	85	0.0007546
4	0.014	40	0.0015	90	0.0007194
5	0.01124	50	0.00122	100	0.0006531
8	0.00705	55	0.0010342		
10	0.00566	60	0.0010340		

•.References :

- [1] Brian J. Mcparland "Medical Radiation dosimetry –Theory of charged particle collision energy loss"Ch.1, p.25–30, Springer –Verlag London (2014).
- [2] A. K. Chaubey and H. V. Gupta "New empirical relations for stopping power and range of charged particles"Revue de PHYSIQUE Appliquee, Tome12, FÉVRIER 1977, PAG 321.
- [3] Haraldpaganetti "Proton Therapy physics "Ch.2 p.19–61 CRC press , Taylor and Francis Group,(2012).
- [4] Marouane, A., Ouaskit, S., Inchaouh, J.,.Precise "determination of the Bragg peak position of proton beams in liquid water".Radiat. Meas., 988–992. doi:10.1016/j.radmeas.03.015, (2011) .

[5]Molina,R.G.,Abril,I.,Denton,C.D.,Avalos,S.H.,Kyriakou,I.,Emfietzoglou,D.,2009."Calculated depth-dosedistributionsforHp and Hep beams inliquidwater".Nucl. Instrum.Methods:Phys.Res.B267,2647–2652.

[6]Paul, H., "Recent results in stopping power for positive ions, and some critical comments". Nucl.Instrum.Methods Phys. Res. B 268, 3421–3425, (2010).

[7]Ziegler, J.F., Biersack, J.P., Littmark, U., a."The Stopping and Range of Ions in Matter".Pergamon, New York. vol. 1,(1985).

[8]Ziegler, J.F., Biersack, J.P., Littmark, U., b.The Stopping and Range of Ions in Matter.Pergamon Press, New York. vols. 2–6,(1985).

[9]Abril, I., Molina, R.G., Denton, C.D., Perez, F.G., Arista, N.R., "Dielectric description of wakes and stopping powers in solids". Phys. Rev. A 58, 357,(1998).

[10]Avalos, S.H., Molina, R.G., "Projectile polarization effects in the energy loss of swift ions in solids". Nucl.Instrum. Methods B 193, 15–19,(2002).

[11]Date, H., Sutherland, K., Hasegawa, H., Shimosuma, M., Ionization and excitation collision processes of electrons in liquid water.Nucl.Instrum.Methods Phys. Res. B 265, 515–520, (2007).

[12]Date, H., Sutherland, L., Hayashi, T., Matsuzaki, Y., Kiyonagi, Y., Inelastic collision processes of low-energy protons in liquid water. Radiat. Phys. Chem. 75, 179–187, (2006) .

[13]H. A.Bethe ,Z . Phys.76, p.293, (1932).

[14] Ch. Eppacher, G. Zemsauer, D. Semrad, Nucl. Instr.And Meth. B 90, (1994) .

- [15]J.F. Janni. Proton Range–Energy Tables, 1KeV–10 GeV.Atomic Data and NuclearData Tables, 27 parts 1 (compounds) and 2 (elements) Academic Press, (1982).
- [16]M.J. Berger, M. Inokuti, H.H. Andersen, H. Bichsel, D. Powers, S.M. Seltzer,et al. Stopping Powers and Ranges for Protons and Alpha Particles. ICRUReport 49 (1993).
- [17]Mustafa CagatayTufan, OnderKabaday and Hassan Gumus "Calculation of the stopping power for intermediate energy positrons " Chinese Journal of physics vol.44, No.4p.290–296 China (2006).
- [18]Shahad Abdul Salam Shaban and Sabah Mahmoud Aman Allah "Evaluation the Collisional Stopping power and Continuous Slow Down Approximation ranges for protons in Carbon"p.p.179–186*Journal of SulmaniaUniversi (2015) 17- 4 (Part-A)*.
- [19]M.Mladjenovic" Radioisotopes and Radiation physics –An Introduction"Ch.4, p.p77–83, A C A D E M I C P R E S S New York and London(1973)
- [20]HooshangNikjoo, Shuzo Uehara and DimitrisEmfietzoglou"Interaction of Radiation with Matter"Ch.9, p.p119–130,by Taylor & Francis Group, LLC(2012).
- [21]J. KENNETH SHULTIS and RICHARD E. FAW"FUNDAMENTALS OF NUCLEAR SCIENCE AND ENGINEERING"Ch.7,p.p.196–198, Copyright 2002 by Marcel Dekker, Inc.(2002).
- [22]ICRU Report 49, Stopping Powers and Ranges for Protons and Alpha Particles(1993).

Using Mathematical java script functions in steganography to hidden and transport cipher text in image

Assist.prof. Awni Mohammad Gaftan

Tikrit university

College of Computer and

Mathematics science

Email: awni@tu.edu.iq

Assist.Lec. Ali Khalil Salih

Tikrit university

College of Education for Women

Mathematics Dept

Email: ali.khalil.salih@tu.edu.iq

Abstract

In this research we use the mathematical functions for language program of java script in the encryption of the plain text. We also use steganography to hide the text inside the image. We encrypted the plain text then hide ciphered text inside the image. We observed that the image used in steganography was not affected according to the statistical analysis for image before and after ciphering, the statistical pointers did not have explicit change but the change was very simple.

1. Introduction

Throughout history there are many examples of steganography but the famous ones date back to antiquity, to 440 B.C when Histiaeus shaved hair of his most confidential slave and tattooed him with message, this approach was also used in the twentieth century by the Germans.[1][2]

In 1550, the Italian mathematician Jerome Cardan suggested a method of secret writing by using holes on a paper mask, write his message in holes and then placing a blank paper on them. After that eliminate the mask and fill blank parts of pages by message, in the end the message appears as a harmless text.[3]

Ancient Romans used invisible ink to write between lines, and used other materials like fruit juice, milk, and urine. Also in the World Wars I and II Steganography was used by Germans, and used in the American Revolution; the method was using invisible ink to communication purposes.[2][3]

In (1614–1672) Wilkins developed this technique by printing very small dots by invisible ink to print the message. In addition this was used by Germans by secret agents throughout the two World Wars. A new version of dots technique is even now used for the security of the document. The information is encoded by blocks of tiny pixels to print a page such as the date, time, printers and identifiers.[1]

In 1857, Brewster suggested to hide the secret messages in spaces not larger than a full stop or small dot of ink. After three years in 1860 the main problems were solved by making tiny images, in 1870–1871 by the French photographer Dragon, during the War between France and Prussia, and used pigeon to send the message of microfilm. In 1905 during the war between the Russian and Japanese the microscopic images were hidden under fingernails or in the ears, and nostrils.[1]

In the end, ideas of Brewster became true in World War when the size of messages from spies to were reduced microdots by treating the photographs in several stages to reduce them after being printed on covers materials like magazines.[1]

In 1941 the Germans discovered the microdots by typing dots on envelopes carried by agents, the microdots allowed to transmit the data with marked photographs and drawing. In 1983 marked the first use of steganography or data hiding with the notion for secret message of prisoners' with example by Simmons.[4]

Before 1995, steganography was well not known as a topic of discussion. It was invested by several big large corporations like Kodak, NEC, and IBM.[5]

2. Basic Concepts of Steganography

- Steganography can be defined as the cover writing of way that no person can read the message except the intended recipient. Nowadays steganography refers to embedding writing secret message in different kind of electronic media for communications.[5]
- It means hiding the message in another one which looks to completely different.
- Steganographic defined as a system that uses image digital and other to cover signal.
- The steganographic software which is effective and new software is used hid information in sound, graphs, and even blank media.[4]
- The Secret key according to definitions Steganography of (Eric, 2003) is a system of steganographic to communication that necessitate exchange the key priority, it is similar to a symmetric cipher.[6]
- Public key is a system requires two keys, one is private key and other is public key.
- The Symmetric key use both for encryption algorithm and decryption algorithm is same in the two operations.[7]
- Encryption operation is defined as the process which used to convert the plain text (input text) into the cipher text (output text). [7]
- Decryption operation is the process which used to convert the cipher text into the plain text. [7]
- A stego image means the image which carries the ciphered message inside to send it [3]

- A stegokey is the secret key we need to get the ciphered message from stego image.[3]

3. The types of Steganography [8]

3.1. Image Steganography:

The process to hide the data inside the image without changing in the original image. The algorithm LSB embedding is the traditional algorithm for image steganography.

3.2. Audio Steganography:

The process to hide the information in the applied audio files, called Audio Steganography. The file must not be noticeable in the original audio file.

3.3. Video Steganography:

The process to hide the information in the applied video files called video Steganography. The file must not be noticeable in the original video file.

3.4. Text files Steganography:

The process to hide the data in the text is called text Steganography. The common process of steganography, deals with the text as a source without changing the original text.

4. Techniques of Image Steganography [9]

The images Steganography are divided into two groups: Spatial domain also Transform domain which are based on techniques of Steganography.

4.1. The Method of Spatial Domain

In this method the spatial domain system, the messages are directly embedded in least significant bits (LSB) the simplest and most common of Steganography insertion method. In this technique, the pixels of the message are replaced with bits permuted from original message before the embedding [8].

4.1.1. Technique of least significant bit

The Least Significant Bits (LSB) define the easy approach popular for the replacement of the bits, to hide information in the cover of the image. Least significant bits for any byte (8 bit) are replaced for all images with last bit for the message hidden, while using for pixel 24-bit, embedded one bit for every color: red green and blue represent gray scale of colors. For each pixel we can store 3 bits.

4.1.2. Least Significant Bit Embedding (LSBE) [8]

Each pixel of image is represented in a gray scale by 8 bits. In every pixel the last bit in each byte is named Least Significant bit its value will change the value of pixel only

4.1.3. Random Least Significant Bit Embedding (RLSB) [8]

The algorithms of RLSB will hide the data randomly in some pixels. Fibonacci algorithm generates pixel randomly. The significance of LSB embedding is the being of detectable object in the structure from pairs of values (PoVs) represented by binary.

4.1.4. Edge Least Significant Bit Embedding (ELSB) [8]

In algorithm of ELSB the edge pixels are used in the image, first is calculated the masked image by masking the two LSB bits both in the cover image by hiding the data of edge pixels in LSB bits.

4.1.5. Technique Blocks Hiding of Gray Images

The method means to hide gray images in one another to cover image is divided at blocks are equal in the size of embedding image.

4.2. The Method of Transform Domain [9]

The technique of transform domain method which used to hide the data in huge amount and to give high security, and to make the message undetectable. The goal of this technique is to hide the information in frequency domain by changing magnitude coefficients of discrete cosine transform (DCT). Image blocks convert the cover image from the spatial domain to the frequency domain.

4.2.1. JPEG Image Steganography Technique

Steganography cannot be used with JPEG image, without compression which changes results of the data image. Information is hidden in the addition bits of the original image which causes damage for hidden message because of difficult of compression applied to embed this message without changes. Therefore to recognize the compression of JPEG, algorithm is divided into two stages lossy and lossless. In addition we should use approach to compression the data.

Steganography join two stages using LSB insertions to embed the message into LSB, before using encoding of Huffman which used through embedding the data in stage, this method of transform domain avoids detection easily.

4.2.2. spread Spectrum Image Steganography Technique

The new invention of data hiding and secret communication is Spread Spectrum Image Steganography (SSIS). The system of Steganographic uses the digital imaginary to cover the signal. This technique is provide the abilities to hide the information bits inside digital images and avoid observer to detection. The message is recovered with less error, and the original images are not required extracts the hidden message, receiver need the key to see the message, information is not detectable by computer analysis and human.

5. Implementation

The algorithm of the system consists of several steps as shown in the diagram below:

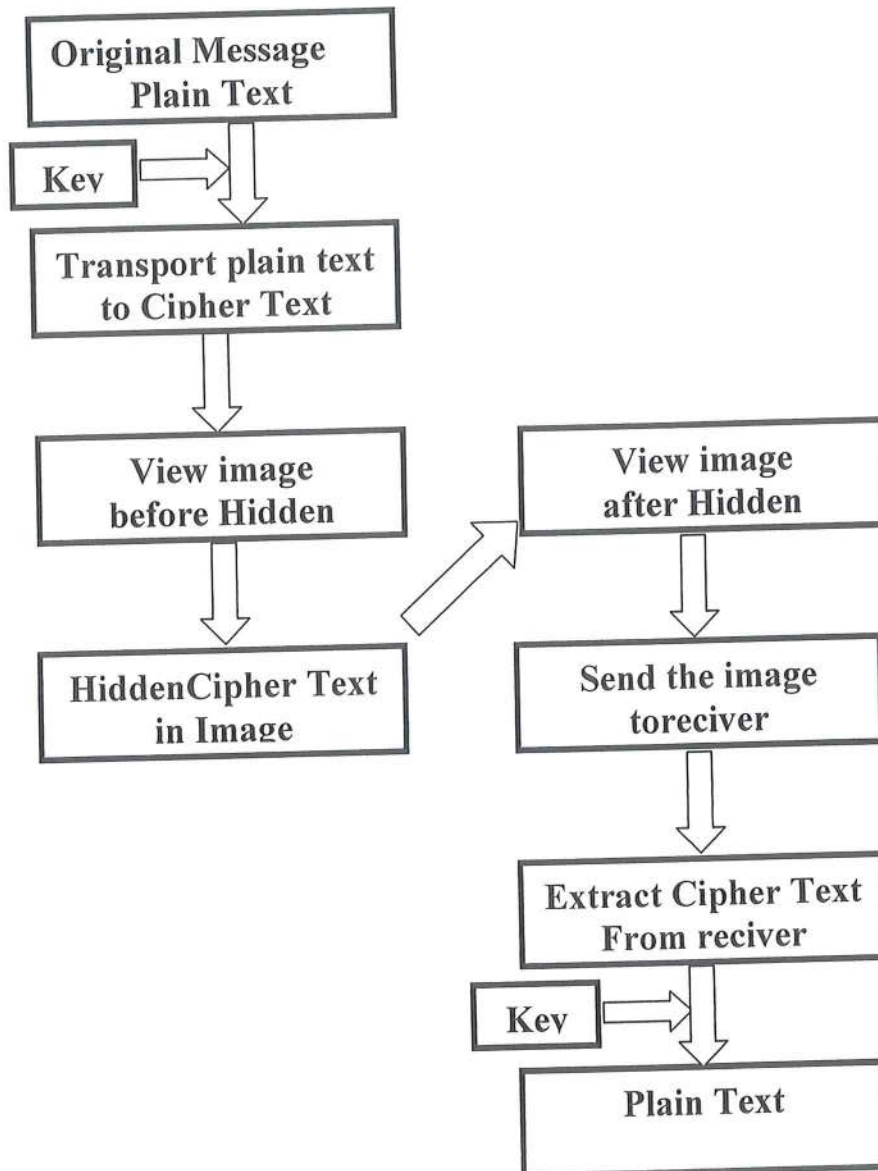


Figure (1) Flowchart of algorithm

Steps of algorithm

The digital image is data of numbers represented by the colors red, green, and blue at an individual location on grid pixels. The computer displays the image as a group of tiny pixels together on screen. We use the mathematical functions for each step explained as follows:

5.1. Encryption the plain text

The mathematical functions for this step

Math floor

```
varsPos = Math.floor(prand.length / 5);
```

Math ceil

```
varincr = Math.ceil(pwd.length / 2);
```

Mathpow

```
varmodu = Math.pow(2, 31) - 1;
```

Mathround ,Math random

```
var salt = Math.round(Math.random() * 1000000000) % 1000000000;
```

5.2. Hidden the cipher text in image

```
functioninsertText() {  
    varimg = new Image();  
    img.onload = function () {  
        var crypto = new Ilc();  
        crypto.setImage(img);  
        crypto.getCryptoImage({ mode: 'fast', text: 'prand' }, function (cimg) {  
            document.body.appendChild(cimg);  
        });  
    };  
    img.src = './img/original.png';  
}
```

5.3. Extract cipher text

```
call function  
functiongetText(){  
    varcimg = document.getElementById('encryptedImg');
```

```

var crypto = new llc();

varextractedtext = crypto.getTextFromCryptoImage({mode:'fast'}, cimg);

console.log('decrypted Text: ', extractedtext );

alert('decrypted Text: '+extractedtext);

}

```

5.4. Decryption cipher text

The mathematical functions for this step

Math floor

```
varsPos = Math.floor(prand.length / 5);
```

Math round

```
varincr = Math.round(pwd.length / 2);
```

Math pow

```
varmodu = Math.pow(2, 31) - 1;
```

View the plain text

```

functiongetText(){

varcimg = document.getElementById('encryptedImg');

var crypto = new LoremlImageCryptonator();

varextractedtext = crypto.getTextFromCryptoImage({mode:'fast'}, cimg);

console.log('decrypted Text: ', extractedtext );

alert('decrypted Text: '+extractedtext); }

```

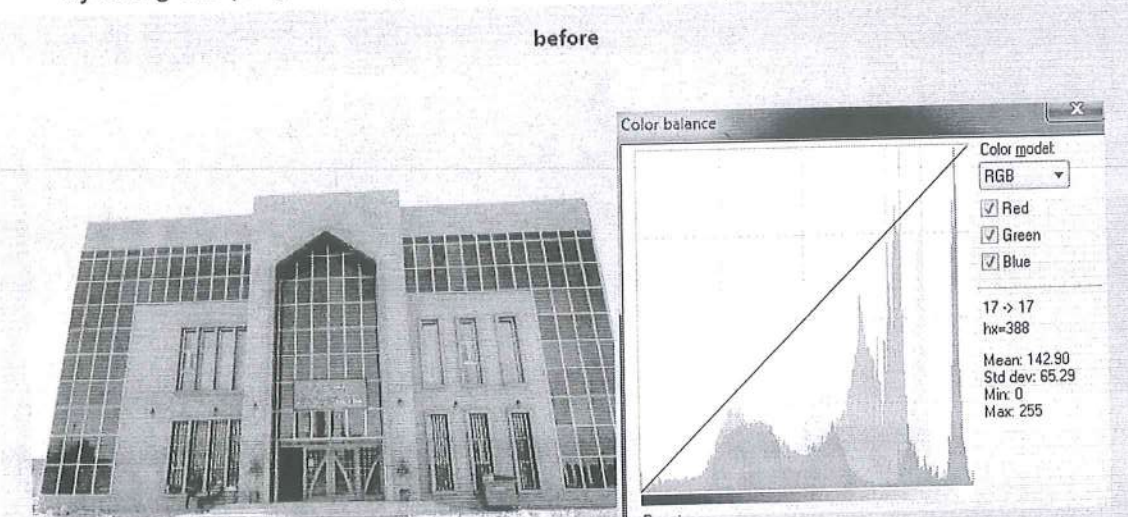
6. Analysis the results

When we used the images to hidden the plain textwe noticed that:

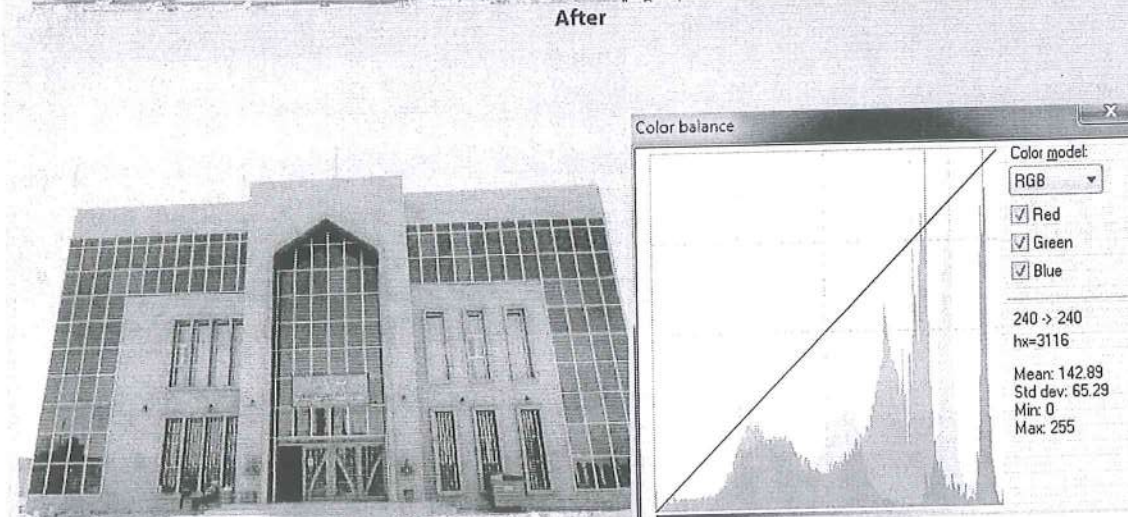
1. The shape of image in general view does not change.
2. There is a simple change in the Mean of statistical measure and it value for the image before hiding was (142.90)and the value of the Mean after the hiding was(142.89)

3. The value of standard deviation (Stdev) before the hiding was (65.29) and the value after the hiding was(65.29).There is no change in the value of Stdev, but there is a very simple change in the value of Mean before and after steganography which did not affect the definition and resolution of the image.we obtained the result from image by using the program image analyzer version (1.33).

before



After



CipherText insert Text

```

bd4ef98b208b832c2729ad25ca97793ec32a37
7f1df19624a0b7f50a54a2cf6237c6f1248e99
e509797d0310d1a48afb3fa7c7753b1a7141e
e7478a2e3e6498a1fffe17a561923f0d2602d2
97d2

```

Decrypt key: tikrit Encrypt

```

Using Mathematical java script
functions in steganograhly to hidden
and transport cipher text in image
Ali Khalil Salih
University of Tikrit

```

7- Conclusion

The extracted results for this research through use of the mathematical functions for language program of java script in encryption and hiding contribute to increase the speed of implementation. Also the increase of security and transferring data with security especially that image used in steganography was not affected before and after the hiding but there was a very simple change.

References

- [1] S. Katzenbeisser, F. Petitcolas, "**Information hiding techniques for steganography and digital watermarking**", Norwood : Artech House, 2000– 239 p.
- [2] V. Sharma, S. Kumar, "**A New Approach to Hide Text in Images Using Steganography**", International Journal of Advanced Research in Computer Science and Software Engineering (ijarcsse) 3,4 (2013), 701–708. ISSN: 2277 128X .
- [3] N. Hamid, A. Yahya, R. B. Ahmad, and O. M AL-Qershi, "**Image steganography techniques: an overview**", International Journal of Computer Science and Security (IJCSS) 6, 3 (2012), 168–187.
- [4] M. Hariri, R. Karimi, and M. Nosrati, "**An introduction to steganography methods**", World Applied Programming 1, 3 (2011), 191–195.
- [5] M Weiss, "**Principles of Steganography**", 2009 – pdfs.semanticscholar.org.
- [6] B. Karthikeyan, V. Vaithyanathan, B. Thamocharan, M. Gomathymeenakshi, And S. Sruti, "**LSB Replacement Steganography in an Image using Pseudorandomised Key Generation** Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology 4, 5 (2012), 491–494.
- [7] C. Paar, J. Pelzl, "**Understanding Cryptography – A Textbook for Students and Practitioners**", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010
- [8] M. Pavani, S. Naganjaneyulu, and C. Nagaraju, "**A Survey on LSB Based Steganography Methods**", International Journal Of Engineering And Computer Science ISSN (2013), 2319–7242.
- [9] F. M. Shelke, A. A. Dongre, and P. D. Soni, "**Comparison of different techniques for Steganography in images**" International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management 3, 2 (2014), 171–176.

استخدام الدوال الرياضية فيالجافا سكريبت لاختفاء ونقل النصوص المشفرة في الصور

أ.م. عوني محمد كفظان.م. علي خليل صالح

جامعة تكريت

جامعة تكريت

كلية التربية للبنات

كلية علوم الحاسوب والرياضيات

قسم الرياضيات

قسم الرياضيات

Email: ali.khalil.salih@tu.edu.iq Email: awni@tu.edu.iq

الخلاصة

في هذا البحث قمنا باستخدام الدوال الرياضية الخاصة بالجافا سكريبت في تشفير النصوص الواضحة، كذلك استخدمنا علم الاختفاء في إخفاء النصوص داخل الصور. اذ قمنا بتشفير النص الواضح ومن ثم اخفاء النص المشفر داخل الصورة ، حيث لاحظنا ان الصورة المستخدمة في الاختفاء لم تتأثر طبقا لنتائج التحليل الاحصائي للصورة قبل وبعد الاختفاء،حيث ان المؤشرات الاحصائية لم يحدث فيها تغيير واضح بل كان التغيير بسيط جدا لا يكاد يذكر.

2-Maximal Ideals and 2-Maximal R-Modules

By

Haibat K. Mohammad ali Akram S. Mohammed

Mohammad D. Sallman

Department of Mathematics

College of Computer science and Mathematics

University of Tikrit

المثاليات الاعظمية من النمط-2 والمقاسات الاعظمية من النمط-2

هيبه كريم محمد علي الركابي - اكرم سالم محمد المولى - محمد داؤد سلمان حمود

كلية علوم الحاسوب والرياضيات/ قسم الرياضيات

جامعة تكريت

Abstract

D.M. Burton in [6] introduce the concept of maximal ideal . K.R Gooderal [10] introduce the concept of semimaximal ideal as generalization of maximal ideal . M.R. Shwkaea in [12] introduce another generalization of maximal ideal known as weak-maximal ideal . In this paper we introduce another generalization of maximal ideal known 2-maximal ideal . We seen that this concept is a generalization of bothsemi(weak)-maximal ideal . On the other hand as application of 2-maximal ideals we introduce and study the concept of 2-Maximal R-module . Thus we study basic properties

characterizations of both concepts .Also , we look for any connection of these concepts with other classes of modules . Finally we study the behavior of both concepts under homomorphisms .

1. Introduction

Throughout this paper all rings R are commutative with identity , and all R -modules are unitary. A proper ideal I of a ring R is called maximal if and only if there is no proper ideal of R different from I containing I properly [6] . Equivalently I is called maximal if and only if R/I is simple ring [10] . The concept of semi-maximal ideal was introduced in [10] as a generalization of maximal ideals, where an ideal I of a ring R is called semi-maximal if I is the intersection of finitely many maximal ideals of R . Equivalently an ideal I of a ring R is called semi-maximal if and only if R/I is a semi-simple ring , where a ring R is semi-simple if every ideal of R is a direct summand of R . Another generalization of maximal ideal was introduced in [12] called weak-maximal ideal , where an ideal I of a ring R is called weak-maximal if and only if R/I is regular ring , where a ring R is regular if and only if for each element $a \in R$ there exists an element $b \in R$ such that $a=aba$ [6]. As a generalization of regular ring [9] introduced the concept 2-regular ring , where a ring R is 2-regular if every ideal of R is 2-pure , where an ideal I is 2-pure if for each an ideal J of R , $J^2 \cap I = J^2I$ [4] . This lead us to introduce the concept 2-maximal ideal which is a generalization of maximal ideal and a generalization of both semi-maximal and weak-maximal ideal.

As application of 2-maximal ideals , we introduce the concept 2-Maximal R -module as a generalization of Max- R -module which introduced in [1] , where an R -module M is called Max- R -module if $\sqrt{\text{ann}_R N}$ is Maximal ideal for each non-zero submodule N of M .

Our concern in this work is to study 2-maximal ideals and 2-Maximal R -module and investigate some of their basic properties , characterizations and examples of these concepts . on the other hand we study the relation of these concepts with other classes of modules .

2. 2-Maximal ideals

In this section we introduce the definition of 2-maximal ideal , and give examples , basic properties and characterization of this concept .

Definition (2.1) An ideal J of a ring R is 2-maximal if and only if R/J is 2-regular ring .

Remarks and Examples (2.2)(1) Every maximal ideal of a ring R is 2-maximal ideal , But the converse is not true in general , as the following examples says $4Z$ is 2-maximal ideal in a ring Z , which is not maximal , Since $\frac{Z}{4Z} \cong Z_4$ is 2-regular ring .

(2) Every semi-maximal ideal of a ring R is 2-maximal ideal, But the converse is not true in general , for example :- $9Z$ is 2-maximal ideal of a ring Z , Since $\frac{Z}{9Z} \cong Z_9$ is 2-regular ring , but not semi-simple ring. (3) Every weak maximal ideal of a ring R is 2-maximal ideal of R , But the converse is not true in general for example :- $4Z$ is 2-maximal ideal of a ring Z , But not weak-maximal , Since $\frac{Z}{4Z} \cong Z_4$ is not regular ring .

(4) The ideal $8Z$ of a ring Z is not 2-maximal Since $\frac{Z}{8Z} \cong Z_8$ is not 2-regular ring .

(5) Every ideal of 2-regular ring is 2-maximal ideal .

Proof : Let I be an ideal of 2-regular ring , then R/I is 2-regular ring .Hence I is 2-maximal ideal of R . (6) Every semi-simple ring R is 2-regular ring .Hence every ideal of a semisimple ring is 2-maximal .

Proof : Since every semisimple ring is regular ring , Hence every semisimple ring is 2-regular ring .

Thus by (5) every ideal of 2-regular ring is 2-maximal .

(7) Every ideal of Boolean ring is 2-maximal .

Proof : Let R be a Boolean ring , and I is an ideal of R , Then R is a semi-simple. Hence by (6) every ideal of R is 2-maximal

The following propositions are characterizations of 2-maximal ideal .

Proposition (2.3) Let R is a ring , and I be a prime ideal of R . Then I is 2-maximal ideal of R if and only if every principal ideal of R/I is generated by an idempotent element .

Proof : Suppose that I is 2-maximal ideal of a ring R , so that R/I is 2-regular ring. Since I is a prime ideal , then R/I is an integral domain , then by [10, remarks (1.1.23)4] R/I is a field . Thus I is maximal ideal of R . Then R/I is simple ring , Hence R/I is semi-simple. Then R/I is regular ring . Hence by [10, Theo, 1.1] every principal ideal of R/I generated by an idempotent .

Conversely : Suppose that every principal ideal of R/I is generated by an idempotent . Then by [10, Theo.1.1] R/I is regular ring . Thus R/I is 2-regular ring , Hence I is 2-maximal ideal of R .

Proposition (2.4) Let R be a ring , and I be a prime ideal of R . Then I is 2-maximal ideal of R if and only if every principal ideal of R/I is a direct summand .

Proof : Let I be 2-maximal ideal of a ring R , then R/I is 2-regular ring . But I is a prime ideal , then R/I is an integral domain . Therefore by [2] R/I is a field . Hence by [3] I is a maximal . Thus R/I is simple ring, which implies that R/I is semi-simple . Thus by [5] R/I is regular , hence by [3] every principal ideal of R/I is a direct summand .

For the converse , suppose that every principal ideal of R/I is a direct summand , then by [5] R/I is regular ring , hence R/I is 2-regular , which implies that I is 2-maximal ideal of R .

Proposition (2.5) Let R be a ring , and I be a prime ideal of R . Then I is 2-maximal ideal of R if and only if every finitely generated ideal of R/I is generated by an idempotent .

Proof : The proof is similar to proposition (2.3) by using [10. Theo.1.1] .

Proposition (2.6) Let R be a ring , and I be a prime ideal of R . Then I is 2-maximal ideal of R if and only if every finitely generated ideal of R/I is a direct summand.

Proof : Follows as in proposition (2.4) and using [11,prop.(2.1.4)] .

As a direct consequence of previous propositions we get the following corollaries :-

Corollary (2.7) Let R be a ring , and I be a prime ideal of R .Then the following statements are equivalent :-

(1) I is 2-maximal ideal of R .

(2) Every finitely generated ideal of R/I is generated by an idempotent element

(3) Every principal ideal of R/I is generated by an idempotent.

Corollary (2.8) Let R be a ring and I is prime ideal of R , Then the following statements are equivalent:-

(1) I is 2-maximal ideal of R

(2) Every finitely generated ideal of R/I is a direct summand .

(3) Every principal ideal of R/I is a direct summand .

Proposition (2.9) Let R be a ring ,and I be a prime ideal of a ring R . Then I is 2-maximal ideal of R if and only if every ideal of R/I is semi-prime .

Proof : \Rightarrow Since I is 2-maximal ideal of R , then R/I is 2-regular ring . and since I is a prime then R/I is an integral domain .Hence by [9, remarks.(1.1.23)(4)] R/I is a field , implies that I is maximal ideal of R , Hence R/I is simple ring , implies that R/I is semi-simple .Therefore R/I is regular .Hence by [11,Prop.(2.1.5)] every ideal of R/I is a semiprime .

\Leftarrow Follows by [11,Prop.(2.1.5)]

Proposition (2.10) Let R be a ring and I be a prime ideal of R . Then I is 2-maximal ideal of R if and only if every element of R/I can be written as a product of unit and idempotent.

Proof : Follows by [9, remarks.(1.1.23)(4)] and by [3, Prop.(1.2.10)] .

Proposition (2.11) Let R be a ring and I is an ideal of R with every ideal of R/I is 2-pure ,Then I is 2-maximal .

Proof : Since every ideal of R/I is 2-pure , Then by [9, Def .(1.1.22)] R/I is 2-regular ring , Hence I is 2-maximal ideal of R .

The following results give some basic properties of 2-maximal ideal .

Proposition (2.12) Let R be a ring , and I, J be two ideals of a ring R such that $I \subseteq J$.Then The following statements hold :-

(1) J is 2-maximal ideal of R if and only if J/I is 2-maximal ideal of R/I

(2) If I is 2-maximal ideal of R , Then J is 2-maximal of R .

Proof :(1) Let J be 2-maximal ideal of R , then R/J is 2-regular ring . Since $I \subseteq J$, then J/I is an ideal of R/I . Hence by third isomorphism theorem, we get $R/J \cong \frac{R/I}{J/I}$ which implies that $\frac{R/I}{J/I}$ is 2-regular ring , Hence J/I is 2-maximal ideal of R/I .

For the converse , suppose that J/I is 2-maximal ideal of R/I , then $\frac{R/I}{J/I}$ is 2-regular ring , and again by third isomorphism theorem we get R/J is 2-regular ring , which implies that J is 2-maximal ideal of R .

Proof :(2) Since I is 2-maximal ideal of R , then R/I is 2-regular ring .Since $I \subseteq J$, then J/I is an ideal of R/I ,Hence $\frac{R/I}{J/I}$ is 2-regular ring .Thus by third isomorphism theorem we get R/J is 2-regular ring ,which implies that J is 2-maximal ideal of R .

As a direct consequence of proposition (2.12) (2) we get the following results .

Corollary (2.13) If I is 2-maximal ideal of a ring , Then \sqrt{I} is 2-maximal ideal of R .

Corollary (2.14) Let I be an ideal of noetherian ring R with $(\sqrt{I})^n$ is 2-maximal ideal of R , Then I is 2-maximal ideal of R .

Corollary (2.15) If I and J are two ideals of a ring R , and $I \cap J$ is 2-maximal ideal of R , Then I and J are 2-maximal ideals of R .

Corollary (2.16) If I and J are two ideal of a ring R , and I or J are 2-maximal ideal of R , Then $I + J$ is 2-maximal ideal of R .

Corollary (2.17) If I is an ideal of a ring R , and $\frac{J(R)+I}{I}$ is 2-maximal ideal of R , Then $J\left(\frac{R}{I}\right)$ is 2-maximal ideal of R/I , where $J(R)$ is the Jacobson radical of R .

Proposition (2.18) For any ring R , $J(R)$ is 2-maximal ideal of R .

Proof : Since for any ring R , $\frac{R}{J(R)}$ is semi-simple ring, then $\frac{R}{J(R)}$ is 2-regular ring, Hence $J(R)$ is 2-maximal ideal of R .

Proposition (2.19) Let P be a prime ideal of a ring R with property R/P is finite ring. Then P is 2-maximal ideal of R .

Proof : Since P is a prime ideal of R , then R/P is an integral domain. But a finite integral domain is a field, then R/P is a field. Hence by [9, remarks (1.1.23)(3)] R/P is 2-regular ring. Thus P is 2-maximal ideal of R .

Proposition (2.20) If R is an Artinian ring, Then every proper prime ideal of R is 2-maximal.

Proof : Let P be a proper prime ideal of Artinian ring R , then R/P is an integral domain, and R/P is Artinian ring. But Artinian integral domain is a field. Hence R/P is a field. Thus by [9, remarks (1.1.23)(3)] R/P is 2-regular. Hence P is 2-maximal ideal of R .

Now, we study the behavior of 2-maximal ideals under rings homomorphism's.

Proposition (2.21) Let $f: R \rightarrow R'$ be a ring epi-morphism, and I is 2-maximal ideal of R with $\text{Ker } f \subseteq I$, Then $f(I)$ is 2-maximal ideal of R' .

Proof : Let I be 2-maximal ideal of a ring R with $\text{Ker } f \subseteq I$. Then R/I is 2-regular ring. Hence by [6, Theo.(3.9)] we have $\frac{R}{I} \cong \frac{R'}{f(I)}$, Then $\frac{R'}{f(I)}$ is 2-regular ring. Hence $f(I)$ is 2-maximal ideal of R' .

Proposition (2.22) Let $f: R \rightarrow R'$ be a ring epi-morphism, and I' is 2-maximal ideal of R' , Then $f^{-1}(I')$ is 2-maximal ideal of R .

Proof : Let I' be 2-maximal ideal of R' , then R'/I' is 2-regular ring. Thus by [6, Coro.1] we have $R/f^{-1}(I') \cong R'/I'$ which implies that $R/f^{-1}(I')$ is 2-regular ring. Thus $f^{-1}(I')$ is 2-maximal ideal of R .

Proposition (2.23) Let $f: R \rightarrow R'$ be a ring epi-morphism, Then $\text{Ker } f$ is 2-maximal ideal of R if and only R' is 2-regular ring.

Proof : \Rightarrow Since $\text{Ker } f$ is 2-maximal ideal of R , then $R/\text{ker } f$ is 2-regular ring. But by first isomorphism theorem, we have $R/\text{ker } f \cong R'$, Then R' is 2-regular ring.

For the Converse use first isomorphism theorem again.

Recall that an R -module M is co-semi-simple R -module if each proper submodule of M is an intersection of a maximal submodule. [5]

Proposition (2.24) Let M be a finitely generated co-semi-simple R -module, Then $\text{ann}_R(M)$ is 2-maximal ideal of R .

Proof : By [5, Coro.(2.4)] we have $R/\text{ann}_R(M)$ is regular ring, Hence $R/\text{ann}_R(M)$ is 2-regular ring, Thus $\text{ann}_R(M)$ is 2-maximal ideal of R .

Proposition (2.25) If M is finitely generated regular R -module, Then $\text{ann}_R(M)$ is 2-maximal ideal of R .

Proof: Since M is finitely generated regular R -module, then $R/\text{ann}_R(M)$ is regular ring. Thus by $R/\text{ann}_R(M)$ is 2-regular ring. Hence $\text{ann}_R(M)$ is 2-maximal ideal of R .

Proposition (2.26) Let M be an R -module, with $\text{ann}_R(M)$ is 2-maximal ideal of R , Then $\text{ann}_R(x)$ is 2-maximal ideal of R for each x in M .

Proof: Let $x \in M$, then $\langle x \rangle \subseteq M$, Hence $\text{ann}_R(M) \subseteq \text{ann}_R(x)$. But $\text{ann}_R(M)$ is 2-maximal ideal of R , Then by Proposition (2.12) (2), $\text{ann}_R(x)$ is 2-maximal ideal of R .

3. 2-Maximal R -modules

Abdul-AL-kalik A.J. in [1] introduce the concept max-module an R -module M is called max-module if $\sqrt{\text{ann}_R N}$ is maximal ideal of R for each non-zero submodule N of M . Also, she prove that if M is max-module, then $\sqrt{\text{ann}_R M}$ is maximal ideal of R . This lead us to introduce the concept 2-Maximal R -module, as application of 2-maximal ideals.

Definition (3.1) A non-zero R -module M is called 2-Maximal R -module if and only if $\sqrt{\text{ann}_R M}$ is 2-maximal ideal of R .

Remarks and Examples (3.2) (1) Every max-module is 2-Maximal R -module, But the convers is not true. For example Z_6 as a Z -module is 2-Maximal Z -module but not max-module, Since $\sqrt{\text{ann}_Z Z_6} = \sqrt{6Z} = 6Z$ is 2-maximal ideal of Z but not maximal ideal of Z .

(2) Z_9 as a Z -module is 2-Maximal Z -module, Since $\sqrt{\text{ann}_Z Z_9} = \sqrt{9Z} = 3Z$ is 2-maximal ideal of Z , Since $\frac{Z}{3Z} \cong Z_3$ is 2-regular ring because Z_3 is a field.

(3) Z as a Z -module is not 2-Maximal Z -module.

(4) The intersection of two 2-Maximal R -modules is 2-Maximal R -module.

Proof: Let M_1, M_2 are 2-Maximal R -modules then $\sqrt{\text{ann}_R M_1}, \sqrt{\text{ann}_R M_2}$ are 2-maximal ideals of R , Since $M_1 \cap M_2 \subseteq M_1$ and $M_1 \cap M_2 \subseteq M_2$ then $\text{ann}_R M_1 \subseteq \text{ann}_R(M_1 \cap M_2)$ and $\text{ann}_R M_2 \subseteq \text{ann}_R(M_1 \cap M_2)$, Then $\sqrt{\text{ann}_R M_1} \subseteq \sqrt{\text{ann}_R(M_1 \cap M_2)}$, Then by proposition (2.12)(2) $\sqrt{\text{ann}_R(M_1 \cap M_2)}$ is 2-maximal ideal of R . Hence $M_1 \cap M_2$ is 2-Maximal R -module.

(5) Every submodule of 2-Maximal R -module is 2-Maximal R -module.

Proof: Let M be 2-Maximal R -module, and let N is a non-zero proper submodule of M . To show that $\sqrt{\text{ann}_R N}$ is 2-maximal ideal of R . Since M is 2-Maximal R -module, then $\sqrt{\text{ann}_R M}$ is 2-maximal ideal of R . And since $N \subseteq M$ then $\text{ann}_R M \subseteq \text{ann}_R N$, then $\sqrt{\text{ann}_R M} \subseteq \sqrt{\text{ann}_R N}$. Thus by proposition (2.12)(2) $\sqrt{\text{ann}_R N}$ is 2-maximal ideal of R .

Proposition (3.3) The homomorphic image of 2-Maximal R -module is 2-Maximal R -module.

Proof: Let M_1, M_2 are R -modules, and $f: M_1 \rightarrow M_2$ be an R -epimorphism, and M_1 is 2-Maximal R -module. First we prove $\text{ann}_R M_1 \subseteq \text{ann}_R M_2$. Let $r \in \text{ann}_R M_1$, then $rM_1 = (0_{M_1})$. Hence $(rM_1) = (0_{M_2})$, then $rf(M_1) = (0_{M_2})$. That is $M_2 = (0_{M_2})$. Hence $r \in \text{ann}_R M_2$. Hence $\text{ann}_R M_1 \subseteq \text{ann}_R M_2$, Then $\sqrt{\text{ann}_R M_1} \subseteq \sqrt{\text{ann}_R M_2}$. But M_1 is 2-Maximal R -module, Then $\sqrt{\text{ann}_R M_1}$ is 2-maximal ideal of R . Hence by proposition (2.12)(2) $\sqrt{\text{ann}_R M_2}$ is 2-maximal ideal of R . Thus M_2 is 2-Maximal R -module.

Corollary (3.4) Let M be a 2-Maximal R -module, Then M/N is 2-Maximal R -module for each submodule N of M .

Proof: Since $\pi: M \rightarrow M/N$ is a natural R -epimorphism, then by proposition (3.3) M/N is 2-Maximal R -module.

Corollary (3.5) Let M be a 2-Maximal R -module, Then $\sqrt{[N:M]}$ is 2-maximal ideal of R for each submodule N of M .

Proof: Let M be 2-Maximal R -module, then by corollary (3.4) M/N is 2-Maximal R -module, Hence

$\sqrt{\text{ann}_R \left(\frac{M}{N} \right)}$ is 2-maximal ideal of R . That is $\sqrt{[N:M]}$ is 2-maximal ideal of R .

The following proposition shows that 2-Maximality of modules is an algebraic property .

Proposition (3.6) Isomorphic R -module to 2-Maximal R -module is 2-Maximal R -module .

Proof: Let M be a 2-Maximal R -module , and $M_1 \cong M$ where M_1 is an R -module . To prove that M_1 is 2-Maximal R -module . Since M is 2-Maximal R -module , then $\sqrt{\text{ann}_R M}$ is 2-maximal ideal of R , But $M_1 \cong M$, then $\text{ann}_R M_1 \cong \text{ann}_R M$. Hence $\sqrt{\text{ann}_R M_1}$ is 2-maximal ideal of R . Therefore M_1 is 2-Maximal R -module .

The following theorem gives characterization of 2-Maximal R -module .

Theorem (3.7) Let M be a cyclic R -module . Then the following statements are equivalent :-

(1) M is 2-Maximal R -module .

(2) $[\sqrt{\text{ann}_R M} : I]$ is 2-maximal ideal of R , for every ideal I of R with $I \not\subseteq \sqrt{\text{ann}_R M}$.

(3) $[\sqrt{\text{ann}_R M} : x]$ is 2-maximal ideal of R , for every element x in R with $x \notin \sqrt{\text{ann}_R M}$.

(4) $\sqrt{\text{ann}_R(m)}$ is 2-maximal ideal of R , for every non-zero element m in M .

Proof: (1) \Rightarrow (2) Since M is 2-Maximal R -module , then $\sqrt{\text{ann}_R M}$ is 2-maximal ideal of R . Let I be an ideal of a ring R with $I \not\subseteq \sqrt{\text{ann}_R M}$. But $\sqrt{\text{ann}_R M} \subseteq I$, then by proposition (2.12)(2) $[\sqrt{\text{ann}_R M} : I]$ is 2-maximal ideal of R .

(2) \Rightarrow (3) Taking $I=R$, then $[\sqrt{\text{ann}_R M} : I] = [\sqrt{\text{ann}_R M} : R] = \sqrt{\text{ann}_R M} \subseteq [\sqrt{\text{ann}_R M} : x]$ for every element x in R , $x \notin \sqrt{\text{ann}_R M}$. Thus by proposition (2.12)(2) $[\sqrt{\text{ann}_R M} : x]$ is 2-maximal ideal of R .

(3) \Rightarrow (4) Let m be a non-zero element in M . Since $1 \notin \sqrt{\text{ann}_R(m)}$, then by assumption $[\sqrt{\text{ann}_R(m)} : R] = \sqrt{\text{ann}_R(m)}$ is 2-maximal ideal of R .

(4) \Rightarrow (1) Since M is cyclic R -module then $M=Rm$, $0 \neq m \in M$. Thus $M \cong R/\text{ann}_R(m)$. That is $\text{ann}_R M = \text{ann}_R \left(\frac{R}{\text{ann}_R(m)} \right) = [\text{ann}_R(m) : R] = \text{ann}_R(m)$ which implies that $\sqrt{\text{ann}_R M} = \sqrt{\text{ann}_R(m)}$. Hence $\sqrt{\text{ann}_R M}$ is 2-maximal ideal of R . Therefore M is 2-Maximal R -module .

Proposition (3.8) Every R -module over Boolean ring is 2-Maximal R -module .

Proof: Let R be a Boolean ring, Hence every ideal of R is 2-maximal. In particular $\sqrt{\text{ann}_R M}$ is 2-maximal ideal of R . Hence M is 2-Maximal R -module.

Proposition (3.9) Every R -module M over a semisimple ring is 2-Maximal R -module.

Proof: Since every ideal of a semisimple ring is 2-maximal ideal. In particular $\sqrt{\text{ann}_R M}$ is 2-maximal ideal of R . Hence M is 2-Maximal R -module.

Proposition (3.10) Let M be a cyclic semisimple R -module, and $\text{ann}_R(x)$ is a semiprime ideal of R for every non-zero x in M . Then M is 2-Maximal R -module.

Proof: Since M is a cyclic, then $M = Rx$ for non-zero x in M . Then $M \cong R/\text{ann}_R(x)$. Since M is a semisimple, Then M is 2-regular R -module. Hence $R/\text{ann}_R(x)$ is 2-regular as R -module. Thus $\text{ann}_R(x)$ is 2-maximal ideal of R . But $\text{ann}_R(x)$ is a semiprime then $\sqrt{\text{ann}_R(x)} = \text{ann}_R(x)$, then $\sqrt{\text{ann}_R(x)}$ is 2-maximal ideal of R . Hence by theorem (3.7) M is 2-Maximal R -module.

Proposition (3.11) Let M be an R -module with $\text{ann}_R M$ is 2-maximal ideal of R , Then M is 2-Maximal R -module.

Proof: since $\text{ann}_R M \subseteq \sqrt{\text{ann}_R M}$, then the proof follows by proposition (2.12)(2).

Corollary (3.12) Every finitely generated regular R -module M is 2-Maximal.

Proof: Follows by proposition (3.11) and proposition (2.25).

Corollary (3.13) Every finitely generated co-semisimple R -module M is 2-Maximal.

Proof: Follows by proposition (3.11) and proposition (2.24).

Recall that an R -module M is called a prime iff $\text{ann}_R M = \text{ann}_R N$ for every non-zero submodule N of M . Equivalent M is a prime if and only if $\text{ann}_R M = \text{ann}_R(x)$ for each non-zero x in M [8].

Proposition (3.14) Let M be a prime 2-regular R -module over principle ideal ring R . Then M is 2-Maximal R -module.

Proof: Since M is 2-regular, then by [9, prop.(1.1.28)] $R/\text{ann}_R(x)$ is 2-regular as R -module for each non-zero x in M . Then $\text{ann}_R(x)$ is 2-maximal ideal of R . But M is a prime, then $\text{ann}_R M = \text{ann}_R(x)$

for each non-zero x in M . Thus $\text{ann}_R M$ is 2-maximal ideal of R . But $\text{ann}_R M \subseteq \sqrt{\text{ann}_R M}$, Hence by proposition (2.12)(2) $\sqrt{\text{ann}_R M}$ is 2-maximal ideal of R . Hence M is 2-Maximal R -module.

Recall that an R -module M is coprime if $\text{ann}_R M = \text{ann}_R \left(\frac{M}{N}\right)$ for every non-zero submodule N of M [4].

Proposition (3.15) Let M be a coprime R -module over 2-regular ring R , Then M/N is 2-Maximal R -module, for every non-zero submodule N of M .

Proof: Since R is 2-regular ring, then every ideal of R is 2-maximal ideal. Thus $\text{ann}_R M$ is 2-maximal ideal of R . But M is coprime R -module, Then $\text{ann}_R M = \text{ann}_R \left(\frac{M}{N}\right)$ for every non-zero submodule N of M . Hence $\text{ann}_R \left(\frac{M}{N}\right)$ is 2-maximal ideal of R . But $\text{ann}_R \left(\frac{M}{N}\right) \subseteq \sqrt{\text{ann}_R \left(\frac{M}{N}\right)}$, Then by proposition (2.12)(2) $\sqrt{\text{ann}_R \left(\frac{M}{N}\right)}$ is 2-maximal ideal of R .

Recall that an R -module M is a primary if (0) is a primary submodule of M , where a submodule N of M is called a primary if $N \neq M$ and whenever $rx \in N$ for $r \in R, x \in M$, we have either $x \in N$ or $r^n \in [N:M]$ [2].

Proposition (3.16) Let M be an R -module with (0) is a primary submodule of M , and every proper submodule of M is 2-Maximal R -module. Then M is 2-Maximal R -module.

Proof: Since (0) is a primary submodule of M , then by [2, Theo.(2.13)], we have $\sqrt{\text{ann}_R M} = \sqrt{\text{ann}_R N}$ for every proper submodule N of M , Then $\sqrt{\text{ann}_R N}$ is 2-maximal ideal of R , Hence $\sqrt{\text{ann}_R N}$ is 2-maximal ideal of R . Therefore M is 2-Maximal R -module.

المستخلص

قدم مفهوم المثالي [10] في المصدر Goodreal, R, K قدم مفهوم المثالي الاعظمي، العالم [6] في المصدر Burton, M, D .
 تعميم اخر للمثالي الاعظمي يعرف [12] في المصدر Shwkaea, M, R . المثالي شبه الاعظمي كأعمام للمثالي الاعظمي. قدمت
 لاحظنا ان 2. بالمثالي الاعظمي الضعيف. في هذا البحث قدمنا اعماما اخرًا للمثاليات الاعظمية يعرف بالمثالي الاعظمي من
 النمط- هو اعماما لكل من المثالي شبه الاعظمي والمثالي الاعظمي الضعيف. 2 مفهوم المثالي الاعظمي من النمط-، في هذا

البحث درسنا الخواص 2 قدمنا مفهوم المقاس الاعظمي من النمط-2 من ناحية اخرى وكنطبيق للمثاليات الاعظمية من النمط- الاساسية والتشخيصات لكلا المفهومين . كذلك نظرنا لأي ارتباط لهذين المفهومين مع بعض المقاسات الاخرى . واخيرا درسنا سلوك هذين المفهومين تحت التشاكلات .

References

- [1] Abdul-AL-Kalik , A.J.((Max-Modules)), Ibn-AL-Haitham J . of Pure and Appl. Sci . Vol (1) ,24(2)(2011) .
- [2] Abdul-AL-Kalik , A.J.((Primary Modules)), M.sc. Thesis , Univ . of Baghdad , 2005 .
- [3]AL-Rawi , H.Y. "The prime spectrum of regular Rings " , Ph.D. Thesis , University of Mosul, 2004.
- [4]Annin , S . U .((Associated and Attached Primes Modules over non-Commutative Rings)), Ph .D. Theses , Univ . of Berkely , 2002 .
- [5]Behbood M. ,KaramZadeh, S. and Koohy H., "Module whose certain submodules are prime", Vitnam J. of math. 32(3)(2004), 303-317 .
- [6]Burton, D.M. "First course of Rings and Ideals" , Univ. of New-Hamphire , 1970 .
- [7]Desale G. and Nicholson w .((Endoprimitive Rings)), J . of Algebra , 70 (1981) , P545-560 .
- [8] EL-BastZ .A .and Smith P.P.((Multiplication Modules)), Camm . In Algebra , 16 (1988) , P755-779 .
- [9]Ghaleb, A.H. " Generalization of Regular Modules and pure submodules" Ph.D. Thesis , Univ. of Baghdad ,2015 .
- [10]Goodreal , K.R. "Von Newman Regular Rings " , Pitman publishing limited 1979 .
- [11]Mohmood ,A.S. "On Von Newman Regular Rings " , Ms.C. Thesis, Univ. of Mousl , 1990 .
- [12]Shwkaea , M.R., "Weak- Maximal ideals and weak -Maximal submodules" Ms.C. Thesis Univ. of Tikrit 2013 .

بحوث

الفيزياء

Study the effect of irradiation by CO₂ laser on optical properties

of pbS thin films

Awatif S. Jassim

Tikrit University – College of Science – Department of Physics

Abstract

In this study, Lead sulphide (PbS) thin films were grown on glass substrates using thermal evaporation technique with pressure 10^{-6} torr. The films were annealed to 100° C by using vacuum oven under pressure 10^{-2} mbar and the samples irradiated by CO₂ laser of power (1 watt) and wave length (10.6) μm at distance (10 cm) from the source during (5 sec) . IR spectrophotometer in the range (400– 4000) cm^{-1} has been used to study the optical characteristics of the prepared thin films . Optical constants were calculated from transmission spectrum . we conclude from the result that the irradiation by CO₂ laser cause increasing in the absorption , extinction coefficient and imaginary part of dielectric constant , while decreasing in transmittance, reflection , band gap energy , refractive index and in the real part of dielectric constant .

1. Introduction

Lead sulfide (PbS)) a compound semiconductor known A4B6 group, where Photo optical connectivity properties possessed very good Conductive infrared range (800–3000) nm at room temperature), and is used heavily in the manufacture of optical connectivity cells used for military and civil applications alike [1]

Many research groups have an increasing interest in the development and study of this material [2–5] . band gap energy of PbS is about 0.41 eV at room temperature [6].

2. Experimental details

Lead sulphide (PbS) powder with purity 99.9% has been used to prepare pbS thin films. Thin films were deposited on glass slide substrates prepared by thermal evaporation technique

using a type (Edwards E 306A). The substrate were washed with distilled water and washed with the ethanol and finally the substrates were put in the Ultrasonic device for 10 minutes. The deposition chamber was evacuated to pressure 10^{-6} torr, prior to all deposition experiments. Molybdenum boats (Mo) were used in this experiment and the distance between the PbS powder and the substrate was 16 cm. All the samples were prepared at room temperature and they annealed in 100°C by using under vacuum oven with pressure (10^{-2} mbar). The thickness of the prepared films was 300 nm . The thin films were irradiated using CO_2 laser of power (1 watt) and wavelength ($10.6 \mu\text{m}$) at distance (10 cm) from the source during (5 sec) and for measuring transmittance spectra IR spectrophotometer was used , the optical measurements was carried at before and after irradiation of the sample by the CO_2 laser at room temperature and at 100°C .

3.Results and discussions:

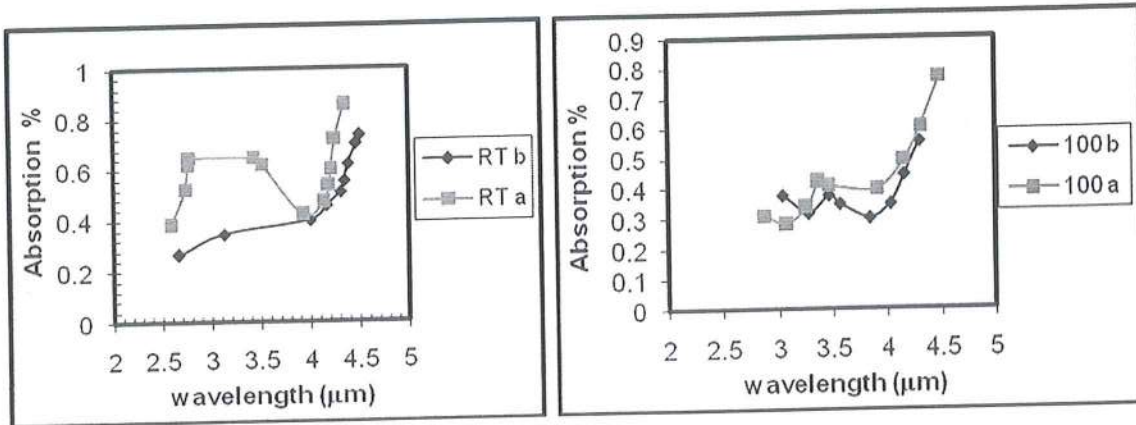
The optical properties of PbS thin films are determined from the transmittance T measurements, the optical absorption A was calculated from the relation:

$$A = \text{Log } 1/T \dots\dots\dots (1)$$

The reflection from the surface of the prepared thin films was calculated from the relation [7]:

$$R = 1 - A - T \dots\dots\dots (2)$$

The plot of optical absorption versus wavelength (μm) at room temperature and at 100°C before and after irradiation with CO_2 laser are shown in Figure (1) , we note increase in the absorption value with increasing wave length also we note the absorption is small in short wave lengths less than wave length of band gap. Also the irradiation by CO_2 laser cause increased in the value of the absorption That due to generate donor levels inside the forbidden energy gap and close the conduction band [8,9].

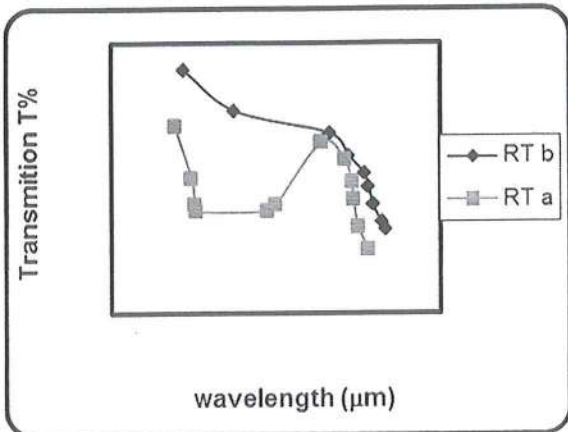


(a)

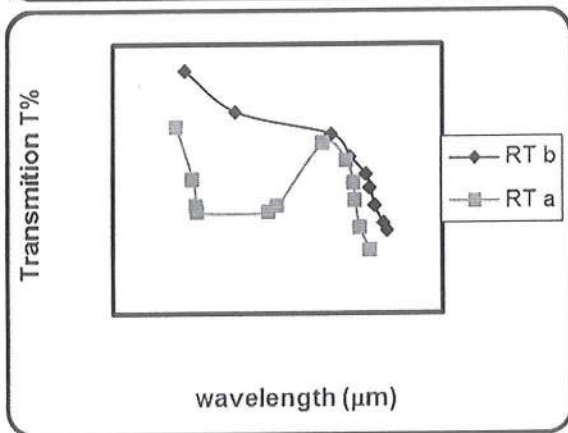
(b)

Figure (1) absorption as a function to wavelength (μm) before and after irradiation with CO_2 laser (a) at Room temperature (b) 100°C

Figure (2) are shown the transmittance spectra as a function to the wavelength at room temperature and at 100°C before and after irradiation with CO_2 laser. which show that the value of transmittance is high at the short wave lengths and decrease toward the long wavelengths and is showing a small decrease in the value of transmittance after irradiation by CO_2 laser , because to increase in the absorption value .



(a)



(b)

Figure (2) transmittance as a function to wave length (μm) before and after irradiation with CO_2 laser (a) at Room temperature (b) 100°C .

Figure (3) are shown the reflectance spectra as a function to the wave length at room temperature and at 100°C before and after irradiation with CO_2 laser , from this figure we notes the value of reflectance increase with increase wave length until reach a maximum value then decrease. We also note a decrease in reflectance values after irradiation with CO_2 laser, this is due to the increase in the value of absorption [10].

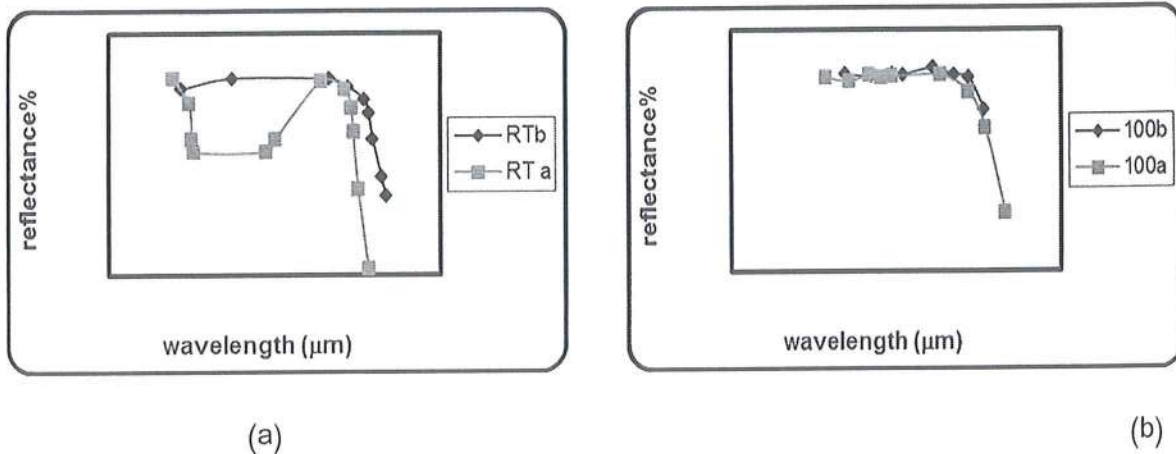


Figure (3) reflectance as a function to the wave length before and after irradiation with CO₂ laser(a) at Room temperature (b) 100 ° C.

"The theory of optical absorption gives the relationship between the absorption coefficient α and the photon energy $h \nu$ for direct allowed transition as "[11]:

$$\alpha \propto (h \nu - E_g)^{1/2} \dots \dots \dots (3)$$

$$(\alpha h \nu)^2 = A_0 (h \nu - E_g) \dots \dots \dots (4)$$

E_g is the band gap energy.

Description of Lambert absorbance by the relationship between the intensity of incident light (I_0) and transmitted light intensity (I) with the following formula [11]:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \dots \dots \dots (5)$$

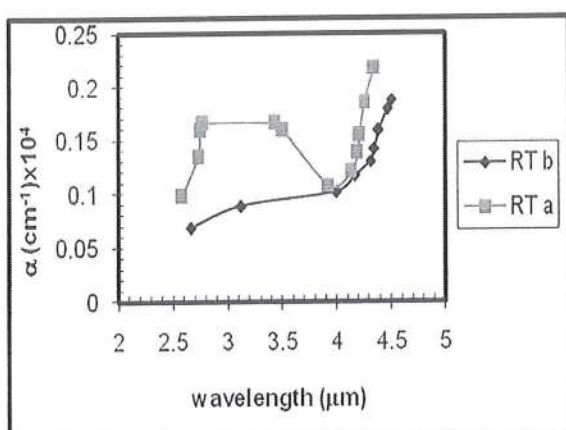
t is the thin film thickness.

After conducting mathematical simplifications, we get:

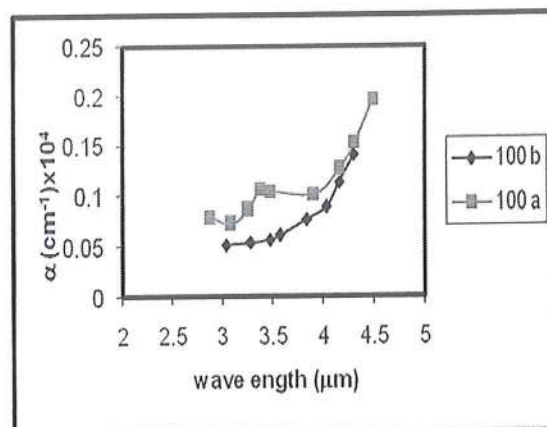
$$\alpha = 2.303A / t \dots \dots \dots (6)$$

And the magnitude ($A = \log I_0/I$), it reflects the amount of decrease in the incident energy

Figure (4) shows a plot of absorption coefficient as a function to the wave length at room temperature and at 100 ° C before and after irradiation with CO₂ laser , from this figure we note that the value of absorption coefficient increase with increasing wavelength before and after irradiation with CO₂ laser, the increase in the absorption coefficient with the energy of a photon due to generate donor levels inside the forbidden energy gap and close the conduction band.



(a)



(b)

Figure (4) absorption coefficient as a function to the wave length before and after irradiation with CO₂ laser(a) at Room temperature (b) 100 ° C.

A Plot of $(\alpha h\nu)^2$ as function of the photon energy for PbS thin films at room temperature before and after irradiation with CO₂ laser are show in figure (5) . Linearity of the plots indicates that the material is of direct band gap nature. Extrapolation of linear portion of the graph to the energy axis at $\alpha = 0$ gives the band gap energy E_g . From fig.(5) the energy band gap decrease for sample irradiation by laser , which is equal to 0.52eV before irradiation and equal to 0.51 eV after irradiation . Figure (6) are shown the value of the band gap energy for PbS thin films at 100 ° C before and after irradiation with CO₂ laser, which is equal to 0.545eV before irradiation and equal to 0.54 eV after irradiation. The lower value of E_g after irradiation

was attributed to the creation of energy states in the band gap [12] at the time of film irradiation.

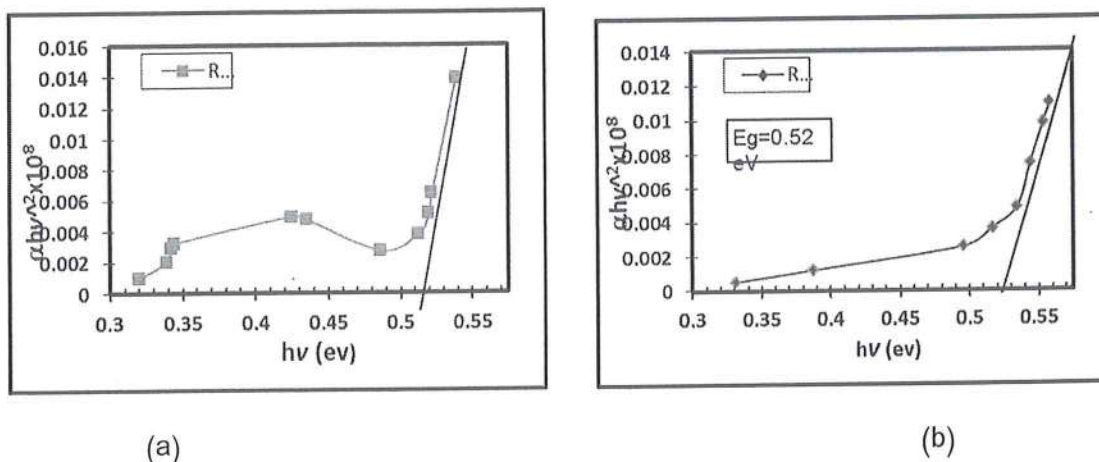


Figure (5) the $(\alpha h\nu)^2 \times 10^8$ as a function to the photon energy at room temperature (a) before irradiation with CO₂ laser (b) after irradiation with CO₂ laser

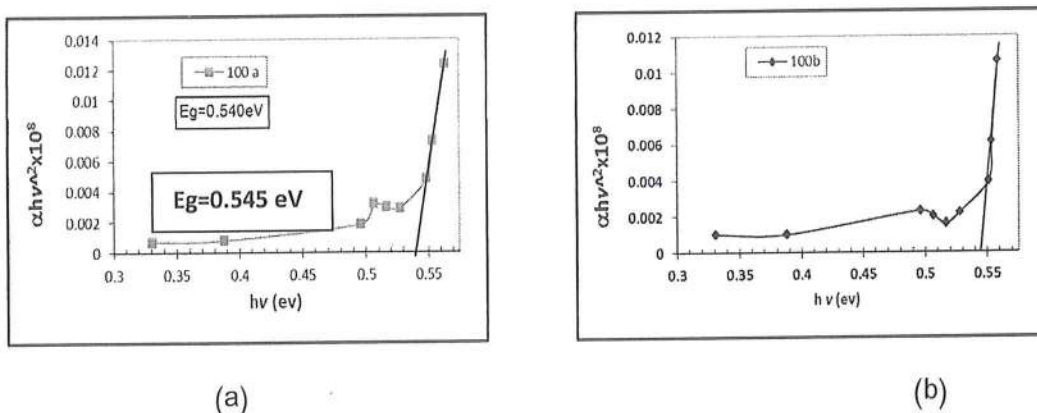


Figure (6) the $(\alpha h\nu)^2 \times 10^8$ as a function to the photon energy at 100 ° C (a) before irradiation with CO₂ laser (b) after irradiation with CO₂ laser

The extinction coefficient was calculated from the relation [13]:

$$K_o = \alpha\lambda/4\pi \dots \dots \dots (7)$$

The Extinction coefficient as a function to the wavelength at room temperature and 100 ° C before and after irradiation with CO₂ laser are shown in figure (7) , from figure we notes increasing in the Extinction coefficient with increasing wavelength before and after irradiation

with CO₂ laser and its behavior similar to absorption coefficient behavior according to equation (7).

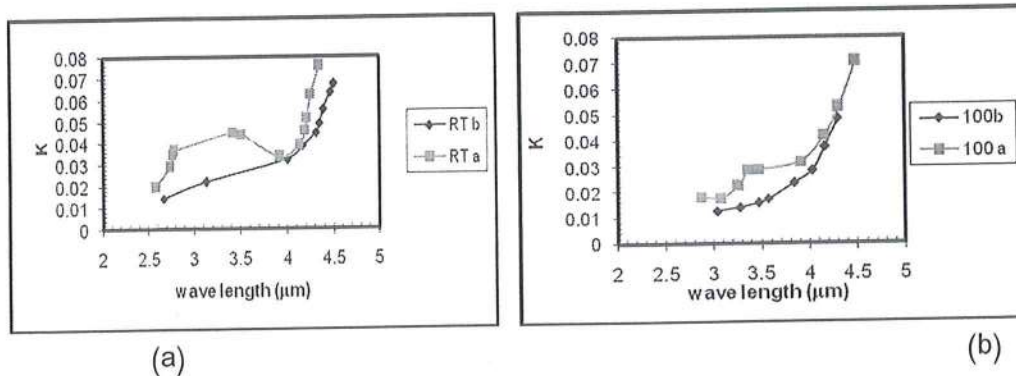


Figure (7) The Extinction coefficient as a function to wave length (μm) before and after irradiation with CO₂ laser (a) at Room temperature (b) 100 ° C.

Refractive index (n) defines as the ratio between the speed of light in vacuum (c) to the speed of the material (v), And calculate the refractive index of thin films prepared from the following equation [14]:

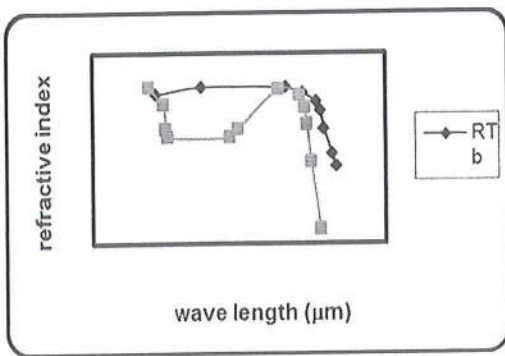
$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 - 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \dots\dots\dots(6)$$

Dielectric Constant is represent to the ability of material to polarized, usually described as interactions between light and middle charge, and consequent polarization of charge, the complex dielectric constant of middle, We can write the real and imaginary part of dielectric constant as follows [15]:

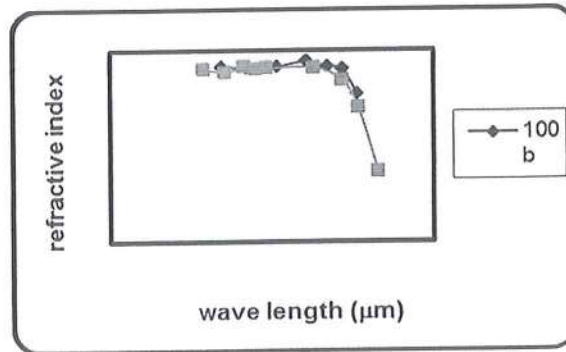
$$\begin{aligned} \epsilon_r &= n^2 - K \dots\dots\dots(7) \\ \epsilon_i &= 2nK \end{aligned}$$

Where ϵ_r is the real part of dielectric constant, while ϵ_i imaginary part of dielectric constant represents the absorption associated with free carriers.

The variations of the refractive index with wavelength are shown in figure (8). It is observed that the refractive index increase with increasing wavelength until reach a maximum value then decreases. Also we notes that the refractive index decreases after irradiation with CO₂ laser. This is similar to behavior of the reflectance value.



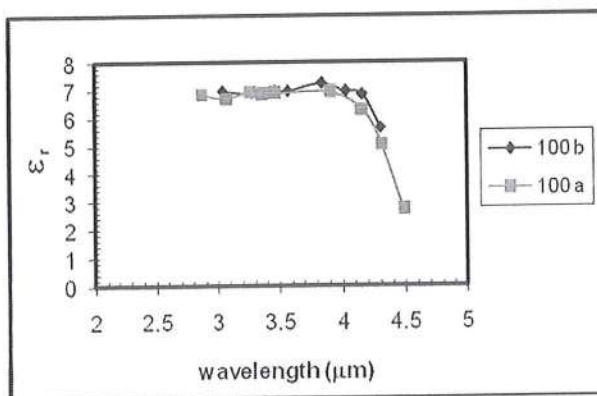
(a)



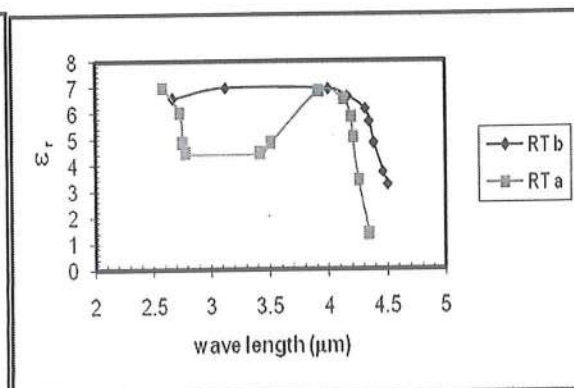
(b)

Figure (8) The refractive index as a function to wavelength (μm) before and after irradiation with CO_2 laser (a) at Room temperature (b) 100°C .

Figure (9) show the variation of real part of dielectric constant (ϵ_r) as a function to wave length, we note that (ϵ_r) are gradually increased by increasing the wavelength until reach high value then decrease as wavelength increase. "The high value of the real part of dielectric constant indicate that the PbS film has ability to polarize". Also we note that the value of the real part of dielectric constant decreases after irradiation with CO_2 laser, the curve of real part of the dielectric constant (ϵ_r) changes similar to the refractive index (n) curve change because it depend on the refractive index value [16]



(a)



(b)

Figure (9) The real part of dielectric constant as a function to wave length (μm) before and after irradiation with CO_2 laser (a) at Room temperature (b) 100°C .

The imaginary dielectric constant (ϵ_i) various wave length was shown in figure (10) , the behavior of ϵ_i is similar to ϵ' and K [15].

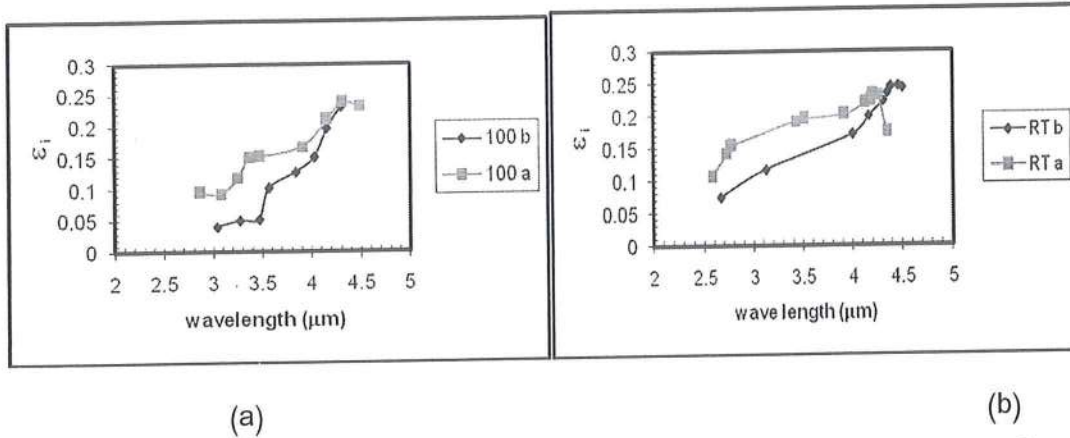


Figure (10) The imaginary part of dielectric constant as a function to wave length before and after irradiation with CO₂ laser (a) at Room temperature (b) 100 ° C.

4. Conclusions:

We can conclude from the results that the irradiation PbS thin film by CO₂ laser due to

1. Increase in the absorption value , absorption coefficient α , the extinction coefficient and imaginary part of dielectric constant
2. Decrease in the transmittance, reflectance, the value of the energy gap , refractive index , and in the real part of dielectric constant .

5. References

- [1] L.Pintilie ,E.Pentia,I.Matei , J.Appl.Phys.,Letters,Vol.4, No.73, P.547, (1998).
- [2] J.J. Valenzuela-J'auregui, R. Ram'irez-Bon, A. Mendoza-Galva'na, M. Sotelo-Lerma "Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different Temperatures " , Thin Solid Films 441 ,p.104-110(2003)

- [3] M. A. Barote, A. A. Yadav, T. V. Chavane, U. Masumdar, " Characterization and photoelectrochemical properties of chemical bath deposited n-PbS thin films" , Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 6, No 3, p. 979 – 990, July – September 2011
- [4] E. Pentia, L. Pintilie, I. Matei, T. Botila, E. Ozbay, " Chemically prepared nanocrystalline PbS thin films" , Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 3, No. 2, p. 525 – 530, June 2001.
- [5] Manal M. Abdulla, Noor H. Hasan, Hanaa I. Mohammed, Ghuson H. Mohamed, Kadhim A. Al-Hamdani and Ameer F. Abdulameer, " Investigation of optical properties of the PbS/CdS thin films by thermal evaporation , Journal of Electron Devices, Vol. 12, 2012, pp. 761–766
- [6] E. Pentia, L. Pintilie, I. Matei, T. Botila, E. Ozbay, " CHEMICALLY PREPARED NANOCRYSTALLINE PbS THIN FILMS", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 3, No. 2, June 2001, p. 525 – 530.
- [7] Obaid Y.N., Agool, I.R. Alwan, S.Th.. "SC. J. Iraqi Atomic Energy Commission", Vol.2, (2002).
- [8] C. Kittel "Introduction to solid state physics", 8th edition, John Wiley & Sons, Inc., (2005).
- [9] M. Y. Nadeem, Waqas Ahmed, "Optical Properties of ZnS Thin Films", Turk J. Phy., Vol. 24, pp. 651–659, (2000).
- [10] Adnan R. Ahmed, "Study of The Optical Properties for (CdS) Radiated by (He-Ne Laser)", Tikrit Journal of Pure Science, Vol.12, No1, pp.82–84, (2007).
- [11] M.Y. NADEEM, Waqas AHMED "Optical Properties of ZnS Thin Films", Turk J. Phy, 24, p. 651 – 659, (2000).
- [12] Hani H. Ahmed, "Study Some Optical Properties and Structures of CdS Pure Thin Films After and Before Effect by Laser", Tikrit Journal of Pure Science, Vol.12, No1, pp.72–76, (2007).
- [13] E.I. Ugwu, D.U. Onah, " Optical Characteristics of Chemical Bath Deposited CdS Thin Film Characteristics within UV, Visible, and NIR Radiation", *The Pacific Journal of Science and Technology*, Vol. 8, NO. 1, (2007).

[14] Saliha Ilican ,Muhsin Zor , Yasemin Caglar and Mujdat Caglar ,"Optical characterization of the CdZn(S_{1-x}Se_x)₂ thin films deposited by spray pyrolysis method ", Optica. Applicata, Vol. XXXVI, No.1,pp.29–37, (2006).

[15] H.J.Fan,R.Scholz,F.M.Kolb., J.Appl., Vol.A79, P:1895–1900, (2004).

[16] Najat A. Daham , Ahmed Kh. AL-Rawi , Ghuson H. Mohamed , " Comparison Study between The Effect of (He–Ne) Laser Irradiation and Heat Treatment on The Optical Properties of Dichromium Trioxide Thin Film ", Ibn Al-Haitham journal for pure &Applied Science , Vol.23 No.(3)2010.

دراسة تأثير التشعيع بليزر CO₂ على الخواص البصريه للاغشية الرقيقه لـ PbS

عواطف صابر جاسم

جامعة تكريت- كلية العلوم - قسم الفيزياء

الخلاصة

تم في هذه الدراسة ترسيب اغشية رقيقة من مادة كبريتيد الرصاص (PbS) على قواعد من الزجاج والمحضرة بطريقة التبخير الحراري الفراغي تحت ضغط (10^{-6} torr) وتم تلمين الاغشية بدرجة حرارة ($100^{\circ}C$) باستخدام فرن مفرغ من الهواء ويضغط (10^{-2} torr) وقد تم تشعيع العينات بليزر CO₂ ذو طاقة (1watt) وطول موجي ($10.6\mu m$) وعلى بعد (10cm) من المصدر، ولمدة (5 sec). استخدام مطياف IR بمدى $400-4000\text{ cm}^{-1}$ لدراسة الخواص البصرية للأغشية المحضرة، ومن خلال دراسة طيف النفاذية تم حساب الثوابت البصرية. واستنتج من النتائج ان التشعيع بالليزر ادى الى زيادة كل من الامتصاصيه ومعامل الامتصاص ومعامل الخمود والجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي بينما ادى الى نقصان في النفاذيه والانعكاسية وطاقة الفجوة ومعامل الانكسار والجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي .

دراسة مقارنة بين تركيز الرادون في الترب السطحية والعميقة باستخدام كاشف الاثر النووي

CN-85

هدى سعدي علي¹، أسماء أحمد عزيز¹ ، عمار عبد عبدالله¹

¹جامعة تكريت - كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الفيزياء

الخلاصة

تم في هذا البحث حساب تراكيز الرادون في التربة السطحية والعميقة لقضاء سامراء والبيجي والضلوعية وحماة شهاب باستخدام كاشف الاثر النووي CN-85 وقد اظهرت النتائج ان اعلى تركيز للرادون في التربة السطحية كان في منطقة البيجي (6653.14 Bq/m^3) ثم حماة شهاب (5817.44 Bq/m^3) والضلوعية (5083.92 Bq/m^3) وسامراء (4372.66 Bq/m^3) اما في الترب العميقة فكان اعلى تركيز في سامراء (10671.92 Bq/m^3) ثم حماة شهاب (8195.54 Bq/m^3) والبيجي (6805.94 Bq/m^3) والضلوعية (5522.76 Bq/m^3) وبصورة عامة اظهرت النتائج ان تركيز الرادون بالترب العميقة اعلى منه في الترب السطحية.

المقدمة

أن الكشف عن وجود الرادون داخل التربة وينسب أعلى من الحد الطبيعي ليدل على تهديد واضح للبيئة العامة وما تحتويه من إنسان أو نبات أو حيوان. ان الرادون من عناصر الجدول الدوري، تبلغ كثافته (9.7 kg/m^3) ودرجة غليانه ($-61.8 \text{ }^\circ\text{C}$) ودرجة إنجماده ($-71.0 \text{ }^\circ\text{C}$) وهو غاز مشع عديم اللون والرائحة وهذه الخواص تصعب عملية الكشف عنه. يتولد غاز الرادون Rn^{22} نتيجة للتحلل التلقائي Spontaneous Decay لعنصر الراديوم Ra^{226} . إن وجود الراديوم في منطقة ما في الطبيعة يعتمد على وجود اليورانيوم U^{238} . تتقسم طرائق حساب تركيز الرادون إلى طريقتين أساسيتين أولاهما طريقة القياس قصيرة الأمد إذ يتم حساب تركيز الرادون آنيا من خلال مراقبة التغيرات في مستوى انبعاث الرادون للمواقع الجيولوجية وفي التنبؤ عن الزلازل والبراكين ويستخدم في هذه الطريقة العداد التناسبي أو العداد الوميضي وحجرات التأين لقياس جسيمات ألفا، أما الثانية فهي طريقة القياس طويلة الأمد وتستخدم فيها كواشف الاثر النووي الصلبة [2].

الجزء النظري:-

لقد إزدادت مجالات استخدام كواشف الأثر النووي الصلبة بشكل كبير لما تمتلكه من مميزات منها أنها لا تحتاج الى مصادر للطاقة الكهربائية [3] ، أضافه إلى السهولة في استخدامها، كما تتميز بدقة النتائج و الحساسية العالية للإشعاع (كجسيمات ألفا والبروتونات والنيوترونات) وذات كفاءة قد تصل إلى % 100 [4] وأيضاً قابليتها على الاحتفاظ بالآثار عند خزنها لفترة طويلة من الزمن و عند الدرجات الحرارية الاعتيادية أو درجة حرارة الغرفة .

أن كاشف الأثر النووي CN-85 من الكواشف العضوية، تركيبه الكيميائي $(C_6H_8N_2)_n$ ، يمتاز بحساسية جيدة وخاصة لجسيمات الفا والجسيمات الثقيلة الأخرى ، وتكمن حساسية الكاشف في احتواء تركيبه الجزيئي على مجموعة NO_2 ، و تبلغ كثافة الكاشف $(1.52) g.cm^3$ ، ودرجة الإحلال له (D.S) Degree of Substitution (2.85)، لذا فان الرقم (85) في رمز الكاشف يشير إلى الجزء الكسري في قيمة درجة الإحلال [5] .

آلية حدوث الآثار على سطح الكاشف :

تعتمد آلية حدوث الآثار على سطح الكاشف على نوع توليد الجسيمات المشحونة في المواد الصلبة العازلة عدداً من الآثار خلال مرورها في تلك المواد ، وهذا ما يمكن ملاحظته باستخدام المجهر الإلكتروني أو الضوئي بعد اجراء عملية القشط بمادة كيميائية تعمل على إظهار مناطق التلف المتكونة . إن نوع وشكل مناطق التلف تعتمد على كتلة وطاقة وشحنة الجسيمات الساقطة و على نوع المادة الكاشفة الصلبة [6]. إن نظرية وخزة الانفجار الايوني Ion Explosion Spike هي النظرية التي من الممكن أن تفسر الآلية التي تبين كيفية نشوء الأثر . ففي البوليمرات والمتكونة من جزيئات كبيرة متكررة ومرتبطة مع بعضها تدعى المونومير ، و التي ترتبط مع بعضها في معظم اللدائن بأصرة تساهمية تغلب عليها أصرة هيدروجين _ كاربون (H-C) ، وهذه الأصرة سهلة الكسر عند تعرضها للإشعاع مما ينتج عنها سلاسل بوليمرية صغيرة ذات نهايات فعالة متأينة تسمى الجذور الحرة والتي لها القابلية على التفاعل فيما بينها أو مع الذرات الأخرى [7] ، وعليه فإن التأثير الرئيسي للأشعة على البوليمرات هو انحلالها Degradation أو تشابك جزيئاتها Cross-Linking بعضها مع بعض ، وهذان التأثيران يمثلان التغييرات الرئيسية في خواص البوليمر . إن سقوط الإشعاع على هذه البوليمرات يؤدي إلى تهيج هذه الجزيئات وتأينها وبالتالي قطع الروابط Bonds بينها ، وإحداث تلف Damage في مادة البوليمر ولا يزول في الظروف الاعتيادية ، ويعرف هذا الأثر المخزون بالآثار الكامن Latent Track [8] . إن المناطق التالفة بتأثير الإشعاع المؤين تظهر قابلية أكبر على التفاعل مع المحاليل القلوية مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH مقارنة بالمناطق السليمة وذلك بسبب امتلاك المناطق التالفة طاقة أكبر من المناطق السليمة ، لذا فإن المحلول الكيميائي يخترق المناطق المشععة بسرعة محدثاً أثراً يزداد عمقه ويتسع قطره مع زيادة زمن القشط ويمكن مشاهدة الأثر الكامن(المخزون) للإشعاع المؤين بعد إظهاره تحت المجهر الضوئي [9] .

حساب ثابت الانتشار :-

إن قياس مستوى تركيز الرادون يستند على تحديد ثابت الانتشار K . والذي من الممكن تحديده لـحجرة الانتشار المستخدمة في هذه الدراسة من العلاقات التالية [10] .

$$\rho = KCT \quad \dots\dots\dots(1)$$

حيث:

ρ كثافة الأثار بوحدة $Tr.Cm$ ، K ثابت الانتشار، C تركيز الرادون في الحيز الهوائي بوحدة $Bq.cm^{-3}$ ،
 T زمن التشعيع بالثانية و D تمثل معدل كثافة الأثار بوحدة $Tr.Cm^{-2}.h^{-1}$ وحسب المعادلة:

$$D = \rho/T = K.C \quad \dots\dots\dots(2)$$

[11] اعتماداً على الأبعاد الهندسية لـحجرة الانتشار وكما في العلاقة [K كما أنه من الممكن إيجاد ثابت الانتشار

$$K = \frac{1}{4}r(2\cos\theta_c - r/R_\alpha) \quad \dots\dots\dots(3)$$

حيث :

r نصف قطر الأنبوية المستخدمة وقيمتها $1.19 Cm$.

θ_c الزاوية الحرجة للكاشف CN-85 ومقدارها 25° .

R_α مدى جسيمات ألفا في الهواء المنبعثة من Rn^{222} وقيمتها $4.15 Cm$ وكما في المعادلة [12] :

$$R_\alpha = (0.005E_\alpha + 0.285)E_\alpha^{3/2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

حيث E_α يمثل طاقة جسيمات ألف بوحدة MeV . أن قيمة K تعتمد على الأبعاد الهندسية لـحجرة التشعيع ولذا فعند حساب K من المعادلة (3) فإن قيمة ثابت الانتشار بوحدة الطول تساوي

$$K = 0.402 Cm$$

حساب تركيز الرادون في الحيز الهوائي :-

من الممكن حساب تركيز الرادون في الحيز الهوائي للـحجرة المحصورة بين سطح العينة وسطح الكاشف في

حجرة التشعيع بوحدة $Bq.m^{-3}$ من العلاقة [13] :

$$D_{Rn^{222}} = \frac{C}{4} r (2 \cos \theta_c - r / R_a) \dots\dots\dots(5)$$

حساب تركيز الرادون في العينات :-

أما عن تركيز الرادون في العينات فيمكن إيجاده من العلاقة الآتية [14] :

$$\dots\dots\dots(6)$$

$$C_s = \lambda_{Rn} C_a h t / L$$

حيث:

C_s تركيز الرادون داخل العينات بوحدة $Bq.m^{-3}$.

C_a تركيز الرادون في الحيز الهوائي بوحدة $Bq.m^{-3}$.

λ_{Rn} ثابت انحلال الرادون ويساوي 0.1814 day.

h ارتفاع الحيز الهوائي ويساوي 9.5 Cm .

L سمك العينة ويقدر بحوالي 1.5 Cm تقريباً .

t زمن التشعيع و يقدر بالأيام وقيمه 60 يوم

المواد وطرائق العمل:-

و تتضمن المراحل الآتية:

١ - جمع العينات

تم جمع نموذجين من التربة الاول من التربة السطحية والثاني من تربة عميقة وعلى عمق (20cm) من

السطح، ثم طحنت هذه العينتين لنحصل على مسحوق متجانس وناعم لضمان توزيع متناسق من المادة المشعة في

كل عينة فيكون مستعداً للفحص والتحليل.

٢- تحضير العينات

استخدم الكاشف (CN-85) بسمك $200 \mu\text{m}$ أبعاده بحدود $1 \times 1 \text{ cm}^2$. كتقنية للكشف عن التلوث الإشعاعي وقد اختيرت تقنية القياس الطويلة الأمد بغية الحصول على آثار لجسيمات ألفا المنبعثة من غاز الرادون الصادر من العينات قيد الدراسة. وضعت العينتين في حجرات التشعيع الاسطوانية الشكل والتي يطلق عليها حجرات الانتشار وكانت الاخيرة بقطر 2.38 cm ، ثم احكم اغلاق الحجرات المذكورة بسداد مطاطي مع ابقاء المسافة بين سطح العينة و سطح السداد بمقدار 9.5 cm تركت كل عينة فترة 22 يوما لاجل الحصول على حالة التوازن المثالي (القرني) secular equilibrium تصل الى 98% بين الراديوم ووليداته من نظائر الرادون [15]. وللحيلولة دون حدوث حالة تسرب لغاز الرادون إلى خارج حجرات الإنتشار فقد تم رفع السداد المطاطي و إستبداله و بسرعة بسداد آخر يحوي في أسفله على قطعة من الكواشف المستخدمة ، ثم إغلاق هذا السداد بشريط لاصق وبشكل محكم مع المحافظة على ثبات البعد بين الكاشف و وجه العينة قبل رفع السداد. بقيت الكواشف داخل حجرات التشعيع مدة 60 يوماً

3- القشط الكيميائي chemical Etching

بعد اجراء عملية التشعيع تجري عملية القشط الكيميائي لكواشف الاثر النووي باستعمال محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي (NaOH) وبيعارية (6.25%) والتي يتم الحصول عليها باذابة 62.5 gm من NaOH في 250ml من الماء المقطر . باستعمال قنينة خاصة بتحديد التراكيز على ان يراعى انخفاض مستوى الماء في القنينة بالتبخر نتيجة الحرارة العالية المتولدة من عملية الاذابة حيث يضاف الماء الى القنينة بعد ان يتم توازنها الحراري مع المحيط يتم وضع وعاء المحلول القاشط في حمام مائي لغرض تسخينه لدرجة (60Co) و يعلق الكاشف (CN-85) ليوضع داخل محلول القشط ولمدة (80 min) وبعد انتهاء مدة القشط يؤخذ الكاشف ليغسل بالماء المقطر ويجفف .

4- المعاينة المجهرية :- Micro Scopic Viewing :

يتم في هذه المرحلة الكشف عن الآثار وذلك باختيار التكبير المناسب قدرة التكبير كانت تساوي (40x10) ومن ثم عد الآثار لوحدة المساحة باستعمال عدسة خاصة مقسمة الى عدة مربعات وتم ربط كاميرا مع المجهر لتصوير وعد الآثار والكاميرا موصلة مع الحاسوب لظهور صور الآثار على شاشة الحاسوب حيث تؤخذ 10 محاولات لكل نموذج بعد ذلك يتم حساب معدل الآثار الماخوذة لكل عينة وتحسب مساحة المربع بوضع تدريج خاص موجود على شريحة زجاجية امام العدسة الشيئية ومنه يحسب طول ضلع المربع الكبير او الصغير ومن

ثم حساب المساحة ثم يقسم معدل عدد الاثار (Nave) للانموذج (X) على المساحة المحسوبة (A) لنحصل على كثافة الاثار (ρ_x).

النتائج والمناقشة:-

يظهر الجدول (1) العينات التي اخذت من التربة السطحية للمناطق المبينة في الجدول المذكور وتقابلها مقادير كل من كثافة اثار جسيمات الفا وتركيز الرادون في الحيز الهوائي وفي العينات نلاحظ من الجدول (1) ارتفاعا في كثافة الاثار المسجلة التي تراوحت قيمها ($550.29 - 837.27$ T/cm²) وبالمقارنة مع الخلفية الاشعاعية (320 T/cm²) وبالنسبة الى تراكيز الرادون في الحيز الهوائي لحجرة التشيع فقد تراوحت بين اقل قيمة (264.05 Bq. m⁻³) لقضاء سامراء واعلى قيمة (410.99 Bq. m⁻³) لقضاء البيجي وكذلك تركيز الرادون في العينة قيد الدراسة كانت اقل قيمة في قضاء سامراء (4372.66Bq.m⁻³) واعلى قيمة في قضاء البيجي (6805.94Bq.m⁻³)، اما باقي الاقضية فقد تراوحت بين هاتين القيمتين وبهذا يتوضح التزايد في نسب غاز الرادون الى اكثر من الضعف عن الخلفية الاشعاعية البالغة (2533.68 Bq.m⁻³) مما يدل وجود تلوث اشعاعي في هذه الاقضية .

جدول رقم (1) يبين العينات للتربة السطحية من الاقضية وكثافة الاثار وتركيز الرادون في الحيز الهوائي

وداخل العينات

تركيز الرادون في العينة (Bq/m ³)	تركيز الرادون في الحيز الهوائي (Bq/m ³)	كثافة الاثار Track /mm ²	التربة السطحية
4372.66	264.05	550.29	سامراء
5083.92	307	639.78	الضلعوية
5817.44	356.33	742.6	حمادي شهاب
6653.14	401.76	837.27	البيجي

يظهر الجدول (2) العينات التي اخذت من التربة العميقة للمناطق المبينة في الجدول المذكور وتقابلها مقادير كل من كثافة اثار جسيمات الفا وتركيز الرادون في الحيز الهوائي وفي العينات نلاحظ من الجدول ارتفاعا في كثافة الاثار المسجلة التي تراوحت قيمها (بمقارنتها مع الخلفية الاشعاعية (320 T/mm²) بين (659.02 - 1343.109) T/mm²)

وبالنسبة الى تراكيز الرادون في الحيز الهوائي لحجرة التشيع فقد تراوحت بين اقل قيمة ($333.50 \text{ Bq. m}^{-3}$) لقضاء الضلوعية واعلى قيمة ($644.44 \text{ Bq. m}^{-3}$) لقضاء سامراء وكذلك تركيز الرادون في العينة قيد الدراسة كانت اقل قيمة في قضاء الضلوعية ($5522.76 \text{ Bq.m}^{-3}$) واعلى قيمة في قضاء سامراء ($1067.92 \text{ Bq.m}^{-3}$)، اما باقي الاقضية فقد تراوحت بين هاتين القيمتين وعند مقارنة نتائج التربة السطحية مع التربة العميقة تبين ان تراكيز الرادون لجميع العينات قيد الدراسة للتربة العميقة اعلى من تراكيز الرادون للتربة السطحية

جدول رقم (2) يبين العينات للتربة العميقة من الاقضية وكثافة الاثار وتركيز الرادون في الحيز الهوائي

وداخل العينات

اسم القضاء	كثافة الاثار Track /mm ²	تركيز الرادون في الحيز الهوائي (Bq/m ³)	تركيز الرادون في العينة (Bq/m ³)
سامراء	1343.109	644.44	10671.92
الضلوعية	695.02	333.50	5522.76
حمادي شهاب	1031.36	494.90	8195.54
البيجي	856.50	410.99	6805.94

الاستنتاجات:-

- 1 - ظهور زيادة ملحوظة في تراكيز غاز الرادون في نماذج التربة السطحية والعميقة عن الخلفية الاشعاعية بمقدار الضعف مما يدل على وجود نشاط اشعاعي في هذه المناطق
- 2 - نلاحظ زيادة في تركيز الرادون للتربة العميقة عن التربة السطحية وذلك لان فعالية الرادون تزداد

بزيادة العمق [16]

**A comparative study between radon concentration in surface and deep
soils using nuclear track detectors CN-85**

Huda Saadi Ali , Asmaa Ahmad Aziz , Ammar A. Battawy
Physics department ,College of Education for Pure Science, Tikrit University, Tikrit,Iraq

Abstract:

In this research concentrations of radon account in the surface and deep soil to city Samarra , Baiji , Dhuluiya and Hammad Shihab using nuclear track detector CN -85. The results showed that the highest concentration of radon in the surface soil was in Baiji area(6653.14Bq /m³) , Hammad Shihab (5817.44 Bq / m³) , Dhuluiya(5083.92 Bq / m³) and Samarra (4372.66 Bq / m³) either in deep soils was the highest concentrations in Samarra (10671.92 Bq / m³) , Hammad Shihab (8195.54 Bq / m³) , Baiji (6805.94 Bq / m³) and Dhuluiya(5522.76 Bq / m³) in general, the results showed that the concentration of radon deep soil higher than in surface soil .

References:-

1. Al-Bataina B. A., Ismail A. M., Kullab M. k. Abumurad K. M. and Mustafa H., (1997). "Radon Measurement in Different Types of Natural Waters in Jordan". Radiat. Meas. Vol.28, No. 1-6, pp (591 – 594).
- 2- Barillon R., Klein D., Chambaudet A. and Devillarad. C., (1993). "Comparison of Effectiveness of three Radon Detectors (LR-1 15, CR-39 &Sillicon Diode Pin) placed

in Cylindrical Device – Theory and Experimental Techniques" Nucl. Trak. Radiat. Meas.
22, 1-4, pp. (281 – 282).

3-Jonsson G., (1991). " *Solid State Nuclear Track Detectors in Radon Measurements in Doors and in The Soil*". Nucl. Track. Radiat. Meas.
Vol.19.No_s.1-4,pp(335-338).

4-Tell I., Bensryd I. and Rylander., (1994). " *Geochemistry and Ground Permeability as Determinates of in Door Radon Concentrations in Southern Most Sweden*" Appl. Geochemistry, Vol. 9. pp(647-655).

5-L. Abbate N., Marcuccio P., B ipace carbonara M Carioggia E, Martueci U Salaniann Simeone G, vitucciL., "Article in Italian" Med Lav, NOV – Dec (6); 527 – 539: (2002)

6-Azam, A., Naqvi A. h. and Srivastava D. S., (1995) "Radium concentration and Radon Exhalation Measurement Using LR -11 S Type II Plastic Tracks Detectors". Nucl. Geophys Vol. 9, No. 6 pp(653- 657).

7-Durrani S. A. and Bull R. K., (1987). " *Solid State Nuclear Track Detection*". Pergamon Press. Oxford.

8-Fleischer R. L., Price P. B. and Walker R. M., (1975). "Nuclear Tracks in Solids Principles and Application". University of California Press.

9-Sallet, J. tii Radon and lung cancer ", Journal of the National cancer Institute Vol. 81, No. 10, May 22, (1989).

10-احمد محمد عبيد، 2009، استخدام تقنية كاشف التلوث النووي (CR-39) للاستشعار عن التلوث الاشعاعي باليورانيوم المنضب في مناطق محددة من محافظة صلاح الدين. وقائع المؤتمر العلمي الأول لكلية العلوم - كلية العلوم / جامعة تكريت - صلاح الدين، العراق.

11-Liolios T. E., (1996). "Assessing the Risk from the Depleted, Uranium Weapons Used in Operation Allied Force". Dept. of theoreticalphys., Univ. of Thessaloniki, Thessaloniki 54006 Greece.

12-فالح لفته مطر، غاطي، 2009، دراسة تأثير اليورانيوم المنضب على الابل في صحراء جنوب العراق. وقائع المؤتمر العلمي الأول لكلية العلوم - كلية العلوم / جامعة تكريت - صلاح الدين، العراق.

13- محمد، اكرم عزيز (1993)، كيمياء اللدائن، دار الكتب** للطباعة والنشر، جامعة الموصل.

14- عبيد، احمد محمد ، " استخدام تقنية كاشف الاثر النووي (CR-39) للاستشعار عن التلوث الاشعاعي باليورانيوم المنضب في مناطق محددة من محافظة صلاح الدين. وقائع المؤتمر العلمي الأول لكلية العلوم / جامعة تكريت / العراق ، 2009.

15-Azam, A., Naqvi A. H. and Srivastava D. S., (1995) "Radium concentration and Radon Exhalation Measurement Using LR -115 Type II Plastic Tracks Detectors". Nucl. Geophys Vol. 9, No. 6 pp (653- 657).

16-Abu-Murad, K.M., Diabat, A.E. and Gharaiba, S.H., Abhath Al-Yarmouk, Basic Sci. & Eng., 12(1) (2003)13.

كشف وقياس غاز الرادون Rn^{222} في بعض نماذج البسكت والنسائل المحلية والمستوردة
والمتوفرة في الأسواق المحلية باستخدام كاشف الأثر النووي CN-85

أسماء احمد عزيز

قسم الفيزياء - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة تكريت - العراق

E-mail: asmaa.ahmed1967@gmail.com

Detection and measurement of radon Rn^{222} in some local and
imported models and models available in local markets using the
CN-85 nuclear impact detector

Asmaa Ahmad Aziz

Department of Physics, College of Education Pure Science, University
of Tikrit, Iraq

الملخص:

تم في هذه الدراسة أخذ نماذج من البسكت والنسائل المحلية والمستوردة من منشأ مختلفة (العراق، الاردن، السعودية، الامارات العربية المتحدة، ايران، تركيا، ايطاليا، بلغاريا، ماليزيا، اوكرانيا، الهند) والمتوفرة بكثرة في المحلات التجارية المنتشرة في عموم العراق .
استخدام كاشف الأثر النووي CN-85 كتقنية للكشف وقياس تركيز غاز الرادون Rn^{222} في النماذج المذكورة.

أظهرت النتائج تباين في قيم تركيز الرادون بلغت أعلى قيمة ($119,82 \times 10^2$ Bq/m³) في عينة Minibox Focus الذي منشأها بلغاريا، وأقل قيمة ($41,70 \times 10^2$ Bq/m³) في عينة (Shamayel) الذي منشأها العراق مقارنةً بالخلفية الإشعاعية البالغة ($30,03 \times 10^2$ Bq/m³) ، ويعود السبب في ذلك الى الطبيعة الجيولوجية للبلد المصنع (المنشأ)، والى اختلاف طبيعة هذه العينات ، إضافة الى اختلاف المواد الأولية الداخلة في صنع العينات (نوعها ومنشأها).

الجزء النظري

المقدمة:

يتعرض الإنسان منذ القدم إلى إشعاعات طبيعية مصدرها الأشعة الكونية ومواد مشعة أخرى وجدت في القشرة الأرضية منذ نشأته، إذ تتكون القشرة الأرضية من ثلاث سلاسل طبيعية هي اليورانيوم U^{238} ، الثوريوم

Th^{232} و U^{235} ، حيث يتولد من انحلالها جسيمات الفا وبيتا واشعة كاما، ويمكن أن تدخل هذه الجسيمات إلى جسم الإنسان عن طريق الغذاء والماء والهواء [1].

الرادون Rn^{222} غاز مشع عديم اللون والطعم والرائحة، ويعد من مصادر الإشعاع الطبيعي الذي يتولد نتيجة للتحلل التلقائي Spontaneous Decay لعنصر الراديوم Ra^{226} ، وإن وجود الراديوم في منطقة ما في الطبيعة يعتمد على وجود اليورانيوم U^{238} ، ويتفرد (غاز الرادون) بكونه المعدن الوحيد الذي يوجد في حالة غازية، وهو أثقل من الهواء بسبعة أضعاف ونصف ويوجد في كل مكان وفي جميع الأوقات، و يشكل و مشتقاته حوالي نصف الجرعة الإشعاعية المؤثرة التي يتعرض لها عموم الناس من المصادر الطبيعية مجتمعة [2].

أن الكشف عن وجود الرادون المشع في الغذاء وينسب أعلى من الحد الطبيعي ليدل على تهديد واضح لحياة الإنسان [3].

تنقسم طرائق حساب تركيز الرادون إلى طريقتين أساسيتين أولاهما طريقة القياس قصيرة الأمد إذ يتم حساب تركيز الرادون أنيا من خلال مراقبة التغيرات في مستوى انبعاث الرادون للمواقع الجيولوجية وفي التنبؤ عن الزلازل والبراكين ويستخدم في هذه الطريقة كاشف الجرمانيوم عالي النقاوة و العداد الوميضي ، أما الثانية فهي طريقة القياس طويلة الأمد ويستخدم فيها كواشف الأثر النووي للحالة الصلبة (SSNTD's)، وتعد هذه الطريقة أكثر كفاءة في قياس تركيز غاز الرادون ووليداته [4]، حيث يتم وضع الكواشف في حجرات انتشار مغلقة (Sealed Diffusion Chamber) ذات شكل اسطواني أو شبه مخروطي و توضع بصورة مواجهة للعينة المراد قياس تركيز الرادون فيها وتغلق بإحكام لمنع تسرب أو تبادل الهواء مع المحيط، وبعد انتشار غاز الرادون داخل الحجرة ينحل باعاً جسيمات ألفا وحصول حالة توازن بينه وبين وليداته، ثم يتم السماح للكاشف بالتعرض للعينة [5].

لقد ازدادت مجالات استخدام كواشف الأثر النووي الصلبة بشكل كبير لما تمتلكه من مميزات منها أنها لا تحتاج إلى مصادر للطاقة الكهربائية أضافه إلى السهولة في استخدامها، كما تتميز بدقة النتائج و الحساسية العالية للإشعاع (كجسيمات ألفا والبروتونات والنيوترونات) وذات كفاءة عالية، وأيضاً قابليتها على الاحتفاظ بالآثار عند تخزينها لفترة طويلة من الزمن عند الدرجات الحرارية الاعتيادية أو درجة حرارة الغرفة [6].

أن كاشف الأثر النووي CN-85 المستخدم في بحثنا هذا، من الكواشف العضوية، تركيبه الكيميائي $(C_7H_8N_2)_n$ ، يمتاز بحساسية جيدة وخاصة لجسيمات الفا والجسيمات الثقيلة الأخرى ، وتبلغ كثافة الكاشف $(1,02) g.cm^{-3}$ [7].

هدف هذه الدراسة هو الكشف وقياس الرادون الموجودة في نماذج البسكت والنسائل المحلية والمستوردة من مناشئ مختلفة (العراق، الاردن، السعودية، الامارات العربية المتحدة، ايران، تركيا، ايطاليا، بلغاريا، ماليزيا، اوكرانيا، الهند) ، والمتوفرة بكثرة في المحلات التجارية المنتشرة في عموم العراق، باستخدام كاشف الاثر

النوي CN-85 ، خاصة وان البسكت والنساتل تعتبر مادة أساسية لغذاء الأطفال وحتى لكبار السن وان هذه الدراسة الأولى من نوعها في العراق .

آلية حدوث الآثار على سطح الكاشف :

تعتمد آلية حدوث الآثار على سطح الكاشف على توليد الجسيمات المشحونة في المواد الصلبة العازلة عدداً من الآثار خلال مرورها في تلك المواد ، وهذا ما يمكن ملاحظته باستخدام المجهر الإلكتروني أو الضوئي بعد معاملتها بمادة كيميائية تعمل على إظهار مناطق التلف المتكونة ، إن نوع وشكل مناطق التلف تعتمد على كتلة وطاقة وشحنة الجسيمات الساقطة و على نوع المادة الكاشفة الصلبة [8] ، إن نظرية وخزة الانفجار الايوني Ion Explosion Spike هي النظرية التي من الممكن أن تفسر الآلية التي كيفية نشوء ، ففي البوليمرات والمتكونة من جزيئات كبيرة ومتكررة ومرتبطة مع بعضها تدعى المونومير ، و الأخيرة ترتبط مع بعضها في معظم اللدائن بأصرة تساهمية تغلب عليها أصرة هيدروجين _ كاربون (H-C) ، وهذه الأصرة سهلة الكسر عند تعرضها للإشعاع مما ينتج عنها سلاسل بوليمرية صغيرة ذات نهايات فعالة متأينة تسمى الجذور الحرة والتي لها القابلية على التفاعل فيما بينها أو مع الذرات الأخرى [9] ، وعليه فإن التأثير الرئيسي للأشعة على البوليمرات هو انحلالها Degradation أو تشابك جزيئاتها Cross-Linking بعضها مع بعض ، وهذان التأثيران يمثلان التغييرات الرئيسية في خواص البوليمر . إن سقوط الإشعاع على هذه البوليمرات يؤدي إلى تهيج هذه الجزيئات وتأيينها وبالتالي قطع الروابط Bonds بينها ، وإحداث تلف Damage في مادة البوليمر ولا يزول في الظروف الاعتيادية ، ويعرف هذا الأثر المخزون بالآثر الكامن Latent Track [10] .

إن المناطق التالفة بتأثير الإشعاع المؤين تظهر قابلية أكبر على التفاعل مع المحاليل القلوية مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH مقارنة بالمناطق السليمة وذلك بسبب امتلاك المناطق التالفة طاقة أكبر من المناطق السليمة ، لذا فإن المحلول الكيميائي يخترق المناطق المشععة بسرعة محدثاً أثراً يزداد عمقه ويتسع قطره مع زيادة زمن القشط ويمكن مشاهدة الأثر الكامن(المخزون) للإشعاع المؤين بعد إظهاره تحت المجهر الضوئي [11] .

حساب ثابت الانتشار :-

إن قياس مستوى تركيز الرادون يستند على تحديد ثابت الانتشار k . والذي من الممكن تحديده لجزء الانتشار المستخدمة في هذه الدراسة من العلاقات التالية [12]

$$\rho = KCT \dots\dots\dots(1)$$

حيث:

ρ كثافة الآثار بوحدة $K Tr.Cm^{-2}$ ، ثابت الانتشار، C تركيز الرادون في الحيز الهوائي بوحدة $Bq.cm^{-3}$ ، T زمن التشعيع بالثانية و D تمثل معدل كثافة الآثار بوحدة $Tr.Cm^{-2}.h^{-1}$ وحسب المعادلة:

$$D = \rho/T = K.C \quad \dots\dots\dots(2)$$

[١٣: إعتماًداً على الأبعاد الهندسية لحجرة الانتشار وكما في العلاقة]K كما أنه من الممكن إيجاد ثابت الانتشار

$$K = 1/4 r(2Cos\theta_c - r/R_\alpha) \quad \dots\dots\dots(3)$$

حيث :

r نصف قطر الأنبوبة المستخدمة وقيمهته cm ٢.٢٥ .

θ_c الزاوية الحرجة للكاشف CN-٨٥ ومقدارها ٢٥° .

R_α مدى جسيمات ألفا في الهواء المنبعثة من Rn^{222} وقيمهته $4,1٥ Cm$ وكما في المعادلة [١٤] :

$$R_\alpha = (0.005E_\alpha + 0.285)E_\alpha^{3/2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

حيث E_α يمثل طاقة جسيمات ألف بوحدة MeV . أن قيمة K تعتمد على الأبعاد الهندسية لحجرة التشعيع ولذا فعند حساب K من المعادلة (٣) فان قيمة ثابت الانتشار بوحدهات الطول تساوي $K = ٠,٧٩٣ Cm$.

حساب تركيز الرادون في الحيز الهوائي :-

من الممكن حساب تركيز الرادون في الحيز الهوائي للحجرة المحصورة بين سطح العينة وسطح الكاشف في حجرة التشعيع بوحدهات $Bq.m^{-3}$ من العلاقة [١٤] :

$$D_{Rn^{222}} = \frac{C}{4} r(2Cos\theta_c - r/R_\alpha) \quad \dots\dots\dots(5)$$

حساب تركيز الرادون في العينات :-

أما عن تركيز الرادون في العينات فيمكن إيجاداه من العلاقة الآتية [١٥] :

$$C_s = \lambda_{Rn} C_a ht / L \quad \dots\dots\dots(6)$$

حيث:

C_s تركيز الرادون داخل العينات بوحدة $Bq.m^{-3}$.

C_a تركيز الرادون في الحيز الهوائي بوحدة $Bq.m^{-3}$.

λ_{Rn} ثابت انحلال الرادون ويساوي ٠,١٨١٤ day

h ارتفاع الحيز الهوائي ويساوي $4,8 \text{ Cm}$.

L سمك العينة ويقدر بحوالي $1,5 \text{ Cm}$ تقريباً .

t زمن التشعيع و يقدر بالأيام وقيمه ٦٠ يوم .

الجزء العملي

جمع وتحضير العينات:

تم جمع إحدى عشر نموذجاً من البساكت والنسائل المحلية والمستوردة من مناشئ مختلفة (العراق، الاردن، السعودية، الامارات العربية المتحدة، ايران، تركيا، ايطاليا، بلغاريا، ماليزيا، اوكرانيا، الهند) والمتوفرة بكثرة في المحلات التجارية المنتشرة في عموم العراق .

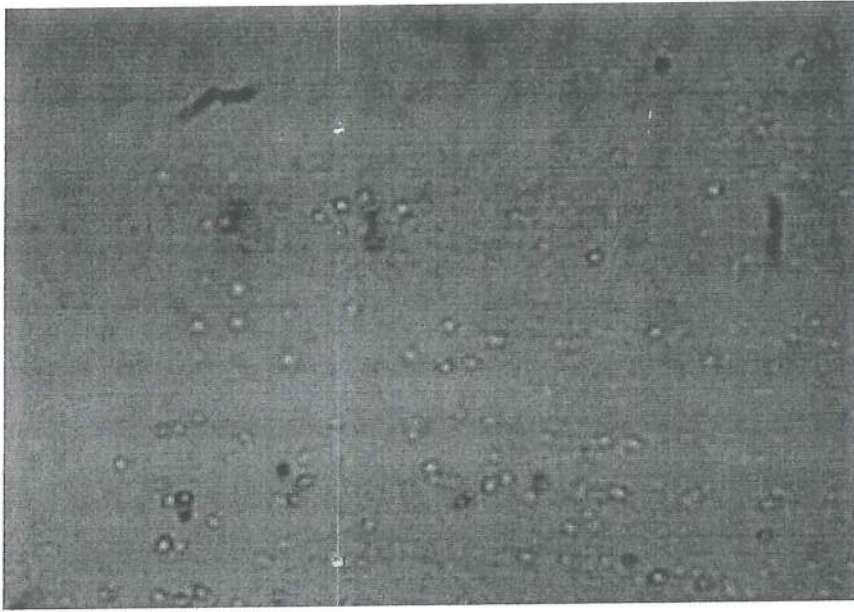
تم تجفيف النماذج بتعريضها لأشعة الشمس لفترة (٧٢) ساعة لضمان جفاف النماذج بشكل كامل (لان الرطوبة تؤثر على قيمة الوزن الحقيقي للنموذج) . ثم تم طحن النماذج باستخدام مطحنة كهربائية واستخدم مشبك ذو قطر واحد ملم للغرلة وذلك للحصول على نماذج متجانسة من المادة المشعة في كل عينة فيكون مستعداً للفحص والتحليل .

استخدم الكاشف CN-٨٥ كتقنية للكشف عن التلوث الإشعاعي وقد اختيرت تقنية القياس الطويلة الأمد بغية الحصول على آثار لجسيمات ألفا المنبعثة من غاز الرادون الصادر من العينات قيد الدراسة، كان الكاشف CN-٨٥ المستخدم ذو سمك $175 \mu\text{m}$ أبعاده بحدود $1 \times 2 \text{ cm}^2$ ، بعدها تم تعريض العينات المستخدمة أمام الكاشف المذكور و بواقع ٥٠ غرامات من كل عينة ، ثم حُددت الكمية المراد دراستها بميزان ذو حساسية تصل إلى 10^{-2} gm . وضعت العينات في حجرات التشعيع الاسطوانية الشكل والتي يطلق عليها حجرات الانتشار وكانت الأخيرة بقطر 2.25 cm ، ثم أُحکم إغلاق الحجرات المذكورة بسداد مطاطي مع إبقاء المسافة بين سطح العينة و سطح السداد السفلي الحاوي على قطعة الكاشف بمقدار $4,8 \text{ cm}$ [١٥] . وبعدها تترك كل عينة فترة ٢٢ يوماً لأجل الحصول على حالة التوازن المثالي (القرني) Secular equilibrium تصل إلى ٩٨٪ بين الراديوم ووليداته من نظائر الرادون .

وللحيلولة دون حدوث حالة تسرب لغاز الرادون إلى خارج حجرات الإنتشار فقد تم رفع السداد المطاطي و استبداله بسرعة لسداد آخر يحوي في أسفله على قطعة من الكاشف CN-٨٥ ثم إغلاق هذا السداد بشريط لاصق وبشكل محكم مع المحافظة على ثبات البعد بين الكاشف و وجه العينة قبل رفع السداد ، بقيت الكواشف داخل حجرات التشعيع فترة ٦٠ يوماً . بعدها تم رفع كل الكواشف و تهيأتها لعملية القشط الكيميائي باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي NaOH و بنقاوة تصل إلى ٩٨٪ ، حيث ستظهر عملية القشط كثافة الآثار التي خلفها الرادون على الكاشف ، وكانت درجة الحرارة المصاحبة لهذه العملية بمقدار 60°C ، وكان تركيز المحلول القاشط $2,5 \text{ M}$ ، والمكون من إذابة ٢٥ غرام من NaOH وزنه الجزيئي ٤٠ في ٢٥٠ مل من الماء المقطر ، و بعد حوالي اربع ساعات من عملية القشط بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تم رفع الكواشف من المحلول المذكور وغسلها بشكل جيد بالماء المقطر ثم تجفف لتهياً بوضعها تحت المجهر الضوئي و إبتداء

عملية كشف و حساب عدد الآثار الناشئة على وجه الكاشف، والشكل (1) يبين صورة لاحدى النماذج قيد الدراسة.

وبعد أن تمت عملية حساب عدد الآثار المبينة التي خلفها التفاعل الحاصل بين جسيمات ألفا (المنبعثة من غاز الرادون) و سطح الكاشف المواجه للعينات قيد الدراسة ، تم حساب الخلفية الإشعاعية للكاشف CN-85، ففي نفس الفترة التي كانت الكواشف المستخدمة معرضة للعينات قيد الدراسة كان هناك واحداً من الكواشف موضوع في إنبوبة محكمة الإغلاق و خالية من العينات ، فقد كانت الغاية من ذلك حساب الخلفية الإشعاعية للكاشف CN-85.



الشكل (1): صورة للآثار المأخوذة لإحدى العينات

النتائج والمناقشة:

يظهر الجدول (1) رمز العينة ،اسمها ومنشأها ، وكثافة الاثار (tr/m^2)، وتركيز الرادون في الحيز الهوائي ($Bq.m^{-3}$) ، وكذلك تركيز الرادون في العينة ($Bq.m^{-3}$).

نلاحظ من الجدول أن أعلى تركيز للرادون ($119,82 \times 10^2 Bq/m^3$) كان في العينة Minibox Focus الذي منشأها بلغاريا ، وفي Cremeto الذي منشأها الهند وكان تركيز الرادون فيها ($105,29 \times 10^2 Bq/m^3$)، ثم في Petit beurre Biscuyt والتي منشأها ايران وكان تركيز الرادون في هذه العينة ($104,66 \times 10^2 Bq/m^3$)، مقارنةً بالخلفية الإشعاعية التي قيمتها ($35.03 \times 10^2 Bq/m^3$).

اما عن اقل تركيز للرادون كان في بسكت Shamayel الذي منشأه العراق وكان تركيز الرادون فيه ($41,75 \times 10^2 Bq/m^3$)، ثم في Twinz Vanilla الذي منشأها الامارات العربية المتحدة وكان تركيز الرادون

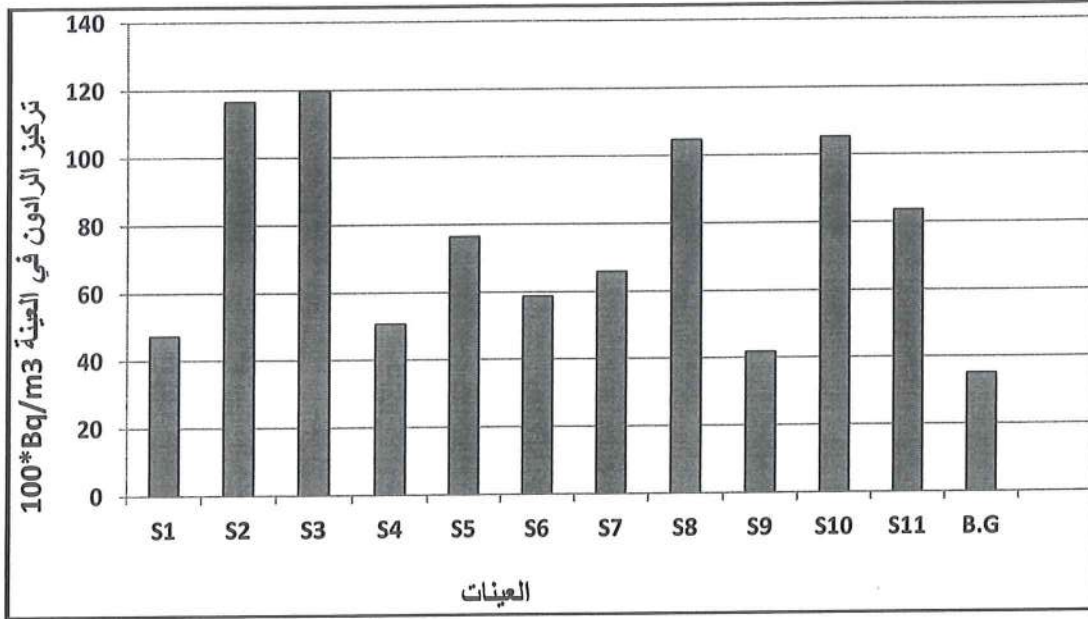
فيها ($47,21 \times 10^2 \text{ Bq/m}^3$)، ثم في Americana والذي منشأها السعودية وكان تركيز الرادون فيها ($50,69 \times 10^2 \text{ Bq/m}^3$)

جدول (1): كثافة الآثار (tr/m^2) ، تركيز غاز الرادون في الحيز الهوائي وفي العينة (Bq/m^3) المقابل لكل عينة مختلفة المنشأ .

رمز العينة	اسم العينة	المنشأ	كثافة الاثر $\text{tr/m}^2 \times 10^6$	تركيز غاز الرادون في الحيز الهوائي (Bq.m^{-3})	تركيز غاز الرادون في العينة (Bq.m^{-3}) $\times 10^2$
S1	Twinz Vanilla	الامارات العربية المتحدة	557,14	135,57	47,21
S2	Wafers Alia Vaniglia	ايطاليا	1375,00	334,47	116,49
S3	Minibox Focus	بلغاريا	1414,28	344,03	119,82
S4	Americana	المملكة العربية السعودية	598,21	145,55	50,69
S5	Lexus	ماليزيا	901,78	219,36	76,40
S6	florenci	اوكرانيا	692,85	168,53	58,69
S7	Petit beurre ETi	تركيا	776,78	188,89	65,78
S8	Petit beurre Biscuyt	ايران	1046,66	300,50	104,66
S9	Shamayel	العراق	492,85	119,88	41,75
S10	Cremeto	الهند	1242,85	302,32	105,29
S11	Mini Swiss Rall	الاردن	985,71	239,77	83,50
	الخلفية الاشعاعية		412,32	100,58	35,03

نلاحظ من الشكل (2) الذي يبين تركيز الرادون (Bq/m^3) في العينات قيد الدراسة، تباين في قيم تركيز الرادون في هذه العينات تتراوح بين قيم قريبة نسبياً من الخلفية الإشعاعية كما في عينة (Shamayel) الذي منشأها العراق، وبين قيم تبلغ تقريباً ثلاث أضعاف الخلفية الإشعاعية كما في عينة (Minibox Focus) الذي

منشأها بلغاريا ، ويعود السبب في ذلك الى اختلاف الطبيعة الجيولوجية للبلاد المنتج والى نوعية المواد الأولية الداخلة في صنع العينة واختلاف منشأ هذه المواد .



الشكل (٢): تركيز الرادون (Bq/m^3) في عينات البسكت والنساتل المختلفة المنشأ.

المصادر

١. Dyson, N. A., ١٩٨١. Nuclear Physics with Applications in Medicine and Biology, Ellis, Horwood Limited, ١٦٢ P.
٢. Al-Bataina B. A., Ismail A. M., Kullab M. k. Abumurad K. M. and Mustafa H., (١٩٩٧). "Radon Measurement in Different Types of Natural Waters in Jordan". Radiat. Meas. Vol. ٢٨, No. ١-٦, pp (٥٩١ - ٥٩٤).
٣. Barillon R., Klein D., Chambaudet A. and Devillarad. C., (١٩٩٣). "Comparison of Effectiveness of three Radon Detectors (LR-١ ١٥, CR-٣٩ & Silicon Diode Pin) placed in Cylindrical Device - Theory and Experimental Techniques" Nucl. Trak. Radiat. Meas. ٢٢, ١-٤, pp. (٢٨١ - ٢٨٢).
٤. نجم، عمار عبد الرحمن (١٩٩٧)، الكواشف الصلبة للأثر النووي واستخداماتها، مجلة الذرة والتنمية، العدد (٣)، المجلد (٩).
٥. حسين الوندواوي، (١٩٩٩). "الرادون وتأثيره على البيئة والإنسان"، مجلة الذرة والتنمية، المجلد ٩ ، العدد ٣ ، ص ٣٨-٤١

٦. Singh N.P., Singh S. &VirK H.S., (١٩٨٦). Nucl. Tracks, Vol.١٢،٧٩٣.
٧. Durrani S. A. and Bull R. K., (١٩٨٧). "Solid State Nuclear Track Detection",PergamonPress.Oxford.
٨. احمد محمد عبيد، ٢٠٠٩، استخدام تقنية كاشف التلوث النووي (CR-٣٩) للاستشعار عن التلوث الاشعاعي باليورانيوم المنضب في مناطق محددة من محافظة صلاح الدين. وقائع المؤتمر العلمي الأول لكلية العلوم - كلية العلوم/ جامعة تكريت - صلاح الدين، العراق.
٩. غايب، دوسر حسين ، رجه، باسم خلف، عبد الرحيم، زينب حازم ،(٢٠١٣). "قياس تركيز غاز الرادون المشع في الخشب المستورد والمحلي باستعمال كاشف الأثر النووي للحالة الصلبة"، مجلة بغداد للعلوم، المجلد ١٠ (٢).
١٠. Cartwright B. G. and Shirk E. K., (١٩٧٨). "A nuclear Track Recording Polymer of Unique Sensitivity and Resolution". Nucl. Inst andMeth.١٥٣:pp(٤٥٧-٤٦٠).
١١. Fleischer R. L., Price P. B. and Walker R. M., (١٩٧٥). "Nuclear Tracks in Solids Principles and Application".University of California Press.
١٢. Sinch S. and Vrk H.S., (١٩٨٧). Indian Journal of Pure and Applied Physics.Vol.٢٥.pp(١٢٧-١٢٩).
١٣. Miles J. C. H. and Algar R. A., (١٩٩٧). "Measurements of radon decay product concentrations under power lines", Radiation Prot, Dosimetry, Vol. ٧٤, Nol.٣,p. ١٩٣-١٩٤ .
١٤. Cartwright B. G. and Shirk E. K., (١٩٧٨). "A nuclear Track Recording Polymer of Unique Sensitivity and Resolution". Nucl. Inst andMeth.١٥٣:pp(٤٥٧-٤٦٠).
١٥. فالحة لفته مطر، غاطي، ٢٠٠٩، دراسة تأثير اليورانيوم المنضب على الابل في صحراء جنوب العراق. وقائع المؤتمر العلمي الأول لكلية العلوم - كلية العلوم/ جامعة تكريت - صلاح الدين، العراق.

Detection and measurement of radon Rn^{222} in some local and imported models and models available in local markets using the CN- λ^0 nuclear impact detector

Asmaa Ahmad Aziz

Department of Physics, College of Education Pure Science, University of Tikrit, Iraq

E-mail: asmaa.ahmed1967@gmail.com

Abstract:

In this study, samples of local and imported biscuits and nastal were collected from different sources (Iraq, Jordan, Saudi Arabia, United Arab Emirates, Iran, Turkey, Italy, Bulgaria, Malaysia, Ukraine and India).

Use the CN- λ^0 nuclear impact detector as a technique to detect and measure the concentration of radon Rn^{222} in the models mentioned.

The results showed a difference in radon concentrations the highest value ($119,82 \times 10^3$ Bq / m^3) in Bulgaria's Minibox Focus and the lowest value ($41,70 \times 10^3$ Bq / m^3) in the Shamayel sample, which originated in Iraq compared to the radiant background of ($30,03 \times 10^3$) Bq / m^3 , due to the geological nature of the plant (origin), the different nature of these samples, as well as the different raw materials involved in the manufacture of samples (type and origin).

The study of the electrical properties of the membrane cadmium sulfide

tinged with chlorine CdS:Cl

NiranFadhilAbd Al Jabbar

Department of Physics, College of Education, University of Tikrit, Iraq

Abstract

Chemical spray pyrolysis method has been depositing CdS:Cl membrane on glass slides at the temperature (632K). Hall effect measurements were studied to determine the type of charge carriers and activation energy and examined the reliability of conductivity at the temperature. The result of Hall effect measurements the films were negative type, and show that the films have two activation energies (E_{a1}, E_{a2}) and refers to mechanisms of conductivity, it was found that the electrical conductivity decreased with increasing Cl.

Key words: CdS:Cl film, electrical properties, Hall effect

Introduction:

The Hall effect is a galvanomagnetic effect, which was observed for the first time in 1880. The Hall effect describes the behavior of the free carriers in a semiconductor when applying an electric and a magnetic field. It is one of the most important effects in the determination of the parameters that characterize from the electrical point.

The study of electrical conductivity (σ) as a function of temperature is a best criterion to determine the behavioral electrical conductivity in thin-film materials semiconducting by identifying the necessary energy values to realize delivery

operations rely Mechanical Hall effect on Shedding the field of a magnetic field and the direction perpendicular to the electric current movement through the semiconductor, the power will deviates from its path because of the original Lorentz force (Lorentz force (F_L)). And that change in the direction of movement of charge carriers. According to right-hand rule and lead the accumulation of charge carriers (electrons) and collects at the bottom of the upper semiconductor. Gathered gaps at the upper side and that balance appears between the force generated from the area of Hall effect (F_H) and the strength of the Lorentz (F_L) generated by the magnetic field and thus the outcome of zero power [1] The study of the Hall effect and the means to measure directly to find out charge carriers, intensity and Agitated in materials.

Hall coefficient can find out by using the relationship [2].

$$R_H = \frac{V_H}{I_x} \times \left[\frac{t}{B_z} \right] \dots\dots\dots(1)$$

t: the thickness of thin film, v_H :Hall voltage

B_z : magnetic field, I_x current.

When a slope between V_H , I_x negative and mean that the charge carriers of the type of N-type. If the slope of the curve is positive it is the type of P-type[2].

To calculated the concentrations of carriers using the relationship: [3]

$$R_H = \frac{-1}{n_e} \dots\dots\dots (2)$$

n: the concentration of charge carriers unit size.

the determination of the Hall mobility (μ_H) of the charge carriers in the respective semiconductor.[4 ,7]:

$$\mu_H = \sigma |R_H| \dots\dots\dots(3)$$

μ_H :Hall mobility($\text{cm}^2\text{v.s}$)

σ :electrical connectivity of the semiconductor Expresses by the relationship:[5].

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_{RT}}\right) \dots\dots\dots(4)$$

E_a : activation energy σ :connectivity ,

K_B : Boltzmann's constant($\text{J}\backslash\text{k}$)

T: temperature

It is the above equation, we find

$$E_a = \text{Slope} \times 0.08613 \text{ relation [6]}$$

The resistivity calcution by relation:-

$$\rho = \frac{R \cdot b \cdot t}{L} \dots\dots\dots (5)$$

ρ :Resistivity

R:Membrane resistance

b: Membrane width

t :The thickness of the membrane.

L :The distance between the poles of aluminum

Practical part and the results:

The use of masks made of aluminum foil cut to suit the requirements of the measurement. Where was the deposition of aluminum thin-film CdS: Cl and deposited on a glass substrate .contacts in fig(A)and(B) were fabricate from (aluminum foil)to form an contact is necessary to stady the electrical properties .this contact deposited by chemical spray pyrolysis method.

.Hall measurements were made on the prepared membranes to determine the type of charge carriers and to find a hall coefficient (R_H) and the concentration of carriers(N_d) and mobility(μ),using the Halleffect measurement system of a kind (H MS3000) company factor by (Ecopin)from Taiwanyoriginator.using a magnetic field ($B=1.3$ Tesla) were the sample is placed in the device and the magnticfield is placed on it.

Through the value of the Hall coefficient, it is possible to identify the type of charge carriers .If positive, the membarane type is p-type, either negative if it is of n-type

Table (1) the values of Hall coefficient R_H and the concentration of carriers and mobility μ and pure connectivity of the membranes

Thin film	R_H cm^3/C	σ $(\Omega.\text{cm})^{-1}$	μ $\text{cm}^2/\text{v.s}$	N_d $(1/\text{cm}^3)$
Cds	-3.23×10^{-5}	3.48×10^{-5}	2.56×10^1	2.56×10^1
Cds:cl 10%	-3.39×10^{-5}	9.35×10^{-5}	1.06×10^3	5.6×10^3
Cds:cl 20%	-1.68×10^3	7.98×10^{-1}	4.58×10^3	3.10×10^{11}

increased when tinged element chlorine with increasing the proportion of tinged values.

Shown in Figure (1) and Figure (2) each change of connectivity and concentration of r

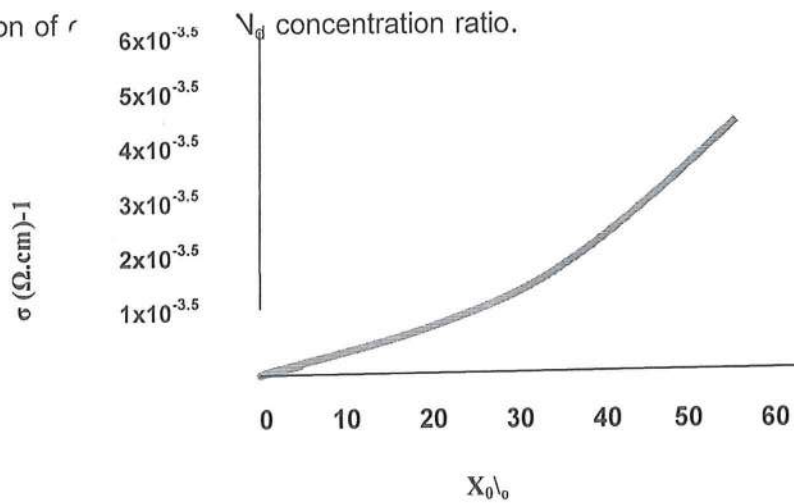
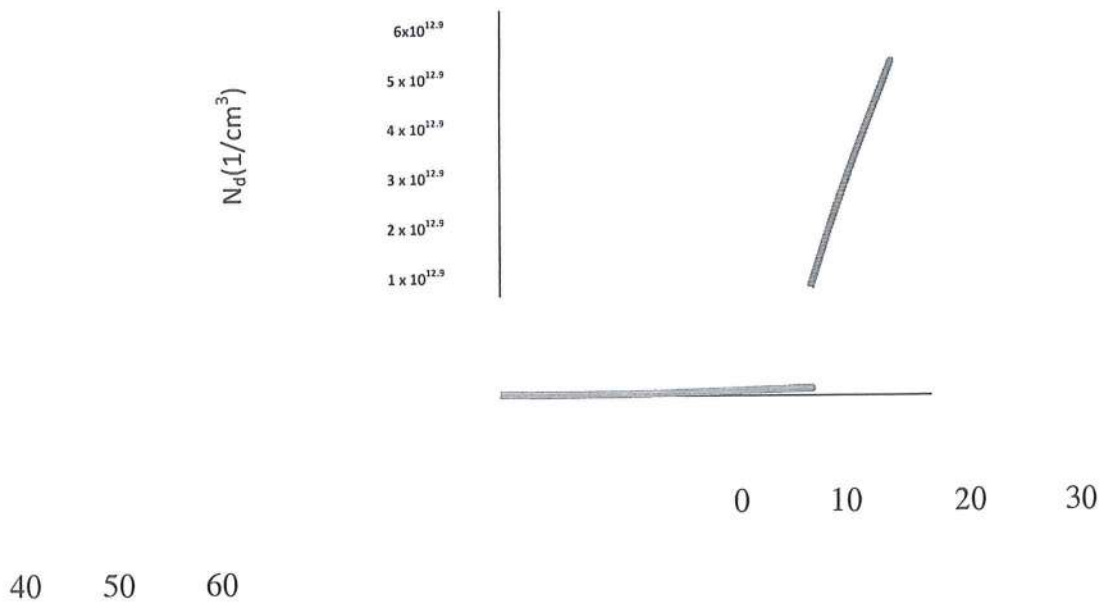


Fig (1) change of connectivity with concentration ratio.



Xolo

Fig (2) chang concentration of carriers with N_d concentration ratio.

Through the relationship number (5) account has been resistivity (ρ) and the calculation of the continuous conductivity (σ).

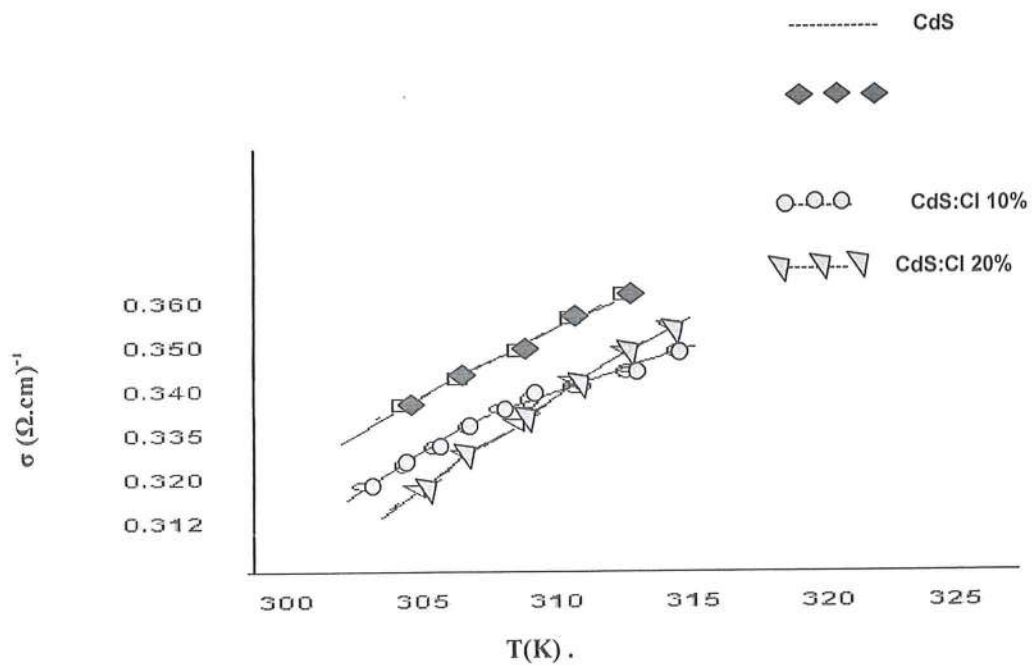
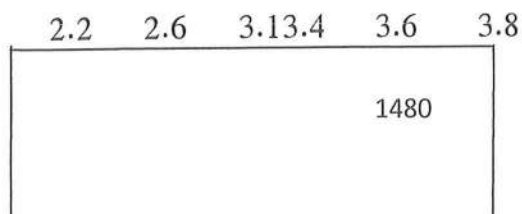
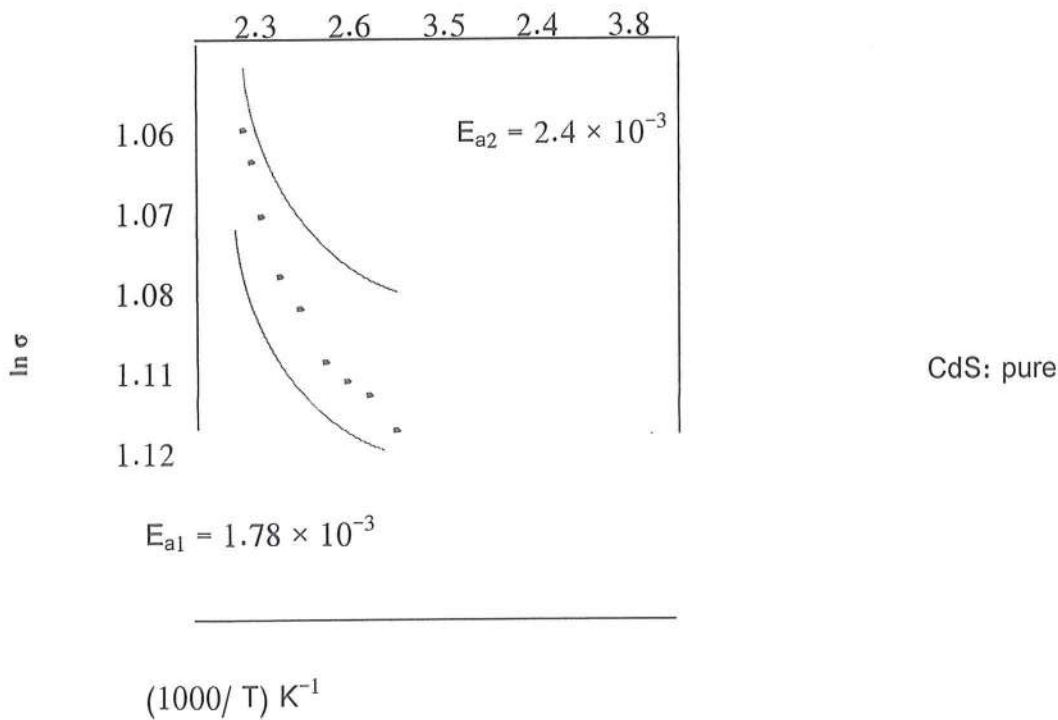


Fig (3) electrical conductivity relationship (σ) with the temperature T (K)

The study of electrical conductivity as a function of temperature is the best criterion for determining electrical in thin films by semiconductor. By determining the energy value needed for the conduction process, therefore the reliability of electrical conductivity was studied at temperature. Fig (3) shows the electrode correlation with the temperature.

As it has been the activation energy account (E_a) using the relationship (4) and find the relationship between ($\ln \sigma$) and inverted temperature ($T \times 1000$) K^{-1} .

Through Figure (4) show that the film has two activation energies (E_1 and E_2). It was found that the value of the second activation energy was found to be greater than the first activation value for all pure and porous membranes. This is consistent with the sorcerer (9,10). It has also been found that the electric conductivity is reduced gradually when chloroformers are applied. It was found that the values of electric conductivity decrease gradually when chlorination is indicated. This explains that the rate of deflection reduces the ionizing defects of the source (10,11).



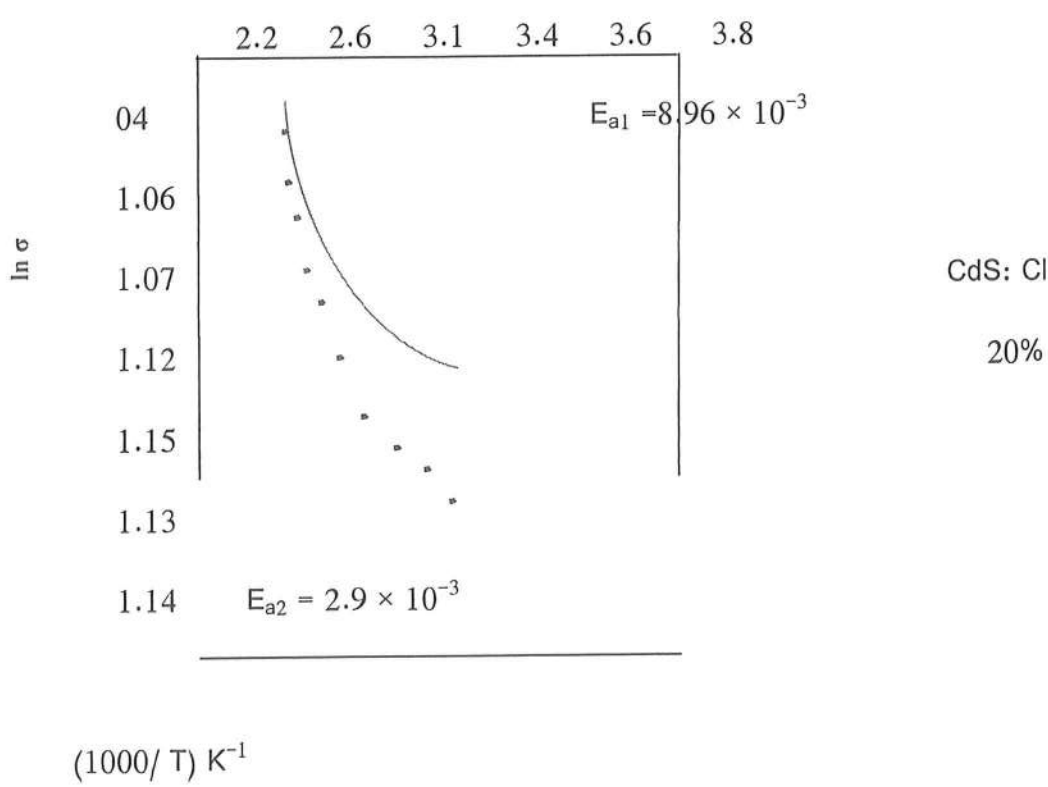
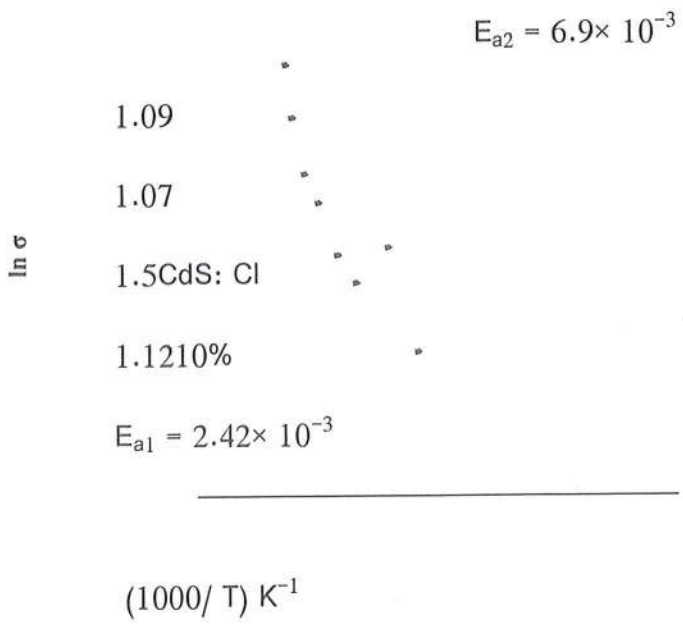
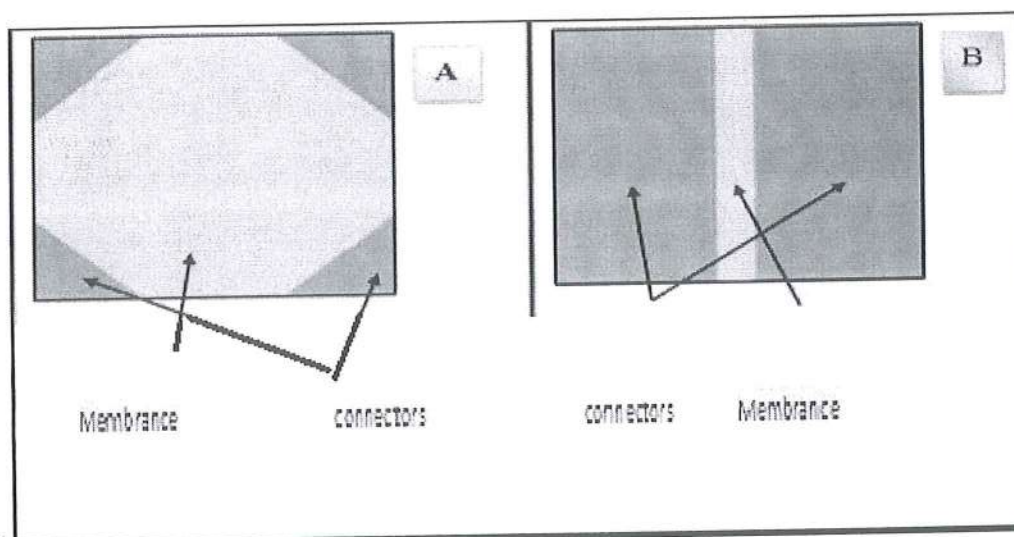


fig (4) Change(ln σ) and inverted temperature(1000/T) membranes Cds clean and vestiges

Where was the first to measure the activation energy at temperatures (305 – 325)K. The second activation energy at temperatures (330–370) K was found that

the value of the second activation energy is greater than the first activation energy of the membrane pure and tired with chlorine. And found that the electrical conductivity (σ) increases with temperature, a semiconductor attributes . They are to increase the concentration of charge carriers (5).This means that the increase in temperature leads to a negative thermal coefficient of resistance.It was also noted that the value of electrical conductivity has increased at rate of deflection. The increasing of the activation energy is due to cration of localized states near the conduction band in the energy gap.



The conductivity electrodes used in hall effect measurements

Conclusions

- 1-The results of Hall measurement showed that the pure and roasted of the type N-type.
- 2-The results of Hall measurement showed there is an activation energy for the prepared membrane and its value is increasing by increasing the rate of deflection.
- 3-the defrosting process leads to increased electrical conductivity.

References

- [1] Hi Imiunlu and Allen Nussbaum " Heterojunction je Knowns and unknowns" solid statc–Electronics,vol.30 no. 11, (1987).
- [2]. H. Fukuyama, H. Ebisawa, and Y. Wada, "Theory of Hall Effect", progress of Theoretical physics, Vol. 42, No. 3, September1969.
- [3] M. A. Barote, A.A. yaday and E.u.Masum–dar–effect of Thickness on structural (cd_xpb_x) Tin film (2013).
- [4] HS. Nalwa, Silicon–Based materials and devices" copy right academic press (2000).
- [5]M. Caglar, F.Yakuphanoglu. Fabrication and electrical characterization of flower. Like ($cdo/ p.si$) heterounction diode. Phys–D: Apple phys. 41,903– 907. (2009).
- [6]I.Kubelik,A.Triska,"The temperature dependence of the electrical conductivity in amorphous germanium", Czechoslovak Journal of physics, volume.22, no.6,pp.506–511,june 1972.
- [7] M. F. A. Alies and R.A. Abdullan a thermoelectric power for Thermally Deposited Cadmium Telluride films, vol. 13 .no. 26 pp. 38–41 (2015).
- [8]P.S.Kiree,"Semiconductor Physis ",2nd edition Transated from the Russian by M. Samokhvalov, Mir Publishers Moscow,1978 ,p.16–1331.
- [9] سامي سلمان جياذ ، د نادر فاضل جبوبي ،د عبد الرحمن الحسن (الخصائص الكهربائية والبصرية لاغشية اوكسيد القصدير المشوب بالانتيمون) الجامعة المستنصرية-كلية التربية جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا كلية العلومالمؤتمر العلمي الثالث جامعة بغداد للفترة من ٢٤ اذار الى ٢٦ اذار (٢٠٠٩).
- [10]A.M .A lawn "the effect of alnnealing and Irradiation on the structural and optical and electrical properties of cdo thin flim"university of Tikrit (2016).

دراسة الخصائص الكهربائية لغشاء كبريتيد الكاديوم المشوب بالكلور CdS:Cl

الخلاصة

تم استخدام تقنية الرش الكيميائي لترسيب غشاء CdS:Cl على ارضية زجاجية عند درجة حرارة K(632). درست قياسات تأثير هول على الغشاء المحضر لمعرفة نوع حاملات الشحنة وإيجاد معامل هول وتركيز الحاملات. تم دراسة اعتمادية التوصيل الكهربائية على درجة الحرارة وحساب طاقة التنشيط. ولوحظ ان النموذج المحضر من النوع السالب والنموذج طاقتي تنشيط (E_{a1}, E_{a2})، والتي تشير الى وجود اليتين للتوصيل الكهربائي وان التوصيلية الكهربائية تزداد بزيادة نسبة التشويب.

تقدير وجود برومات البوتاسيوم في بعض منتجات الحبوب في الأسواق العراقية وتحديد تأثيره في بعض المعايير الكيموحيوية والانزيمية في الجرذان



محمد جميل محمد

كرکز محمد ثلج

قسم علوم الاغذية، كلية الزراعة، جامعة تكريت، تكريت، العراق.

المستخلص:

أجريت الدراسة في مختبرات قسم علوم الأغذية في كلية الزراعة - جامعة تكريت. تضمنت جمع نماذج من عينات منتجات الحبوب من مناشئ مختلفة الأكثر تداولاً في الأسواق المحلية في محافظة صلاح الدين لتقدير تركيز برومات البوتاسيوم في منتجات الحبوب، وكذلك بيان تأثير التراكيز المقدر من تلك المادة في بعض المعايير الفسلجية والكيموحيوية والانزيمية بعد إضافتها مع مياه الشرب للجرذان لمدة 21 يوماً. بينت النتائج وجود اختلاف معنوي ($p < 0.05$) في تراكيز برومات البوتاسيوم في منتجات الحبوب حيث تراوحت 0.23 - 17.48 ملغم / كغم. أظهرت النتائج ان إضافة تراكيز برومات البوتاسيوم في ماء الشرب أدت للحصول انخفاض معنوي في وزن الجسم لحيوانات التجربة مع زيادة تركيز برومات البوتاسيوم، وكذلك انخفاض معنوي في المعايير الكيموحيوية لكل من البروتين الكلي Total Protein و الألبومين Albumin ، اما قيم الكلوبولين Globulin لم تختلف معنوياً. وقد حصل ارتفاع معنوي في قيم كل من حامض اليوريك والكرياتينين واليوريا (Urea) مع زيادة التركيز. وازدادت معنوياً قيم كل من إنزيم Alkaline phosphatase (ALP) و Alanine amino transferase (ALT) و Aspartate amino transferase (AST) مع زيادة تركيز تلك المادة.

الكلمات المفتاحية: برومات البوتاسيوم، منتجات الحبوب، المعايير الكيموحيوية والانزيمية، الجرذان.

Email: m_jamel68@yahoo.com

Estimation of Potassium bromate in some cereal products in Iraqi local markets and the effect on some biochemical and enzyme parameters in Rats

Mohammed J. Mohammed

Karkaz M. Thalij

Amin S. Badawy Food Science

Department, College of Agriculture, Tikrit University, Tikrit, IRAQ.

Abstract

This study was conducted in the laboratories of the Food Science Department, College of Agriculture, Tikrit University. Samples of cereal products were collected of the most commonly handled in local markets in Salah AL-ddin. Those parameters include ; the determination of the Potassium bromate in cereal products. Also, the study emphasized on the evaluation of the effect of Potassium bromate on physiological, biochemical, and enzymes parameters of experimental animal (Rats). Potassium bromate were added to the drinking water over 21 days. The results showed that there were significant differences ($p < 0.05$) in the concentrations of Potassium bromate among the estimated types of cereal products. the concentrations of Potassium bromate in cereal

products 0.23 – 17.48 mg / kg. The effect of Potassium bromate concentrations in drinking water, led to significant reduction in animals body weight with the increasing of the concentration of those materials. The biochemical parameters for each of the total protein, Albumin and Globulin,. Highly significant differences have been shown in the values of each of the Uric acid ,Creatinine ,and Urea with increased concentrations of Potassium bromate. Values of each Alkaline phosphatase(ALP),Alanine amino transferase (ALT) andAspartate amino transferase(AST) enzymes had been significantly increased with the increasing concentration of both additives and contaminants.

Key wards: Potassium bromate, cereal products, biochemical and enzyme parameters.

Email: m_jamel68@yahoo.com

المقدمة

برومات البوتاسيوم ($KBrO_3$) عامل مؤكسد، ويمكن أن تستعمل كمضافات غذائية بشكل أساسي في عمليات تصنيع الخبز (Kurokawa وآخرون، ١٩٩٠). وتعد بأنها حبيبات بلورية بيضاء ليست لها قيمة طبية ولكنها تضاف إلى الطحين كعامل نضج وتحسين العجينة (Chipman وآخرون، ١٩٨٨). إذ أنها تزيد من حجم الخبز منتجاً خبزاً ذو تركيب جيد (deMan، ١٩٩٠). يبلغ الوزن الجزيئي لها عند 167.01 غم/مول وتكون شديدة الذوبان في الماء وتتفكك عند درجة حرارة 370 م° ودرجة إنصهارها 350 م° (Kurokawa وآخرون، ١٩٩٠). ومع مرور الوقت اكتشف من خلال الدراسات بأن برومات البوتاسيوم كانت لها تأثيرات سامة (Watson، ٢٠٠٠). وإن تأثيرها يكون على قسمين الأول يتضمن التأثير على نوعية المواد الغذائية في الخبز، حيث تعمل على تحطيم الفيتامينات A1, B1, B2, E والنياسين والتي تعد الفيتامينات الرئيسية في الخبز (IARC وآخرون، ١٩٩٩) والثاني تسبب السرطان في حيوانات التجارب وفي الإنسان (Watson، ٢٠٠٠). الوكالة الدولية لأبحاث السرطان (IARC) صنفت $KBrO_3$ انها مادة مسرطنة بشرية مرتكزة على الأدلة بأن البرومات تحفز حصول الأورام في الحيوانات المخبرية (Fawell و Walker، ٢٠٠٦). إن الحدود المسموح بها والتي صرحت بها كل من FDA والصين في أن إستعمال البرومات البوتاسيوم يجب أن لايزيد عن مستوى 50ppm من كتلة الطحين، لكن اليابان سمحت فقط أن يكون الإستعمال عند ppm من الطحين (Kurokawa وآخرون، ١٩٩٠). وكذلك في نيجيريا التي تم فيها منع استخدام برومات البوتاسيوم في صناعة الخبز منذ عام 1993 (Obot وآخرون، ٢٠٠٨)، حيث أظهرت الدراسات بأن لبرومات البوتاسيوم تأثيراً محفزاً لحصول حالات التطهير والسرطان وكذلك حصول الفشل الكلوي وإحمرار الجلد والآم في العين (DE Angelo وآخرون، ١٩٩٨). بينت الدراسات المتعلقة عن تراكيز برومات البوتاسيوم في نماذج متنوعة من الطحين أن برومات البوتاسيوم كانت في حدها الأدنى بين (0.108 الى 0.378 ملغم/100 غم) في كل عينات الخبز والطحين (Obot وآخرون، ٢٠٠٨). كما ذكر (Emeje وآخرون، ٢٠١٠) إحتواء كل عينات الخبز على برومات البوتاسيوم وتراكيز تراوحت بين 1.16 – 10.44ppm. وجد Ezejindu وآخرون، (٢٠١٣) حصول انخفاض في الوزن وارتفاع في مستويات إنزيمات الكبد لكل من ALT و AST و ALP عند تغذية الجرذان على عليقة تحتوي برومات البوتاسيوم بتركيز 0.5ppm غم وزن الجسم. وذكر Khan وآخرون، (٢٠١٢) حصول ارتفاع في مستوى اليوريا والكرياتنين وتركيز البروتين الكلي والألبومين عند تغذية الجرذان على عليقة تحتوي 20ppm وزن الجسم. كما وجد Ismail،

(٢٠١٤) حصول زيادة في وزن الجسم وارتفاع في مستويات إنزيمات الكبد ALT و AST و ALP وارتفاع اليوريا وحمض اليوريك والكرياتينين عند تغذية الجرذان على عليقة تحتوي على 125ppm وزن الجسم.

المواد وطرائق العمل

جمع العينات

شملت عينات الأغذية علامات تجارية مثلت أكثر من عشرة مناشئ مختلفة محلية وعربية وأجنبية بواقع عشرة مكررات لكل علامة، تضمنت الأكثر انتشاراً في الأسواق المحلية والمرغوبة من قبل المستهلكين. حفظت في درجة حرارة الغرفة ($25 \pm 2^\circ \text{C}$) في المختبر وتضمنت ١٥ منعينات منتجات الحبوب مع مراعاة أن تكون سليمة من الأضرار ومثبت عليها العلامة التجارية المذكور فيها تاريخ الإنتاج والنفاذ وتعريفه بالمحتويات وكما ورد في APHA، (١٩٩٨).

تقدير برومات البوتاسيوم في منتجات الحبوب

تم تقدير برومات البوتاسيوم حسب طريقة David، (١٩٧٦) والمتبعة من قبل (Emeje وآخرون، ٢٠١٠) حيث تم وزن 1 غم من كل عينة من منتجات الحبوب في ميزان حساس ونقلت إلى أنبوبة اختبار وأضيف إليها ١٠ مل من الماء المقطر وبعد خلطها جيداً، تركت لمدة ٢٠ دقيقة عند درجة حرارة المختبر، أخذ 5 مل من الراشح إلى أنبوبة اختبار أخرى وأضيف إليها 5 مل من محلول (٥ % يوديد البوتاسيوم + ٠،١ عياري حامض الهيدروكلوريك) وملاحظة تغير اللون من الأصفر الداكن إلى الأرجواني. تم تقدير التركيز باستخدام جهاز Spectrophotometer نوع Beckman أمريكي المنشأ عند طول موجي ٥٤٠ نانوميتر.

تهيئة الحيوانات المختبرية

تم الحصول على الحيوانات المختبرية من كلية الطب البيطري / جامعة الموصل وهي إناث جرذان Female Rats من النوع AlbinoSprague- Dawleyweanling بالغة بعمر ٨ - ٩ أسابيع والوزن تراوح بين ١٤٠ - ١٦٥ غم، قسمت الحيوانات البالغة وعددها ١٥ حيواناً عشوائياً إلى ثلاثة مجاميع كل مجموعة تضمنت ٥ حيوانات والتي تضمنت الآتي :-

١- مجموعة السيطرة

٢- مجموعة الحيوانات المعطاة برومات البوتاسيوم بتركيز 25 ملغم/ كغم حيوان/ يوم

٣- مجموعة الحيوانات المعطاة برومات البوتاسيوم بتركيز 50 ملغم/ كغم / حيوان/ يوم

تم إعطاء الحيوانات المادة المدروسة بعد خلطها مع مياه الشرب المعقمة وهذه الطريقة استخدمت لأول مرة من قبل Rantala عام ١٩٧٤ (Schnietz، ١٩٩٣)، وبعد إذابتها بالتراكيز المشار إليها في المجاميع أعلاه والتي اعتمدت من خلال مستوى التراكيز المقدر في نماذج الأغذية المفحوصة في الدراسة والحدود العليا المسموح بها (برومات البوتاسيوم كانت ذائبة في ٢٥٠ مل الماء). وتم أخذ الوزن الابتدائي بعد يوم من تغذية الحيوانات إنفرادياً وكانت درجة الحرارة عند 20 - 25 مئوية ومدة الإضاءة لا تقل عن 12 ساعة في اليوم ، وكان تقديم الغذاء الذي تم إعداده اعتماداً على ماجاء في (NAS-NRS، ٢٠٠٢) خلال مدة التجربة التي استمرت لمدة 21 يوماً. وتم احتساب الزيادة الوزنية بحساب الفرق بين الوزن الابتدائي والوزن النهائي.

الوزن النهائي - الوزن الابتدائي = الزيادة الوزنية (غم)

فحوصات الدم

فحوصات الدم الكيموحيوية

إستخدمت طواقم محاليل قياسية (Kits) مجهزة من شركة BIOLABO (فرنسا) لقياس البروتين الكلي Total Protein (غم/ديسلتر) والألبومين Albumin (غم/ديسلتر)، بينما تم قياس اليوريا Urea (ملغم/ديسلتر) وحامض اليوريك (ملغم/ديسلتر) والكرياتينين (ملغم/ديسلتر) بإستخدام طواقم محاليل قياسية مجهزة من قبل شركة Biomaghreb (تونس)، وأجريت التحاليل بواسطة المطياف الضوئي Spectrophotometer وفق تعليمات الشركات المجهزة لكل طاقم كما ذكر في (Tietz, 2005).

تقدير فعالية الإنزيمات

قدرت فعالية الإنزيمات التي شملت كلاً من Alanine amino transferase (ALT) و Aspartate amino (AST) transferase بإستخدام طواقم قياسية مجهزة من شركة RANDOX (بريطانيا)، أما تقدير فعالية إنزيم Alkaline phosphatase (ALP) فقد تمت بإستخدام طواقم قياسية مجهزة من شركة ROCHE (ألمانيا) وقراءة النتائج بإستخدام جهاز Reflotron وفق تعليمات الشركات المجهزة لها كما ذكر في (Tietz, 2005) ..

التحليل الإحصائي

حللت نتائج التجارب بإستخدام النموذج الخطي العام (Linear Model General) ضمن البرنامج الإحصائي الجاهز (SAS, 2001) لدراسة تأثير العوامل على وفق التصميم العشوائي الكامل CRD كما أجري إختبار دنكن Duncan, (1955) لتحديد معنوية الفروق ما بين متوسطات العوامل المؤثرة على الصفات المدروسة عند مستوى (0.05).

النتائج والمناقشة

تركيز برومات البوتاسيوم في منتجات الحبوب

إن تركيز برومات البوتاسيوم في عينات بعض منتجات الحبوب قد وضحتها الجدول (1). تبين من النتائج إن جميع عينات منتجات الحبوب قيد الدراسة كانت محتوية على برومات البوتاسيوم وبتراكيز تراوحت بين 0.23 إلى 17.48 ملغم/كغم في عينات الطحين علامة Besler (تركي) والكيك علامة Lalaol (إيراني) على التوالي، هذه النتائج تقع ضمن الحدود المسموح بها والموصى بها من قبل FDA والمواصفة القياسية في الصين التي سمحت بإستخدام برومات البوتاسيوم عند مستوى 50 ملغم / كغم من كتلة الطحين، لكن بعضها كان أكثر من الحدود المسموح بها من قبل المواصفة القياسية في اليابان التي هي عند 10 ملغم / كغم من الطحين (Kurokawa وآخرون، 1990)، وكذلك في نيجيريا التي تم فيها منع استخدام برومات البوتاسيوم في صناعة الخبز منذ عام 1993 (Oboti وآخرون، 2008)، حيث أظهرت الدراسات بأن لبرومات البوتاسيوم تأثيراً محفزاً لحصول حالات التطهير والسرطان وكذلك حصول الفشل الكلوي وإحمرار الجلد والام في العين (DE Angelo وآخرون، 1998).

اتفقت النتائج مع Emeje وآخرون، (٢٠١٠) الذين وجدوا إحتواء كل عينات الخبز على برومات البوتاسيوم وتراكيز تراوحت بين 1.16 - 10.44 ميكروغرام / غرام. وكذلك اتفقت مع (Magomya وآخرون، ٢٠١٣) اللذين وجدوا إن تراكيز برومات البوتاسيوم في عينات الخبز تراوحت بين 2.46 - 13,60 ملغم / كغم.

جدول ١: تركيز برومات البوتاسيوم (ملغم/ كغم) في منتجات الحبوب

تركيز برومات البوتاسيوم ملغم / كغم في عينات منتجات الحبوب		
نوع المادة	العلامة التجارية	تركيز برومات البوتاسيوم(ملغم/ كغم)
الكيك	Lalaol (إيران)	17.48a
	Cokynargelly (إيران)	8.06c
	Pop kek (تركيا)	6.02d
	شمائل (العراق)	5.72d
	لوزين (السعودية)	4.52e
	Swiss Rol (الأردن)	2.11f
	الشارقة (الإمارات)	1.10f
خلطة كيك	DOMO (لبنان)	8.43c
	AL_Tabakh(العراق)	4.84e
إندومي	إندومي (السعودية)	13.66b
سباكيتي	Roni(تركيا)	7.61c
شعرية	Ulfet(تركيا)	6.19d
	Sham (تركيا)	4.52e
برغل	khosh(تركيا)	3.43e
طحين	Besler(تركيا)	0.23g

a-g : الأحرف المختلفة في العمود الواحد تشير إلى وجود إختلافات معنوية عند مستوى إحتتمالية 0.05

تأثير تراكيز برومات البوتاسيوم في معايير النمو

إن تأثير إضافة برومات البوتاسيوم بالتركيزين 25 و 50 ملغم / كغم في علف الجرذان ولمدة 21 يوماً في وزن الجسم مبينة في الجدول 4-4. بينت النتائج حصول إختلاف معنوي عند ($P<0.05$) في الوزن المكتسب لمجاميع الجرذان المعطاة برومات البوتاسيوم مع ماء الشرب وتفاوتت نسب الأختلاف اعتماداً على تركيز المادة المعطاة للحيوانات، إذ سببت زيادة نسبة تركيزها في انخفاض نسبة الوزن المكتسب، إذ إن التركيز 50 ملغم / كغم كان الأكثر تأثيراً في انخفاض الوزن المكتسب للحيوانات حيث كانت الزيادة الوزنية عند 1.7 غم مقارنة مع مجموعة السيطرة التي كانت ٣٦,٤ غم ، اتفقت النتائج مع مذكروه Khan وآخرون، (٢٠١٢) في حصول زيادة في وزن الجسم عند تغذية الجرذان على عليقة تحتوي على ٢٠ ملغم من برومات البوتاسيوم / كغم وزن الجسم. كذلك اتفقت مع مذكروه Ismail، (٢٠١٤) في حصول زيادة في وزن الجسم عند تغذية الجرذان على عليقة تحتوي على ١٢٥ ملغم من برومات البوتاسيوم / كغم وزن الجسم.

جدول ٢. تأثير تراكيز برومات البوتاسيوم في معايير النمو في إناث الجرذان بعد فترة 21 يوماً

المعاملات	التركيز ملغم / كغم	الوزن الابتدائي	الوزن النهائي	الزيادة النهائية
برومات البوتاسيوم	50	152.52	154.22	1.7e
	25	147.56	151.36	3.8e
	0	155.54	191.94	36.4b
السيطرة				غم

e-a : الأحرف المختلفة في العمود الواحد تشير إلى وجود إختلافات معنوية عند مستوى إحتتمالية 0.05

تأثير برومات البوتاسيوم في المعايير الكيموحيوية

يوضح الجدول ٣ تأثير إضافة ٢٥ و ٥٠ ملغم / كغم من برومات البوتاسيوم على المعايير الكيموحيوية لإناث الجرذان بعد إعطائها المادة مع ماء الشرب لمدة ٢١ يوماً، بينت النتائج إن قيم البروتين الكلي لم تتأثر معنوياً عند ($P < 0.05$) عند التركيزين ٢٥ و ٥٠ ملغم/ كغم من برومات البوتاسيوم ، إذ كانت قيمها عند ٦,٠٢٥,٧٢ غم / ديسيلتر على التوالي مقارنة مع حيوانات مجموعة السيطرة التي كانت ٦,٥٢ غم/ ديسيلتر .

كما بينت النتائج إن قيم الألبومين والكلوبيولين لم تتأثر معنوياً. وارتفعت معنوياً قيم حامض اليوريك عند إضافة برومات البوتاسيوم، حيث سبب التركيز ٢٥ ملغم/ كغم إلى ارتفاع مستويات حامض اليوريك في دم الجرذان إلى ٢,٤٧ ملغم/ ديسيلتر، أما عند التركيز ٥٠ فقد ارتفعت قيمه إلى ٢,٩٤ ملغم / ديسيلتر مقارنة مع حيوانات مجموعة السيطرة التي كانت ٢,٠٢ ملغم / ديسيلتر. أما قيم الكرياتينين فقد ارتفعت معنوياً عند إضافة برومات البوتاسيوم، حيث سبب التركيز ٢٥ ملغم / كغم ارتفاع مستويات الكرياتينين في دم الجرذان إلى ١,٢٢ ملغم / ديسيلتر، وفي حالة التركيز ٥٠ فقد ارتفعت قيمه إلى ١,٨٦ ملغم / ديسيلتر مقارنة مع حيوانات مجموعة السيطرة التي كانت ٠,٧١ ملغم / ديسيلتر. ولم يكن هناك تأثير معنوي لنوعي بكتريا حامض اللاكتيك في خفض التأثير للتركيزين من برومات البوتاسيوم على قيم حامض اليوريك والكرياتينين.

جدول ٣. تأثير تراكيز برومات البوتاسيوم في بعض المعايير الكيموحيوية في الجرذان بعد فترة ٢١ يوماً

المعاملات	التركيز ملغم/كغم	TP g/dl	Alb g/dl	Glob g/dl	Uric acid mg/dl	Criatenin mg/dl	Urea Mg/dl
برومات البوتاسيوم	50	5.72a	2.93a	2.79a	2.94a	1.86a	32a
	25	6.02a	3.26a	2.76a	2.47a	1.22a	27b
	0	6.52b	3.72b	2.8a	2.02b	0.71b	24c
السيطرة							

e-a : الأحرف المختلفة في العمود الواحد تشير إلى وجود إختلافات معنوية عند مستوى إحتتمالية 0.05

TP = Total Protien : Alb = Albumine : Glob = Globuline

كما أوضحت النتائج حصول ارتفاع في قيم اليوريا مع زيادة تركيز برومات البوتاسيوم من ٢٥ إلى ٥٠ ملغم / كغم حيث كانت عند ٢٧ و ٣٢ ملغم / ديسيلتر على التوالي مقارنة مع مجموعة السيطرة التي كانت قيمتها عند ٢٤ ملغم / ديسيلتر.

اتفقت النتائج مع مذكوره (Khan وآخرون، ٢٠١٢) في حصول ارتفاع في مستوى اليوريا والكرياتينين عند تغذية الجرذان على عليقة تحتوي ٢٠ ملغم من برومات البوتاسيوم / كغم وزن الجسم. كما اتفقت مع (Ismail، ٢٠١٤) في حصول ارتفاع اليوريا وحامض اليوريك والكرياتينين عند تغذية الجرذان على عليقة تحتوي على ١٢٥ ملغم من برومات البوتاسيوم / كغم وزن الجسم.

إن انخفاض البروتين الكلي والألبومين يكون عاملاً رئيسياً في إحداث خلل في تخليق البروتين في خلايا الكائن الحي الذي يمكن أن يسبب في ضرر معظم الأعضاء الداخلية في الجسم الحي ويكون الضرر الأكبر في ذلك في خلايا الكبد وهذا ما يحصل من تأثير إضافة برومات البوتاسيوم في الطحين المستهلك (Maria و Doris، ٢٠١٣). أما ارتفاع مستويات الكرياتينين في مصد الدم فإنه يدل على انخفاض معدل الترشيح الكلوي مما يؤدي إلى انخفاض مقدرة الكلى على إفراز المخلفات (Lieske وآخرون، ٢٠٠٥).

تأثير برومات البوتاسيوم في المعايير الإنزيمية

أظهرت نتائج التحليل الإحصائي لتأثير التركيزين ٢٥ و ٥٠ ملغم / كغم من برومات البوتاسيوم في المعايير الإنزيمية، في الجدول ٤ يتبين من النتائج حصول ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في فعالية جميع الإنزيمات المقاسة ولكل مجاميع الحيوانات المتغذات ببرومات البوتاسيوم بالتركيزين ٢٥ و ٥٠ ملغم / كغم حيث بلغت قيم فعالية الإنزيم ALT (٣٩ و ٤٦) والإنزيم AST (٤٧ و ٥٤) والإنزيم ALP (١٤٢ و ١٥٨) وحدة عالمية / لتر مقارنة بمجموعة السيطرة التي بلغت قيمها ٣٩، ٤٦، ٥٤، ١٣٨ وحدة عالمية / لتر على التوالي.

جدول ٤ . تأثير تراكيز برومات البوتاسيوم (IU/L) في بعض المعايير الإنزيمية في إناث الجرذان بعد فترة 21 يوماً

المعاملات	التركيز	ALT	AST	ALP
السيطرة	0	25d	42d	138d
برومات البوتاسيوم	25	39b	47b	142c
	50	46a	54a	158a

a-e : الأحرف المختلفة في العمود الواحد تشير إلى وجود إختلافات معنوية عند مستوى إحصائية $P < 0.05$

AST = Aspartate amino transferase ALP = Alkaline phosphatase; amino transferase

اتفقت النتائج مع مذكوره Ismail، (٢٠١٤) في حصول ارتفاع في مستويات إنزيمات الكبد ALT و AST و ALP مقارنة مع مجموعة السيطرة عند تغذية الجرذان على عليقة تحتوي على 125 ملغم / كغم وزن الجسم. واتفقت أيضاً مع مذكوره (Ezejindu وآخرون، ٢٠١٣) في حصول ارتفاع في مستويات إنزيمات الكبد ALT و AST و ALP عند تغذية الجرذان على عليقة تحتوي على 0.5 ملغم / كغم من برومات البوتاسيوم بسبب استهلاك برومات البوتاسيوم ضرراً حاداً في أنسجة الكبد (Oyewo وآخرون، ٢٠١٣) وهذا دليل حصول تليف الكبد الذي بدوره يعرقل الجريان الطبيعي للدم خلال الأوعية الدموية فيه (Singh، ٢٠٠٢). إن

إصابة خلايا الكبد بالضرر يسبب في خروج الإنزيمات إلى الدم وبالتالي تظهر في نشاطيتها الذي يعد دليلاً على تضرر الساييتوبلازم والميتوكونديريا (Hull و Lambert ، ١٩٩٦).

المصادر

APHA (American Public Health Association) (1998) Standard methods for examination of water and wastewater. 20th ed .American Public Health Association, U.S.A.appraisal" .cuff.Issues Intest. Micrbiol.,1(2):59-67.

Chipman J. K., Davies, J. E., Parson, J. L., O'Neill, G. and Fawell, J. K. (1988) DNA oxidation by potassium bromate; a direct mechanism or linked to Lipid Peroxidation? *Toxicology*. 126: 93-102.

David P. (1976) The chemical Analysis of Foods 7th Ed. Longman group Ltd, London.

De-Angelo A. B., George M. H., Kilburn S. R., Moore T. M. and Wolf D.C. (1998) Carcinogenicity of potassium bromate administered in the drinking water to male B6C3F1 mice and F344/N rats. *Toxicologic Pathology*, 26(5):587-594. PMID:9789944.

deMan M. J. (1990) Principles of food chemistry, second edition. Van Nostrand, Reinhold, New York. pp 441-443.

Duncan D.(1955) Multiple range and Multiple F-Test.*Biometrics*.11:1-42.

Emeje M.O., Ofoefule S.I., Nnaji A.C., Ofoefule A.U. and Brown S.A. (2010) Assessment of bread safety in Nigeria: Quantitative determination of potassium bromate and lead. *African Journal of Food Science*, 4(6):394 - 397.

Ezejindu D.N.; Chinweife K. C. and Uloneme G. C.(2013) The effect of Rauwolfiavomitoria extract on liver enzymes of potassium induced hepatotoxicity in adult wistar rats, *International Journal of Biomedical And Advance Research*, 4(12):909-913

Fawell J., and Walker, M. (2006) Approaches to regulatory values for carcinogens with particular reference to bromate. *Toxicology*.221-149.

International Agency for Research on Cancer (IARC) (1999) Bisphenol A diglycidyl ether. In: IARC Monographs on Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 71:1285-1290

Ismail N. S. (2014) Red Ginseng Extract and Selenium Reduce Oxidative Stress Induced by Potassium Bromate in Male Rats, *Alex. J. Agric. Res.* 59(1):1-8.

Khan R. A. ; Khan M. R. and Sahreen S. (2012) Protective effects of rutin against potassium bromate induced nephrotoxicity in rats, *Complementary and Alternative Medicine*, 12:204

- Kurokawa Y., Maekawa, A., Takahashi, T., Hayashi, Y. (1990)** Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate – A new renal carcinogen. *Environ. Health Perspect.*, 87:309–335.
- Lambert J. and Hull, R. (1996)** Upper gastrointestinal tract disease and probiotics. *Asia Pacific J. clin. Nutr.*, 5:31–35.
- Lieske J.C. ; Goldfarb, D.S. ; De Simone, C. & Regnier, C. (2005)** Use of a probiotic to decrease enteric hyperoxaluria. *Kidney Int.* 68:1244.
- Magomya A. m.; Yebpella G. G.; Udiba U. U. Amos H. S. ; Latavo M. S. (2013)** Potassium Bromate and Heavy Metal Content of Selected Bread Samples Produced in Zaria, Nigeria. *International Journal of Science and Technology* 2(2):232–237.
- Maria S. and Doris D. (2013)** Effects of potassium bromate on the kidney and haematological parameters of Swiss albino mice. *An International Quarterly of Life Science* 8(3):1011–1014.
- National Research Council Recommended (NAS–NRC). (2002)** Dietary Allowance. 15th ed. Washington, DC. National Academy. Press.
- Obot I. B.; Ekop A. S., and Ikpatt E. N. (2008)** Anti–Nutritional Factors and Potassium Bromate Content in Bread and Flour Samples in Uyo Metropolis, Nigeria. *E–Journal of Chemistry.* 5(4):736–741.
- Oyewo O. O., Onyije, F. M. and Awoniran, P. O. (2013)** Hepatotoxic effect of potassium bromate on the liver of wistar rats. *J. Morphol. Sci.*, 30(2):107–114.
- SAS (2001).** SAS User’s guide: Statistical system, Inc. Cary, NC. USA.
- Schnietz C. (1993)** Development and evaluation of a competitive exclusion product for poultry. Ph.D. Thesis, Veterinary Medicine, University of Helsinki, Finland.
- Singh I. (2002).** Textbook of human histology with colour atlas. 4th edn., JAYPEE Publisher, India. Pp. 249–258.
- Tietz Y. (2005)** *Clinical Biochemistry*, 6th ed., McGraw–Hill, New York p. 825.
- Watson Y., (2000)** Material safety data sheet: potassium bromate Mallinckrodt baker Inc. New Jersey.