Study of the chemical composition of wild thyme Leaves oil using gas chromatography (GC/MS)technology And the definition of some of the vital characteristics of its compounds

Dr.Ibraheem Saker*
Dr.Ahmad Kara Ali**
Suhair Ghalia***

(Received 20 / 7 / 2023. Accepted 13 / 9 /2023)

□ ABSTRACT □

Wild thyme leaves *Thymus* SP collected from different regions in Jableh and Lattakia countryside in Lattakia governorate were studied to determine the chemical compounds in its oil. A mixture of (42) compounds was detected in the leaves oil,In order to find out the components and determine their proportions, gas chromatography technology linked to mass spectrometry (GC/MS) was used. The leaves were collected from 5 different locations, then mixed and a representative sample was taken from them to investigate the type of compounds that present in the sample oil.The leaves were cleaned, dried and ground with a blender, then the oil was extracted by Clavenger distillation apparatus.

The results showed that the existing compounds follow multiple functional groups including: hydrocarbons, terpenes, phenols, alcohols, ketones, fatty acids and esters,.....

The highest percentage was recorded for the group of phenols, with a percentage of (36.46%), followed by the group of terpenes, with a percentage of (21.77%) the percentage of the alcohol group it was (1.51%), while the percentage of fatty acids was ((1.23%), in addition to the percentage ester group which was (0.07%), and the percentage was (0.03%).

Based on previous studies that discusced the various biological efficacy of many compounds that in wild thyme leaf oil, including (antibiotics for various pests, antioxidants...etc). the importance of wild thyme products in the health (pharmaceutical industry) and agricultural fields (finding pesticides of natural plant origin).The study was carried out in the year (2022) in the laboratories of the Higher Institute for Marine Research and the Plant Protection Department, Faculty of Agriculture, Tishreen University.

Keywords: gas chromatography, wild thyme ,leaf oil, plant extracts.

Copyright **:**Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

. Professor -Faculty of Agricultural Engineering Tishreen University - Lattakia - Syria.
****Professor -Higher Institute for Marine Research Tishreen University - Lattakia - Syria.**
*****Postgraduate Student(PhD) -Faculty of Agricultural Engineering - Tishreen University - Lattakia - Syria.**

دراسة التركيب الكيميائي لزيت أوراق الزعتر البري *Thymus sp* باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازيةGC/MS ودراسة بعض الصفات الحيوية لمركباته

د. ابراهيم صقر*

د. أحمد قره علي**

سهير غالية***

(تاريخ الإيداع 20 / 7 / 2023. قبل للنشر في 13 / 9 / 2023)

□ ملخّص □

دُرست أوراق الزعتر البري *Thymus* sp التي جمعت من مناطق مختلفة في ريفي جبلة واللاذقية لتحديد المركبات الكيميائية في زيتها، إذ كُشف عن مزيج من (42) مركباً في زيت أوراق هذا النبات، وحددت نسبها باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية المتصلة بمطيافية الكتلةGC/MS . جمعت الأوراق من خمسة مواقع مختلفة ثم مزجت، وأخذت منها عينة ممثلة للمجموع للاستقصاء عن نوع المركبات الموجودة في زيت العينة. نظفت الأوراق، وجففت، وطحنت بوساطة خلاط كهربائي، ومن ثم استخلص الزيت باستخدام جهاز التقطيرClavenger.

أظهرت نتائج التحليل بأن المركبات الموجودة تتبع أنواع لمركبات كيميائية عدة منها: الفحوم الهيدروجينية، التربينات، الفينولات، الكحولات، الكيتونات، الأحماض الدسمة والاسترات، وغيرها من المركبات الأخرى.

كانت النسبة الاعلى لمجموعة الفينولات التي بلغت نسبتها% 36,46، تلتها مجموعة التربينات بنسبة % 21,77 ، ومجموعة الغولات % 1.51، والأحماض الدسمة بنسبة % 1.23 ، إضافةً لمجموعة الأستر % 0.07 ومجموعة الكيتون % 0.03 .

بينت الدراسات السابقة ذات الصلة بموضوع البحث أن للكثير من المركبات الموجودة في زيت أوراق الزعتر البري، فعالية بيولوجية متنوعة (مضادات للآفات المختلفة، ومضادات الأكسدة.....الخ)، وبينت أهمية منتجات الزعتر البري في المجالين الصحي (صناعة الأدوية) والزراعي (إيجاد مضادات للآفات ذات أصل نباتي طبيعي) .

نفذت الدراسة في مخابر المعهد العالي للبحوث البحرية وقسم وقاية النبات، في كلية الزراعة، جامعة تشرين عام (2022 م).

الكلمات المفتاحية: كروماتوغرافياغازية، الزعتر البري، زيت الأوراق، مستخلصات نباتية.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

*أستاذ- كلية الهندسة الزراعية، جامعة تشرين -اللاذقية-سورية

**أستاذ- المعهد العالي للبحوث البحرية، جامعة تشرين -اللاذقية- سورية

***طالبة دكتوراه- كلية الهندسة الزراعية، جامعة تشرين- اللاذقية- سورية

مقدمة

يتبع الزعتر الجنس *Thymus* وعائلة Lamiaceae ويضم أكثر من 325 نوعاً، ينتشر منها 40 نوع في سوريا، وتركيا، والبلدان المجاورة (Baser,2002). وللزعتر استعمالات طبية وغذائية (زعتر المائدة، مشروب ساخن طارد للديدان ومضاد تشنج وللميكروبات، خافض لضغط الدم، ومهدئ، ومطهر، ومضاد للسعال.....الخ(Nikolić*et al*., 2014). يعدّ الزعتر أحد المصادر الطبيعية النباتية الواعدة لتحضير مركبات كيميائية فعالة تجاه الآفات الضارة زراعياً وصحياً (فعاليتها جيدة وثباتها ضعيف بسبب تحللها البيولوجي، وسميتها خفيفة لذوات الدم الحار) كبدائل آمنة للمبيدات العضوية الصنعية عالية الثبات ومرتفعة السمية وغالية الثمن (Ali *et al*., 2015; Park *et al*., 2016 and 2017)،(صقر وآخرون، 2022).

أشارت الدراسات إلى إمكانية استخدام منتجات الزعتر كمواد تبخير لمكافحة آفات المواد المخزونة بدلاً من بروميد الميثيل ذو السميّة المرتفعة، ومساهمته في نقص الاوزون، والذي منع استخدامه عالمياً. وتحدثت المراجع عن مركبات كثيرة في زيوت الاساس للزعتر، التي أثبت وجودها باستخدام أجهزة التقطير المتطورة، أجهزة التحليل الحديثة Clavenger والكروماتوغرافيا الغازيةGC/MS، والتي أظهر بعضها فعالية عالية تجاه بعض آفات المخازن من مفصليات الأرجل ومنها زيت الأساس لنوع الزعتر *Thymus cariensis*الذي حقق نسبة قتل بلغت 83.3, 73.3, % 56.7 بعد تعرض خنفساء ثاقبة الحبوب الصغرى *Rhizopertha dominica* لتراكيز 10, 20, 30 ميكروليتر/طبق البتري على التتالي، وأثبتت نتائج التحليل احتواء النوع على مركبات كثيرة منها : germacren D و carvacrol بنسب 33.59% و 14.86% على الترتيب (Küçükaydin *et al*., 2021).

حللت زيوت الأساس لأربعة أنواع زعتر للجنسThymusهي: *T.vulgaris, T.fallax, T.kotschyanus, T.eriocalyx* لتحديد المركبات فيها بهدف معرفة إمكانية استخدامها كبدائل طبيعية آمنة للمبيدات الكيميائية الصنعيةالضارة بيئياً وصحياً، وتبين باستخدام التقانات الحديثة، وجود عدد كبير من المركبات تختلف أنواعها ونسبة وجدها باختلاف نوع الزعتر (Ebadollahi *et al*., 2022).

أجريت دراسة في المغرب على نوع الزعتر *Thymus satureioides* كنبات عطري ومصدر لجني عسل النحل بهدف استخلاص زيوت الأساس وتحديد المركبات الكيميائية فيها للتحقق من إمكانية استخدامها ضد آفة خطيرة في المناحل وهي اكاروس (حلم) الفاروا *Varroa destructor* Anderson&Trueman(Acari:Varroidae)كبدائل آمنة وصديقة للبيئة بدل المركبات الصنعية الخطيرة ومن المركبات التي ثبت وجودها borneol,α–terpineol, carvacrol بالنسب 48.23, 18.16, 15.23 %على التتالي، وقد أعطت الزيوت التي تتضمن المركب carvacrol كمركب رئيس فاعلية أكبر من الزيوت التي تتضمن المركب borneol كمركب رئيس، وكانت نتيجة التأثير أفضل عند مزج المركبين السابقين بنسبة 55.35% للأول مع 20.60% للثاني(Ramzi *et al*., 2017).

حللت زيوت الاساس لثلاثة أنواع زعتر *T.satureioides CossT.atlanticus Ball, T.maroccanus Ball*، باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية المتصل بمطياف الكتلة GC/MS، حيث تبين احتوائها على مركبات منها: borneol، thymol، α– pinine بالنسبة للنوع الاول، وبالنسبة للنوعين الثانيين وجدت المركبات carvacrol، α– pinine. وقد اختبرت فاعلية الزيوت بطريقة دهن الأوراق تجاه الاناث البالغة للأكاروس الأحمر الشرقي Eutetranychus orientalis وطريقة رش الأقراص الورقية لتقدير التأثير على البيض، وثبت امتلاك زيوت الأنواع الثلاثة للزعتر كفاءة جيدة تجاه بالغات وبيوض الاكاروس المختبر (Mohamed *et al*., 2021).

اختبرت كفاءة المستخلصات النباتية والزيوت العطرية كمبيدات لمفصليات الأرجل دون إحداثها لضرر على البيئة، وتبين امتلاكها آليات تأثير متنوعة لدى الحشرات والاكاروسات منها إضافة للقتل، منع وضع البيض بنسبة جيدة (Badawy*et al*.,2010; Motazedian *et al*., 2012; Reddy and Dolma, 2017). وأثبتت الدراسات الحديثة إمكانية زيادة كفاءة العديد من المستخلصات النباتية تجاه الاكاروسات الضارة بالمزروعات مخبرياً وداخل الزراعة المحمية عبر مزجها مع تراكيز مخففة أو تكامل استخدامها مع بعض المبيدات الصنعية، وهذا ما أوجد سيطرة مقبولة على الاكاروسات إلى جانب الإقلال من كميات المبيدات الكيميائية المستخدمة وفي ذلك تخفيف للتلوث البيئي وللسمية معاً(صقر وآخرون، 2018; صقر وغالية، 2019).

أظهر نوع الزعتر *T.vulgaris* سمية مرتفعة تجاه يرقات وبالغات الاكاروس*Tetranychus urticae*بلغت 96.56% مع التركيز 3.125 ميكروليتر (Attia *et al*., 2011). أجريت دراسات عدة باستخدام منتجات النباتات العطرية كبدائل للمبيدات العضوية الصنعية للسيطرة على الحشرات والاكاروسات، إذ أعطت نتائج جيدة دون أن تحدث أضراراً صحية و بيئية، وبالتالي أشارت تلك الدراسات إلى كون زيوت الأساس للعديد من النباتات العطرية من أكثر البدائل الهامة والتي يمكن استعمالها في برامج الإدارة المتكاملة للآفات [Integrated pest management(IPM)]،(Isman, 2006, Fatemikia *et al*., 2017, Ricardo *et al*., 2019). أظهرت الاختبارات مع المستخلصات النباتية وزيوت الأساس (EOs) وخصوصاً التابعة لعائلة Lamiaceaeامتلاكها لآليات تأثير متنوعة تجاه الآفات منها: طاردة، مانعة للتغذية، معيقة للخصوبة ومثبطة للتنفس إضافة إلى إبطاء نمو الأفراد والتأثير على الجملة العصبية(Sertkaya *et al*., 2010; Salman *et al*.,2015).

حلل زيت الاساس للزعتر*T. vulgaris*لتحديد المركبات التي يحتويها ومن ثم اختبارها كمواد فعالة ضد أكاروس المواد المحزونة *Tyrophagus putrescentiae*، حيث أظهرت النتائج باستعمال الكروماتوغرافيا السائلة والغازية وجود مركبات كثيرة منها carvacrol و thymol اللذان حققا نسبة قتل مرتفعة تجاه الأكاروس المختبر وهما مركبان آمنان صحياً وبيئياً، وبالتالي أشير إلى إمكانية استعمال المركبين في برامج مكافحة أكاروسات المواد المخزونة دون الخوف من أضرار على المستهلكين (Jeong *et al*., 2008).

أشارت دراسات حديثة إلى أهمية زيوت الأساس لبعض النباتات العطرية كمبيدات حيوية من ناحية، وإمكانية تجهيزها كمستحضرات نانوية لزيادة ثباتها تجاه الظروف الجوية (الضوء والحرارة) من ناحية ثانية، مما يزيد من فرص تسويقها واستخداماتها. أظهرت نتائج تحليل زيوت نوعي الزعتر *T. eriocalyx* , *T.kotschyanus*بواسطة جهاز الكروماتوغرافيا الغازيةGC/MS احتوائها مركبات كثيرة وبنسب متفاوتة منها :الثيمول (28.83%)، اوليك اسيد(11.51%) معالنوع الاول ، وcamphene (35.59%) مع النوع الثاني، ونظراً للفاعلية العالية لتبخير زيوت (EOS) على بالغات الأكاروس *T.urticae* واستمرارية التأثير لمدة 6 و5 أيام بعد المعاملة بنوعي الزعتر المذكورين، فقد تم تجهيز زيت الأساس كمستحضر نانوي حملت جزيئاته على المادةMCM-41 (Mesoporous Material) حيث تبين استمرار كفاءة التدخين لمدة 20 و18 يوم مع المستحضرات النانوية لنوعي الزعتر المذكورين على التتالي، وكذلك ازداد معدل القتل من 80 و58 إلى 203 و 186 فرد للأكاروس المدروس باستخدام طريقة الأقراص الورقية ضمن أطباق بتري في غرف التبخير(Markus and Linder., 2006; Ebadollahi *et al*., 2017).

بهدف تأمين سيطرة جيدة على الأكاروسات والحشرات، يتم البحث عن بدائل جديدة فعالة، آمنة للثدييات وغير ملوثة للبيئة، وكانت المبيدات ذات الأصل النباتي الحل الأكثر قبولاً خصوصاً المستخلصات النباتية وزيوت الأساس (EOs)

للنباتات العطرية التي يمكن استعمالها بكفاءة داخل الزراعة المحمية ومخازن المواد الغذائية (صقر وآخرون،2017; صقر وشيبان، 2018)، والزيوت النباتية (EOs) مركبات متطايرة مكونة من مزيج من الهيدروكربونات مع مجاميع وظيفية متنوعة، وهي بمثابة مستقلبات ثانوية نباتية تصنعها النباتات للدفاع الذاتي تجاه الكائنات الضارة (Koul *et al*., 2008; Isman., 2015; Pavela.,2015a;Rehman *et al*., 2016تحدثت المراجع العلمية عن آليات تأثير متنوعة للزيوت النباتية بما فيها التأثير القاتل للحشرات والأكاروسات وكمواد طاردة ومانعة للتغذية ولوضع البيض (Roh *et al*., 2013; Govindarajan *et al*., 2013; Pavela *et al*., 2016a; Govindarajan *et al*.,2016).

تسمح خواص التربينات العطرية للزيوت (EOs) بإمكانية استخدامها بكفاءة كمواد تبخير تنتشر كغازات تتخلل الأماكن صعبة الوصول والمغلقة كالمخازن وبيوت الزراعة المحمية فتؤمن مكافحة جيدة للأكاروسات والحشرات في تلك المواقع (Lim *et al*., 2012; Amizadeh *et al*., 2013).

اختبر Pavela وآخرون (2016b) الزيوت الأساس لمستخلصات 18نوع لنباتات عطرية ضد الأكاروس *T.urticae* ضمن المختبر، وتمت مقارنة الجرعات القاتلة النصفية لها، ثم درس أكثرها كفاءةً على الإناث البالغة، حيث ثبت بأن الإناث التي عرضت لأبخرة الـ EOs وضعت بيوضاً أقل كما حدث تثبيطاً لفقس البيض لأكثر من 80%، وقد أدى تعرض البيوض للزيوت لفترات قصيرة لحدوث نسبة موت مرتفعة خصوصاً مع نبات النعناع *Mentha spicata* وكانت $Lc50= 0.3\ \mu l.l^{-1}$ ‘$Lc90=1.7\mu l.l^{-1}$، وبدوره كان زيت الحبق *Ocimum basilicum* فعالاً (Lc50، Lc90 كانت 0.6 و 5.9 $\mu l.l^{-1}$على التوالي).أجريت مقارنة الفعالية البيولوجية مع التركيب الكيميائي لأبخرة الزيوت المدروسة، إذ تبين احتواء الفعال منها على تربينات أحادية مؤكسجة، وثبت احتواء أبخرة الزيوت القاتلة والمانعة لوضع البيض على المركبينLinalool و Carvone واللذان اختيرا فيما بعد كمواد فعالة لتطوير مبيدات أكاروسية طبيعية (مدخنات) من أصل نباتي.

درس تأثير 53 نوع للزيوت النباتية على الأكاروس *T.urticae*، وكان الزيت العطري للزعتر *T.vulgaris* الأكثر كفاءةً، مما اعطى مؤشراً على إمكانية استعماله كمبيد أكاروسي على الزراعات المحمية. وقد وثقت العديد من التأثيرات السلبية للزيوت النباتية تجاه الحشرات والأكاروسات تضمنت إحداث نسبة قتل مرتفعة لدى مختلف أطوار النمو وتخفيض الخصوبة ومنع التغذية (Choi*et al*., 2004;Roh *et al*., 2011; Salari *et al*., 2012; Najafabadi*et al*, 2012).

وتظهر أهمية زيوت (EOS) أكثر إذا علمنا بأن الأكاروس *T.urticae* قد طور مقاومة تجاه قرابة 80 مبيد صنعي، مما استدعى زيادة في استخدام المبيدات تبعها مشاكل صحية وبيئية كثيرة، دفعت باتجاه التفتيش عن مصادر لمواد طبيعية أكثر أماناً، والتي اعتبرت المستخلصات والزيوت النباتية من أهمها لقلة ثباتها بيئياً وضعف سميتها لذوات الدم الحار مع استثناءات قليلة (Yeşilayer, 2018Hjorther *et al*., 1997;)، (صقر وغالية،;2018 صقر وشيبان، 2019). درست التأثيرات السمية لزيت *T.vulgaris* على المؤشرات الحياتية للأكاروس *T.urticae* مخبرياً وضمن ظروف 25±1م° ورطوبة نسبية 70±10% وإضاءة (14 :10) ساعة ضوء وظلام، وقد أظهرت النتائج حدوث قتل كامل تقريباً للأفراد المعاملة بتركيز 1% إضافةً إلى انخفاض كبير في الخصوبة 128بيضة لدى الشاهد مقابل51 مع زيت الزعتر/ للأنثى، بدورها مدة حياة الإناث تراجعت من 33 يوم لدى الشاهد إلى 30 يوم لدى معاملة زيت الزعتر، وثبت أيضاً تراجع كبير في نسبة فقس البيوض (Gholamzadeh Chitgar *et al*., 2013).

اكتسبت المركبات الطبيعية نباتية الأصل وتحديداً زيوت الاساس (EOs) أهمية كبيرة في العقد الأخير لتجاوزها السلبيات الكبيرة للمركبات الصنعية التي استخدمت على نطاق واسع لمجابهة الآفات والتي أحدثت أضرار صحية وبيئية خطيرة. والزيوت النباتية مكونات عطرية مثل التربينات الاحادية Monoterpenoids تحتوي على وحدتي ايزوبروبين مكونة من 10 ذرات كربون، وهي نواتج استقلاب ثانوية للنبات العطري تؤدي وظائف معينة منها جذب الحشرات، الوقاية من الحرارة المتطرفة بالاتجاهين إضافةً إلى استخدامها من قبل النبات كمركبات دفاعية ضد الآفات، وهذا ما دعا لاعتبارها بمثابة بدائل جيدة وآمنة للمبيدات الصنعية (Tong a. Coats., 2010). وقد أشارت الدراسات إلى تأثير التربينات الأحادية على الجهاز العصبي المركزي لمفصليات الأرجل، حيث تعمل على قنوات الكلوريد كمستقبلات لحمض الأمينو بويتريك والأوكتوبامين، وتظهر تأثيراتها عبر عملية القتل وتأثيرات طاردة ومانعة للتغذية ومعيقة للإنسلاخ ولخصوبة الإناث (Enan., 2001and 2005). درس Aissaoui وآخرون (2018) فاعلية ثلاث زيوت أساس (EOs) تجاه الأكاروس *T.urticae* من بينها نبات الزعتر *T. capitatus*، حيث قدر التأثير السمي لتلك المركبات على البيوض واليرقات والبالغات، إضافةً إلى تحليل التركيب الكيميائي لهذه الزيوت باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC/Ms. أظهرت نتائج التحليل احتواء زيت الزعتر على مركبات عديدة منها المركب Carvacrol الذي وجد بنسبة % 55.95 ، وبلغت نسبة قتل البالغات % 100 مقابل % 97.7 لليرقات باستخدام تركيز 1%.

تنتج النباتات نواتج استقلابية allelochemicals منها مركبات فينولية alkaloids وتربينات terpenoids تؤثر على سلوك ووظائف أعضاء مفصليات الأرجل، ولذلك تهتم الأبحاث الحديثة بالتفاعلات بين النبات والأفة بهدف إيجاد جيل جديد من مبيدات الآفات الخضراء اعتماداً على المركبات الكيميائية النباتية الأصل تستخدم بكفاءة في برامج الإدارة المتكاملة للآفات (IPM)، وهنا تبرز أهمية التحليل الكيميائي للمنتجات النباتية من مستخلصات وزيوت عطرية والتقييم الحيوي للمركبات الناتجة (Benelli and Maggi., 2022). قامBadalamenti وآخرون (2022) بعزل وتعريف البنية الجزيئية للعديد من مركبات الbufadienolides من نبات *Drimia pancration* ثم اختبرت فعاليته ضد *T. urticae*، وقد حسبت الجرعات القاتلة وتحت القاتلة له كمبيد أكاروسي.وقد أجرى Changbunjongوآخرون (2022) تقييماً لكفاءة أبخرة الزيت العطري للبرتقال *Citrus aurantium* وكذلك سميته بالملامسة تجاه الذبابة *Stomoxys calcitrans* وكانت الفعالية جيدة. تتزايد الأبحاث التي تختبر كفاءة زيوت الأساس (EOs) لعدد أكبر من النباتات ضد أنواع كثيرة من مفصليات الأرجل، وقد أظهر الكثير منها فاعلية عالية وبآليات تأثير متعددة وامتلاكها لسمية منخفضة تجاه الثدييات والكائنات غير المستهدفة، وهذا ما دفع باتجاه السعي لتدعيم إيجابيات تلك المركبات وتجاوز ما أمكن من سلبياتها (ثباتها الضعيف تجاه الضوء والحرارة) وذلك عبر المستحضرات النانوية وتغليف الجزيئات

.(Pavela and Benelli., 2016)

تنتج الزيوت (EOs) خلال التمثيل الغذائي للنبات، حيث تلعب أدواراً مهمة بالنسبة للنباتات بما فيها الدفاع ضد الآفات التي تهاجمها، وجذب الملقحات وناشرات البذور إضافةً إلى زيادة مقاومة النبات للظروف البيئية ومنها الحرارة(Regnault-Roger*et al.*, 2012). يرتبط تصنيع وتراكم الـ Eos بوجود بنيات إفرازية مثل trichomes (Lamiaceae)، تجاويف افرازية (Myrtaceae, Rutaceae) وقنوات راتنج (Apiaceae) .(Rodriguez*et al.*, 1984)

تتبع المركبات ضمن الـ Eos اعتماداً على المسار الاستقلابي إلى مجموعتين كيميائيتين رئيسيتين هما:

1-التربينات Terpenoides والتي تمثل غالباً بوساطة monoterpenes أو Sesquiterpenes.

2- الفينولات Phenylpropanoids ذات الوزن الجزيئي المنخفض. وتكون مركبات الزيوت الأساس مسؤولة إلى جانب الوظائف الدفاعية ضد الآفات وجذب الملقحات، عن نكهة ورائحة النباتات العطرية، وهذا ما جعلها محط اهتمام الكثير من الباحثين في سعي لإنتاج الغذاء والدواء والعطور ومواد مكافحة الآفات من منتجات طبيعية صديقة للبيئة (الكيمياء الخضراء) (Aharoni *et al*., 2005;- Nagegowda., 2010; Isman and Grieneisen., 2014; Naqqash *et al*., 2016)

أدت الأبحاث الحديثة المتزايدة مع الـ Eos ومنتجات الكيمياء الخضراء إلى تجاوز الكثير من سلبيات المبيدات الصنعية عبر تلك البدائل الصديقة للبيئة، والتي أظهرت نشاطاً بيولوجياً مرتفعاً تجاه أنواع مختلفة من الآفات تشمل القتل وتثبيط النمو وإعاقة التغذية ومنع وضع البيض.... الخ (Chen *et al*., 2015; Marchand, 2015;Pavela, 2015b). يتمثل النشاط الحيوي للزيوت الأساس تجاه مفصليات الأرجل من خلال التأثير السمي العصبي بآليات مختلفة من بينها تثبيط عمل أنزيم الكولين استيراز، وقد يظهر المزيج المعقد من زيوت الأساس تآزراً متبادلاً في آليات التأثير (Pavela, 2014;Tak*et al*.,2016).

حقق استعمال الزيوت النباتية فوائد عدة في مجال تحضير مركبات كيميائية آمنة لاستخدامها في المجالين الطبي والزراعي وساعد في تجاوز أهم سلبيات المستخلصات النباتية (الثبات الضعيف تجاه الظروف البيئية)، وهناك آمال كبيرة في تدعيم إيجابياتها أكثر عبر مستحضرات المبيدات النانوية لتجاوز المستويات المرتفعة من تحلل المركبات النشطة التي تحتويها الزيوت الأساس Eos (Pavela and Benelli., 2016). نظراً للانتشار الواسع للزعتر البري في البيئة السورية ولتعدد الدراسات التي تحدثت عن استخدام مستخلصاته لمكافحة الآفات وتحقيقه لنتائج جيدة ، فقد تم في هذا البحث التعرف على مكونات زيوت الاساس لأوراق الزعتر البري باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا الغازية المتصل بمطيافية الكتلة GC/ MS وبالتالي يهدف هذا البحث إلى:

1- دراسة التركيب الكيميائي لزيت أوراق الزعتر البري.

2- تحديد أهم الزمر الوظيفية التي تنتمي لها تلك المركبات ونسب وجودها.

3- تبيان بعض الخواص ذات الصلة بالفعالية البيولوجية للمركبات الموجودة في زيت أوراق الزعتر البري وأهميتها الصيدلانية والزراعية.

طرائق البحث و مواده:

1- اعتيان العينات: تم جمع نبات الزعتر البري من مناطق البودي، بيت ياشوط والثورة في منطقة جبلة. ومنطقتي مشقيتا وكفرية بريف اللاذقية، في صيف 2022. فصلت أوراق الزعتر عن السوق ثم جففت في الظل وبعد ذلك طحنت.

2- استخلاص زيت أوراق الزعتر البري: أخذ40g من مسحوق أوراق الزعتر البري الجاف، ووضعت في جهاز التقطير المائي Clavenger حيث سخنت إلى درجة حرارة 70م° وبعد عملية الاستخلاص لمدة أربع ساعات ، تم الحصول على الزيت النقي.

3- تحليل مكونات الزيت وتحديد الحموض الدسمة: تمت اضافة (1ml) من دي كلور ميتان الى 0.5 ml من زيت الزعتر ، حقنت العينة (1ميكروليتر) في جهازGC/ MS نوع (Hewlett- packart) باستخدام عمود نوع DB-5: (5% فينيل ميتيل سيليكون) طوله 30m وقطره الداخلي 0.25mm وسماكة الطور الساكن فيه 0.25 ميكرومتر. كان

الطور المتحرك غاز الهليوم المتدفق بسرعة 1ml/min، عند درجة حرارة الحاقن 250c°، ودرجة حرارة المنبع 230c° وحرارة رباعي الأقطاب في مطيافية الكتلة 130c°. تم الفصل باستخدام البرنامج الحراري
(10 min) 280c° 70c°4c°/min وجرى تحديد هوية المركبات ونسبتها بالاعتماد على المكتبات الطيفية Nist وWily. طبقت هذه الطريقة لكافة عينات الأوراق، وحددت نسبة المركبات في كل عينة، وحسب متوسط هذه النسب لكل مركب.

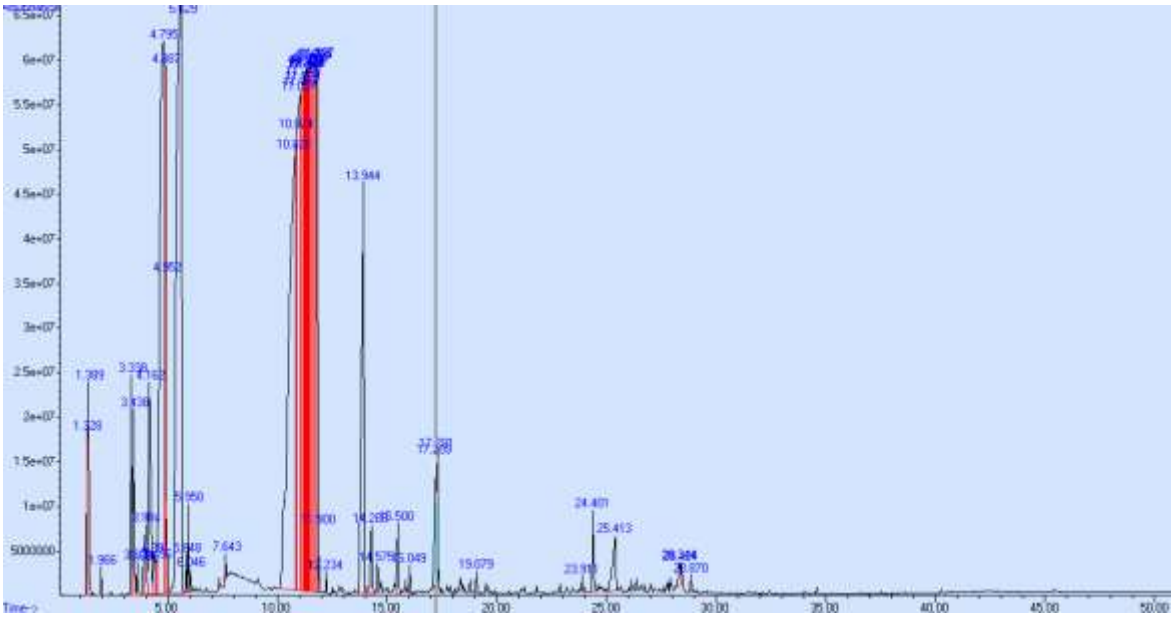
4- **المواد والأجهزة المستعملة:**

- جهاز Clavenger: جهاز التقطير لاستخراج الزيت العطري من أوراق الزعتر.
- جهاز الكروموتوغرافيا الغازية المتصل بمطيافية الكتلة.
- الخلاط الكهربائي، لأنابيب زجاجية، بياشر زجاجية، حوجلات.

النتائج والمناقشة:

تم الكشف عن عدد من المركبات الموجودة في زيت أوراق الزعتر البري والتي بلغ عددها(42) مركب، تنتمي الى زمر وظيفية وكيميائية متنوعة بلغ عددها (7) زمر كما في (الشكل 1)، وهي:

1. مجموعة متعدد الفينول: تضم مركبين نسبتهما% (36.46).
2. مجموعة التربينات: وتضم 9 مركبات والنسبة لتلك المركبات (21.77%).
3. مجموعة الفحوم الهيدروجينية: وتضم 12 مركب بلغت نسبتها (7.09%).
4. مجموعة الكحولات: تضم 9 مركبات نسبتها (1.51 %).
5. مجموعة الاحماض الدسمة: 8 مركبات حيث نسبتها (1.23 %).
6. مجموعة الكيتون تضم مركب واحد نسبته (0.03 %).
7. ومجموعة الاستر مركب واحد ونسبته (0.07 %).



الشكل (1): قمم المركبات الكيميائية في زيت أوراق الزعتر باستخدام جهاز الكروموتوغرافيا الغازية GC/MS .

سجل المركبان 2- Benzene, 2,3,5,6-tetramethyl-2-Methoxy-4-vinylphenol - Phenol, والمركب (1-)-1,3,5-trimethylmethoxy-4,1 Benzenemethanol, (methylethyl التابعان لمجموعة متعدد الفينلبنسببلغت 24.15 %، 12.31 %على التتالي. أما مجموعة التربينات فقد سجل المركب 1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1- methylethyl) بنسبة قدرها 12.91% ، تلاه المركب Caryophyllene بنسبة 4.24 %. أما بالنسبة لمجموعة الفحوم الهيدروجينة فقد سجل المركب 2- Benzene, 1,3,5-trimethyl-methoxy نسبة قدرها 4.25 % . وسجل المركب Spathulenol-(-) التابع لزمرة الكحولات نسبة 0.87 %، أما بالنسبة لمجموعة الاحماض الدسمة فقد سجل المركب n-Hexadecanoic acid النسبة الأعلى ومقدارها 0.75 % الجدول رقم (1).

الجدول (1):جدول يبين المجاميع والزمر الوظيفية والنسب الكلية للمركبات الكيميائية المحددة في زيت أوراق الزعتر البري باستخدام جهاز GC/ MS.

الرقم	مجموعة الفحوم الهيدروجينية (Hydrocarbon)	نسبة المركب%	النسبة الكلية في أوراق الزعتر البري%
1	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	1.09	7.09
2	(1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl- z)-	0.07	
3	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	0.09	
4	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methyle thylidene)-	0.22	
5	Benzene, 2-methoxy-1,3,5-trimethyl	4.25	
6	1H-Cyclopropa[a]naphthalene	0.05	
7	1H-Cycloprop[e]azulene	0.49	
8	1,4,7,-Cycloundecatriene,	0.19	
9	Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a--(dimethyl-7-(1-methylethenyl)	0.03	
10	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahyd ro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-	0.07	
11	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	0.03	
12	1H-Cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,4,4 a,5,6,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-	0.51	

الرقم	مجموعة التربينات Terpens	النسبة%	النسبة الكلية%
1	1R-.alpha.-Pinene	0.78	21.77
2	Camphene	0.16	
3	.beta.-Pinene	2.54	
4	.alpha.-Phellandrene	0.34	
5	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1- methylethyl)-	12.91	
6	Caryophyllene	4.24	
7	Caryophyllene oxide	0.70	
8	Phytol	0.04	
9	Eugenol	0.06	

الرقم	مجموعة الأحماض الدسمة Fatty acid	النسبة%	النسبة الكلية%
1	Dodecanoic acid	0.05	1.23
2	Tetradecanoic acid	0.06	
3	Z-7-Hexadecenoic acid	0.07	
4	n-Hexadecanoic acid	0.75	
5	Oleic Acid	0.15	
6	6-Octadecenoic acid,	0.05	
7	Octadecanoic acid	0.07	
8	1,2-Benzenedicarboxylic acid,	0.03	

الرقم	مجموعة الاسترات Ester	النسبة الكلية%
1	Butanoic acid, 3-methyl-, methylester	0.07

الرقم	مجموعة الكحولات Alcohol	النسبة%	النسبة الكلية%
1	1-Octen-3-ol	0.20	1.51
2	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	0.07	
3	Borneol	0.05	
4	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	0.13	
5	(-)-Spathulenol	0.87	
6	(-)- Globulol	0.07	
7	Ledol	0.02	
8	10,10-Dimethyl-2,6 dimethylenebicyclo[7.2.0]undecan-5.beta.-ol	0.05	
9	tau- Cadinol	0.05	

الرقم	مجموعة متعدد الفينول	النسبة%	النسبة الكلية%
1	Benzenemethanol, 4-(1-methylethyl)	12.31	36.46
2	Phenol, 2,3,5,6-tetramethyl-2-Methoxy-4-vinylphenol - Benzene, 2-methoxy-1,3,5-trimethyl	24.15	

الرقم	مجموعة الكيتون Ketones	النسبة%
1	Pentadecanone2-	0.03

تمتلك هذه المركبات المحددة صفات بيولوجية متعددة تكسبها النشاط والفاعلية تجاه الأحياء المتنوعة وخصوصاً الضارة منها (الآفات من مفصليات الأرجل والممرضات) وأهمها حسب الجدول (2).

- تأثير قاتل للحشرات: المركب 1R-.alpha.-Pinene (Sarder a. Alamgir., 2019). والمركب Octadecanoic acid (Gomathy and Rathinan., 2017).
- تأثير طارد لمفصليات الأرجل: المركب Camphene (Feng *et al*., 2019).
- مضاد للممرضات والفطور: المركب Caryophyllene oxide (Xiong etal., 2013; Jassal *et al*.,2021).
- مضاد أكسدة: المركب (-)- Spathulenol (Houicher *et al*., 2018).

الجدول (2): بعض الصفات الكيميائية والحيوية للمركبات الناتجة في زيت أوراق الزعتر البري وفقاً للدراسات المرجعية.

المركب الكيميائي المعزول	الطبيعة الكيميائية للمركب	الفعالية الحيوية (Bioactivity)	المرجع
Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	(Hydrocarbon)	مضاد بكتيري	Aghoutane *et al*., 2020.
(1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl- z)-	(Hydrocarbon)	مضاد بكتيري، ضد الحشرات.	Binh*et al*., 2020; Yao and Bo., 2016.
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethen yl)-	(Hydrocarbon)	مضاد بكتيري، مضاد فطري.	Plabon *et al* ., 2021.
Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methyle thylidene)-	(Hydrocarbon)	مضاد التهاب، مضاد بكتيري.	Darapureddy *et al*., 2021.
Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octa hydro-1,8a-dimethyl-7-(1--(methylethenyl)	(Hydrocarbon)	مضاد أكسدة، مضاد بكتيري.	Wintola *et al*., 2021.
Heptasiloxane, hexadecamethyl-	(Hydrocarbon)	مبيد حشري.	Indratmi *et al*., 2023.
1H-Cyclopropa[a]naphthalene	(Hydrocarbon)	مبيد حشري في الاطوار اليرقية	Prabhu*et al*., 2022.
Camphene	Terpens	مضاد للفطور، مضاد أكسدة، سمية تلامسية للحشرات وتأثير طارد.	Hachlafi *et al*.,2021; Feng *et al*., 2019.
beta.-Pinene	Terpens	مضاد الميكروبات	Salehi *et al*.,2019.
1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1- methylethyl)-	Terpens	مضاد فطري	Huang *et al*., 2021
Caryophyllene	Terpens	مبيد حشري	Pandey and Singh., 2017.
Caryophyllene oxide	Terpens	مضاد فطري.	Jassal *et al*.,2021
1R-.alpha.-Pinene	Terpens	مبيد حشري.	Sarder and Alamgir., (2019).
Phytol	Terpens	مبيد أكاروسي.	Oyagbemi*et al.,* 2019.
Eugenol	Terpens	مبيد أكاروسي.	Oliveira*et al.,* 2022.
n-Hexadecanoic acid	Fatty acid	مضاد للميكروبات	Chellia *et al*., 2017.
Oleic Acid	Fatty acid	مضاد للميكروبات	Zhou and Wang.,2021.
Tetradecanoic acid	Fatty acid	مضادللميكروبات	Kim *et al*., 2015
Octadecanoic acid	Fatty acid	مبيد حشري	Gomathy and Rathinan., (2017).
Butanoic acid, 3-methyl-, methyle ster	Ester	مضاد أكسدة، مضاد ارتفاع ضغط الدم.	Masood *et al*., 2023.
1-Octen-3-ol	Alcohol	مانع وضع البيض ومبيد يرقي .	Cui *et al*., 2021.
Borneol	Alcohol	مبيد حشري وذو تأثير طارد للحشرات.	Feng *et al*., 2021.
Spathulenol-(-)	Alcohol	مضاد أكسدة، مضاد للسرطانات،	*Houicher et al., 2018;*
- Globulol (-)	Alcohol	مبيد حشري.	Dhaouadi *et al*., 2023.
Ledol	Alcohol	مبيد حشري ومبيد للطور اليرقي.	Satyal *et al*., 2015.

Sefeer & Elumalai., (2018).	مضاد للطور اليرقي.	Polyphenol	Benzenemethanol, 4-(1-methylethyl)
Pasdaran *et al*., 2016.	مضاد بكتيري، مبيد حشري.	Keton	Pentadecanone2-

وبالتالي من خلال مقارنة المركبات الناتجة في هذه الدراسة مع الجدول (2) يبين أن زيت أوراق الزعتر تمتلك فعالية جيدة ضد الحشرات.

ومن خلال نتائج الدراسة الحالية ومقارنتها مع معطيات الدراسات المرجعية، يتبين التوافق في جوانب متعددة سواء ما يتعلق منها بإثبات وجود المركب أو نسبتة المئوية إلى حد ما (جدول 3).

جدول (3): مقارنة بعض نتائج الدراسة الحالية مع معطيات المراجع العالمية.

المركب	نسبة زيت الزعتر%		الصفات الحيوية
	الدراسة الحالية	الدراسات المرجعية	
Borneol	0.05	16.9(Küçükaydın *et al.*,2021)	مبيد حشري وذو تأثير طارد للحشرات Feng *et al*. ,2021
n-Hexadecanoic (Palmitic acid) acid.	0.75	8.60 (Ebadollahi*et al*., 2017).	مضاد للميكروبات(.Chellia *et al*., 2017)
Oleic Acid	0.15	11.51(Ebadollahi *et al*., 2017).	مضادللميكروبات (Zhou and Wang.,2021).
alpha.-Pinene	0.78	2.43(Ramzi*et al*., 2017).	مبيد حشري (Sarder and Alamgir., 2019).
Camphene	0.16	5.10 (Ramzi *et al*., 2017).	مضاد فطور، مضاد أكسدة(Hachlafi *et al*.,2021)، تأثير طارد للحشرت (Feng *et al*., 2019).
beta.-Pinene	2.54	0.4 (Ebadollahi*et al*., 2022).	مضاد ميكروبات (.Salehi *et al*.,2019)
Eugenol	0.06	0.1(Ebadollahi *et al*., 2022).	مبيد أكاروسي (Oliveira *et al*., 2022).

وبالنظر إلى معطيات الجدول يتبين امتلاك العديد من المركبات الناتجة لكفاءة حيوية تجاه الكثير من الأفات بما فيها مفصليات الأرجل ومسببات الأمراض، إضافة إلى امتلاك مركبات عديدة لخصائص هامة في المجالات الطبية والصيدلانية وصناعة العطور، وبذلك يتبين أهمية ما توصلت إليه الدراسة من ناحية، وإمكانية الاعتماد مستقبلاً على زيت أوراق الزعتر لتطوير منتجات طبيعية وأمنة الاستخدام في مجالات متنوعة.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

1. وجدت مركبات متنوعة وهامة في زيت أوراق الزعتر *Thymus sp*.

2. إمكانية استخدام بعض مركبات زيت الزعتر للسيطرة على الآفات أو لتطوير مبيدات طبيعية وأمنة صحياً وبيئياً وفقاً للمعطيات المرجعية.

3. وجود مركبات كثيرة وبنسب متفاوتة في زيت الزعتر، ويحتاج تحديد المركبات النشطة منها حيوياً لاختبارات حيوية معمقة.

التوصيات:

- توظيف مكونات زيت أوراق الزعتر البري بالمستحضرات المختلفة (الدوائية، والصيدلانية، ومواد المكافحة).
- تعميق الدراسة مستقبلاً للتحقق من صفات وخصائص المركبات الأساسية في مكونات زيت أوراق الزعتر بشكل أوسع.

References:

1. صقر، ابراهيم عزيز وأسامة سجيع شيبان.2018.دراسة تأثير بعض المستخلصات النباتية على الأكاروس الأحمر ذو البقعتين (*Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae) على أوراق الباذنجان *Solanum melongena* L في الظروف المخبرية. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية، سلسلة العلوم البيولوجية، المجلد (40) العدد (4).

1. Saqr, Ibrahim Aziz and Osama Saji' Shaiban..2018 Study of the effect of some plant extracts on the two-spotted red mite (*Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae)) on eggplant leaves *Solanum melongena* L. under laboratory conditions. Tishreen University Journal for Scientific Studies and Research, Biological Sciences Series , Volume (40) Issue (4).

2. صقر، ابراهيم عزيز وأسامة سجيع شيبان..2019. أهمية استخدام المستخلصات النباتية للسيطرة على الأكاروس الأحمر ذو البقعتين *Tetranychus urticae* Koch على الباذنجان *Solanum melongena* L تحت ظروف الزراعة المحمية. المجلة السورية للبحوث الزراعية، المجلد (6) العدد (4).

2.Saqr, Ibrahim Aziz and Osama Saji' Shaiban..2019. The importance of using plant extracts to control the red two-spotted mite *Tetranychus urticae* Koch on eggplant *Solanum melongena* L under protected cultivation conditions. Syrian Journal of Agricultural Research, Volume (6) Issue (4).

3. صقر، ابراهيم عزيز وسهير بهجت غالية.2019 . اختبار كفاءة خلط المستخلصات النباتية ببعض المبيدات العضوية الصناعية على الاناث الحديثة للاكاروس الاحمر ذو البقعتين (Acari: *Tetranychus urticae* Koch Tetranychidae) تحت ظروف المخبر. المجلة السورية للبحوث الزراعية، المجلد(6) العدد(4).

3.Saqr, Ibrahim Aziz and Suhair Bahjat Ghalia. 2019. Testing the efficiency of mixing plant extracts with some synthetic organic pesticides on modern females of the red two-spotted mite *Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae) under laboratory conditions. Syrian Journal of Agricultural Research, Volume (6), Issue (4).

4.صقر، ابراهيم عزيز وسهير بهجت غالية. 2018. دراسة مقارنة لفعالية مستخلصات ثمار نباتية مختلفة على الصفات الحيوية ضمن مراحل تطور الاكاروس الاحمر ذو البقعتين (Acari: *Tetranychus urticae* Koch Tetranychidae).مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية، سلسلة العلوم البيولوجية، المجلد (40) العدد (3).

4.Saqr, Ibrahim Aziz and Suhair Bahjat Ghalia. 2018. A comparative study of the effectiveness of different plant fruit extracts on biological traits within the stages of development of the red two-spotted mite *Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae). Tishreen University Journal for Scientific Studies and Research, Biological Sciences Series, Volume (40), Issue (3).

5.صقر، ابراهيم عزيز، طارق عراج عراج و ديما عقدة.2022. تقدير متبقيات مبيد الديمثوات في المياه ضمن البيئة المحيطة ببحيرة السن. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية، سلسلة العلوم البيولوجية، المجلد(44) العدد (6).

5.Saqr, Ibrahim Aziz, Tariq Araj Araj and Dima Okda. 2022. Estimation of dimethoate pesticide residues in the water in the environment surrounding Lake Al-Sin. Tishreen University Journal for Scientific Studies and Research, Biological Sciences Series, Volume (44), Issue (6).

6.صقر، ابراهيم عزيز، ماجدة محمد مفلح ورندة أحمد سليمان. 2017. الفاعلية الاحيائية لبعض المستخلصات النباتية والمركبات الصنعية على الأكاروس الأحمر ذو البقعتين *Tetranychus urticae* Koch ومفترسه *Phytoseiulus persimilis* Athias– Henriot مخبريا. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية، سلسلة العلوم البيولوجية، المجلد (39) العدد (6).

6.Saqr, Ibrahim Aziz, Magda Muhammad Mufleh, and Randa Ahmed Suleiman. 2017. The biological effectiveness of some plant extracts and synthetic compounds on the red two-spotted mite *Tetranychus urticae* Koch and its predator, *Phytoseiulus persimilis* Athias-Henriot, in the laboratory. Tishreen University Journal for Scientific Studies and Research, Biological Sciences Series, Volume (39), Issue (6).

7.صقر، ابراهيم عزيز، ماجدة محمد مفلح ورندة أحمد سليمان.2018 . كفاءة التكامل بين استخدام بعض المستخلصات النباتية والمبيدات الكيميائية وإطلاق المفترس *Phytoseiulus persimilis* Athias– Henriot في السيطرة على مجتمعات الأكاروس الأحمر ذي البقعتين *Tetranychus urticae* Koch على البندورة في الزراعة المحمية. المجلة السورية للبحوث الزراعية، المجلد(5) العدد(4).

7.Saqr, Ibrahim Aziz, Magda Muhammad Mufleh, and Randa Ahmed Suleiman. 2018. Efficiency of integration between the use of some plant extracts, chemical pesticides, and the release of the predator *Phytoseiulus persimilis* Athias- Henriot in controlling the population of the red two-spotted mite *Tetranychus urticae* Koch on tomatoes in protected agriculture. Syrian Journal of Agricultural Research, Volume (5) Issue (4).

1- Aghoutane, Y., Moufid, M., Motia, S., Padzys, G. S., Omouendze, L. P., Llobet, E., ... & El Bari, N. Characterization and analysis of Okoume and aiele essential oils from Gabon by gc-ms, electronic nose, and their antibacterial activity assessment. Sensors, 2020, 20(23), 6750.

2- Aharoni, A., Jongsma, M. A., & Bouwmeester, H.J.Volatile science?Metabolic engineering of terpenoids in plants. Trends in plant science, 2005, 10(12), 594-602

3-Aissaoui, A.B., El Amrani, A., Zantar, S. and Toukour, L. Activité acaricide des huiles essentielles du *Mentha pulegium*, *Origanum compactum* et *Thymus capitatus* sur l'acarien phytophage *Tetranychus Urticae* Koch (Acari: Tetranychidae). Euro. Scient. J, 2018, 14: 118-139.

4-Ali, I. B. E. H., Chaouachi, M., Bahri, R., Chaieb, I., Boussaïd, M., & Harzallah-Skhiri, F. Chemical composition and antioxidant, antibacterial, allelopathic and insecticidal activities of essential oil of *Thymus algeriensis* Boiss. et Reut. Industrial crops and products, 2015, 77, 631-639.

5-Amizadeh, M., Hejazi, M.J., Saryazdi, G.A. Fumigant toxicity of some essentialoils on *Tetranychus urticae* (Acari: tetranychidae). Int. J. Acarol, 2013, 39, 285–289.

6-Attia, S., Grissa, K.L., Ghrabi, Z.G., Mailleux, A.C., Lognay, G. and Hance, T. Acaricidal activity of 31 essential oils extracted from plants collected in Tunisia. J. Essent. OilRes,2011, 24: 279-288.

7- Badalamenti, N.; Bruno, M.; Pavela, R.; Maggi, F.; Marinelli, O.; Zeppa, L.; Benelli, G.; Canale, A.Acaricidal Activity ofBufadienolides Isolated fromDrimia pancration against Tetranychus urticae, and Structural Elucidation of Arenobufagin-3-O-_α-L-rhamnopyranoside. Plants,2022, 11, 1629.
8- Badawy, M.E.I., El-Arami, S.A.A., Abdelgaleil, S.A.M. Acaricidal andquantitative structure activity relationship of monoterpenes against thetwo-spotted spider mite, *Tetranychus urticae*. Exper. Appl. Acarol,2010, 52, 261–274.
9-Baser, K.H.C. Aromatic biodiversity among the flowering plant taxa of Turkey. Pure and applied chemistry, 2002,74 (4), 527–545.
10-Benelli, G., and Maggi, F. Insecticidal Activity of Plant Secondary Metabolites. Plants,2022, 11(20), 2804.
11- Binh, H. T., Tram, T. T. B., Do Ngoc Dai, V. T. T., & Le Minh Tam, N. V. N. Chemical composition and antibacterial activities of essential oils from fruits of *Melicope pteleifolia* (Champ. Ex Benth.) TG Hartley grown in Lam Dong Province, Vietnam. Academia Journal of Biology,2020, 42(3), 89-94.
12- Changbunjong, T.; Boonmasawai, S.; Sungpradit, S.; Weluwanarak, T.; Leesombun,A.Contact and Fumigant Activities of *Citrus aurantium*EssentialOil against the Stable Fly *Stomoxys calcitrans* (Diptera: Muscidae). Plants,2022, 11, 1122. [CrossRef].[PubMed]
13-Chelliah, R., Ramakrishnan, S., & Antony, U.Nutritional quality of *Moringa oleifera* for its bioactivity and antibacterial properties. International Food Research Journal,2017, 24(2), 825.
14- Chen, M., Chang, C. H., Tao, L., & Lu, C. Residential exposure to pesticide during childhood and childhood cancers: a meta- analysis. Pediatrics, 2015, 136(4), 719-729.
15- Choi W, Lee S, Park H, Ahn Y. Toxicity of plant essential oils to *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae) and *Phytoseiulus persimilis* (Acari: Phytoseiidae). JEcon Entomol,2004, 97:553–558.
16- Cui, K., Zhang, L., He, L., Zhang, Z., Zhang, T., Mu, W., ... & Liu, F.Toxicological effects of the fungal volatile compound 1-octen-3-ol against the red flour beetle, *Tribolium castaneum* (Herbst). Ecotoxicology and Environmental Safety,2021, 208, 111597.
17- Darapureddy, C., Prasad, K. R. S., & Ch, P. R. GC-MS analysis for the Determination of Chemical Constituents and Pharmacological Activities of Gum Karaya (Sterculia urens Roxb.,) Essential Oil. NVEO-NATURAL volatiles &essential oils journal| nveo,2021, 1301-1311.
18-Dhaouadi, F., Bargougui, A., Maamer, S., Amri, I., Msaad Guerfali, M., Hamrouni, L., ... & Mejri, N. Chemical composition and insecticidal activity of two Eucalyptus essential oils against the Mediterranean fruit fly, *Ceratitis capitata*(Wiedemann) (Diptera: Tephritidae). Journal of Plant Diseases and Protection,2023,1-11.
19- Ebadollahi, A., Sendi, J. J., & Aliakbar, A. Efficacy of nanoencapsulated*Thymus eriocalyx* and *Thymus kotschyanus* essential oils by a mesoporous material MCM-41 against *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae). Journal of economic entomology,2017, 110(6), 2413-2420.
20-Ebadollahi, A., Naseri, B., Abedi, Z., & Setzer, W. N. Chemical profiles and insecticidal potential of essential oils isolated from four Thymus species against *Rhyzopertha dominica* (F.). *Plants*,2022, *11*(12), 1567.
21- Enan E. E. Insecticidal activity of essential oils: octopaminergic sites of action. *Comp*. Biochem. Physiol- Part C: Toxicol. Pharmacol.,2001,130, pp.325-37.

22- Enan E. E. Molecular response of *Drosophila melanogaster* tyramine receptor cascade to plant essential oils. Insect. Biochem. Mol. Biol.,2005, 35, pp.309-21.
23-Fatemikia, S., Abbasipour, H. and Saeedizadeh, A. (2017).Phytochemical and acaricidal study of the Galbanum, *Ferula gumosa* Boiss. (Apiaceae) essential oil against *Tetranychusurticae* Koch (Tetranychidae). J. Essential oil Bearing Plants. ,2017,20: 185-195.
24- Feng, Y. X., Wang, Y., Chen, Z. Y., Guo, S. S., You, C. X., & Du, S. S. Efficacy of bornyl acetate and camphene from Valeriana officinalis essential oil against two storage insects. Environmental Science and Pollution Research,2019, 26, 16157-16165.
25-Feng, Y. X., Zhang, X., Wang, Y., Chen, Z. Y., Lu, X. X., Du, Y. S., & Du, S. S. The potential contribution of cymene isomers to insecticidal and repellent activities of the essential oil from *Alpinia zerumbet*. International Biodeterioration &Biodegradation,2021, 157, 105138.
26- Gholamzadeh Chitgar, M., Khosravi, R., JalaliSendi, J., & Ghadamyari, M.Sublethal effects of *Thymus vulgaris* essential oil on life-table parameters of two-spotted spider mite, *Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae). Archives of Phytopathology and Plant Protection,2013, 46(7), 781-788.
27- Gomathy, S., & Rathinan, K. Identification of insecticidal compounds in *Terminalia arjuna* bark extract using gas chromatography and mass spectroscopic technique. *Internl. J. Ent. Res*,2017, *2*, 108-112.
28- Govindarajan, M., Sivakumar, R., Rajeswary, M., & Yogalakshmi, K. Chemical composition and larvicidal activity of essential oil from *Ocimum asilicum* (L.) against *Culex tritaeniorhynchus*, *Aedes albopictus* and *Anopheles subpictus* (Diptera: Culicidae). Experimental parasitology,2013, 134(1), 7-11.
29- Govindarajan, M., Rajeswary, M., Hoti, S. L., & Benelli, G. Larvicidal potential of carvacrol and terpinen-4-ol from the essential oil of *Origanum vulgare*(Lamiaceae) against *Anopheles stephensi*, *Anopheles subpictus*, *Culex quinquefasciatus* and *Culex tritaeniorhynchus* (Diptera: Culicidae). Research in Veterinary Science,2016a, 104, 77-82.
30- Hachlafi, N. E., Aanniz, T., Menyiy, N. E., Baaboua, A. E., Omari, N. E., Balahbib, A., ... & Bouyahya, A. In vitro and in vivo biological investigations of campheneand its mechanism insights: A review. Food Reviews International,2021, 1-28.
31- Hjorther, A. B., Christophersen, C., Hausen, B. M., & Menne,T. Occupational allergic contact dermatitis from carnosol, a naturally-occurring compound present inrosemary. contact dermatitis,1997, 37(3), 99-100
32- Houicher, A., Hamdi, M., Hechachna, H., & Özogul, F. Chemical composition and antifungal activity of *Anacyclus valentinus* essential oil from Algeria. Food Bioscience,2018, 25, 28-31.
33- Huang, X., Liu, T., Zhou, C., Huang, Y., Liu, X., & Yuan, H.Antifungal activity of essential oils from three *Artemisia* species against *Colletotrichum gloeosporioides* of mango. Antibiotics,2021, 10(11), 1331.
34- Indratmi, D., Haryanto, C. T., Rachmawan, M. D., & Zakia, A. Analysis of Volatile Metabolites from Papaya Seeds as Potential Organic Insecticides against *Myzus persicae* Sulz. In IOP Conference Series*:* Earth and Environmental Science,2023, (Vol. 1172, No. 1, p. 012046). IOP Publishing.
35- Isman, M.B. Botanical insecticides, deterrents and repellents in modern agriculture and an increasingly regulated world. Annu. Rev. Entomol,2006, 51: 45-66.
36- Isman, M.B. A renaissance for botanical insecticides? Pest Manag. Sci.,2015,71,1587–1590.

37- Isman, M.B. and Grieneisen, M.L. Botanical insecticide research: many publications, limited useful data. Trends Plant Sci.,2014, 19, 140–145
38-Jassal, K., Kaushal, S., Rashmi, & Rani, R.Antifungal potential of guava (*Psidium guajava*) leaves essential oil, major compounds: beta-caryophylleneand caryophyllene oxide. Archives of Phytopathology and Plant Protection,2021,54(19-20), 2034-2050.
39- Jeong, E. Y., Lim, J. H., Kim, H. G., & Lee, H. S. Acaricidal activity of *Thymus vulgaris* oil and its main components against *Tyrophagus putrescentiae*, a stored food mite. Journal of food protection,2008, 71(2), 351-355.
40- Kim, J. E., Seo, J. H., Bae, M. S., Bae, C. S., Yoo, J. C., Bang, M. A., ... & Park, D. H.Antimicrobial constituents from *Allium hookeri* root. Natural product communications,2016, 11(2), 1934578X1601100226.
41- Koul, O., Walia, S., Dhaliwal, G.S. Essential oils as green pesticides: potentialand constraints. Biopest. Int,2008, 4, 63–84.
42-Küçükaydın, S., Tel-Çayan, G., Duru, M. E., Kesdek, M., & Öztürk, M. Chemical composition and insecticidal activities of the essential oils and various extracts of two Thymus species: Thymus cariensis and Thymus cilicicus. Toxin Reviews,2021, 40(4), 1461-1471.
43- Lim, E., Lee, B.H., Park, C.G. Fumigant activity of essential oils and theircomponents from Eucalyptus codonocarpa and E. dives against *Tetranychus urticae*(Acari: tetranychidae) at three temperatures. J. Appl. Entomol,2012,136,698–703.
44-Marchand, P.A. Basic substances: an opportunity for approval of low-concernsubstances under EU pesticide regula-tion. Pest Manag. Sci.,2015, 71, 1197–1200
45-Markus, A., & Linder, C. *Advances in the technology for controlled-release*pesticide formulations.,2006, (pp. 55-77). CRC Press: Boca Raton, FL.
46-Masood, A., Khan, M. A., Ahmad, I., Breena, Raza, A., Ullah, F., & Ali Shah, S. A. Synthesis, Characterization, and Biological Evaluation of 2-(N-((2′-(2H-tetrazole-5-yl)-[1, 1′-biphenyl]-4yl)-methyl)-pentanamido)-3-methyl Butanoic Acid Derivatives. Molecules, 2023, 28(4), 1908.
47-Mohamed, O., Alahyane, H., Aboussaid, H., Oufdou, K., Messoussi, S. E., Costa, J., & Majidi, L. Acaricidal properties of essential oils from Moroccan thyme against oriental red mite, *Eutetranychus orientalis* (Klein)(Acari: Tetranychidae). Journal of Essential Oil Bearing Plants,2021, 24(2), 329-341.
48-Motazedian, N., Ravan, S. and Bandani, A.R.Toxicity and repellency effects of three essential oils against *Tetranychus urticae* Koch (Acari:Tetranychidae).J.Agr. Sc. Techn.2012,14: 14:275-284.
49- Nagegowda, D.A. (2010) Plant volatile terpenoid metabolism: biosynthetic genes, transcriptional regulation and subcellular com-partmentation. FEBS Lett,2010,584,2965–2973.
50-Naqqash, M. N., Gökçe, A., Bakhsh, A., & Salim, M.Insecticideresistance and its molecular basis in urban insect pests. Parasitology research,2016, 115, 1363-1373
51- Najafabadi SS, Taji M, Hajihassani A. Study on Thymus vulgaris, Lavandula officinalis and *Eucalyptus camaldulensis* extracts on the two-spotted spider mite. Int J Agri Sci,2012, 2 (3):228–236.
52-Nikolić, M., Glamočlija, J., Ferreira, I. C., Calhelha, R. C., Fernandes, Â., Marković, T., ... & Soković, M. Chemical composition, antimicrobial, antioxidant and antitumor activity of *Thymus serpyllum* L., *Thymus algeriensis*Boiss. and Reut and *Thymus vulgaris* L. essential oils. Industrial Crops and Products,2014, 52, 183-190.

53- Oliveira, L. M., de Almeida Chaves, D. S., de Jesus, I. L. R., Miranda, F. R., Ferreira, T. P., e Silva, C. N., ... & Cid, Y. P. Ocimum gratissimum essential oil and eugenol against Ctenocephalides felis felis and Rhipicephalus sanguineus: In vitro activity and residual efficacy of a eugenol-based spray formulation. Veterinary Parasitology,2022, 309, 109771.
54- Oyagbemi, T. O., Ashafa, A., Adejinmi, J. O., & Oguntibeju, O. O.Preliminary investigation of acaricidal activity of leaf extract of Nicotiana tabacum on dog tick Rhipicephalus sanguineus. Veterinary World,2019, 12(10),1624.
55- Pandey, A. K., & Singh, P. The genus Artemisia: A 2012–2017 literature review on chemical composition, antimicrobial, insecticidal and antioxidant activities of essential oils. Medicines,2017, 4(3), 68.
56-Park, C. G., Jang, M., Yoon, K. A., & Kim, J. Insecticidal and acetylcholinesterase inhibitory activities of Lamiaceae plant essential oils and their major components against Drosophila suzukii (Diptera: Drosophilidae). Industrial crops and products,2016, 89, 507-513.
57-Park, J. H., Jeon, Y. J., Lee, C. H., Chung, N., & Lee, H. S. Insecticidal toxicities of carvacrol and thymol derived from Thymus vulgaris Lin. against Pochazia shantungensis Chou & Lu., newly recorded pest. Scientific reports,2017, *7*(1),1-7.
58- Pasdaran, A., Hamedi, A., & Mamedov, N. A. Antibacterial and insecticidal activity of volatile compounds of three algae species of Oman Sea. International Journal of Secondary Metabolite,2016, 3(2), 66-73.
59-Pavela, R. Acute, synergistic and antagonistic effects of some aromatic compounds on the Spodoptera littoralis Boisd. (Lep., Noctuidae) larvae. Ind. Crops Prod,2014, 60, 247–258
60- Pavela, R. Essential oils for the development of eco-friendly mosquitolarvicides: a review. Ind. Crops Prod,2015a, 76, 174–187.
61-Pavela, R. Acute toxicity and synergistic and antagonistic effects of the aromatic compounds of some essential oils against *Culex quinquefasciatus* Say larvae. Parasitol. Res,2015b, 114, 3835–3853
62- Pavela, R., and Benelli, G. Essential oils as ecofriendly biopesticides? Challenges and constraints. Trends in plant science,2016, 21 (12), 1000–1007.
63-Pavela, R., Zabka, M., Bednar, J., Triska, J., Vrchotova, N. New knowledge foryield, composition and insecticidal activity of essential oils obtained from theaerial parts or seeds of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.). Ind. Crop. Prod,2016a, 83,275–282.
64- Pavela, R., Stepanycheva, E., Shchenikova, A., Chermenskaya, T., & Petrova, M. Essential oils as prospective fumigants against *Tetranychus urtica* Koch. Industrial Crops and Products,2016b, 94, 755-761.
65- Plabon, M. E. A., Mondal, S. C., Or Rashid, M. M., Chowdhury, M. K., Saeid, A., Althobaiti, F., ... & Islam, M. S. Chemical Composition and Anti-Microbial Activity of Hog Plum (*Spondias mombin L.*) Peel Oil Extracted from Different Regions of Tropical Climates. Horticulturae. 2021, 7, 428.
66-Prabhu, K., Sudharsan, P., Kumar, P. G., Chitra, B., & Janani, C. Impact of Piper betle L. bioactive compounds in larvicidal activity against *Culex quinquefasciatus*. Journal of Natural Pesticide Research,2022, 2, 100013.
67- Ramzi, H., Ismaili, M. R., Aberchane, M., & Zaanoun, S. (2017). Chemical characterization and acaricidal activity of *Thymus satureioides* C. & B. and *Origanum elongatum* E. & M.(Lamiaceae) essential oils against *Varroa destructor* Anderson & Trueman (Acari: Varroidae). Industrial Crops and Products,2017, , 108, 201-207.
68- Reddy, S.E. and Dolma, S.K. Acaricidal activities of essential oils against two-spotted spider mite, *Tetranychus urticae* Koch. Toxin Rev.,2017, 37: 62-66.

69-Regnault-Roger, C., C. Vincent, and J. T. Arnasson. Essential oils in insect control: low-risk products in a high-stakes world. Ann. Rev. Entomol.,2012,57:405–425.
70- Rehman, R., Hanif, M.A., Mushtaq, Z., Al-Sadi, A.M. Biosynthesis of essentialloils in aromatic plants: a review. Food Rev. Int.,2016, 32, 117–160.
71-Ricardo, A.R., Daniel, R. and Ericsson, C. Botanicals against *Tetranychus urticae* Koch under laboratory conditions: a survey of alternatives for controlling pest mites. Plants.,2019, 8:272.
72 - Rodriguez, E., Healey, P. L., & Mehta, I. Biology and chemistry of plant trichomes. Plenum Press, 1984.
73- Roh SH, Lim EG, Kim J, Park CG. Acaricidal and oviposition deterring effects of santalol identified in sandalwood oil against two-spotted spider mite, Koch (Acari: Tetranychidae). J Pest Sci,2011, 84:495–501.
74- Roh, A.S., Lee, B.H., Park, C.G. Acaricidal and repellent effects of myrtaceanessential oils and their major constituents against *Tetranychus urticae*(Tetranychidae). J. Asia-Pac. Entomol, 2013, 16, 245–249.
75- Salari E, Ahmadi K, ZamaniDehyaghobi R, Purhematy A, Takalloozadeh HM. Toxic and repellent effect of harmal (*Peganum harmala* L.) acetonic extracton several aphids *Tribolium castaneum* (HERBST). Chilean JAR, 2012,72(1):195–200.
76- Salehi, B., Upadhyay, S., Erdogan Orhan, I., Kumar Jugran, A., LD Jayaweera, S., A. Dias, D. ... & Sharifi-Rad, J. Therapeutic potential of α-and β- pinene: A miracle gift of nature. Biomolecules, 2019, 9(11), 738.
77- Salman, S.Y., Saritas, S., Kara, N., Aydinli, F. and Ay, R. Contact, repellency and ovicidal effects of four Lamiaceae plant essential oils against*Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae). J. Essential oil Bearing Plants,2015,18: 857-872.
78-Sarder, M. R., & Alamgir, M. Characterization of Essential Oil Extracted from a Kitchen Waste: Lemon Peel. In Waste Valorisation and Recycling: 7th IconSWM—ISWMAW 2017, Volume 2 (pp. 505-513). Springer Singapore,2019.
79- Satyal, P., Paudel, P., Lamichhane, B., & Setzer, W. N. Leaf essential oil composition and bioactivity of *Psidium guajava* from Kathmandu, Nepal. American Journal of Essential Oils and Natural Products, 2015, *3*(2), 11-14.
80- Sefeer, K. P., & Elumalai, K. Larvicidal activity of plant oil, *Origanum majorana* L. against the selected mosquito larvae and GC-MS analysis of its phytochemical compounds. Ann. Entomol. 2018, 36(02), 01-05.
81- Sertkaya, E., Kaya, K. and Soylu, S. Acaricidal Activities of the Essential Oils from Several Medicinal Plants against the Carmine Spider Mite (*Tetranychus cinnabarinus* Boisd.) (Acarina: Tetranychidae). Ind. Crop. Prod, 2010, 31:107-112.
82-Tak, J. H., Jovel, E., & Isman, M. B. Contact, fumigant, andcytotoxic activities of thyme and lemongrass essential oils against larvae and an ovarian cell line of the cabbage looper, Trichoplusia ni. *Journal of pest science*, 2016, *89*, 183-193
83- Tong, F. and Coats, J. Effects of monoterpenoid insecticides on [3H]-TBOB binding in house fly GABA receptor and 36Cl- uptake in American cockroach ventral nerve cord. Pestic. Biochem. Physiol,2010, 98: 317-324.
84- Wintola, O. A., Olajuyigbe, A. A., Afolayan, A. J., Coopoosamy, R. M., &Olajuyigbe, O. O. Chemical composition, antioxidant activities and antibacterial activities of essential oil from Erythrina caffra Thunb. growing in South Africa. Heliyon, 2021,7(6), e07244.

85- Yao, L., & Bo, H. Essential Oil Composition of Artemisia scoparia Waldst.& Kitag from Qinghai-Tibetan Plateau of China. *Journal of Analytical* Sciences,ethods and Instrumentation, 2016, 6(01), 1.

86-Yeşilayer, A. The repellency effects of three plant essential oils against the two-spotted spider mite *Tetranychus urticae*. Applied ecology and environmental research, 2018, 16(5), 6001-6006.

87- Zhou, L., & Wang, Y.Physical and antimicrobial properties of zein and methyl cellulose composite films with plasticizers of oleic acid and polyethylene glycol. Lwt, 2021, 140, 110811.