الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر–الوادي–

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

رقم الترتيب: .....

رقم التسلسل: .....

مذكرة تخرج

لنيل شهادة الماستر أكاديمي

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد:

عاد منى – حوري مسعودة

العنوان:

تقدير المحتوى الفينولي والفعالية المضادة للأكسدة لـ نبـات

Helianthemum Lippii (L) Pers.

نوقشت في: 2020/09/30 من طرف لجنة المناقشة:

خلف عبد الحميد	أستاذ محاضر "أ"	جامعة الشهيد حمه لخضر -الوادي	رئيسا
تجاني سكينة	أستاذ محاضر "أ"	جامعة الشهيد حمه لخضر –الوادي	مؤطرا
نموسة تجاني يحي	أستاذ محاضر "ب"	جامعة الشهيد حمه لخضر –الوادي	مناقشا

السنة الجامعية: 2020/2019

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

أهدي ثمرة كفاحي:

إلى من أفضلها على نفسي " أمي الحبيبة "

إلى صاحب الوجه الطيب، والأفعال الحسنة

فلم يبخل عليّ طيلة حياته " والدي العزيز"

إلى " إخوتي وجميع أفراد عائلتي "

إلى السند والأخت والرفيقة "كوثر"

إلى صديقتي ورفيقة الكفاح في الحياة "صفاء "

إلى الأخت والصديقة العزيزة "هاجر"

و إلى جميع معارفي الذين أُجلّهم وأحترمهم .

و إليّ أيضاً .

عماد منى

الإهداء

أهدي ثمرة جهدي ونجاحي إلى:

من نطق بكلمة التوحيد لسانه وصدقها قلبه، إلى معلمنا الأعظم وقدوتنا الأكبر المصلح الجليل المبعوث رحمة للعالمين سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم .

إلى التي أسكنتني القلب قبل أن تحملني وسقتني الحب قبل أن ترضعني وأعطتني الرضى قبل أن تنشأني، إلى من رافقتني دعواتها فكانت أنيس وحدتي أطال الله في عمرها أمي الغالية.

الى من كلله الله بالهيبة والوقار، الى من احمل اسمه بكل افتخار اطال الله في عمره ابي العزيز.

الى من ترعرعت معهم ونمى غصني بينهم، الى من كانوا متكئا لي استند اليه اخواتي واخوتي.

الى اكثر من يحبها قلبي وتشتاق الى رؤيتها عيوني رفيقتيدربي:بشرى، الهام.

الى من كان انسهم ينسي التعب ويزيدني قوة صديقاتي: اماني، شيماء، فضيلة، ابتسام، صفاء، عفاف، مديحة، احلام، منى.

الى كل الصديقات اللواتي شاركتني الحياة الجامعية والتي لم يذكرهم قلمي لكن قلبي سيذكرهن دوما.

الى كل من جمعني معهم المشوار الدراسي من بدايته الى نهايته من كانوا معي على طريق النجاح والخير زميلاتي طلبة دفعة ماستر 2020 .

حوري مسعودة

شـكـــر وتقـديـــر

نحمد الله العلي القدير الذي أعاننا ووفقنا على إنجاز هذا العمل المتواضع

ونرجوا أن يكون قيماً وهادفاً

نتقدم بالشكر الجزيل إلى لجنة المناقشة ونخص بالذكر الأستاذة المؤطرة " **تجاني سكينة**" على مساعدتها الدائمة لنا وملاحظاتها القيمة، ودام عطاؤكم ودمتم للعلم منارة

الشكر موصول أيضا إلى مخبرتي البيداغوجي بكلية العلوم الدقيقة "**كنزة** " و" **منـــى** " على كل التسهيلات والمساعدات التي قدموها لنا

كما نتقدم بالشكر إلى من لم تبخل عليّنا بالمساعدة الصديقة الخلوقة " **شيماء عدائكة**"

و لا ننسى أن نشكر كل من ساعدنا على إتمام هذا العمل من قريب أو بعيد.

الملخص

Helianthemum Lippii L pers المعروف باسم السمهري هي نبتة صحراوية متواجدة على نطاق واسع في الصحراء الجزائرية و في وادي سوف خاصة حيث تستعمل في الطب الشعبي بغرض علاج عدة امراض خاصة امراض اضطرابات الجهاز الهضمي.

الهدف من هذه الدراسة هو التقدير بواسطة التحليل الطيفي لكمية الفينولات والفلافونيدات لتسع مستخلصات محضرة بواسطة ثلاث مذيبات (إيثانول، ميثانول وأستون) نقية ومخففة بنسب 75%،50%.

كخطوة أولى قمنا بحساب المردود لكل مستخلص، فكانت نسبة مردود مستخلص الميثانول النقي أعلى نسبة والمقدرة بـ 11.3775% وأدنى نسبة لمستخلص الإيثانول المخفف 50% بـ 1.089 %. كما أظهرت النتائج للمحتوى الفينولات الكلية تتواجد بكمية أكبر في مستخلص الميثانول المخفف 50% بقيمة 156.92مغ/غ، ومحتوى الفلافونيدات المستخرجة من مستخلص الأستون النقي يحتوي على أكبر كمية من الفلافونيدات بمعدل يقدر بـ 37.51مغ/غ.

الكلمات المفتاحية: *Helianthemum Lippii L pers* ، السمهري، المردود، المركبات الفينولية، الفلافونيدات.

Résumé

Helianthemum Lippii (*L*) *Pers*, est une espèce saharienne présente dans le sud-est de l'Algérie، dans la région d'El-Oued utilisée dans la médecine traditionnelle pour le traitement de certaines maladies, en particulier les troubles gastro-intestinaux.

Les objectifs de ce travail portent sur l'évaluation par dosage spectrophotométrie des polyphénols et des flavonoïdes des neuf extraits obtenus en utilisant trois solvants, le méthanol، l'éthanol et l'acétone purs et dilués à des pourcentages de 75% et 50%. Dans un premier temps، nous avons calculé le rendement pour chaque extrait. Ainsi l'extrait du méthanol pur donne le rendement le plus élevé (11.3775%) par contre l'extrait de l'éthanol dilué à 50% est le plus bas (1.0890%).

Le dosage des phénols totaux montre que la teneur la plus élevée des phénols a été mesurée dans l'extrait méthanoïque dilué à 50 %, avec une valeur égale à 156.92 mg /g. Le dosage des flavonoïdes a révélé que l'extrait à l'acétone pur renferme un maximum de flavonoïdes, avec un taux de 37.51 mg /g.

Mots clés: *Helianthemum Lipii L pers*، rendement، solvant, Extraction, polyphénols, flavonoïdes.

Abstract

Helianthemum Lippii (*L*) *Pers* are Saharan species that grow in the south-east of Algeria and in the region of El-Oued in particular. They are used in the traditional medicine as a treatment of certain diseases such as gastrointestinal and intestinal disorders. Therefore، this work aims to compare the productive yields of the organic nine extracts as well as the quantitative estimation of polyphenols and flavonoids in this plant First, we calculated the yield for each extract: the pure methanol extract gives the highest yield (11.3775%) on the other hand the extract of ethanol diluted to 50% is the lowest (1.0890%). Second، the determination of total phenols shows that the highest content of phenols was measured in the methanol extract diluted to 50%، with a value equal to 156.92 mg / g. The flavonoid assay revealed that the pure acetone extract contains a maximum of flavonoids at a level of 37.51 mg/g.

Keywords: *Helianthemum Lipii L pers*, productive yield, Polyphenols، flavonoids.

قائمة الإختصارات والرموز:

ROS: المشتق الأكسجين التفاعلي.

RNS: المشتق النتروجين التفاعلي.

DPPH: الجذر الحر لـ 1,1-diphenyl-2-picrylhydraz.

UV-VIS: الأشعة الفوق البنفسجية- المرئية.

IC50: تركيز المستخلص اللازم لتثبيط 50% من الجذور الحرة.

VC : الفولتامتري الحلقي.

OX: الأكسدة.

Red: الإرجاع.

Ipa: تيار النتوءات مصعدية.

Ipc: تيار النتوءات المهبطية.

Epa : الكمون النتوءات المصعدية.

Epc: الكمون النتوءات المهبطية.

R%: Rendement en %.

ʎ: الطول الموجي.

A: الامتصاصية الضوئية.

PPT: التقدير الكمي للفينولات.

FV: التقدير الكمي للفلافونيدات.

قائمة الفهارس

فهرس المحتويات

الإهداء III
شكر وتقدير IV
الملخص V
قائمة الإختصارات والرموز IX
قائمة الفهارس X
فهرس المحتويات XI
فهرس الأشكال XIV
فهرس الجداول XV
المقدمة 2
الفصل الأول: الجزء النظري
I-دراسة نظرية للنبته 7
I-1- مدخل 8
I-2-دراسة العائلة السيستية *Cistaceae* 8
I-3-تعريف الجنس *Helianthemum* 9
I-4-أنواع الجنس *Helianthemum* .....
I-5-الوصف المورفولوجي لنبات *Helianthemum Lippii (L) pers* 9
I-6- النمو والازهار 9
I-7-التصنيف العلمي لنبات *Helianthemum Lippii L pers* 12
I-8-الأسماء الشائعة لنبات *Helianthemum Lippii (L) pers* 12
I-9-التوزيع الجغرافي وأماكن تواجده 12
I-10-المسح البيولوجي *لنبات Helianthemum Lipii (L) pers* 13
I-11-المسح الفيتوكيميائي لنبات *Helianthemum Lipii(L)pers* 13
II-عموميات حول الفينولات والفلافونيدات 18
II-1- مدخل 30
II-2- تعريف المركبات الفينولية 19
II-3- أقسام المركبات الفينولية 20
II-3-1- عائلة المركبات الفينولية النباتية قليلة الإنتشار 20
II-3-1-1- المركبات الفينولية من الشكل C_6-C_2، C_6-C_1، C_6 21
II-3-1-2- المركبات الفينولية من الشكل C_6-C_4، C_6-C_3 21
II-3-1-3- المركبات الفينولية من الشكل C_6-C_2-C_6، C_6-C_1-C_6، ثنائي الفلافونيل 21
II-3-2- عائلة المركبات الفينولية واسعة الإنتشار 22
II-3-2-1- الأحماض الفينولية المشتقة من حمض البنزويك (C_6-C_1) 22
II-3-2-2- الأحماض الفينولية المشتقة من حمض السينامك (C_6-C_3) 23
II-4- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأحماض الفينولية 25

II-5- الفلافونويدات..... 26
II-5-1- تعريف الفلافونويدات..... 26
II-5-2-تصنيف الفلافونويدات..... 26
II-5-3-أهمية الفلافونيدات بالنسبة للنبات..... 27
II-5-4-الخصائص البيولوجية والعلاجية للفلافونيدات..... 28
II-5-5- الفعالية المضادة للأكسدة للفلافونيدات..... 28
II-6- مصدر المركبات الفينولية والفلافونيدات..... 29
II-7-دراسة سابقة حول المواد الفعالة (المركبات الفينولية) لنبات *Helianthemum Lippii (L) pers*..... 30
III- الفعالية المضادة للاكسدة..... 36
III -1- مدخل..... 37
III-2- تعريف الجذور الحرة..... 37
III-2-1- أنواع الجذور الحرة..... 37
III-2-1-1- المشتق الأكسجين التفاعلي ROS..... 37
III-2-1-2- المشتق النيتروجين التفاعليRNS..... 38
III-2-2- تقدير نشاط الآسر للجذور الحـــــرة (إختيارDPPH)..... 38
III-2-3- مصادر الجذور الحـــرة..... 39
III-2-4- أضرار الجذور الحرة..... 39
III-2-5- دراسات سابقة حول القدرة التثبيطية للجذر الحر DPPH..... 40
III-3- تعريف المواد المضادة الأكسدة..... 41
III-3-1- مصادر مضادات الأكسدة..... 41
III-4- الفعالية المضادة للأكسدة بالطريقة الكهروكيميائية..... 42
III-4-1- تقنيات الفولتامترية..... 42
III -4-2- أهمية تعيين النشاطية للأكسدة بالفولتامتري الحلقي..... 44
الجزء التطبيقي
الفصل الثاني: الطرق والوسائل
I- المادة النباتية..... 51
I-1 جمع وجني عينات النبتة المدروسة *(Helianthemum Lippii (L) pers)*..... 51
I-1-1- وقت الجمع المناسب من فصول السنة..... 51
I-1-2- التنقية..... 52
I-1-3 التجفيف..... 52
I-1-4- طحن وتخزين النبتة..... 52
II-الأدوات والمواد والأجهزة المستعملة في الدراسة..... 52
III- الطرق المتبعة..... 54
III-1-1 الهدف..... 54
III-2- حساب المردودية الإنتاجية للمستخلصات..... 57
III-3-التقدير الكمي للفينولات (PPT) والفلافونيدات (FV) بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية) UV-VISIBLE)..... 57
III-3-1- التقدير الكمي للفينولات (PPT) بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية... 57
III-3-2- التقدير الكمي للفلافونيدات (FV) بواسطة الأشعة الفوق البنفسجية والمرئية..... 59

فهرس المحتويات

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

I- مردود الاستخلاص 64

II- التقدير الكمي للفينولات والفلافونيدات 66

II-1- التقدير الكمي للفينولات بواسطة جهاز مطيافية الأشعة UV-Visible 66

II-2- التقدير الكمي للفلافونيدات بواسطة جهاز مطيافية الأشعة UV-Visible 69

الخاتمة

الملاحق

فهرس الأشكال

الشكل(I-1): التخطيطي لنبات*Helianthemum Lippii L pers* 10
الشكل(I-2): صورة توضح نبات السمهري في فصل الشتاء(صورة أصلية)..... 11
الشكل(I-3):صورة توضح زهرة نبات السمهري..... 11
الشكل(I-4): خريطة توضح مكان تواجد نبات *Helianthemum Lippii (L) pers*..... 13
الشكل(II-1): نموذج لمركب فينولي بسيط..... 19
الشكل(II-2): نموذج لمركب الفلافون..... 20
الشكل(II-3): الهيكل الأساسي للأحماض الفينولية المشتقة من حمض البنزويك..... 22
الشكل(II-4):الهيكل الأساسي للأحماض الفينوليةالمشتقة من حمض السيناميك..... 23
الشكل(II-5):البنية العامة للكومارينات 24
الشكل(II-6): بعض نماذج للكومارينات..... 25
الشكل (II-7):البنية العامة للفلافونيدات..... 26
الشكل(III-1): تفاعل الفلافونيدات مع ROS(المشتق الأكسجين التفاعلي)..... 38
الشكل (III-2): تمـــثل تفاعـــل الجـــذر الحـــر DPPH مع مركب مضاد للأكسدة..... 39
الشكل(III-3): المنحـنى الفولتامتري الحلـقي للثنائية (Ox/Red)..... 43
الشكل(IV-1): صورة توضح بعض الصور الحية لنبات السمهري في منطقة الصحن الأسود. 51
الشكل(IV-2): صورة توضح مراحل تحضير المستخلصات 55
الشكل (IV-3):صورة جهاز Rotavapeur المستعمل في الدراسة(الصورة فوتوغرافية الأصلية) ... 55
الشكل (IV-4): مخطط يوضح مراحل الإستخلاص العام لمستخلصات النبتة..... 56
الشكل (IV-5): المنحنى القياسي لحمض الغاليك..... 58
الشكل (IV-6): المنحنى القياسي للكرستين..... 59
الشكل (V-1): أعمدة بيانية توضح نسبة مردود مستخلصات للنبتة المدروسة 66
الشكل(V-2): كمية المركبات الفينولية الكلية لمستخلصات النبتة المدروسة بـ(مغ/غ)..... 68
الشكل (V-3): أعمدة بيانية توضح كمية الفلافونيدات الكلية لمستخلصات النبتة المدروسة بـ(مغ/غ).. 70

فهرس الجداول

الجدول (I-1): التصنيف العلمي لنبات *Helianthemum Lippii L pers*. 12
الجدول (I-2): يوضح بعض مركبات الفينولات والفلافونويدات المستخرجة من نبات Helianthemum Lippii L pers *13*
الجدول(II -1): كمية الفلافونيدات في بعض الأغذية. 29
جدول (III-1): المحاليل، الأدوات والأجهزة المستعملة عند الاستخلاص 53
جدول (III-2): المحاليل الكيميائية، الأدوات والأجهزة المستعملة في تقدير المركبات الفينولية والفلافونيدات 53
الجدول (IV-1): نتائج مردود الاستخلاص..... 65
الجدول (IV-2): قيم الامتصاصية لتراكيز المحضرة من المستخلصات للنبتة المدروسة 66
الجدول (IV-3): كمية الفينولات الكلية في مستخلصات النبتة المدروسة بـ (مع/غ) 67
الجدول (IV-4):قيم الامتصاصية للتراكيز المحضرة في المستخلصات للنبتة المدروسة..... 69
الجدول (IV-5):كمية الفلافونيدات الكلية في مستخلصات النبتة المدروسة ب (مغ/غ)..... 70

المقدمة

مقـــدمة

إن الجزائر بلد تطل على البحر الأبيض المتوسط، وتتوسط بلدان المغرب العربي، وتمتد جنوبا في العمق الصحراوي، وتتميز بتنوع التربة والمناخ، ولا شك لهذا التنوع في المناخ والتربة أثر بالغ في اختلاف الغطاء النباتي الطبيعي وهذا ما جعل الجزائر تزخر بأنواع شتى من الأنواع النباتية ومن أبرزها ثروتها من النباتات الطبية، التي تملك فضائل علاجية غير محدودة يمكن أن تلبي الاحتياجات الأساسية في مجال الصحة [1].

وقد عرف أن كل شيء من أصل نباتي يستعمل طبيا فهو نبات طبي [2]، لقد أصبحت العديد من هذه النباتات بديلا لكثير من العقاقير والأدوية التي كانت في وقت ما محل اهتمام العديد من الهيئات الصحية التي تصب جهودها الآن إلى التحذير من أخطار وتأثرات المواد الكيميائية على متناولها وابتكار أدوية من مصدر نباتي آمن فسبحان الذي خلق كل شيء لم يوجد لعدم، فكثير من النباتات أوصى بها الرسول صلى الله عليه وسلم [3]. وقد يفضل معظم الأطباء أن تكون عملية تنظيف الجسم على قاعدة أنواع معينة من الأعشاب الطبية المفيدة التي تعمل كمضادات للأكسدة مع إتباع نظام حمية خاص، ومن أبرزها الأعشاب التي يمكن استخدامها في الطهي القرنفل والكمون والزنجبيل والصفعين والزعتر البري، كما تعتبر بهارات الكاري الهندي من مضادات الأكسدة العالية الفعالية [4].

كما ترتبط وظائف الجسم بتفاعلات الأكسدة والإرجاع التي تؤدي إلى إنتاج الأنواع الأكسجينية النشطة ومضادات الأكسدة الطبيعية، فالتوازن بين إنتاج هذه الجزيئات والتخلص منها يضمن الحفاظ على الوظائف الفيزيولوجية للجسم [4]، حيث الإفراط في إنتاجها يؤدي إلى أضرار على المستوى الجزيئي مسببا العديد من الأمراض، وبالتالي يمكن حماية الجسم عن طريق مضادات الأكسدة والتي تستعمل بكثرة كإضافات في الأغذية والمنتجات صيدلانية [1].

وفي الواقع أن مضادات الأكسدة الطبيعية هي موضوع لكثير من البحوث الجديدة نحو استغلال المركبات الثانوية من بينها الفلافونيدات التي لها خصائص مضادة للأكسدة ومضادة للمواد المسرطنة [5].

وتعتبر النباتات الطبية هي المصدر الرئيسي للمركبات الفينولية كمنتجات ثانوية، إلا أنه هناك تفاوت واختلاف في مردودية هذه المركبات من نبتة إلى أخرى، مما ينجم عنها فعالية مختلفة.

ومن أجل معرفة مدى أهمية النباتات التي تحتوي على المواد الفعالة المضادة للأكسدة قمنا بدراسة تجريبية لنبات ***(Helianthemum Lippii (L) pers*** التي تنتمي إلى العائلة السيستية، حيث سيتم التقدير الكمي لمركبات الفينولية لعدة مستخلصات لمذيبات مختلفة، والهدف من هذه الدراسة هو إظهار المذيب الأحسن في استخلاص المواد الفعالة لهذه النبتة.

وإيماناً منا بالمساهمة في تثمين الغطاء النباتي في منطقتنا ارتأينا بالمشاركة بهذا البحث المتواضع وقد قسم إلى جزئين نظري و عملي:

- **الجزء النظري:** الفصل الأول

يتمحور هذا الفصل حول دراسة نبات *Helianthemum Lippii (L) pers* **و**العائلة التي ينتمي إليها، ويشمل كذلك دراسة المركبات الفعالة (المركبات الفينولية)، ودراسة الفعالية البيولوجية التي تتمثل في الفعالية المضادة للأكسدة.

- **الجزء العملي:** ويتضمن فصلين

الفصل الأول: الطرق والوسائل

في هذا الفصل تم التطرق إلى كافة المواد والطرق المتبعة لإنجاز هذا البحث، حيث تم استخراج مستخلصات النبات وشرح طرق استخراجها، وبعدها تم التقدير الكمي للمركبات الفينولية والفلافونيدية للمستخلصات.

الفصل الثاني: النتائج والمناقشة

تطرقنا إلى التحليل ومناقشة مختلف النتائج المتحصل عليها.

وأخيرا أُنهيت المذكرة بخاتمة عامة تم فيها تلخيص مجمل النتائج المتحصل عليها.

المراجع العربية:

[1] بن سلامة ع ا. "النشاطات المضادة للأكسدة والمثبطة للإنزيم المؤكسد للكزانثين لمستخلصات أوراق(*Hertia cheirifolia L*)". مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماجستير في البيوكيمياء .جامعة فرحات عباس. سطيف .الجزائر. ص 90. (2012).

[2] السيد هيكل.عبد الرزاق عمر. "النباتات الطبية والعطرية –كيمياؤها–انتاجها–فوائدها". الطبعة الثانية. منشأة المعارف بالأسكندرية .(1993).

[3] عدايكة شيماء. " تقدير المحتوى الفينولي والفعالية المضادة للأكسدة والمضادة للبكتيريا للنبتة (*Salvia Officinalis*)". مذكرة ماستر أكاديمي في كيمياء عضوية. جامعة شهيد حمه لخضر الوادي . (2019).

المراجع الأجنبية:

[4] U OZGEN. A MAVI. Z TERZI. A YILDIRIM. M COSKUN. P J HOUGHTON. "Antioxidant properties of some medicinal *Lamiaceae* (*Labiatae*) species". Pharm Biol. 44: 107-112. (2006).

[5] N BENHAMMOU."Activité antioxydante des extraits des composes phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien". Thése doctorat. Université Aboubakr Belkaïd. Tlemcen. 174 p. (2012).

الفصل الأول

الجزء النظري

دراسة

نظرية للنبتة

I-1- مدخل:

منذ آلاف السنين، عرف الإنسان العديد من الأمراض وسعى دائما لعلاجها أو التخفيف من آلامه، لذلك استخدم مختلف الموارد الطبيعية الموجودة في البيئة لعلاج جميع أنواع الأمراض ومن بين هذه الموارد النباتات وتسمى بالنباتات الطبية لطالما اعتبرت مصدرا أساسيا لصحة الإنسان، ولا تزال العديد من الثقافات التقليدية تثمن الوصفات هذه النباتات وأهميتها الوقائية والعلاجية ومنافعها الأخرى، يتقدم علم التداوي بالأعشاب بمفهومه الحديث تقدما كبيرا في مختلف أرجاء العالم ويزداد الاهتمام بدراسة النباتات الطبية في مجال البحث البيوصيدلاني نظرا لخصائصها العلاجية وكلفتها المنخفضة وسهولة الحصول عليها والعلاقة التراثية بها والاعتقاد الشعبي السائد بأن الأدوية النباتية أكثر أمانا ونجاعة من العقاقير المصنعة [1].

- يعتبر الرقروق أو كما يسمى في وادي سوف بالسمهري من النباتات الشائعة فئ المناطق الصحراوية الرملية وهو من النباتات المميزة للمجتمعات النباتية لهذه المنطقة، حيث يكون مكان تواجده في المناطق الرملية الخفيفة (العرق) أو المناطق الاكثر قساوة (الصحن) [2]، ويعد الرقروق من النباتات الطبية العلاجية حيث يستخدم في العديد من الأمراض ويستخدم كمسكن للألام مثل آلام الحيض وأمراض الرحم عند النساء [3]، وبالتالي يوجد العديد من الابحاث العلمية البيولوجية والكيميائية حول هذه النبتة وذلك لتقدير الفينولي والفعالية المضادة للأكسدة [4]، كما يعتبر من النباتات المضادة للتصحر في المناطق الجافة الصحراوية [2].

I-2- دراسة العائلة السيستية *Cistaceae*:

تتكون العائلة السيستية من نباتات ثنائية الفلقة، وهي عبارة عن شجيرات تنمو غالبا في المناطق المشمسة وحيدة التهوية وفي التربة الرملية [5]، وتوجد عادة في المناطق المعتدلة أو الدافئة، وخاصة منطقة البحر الأبيض المتوسط [6]، وتشمل حوالي (170–200) نوعا مقسمة إلى8 أجناس وهي: *Cistus*، *Fumana*، *Crocanthemum*، *Halimium*، *Helianthemum*، *Hudsonia*، *Leachea*، *Tuberaria* [5]، ومن بين الأجناس الرئيسية في هذه العائلة نجد نبات *Helianthemum* الذي يحتوي على (80–110) نوعا [6]، ومعظم أفراد هذه العائلة عطرة جدًا ولديهم رائحة حلوة تجعل هذه النبتة عنصرا قيما جدًا في صناعة العطور واستخدامات الزينة، بالإضافة الى ذلك يمكن لهذه الأنواع التكيف بسهولة مع الحرائق التي تدمر مساحات شاسعة من الغابات بسبب مقاومة جذورها [7].

I-3-تعريف الجنس *Helianthemum*:

يتكون هذا الجنس من 14 نوعا، فهو نبات يتواجد في البحر الأبيض المتوسط، وبشكل جيد في الصحراء الشمالية وكذلك جنوب وغرب الصحراء [8]، وغالبا ما تكون أوراق نبات هذا الجنس متقابلة ومرتبطة إلى حد ما بقواعدها العريضة [6].

I-4-أنواع الجنس *Helianthemum*:

هناك أنواع كثيرة لنبات *Helianthemum* منتشرة في أماكن عديدة نجد بعضها في الجزائر وأهمها[8]:

- ✓ *Helianthemum aegyptiacum*
- ✓ *Helianthemum almerianse*
- ✓ *Helianthemum apenninum*
- ✓ *Helianthemum canum*
- ✓ *Helianthemum grandiflorium*
- ✓ *Helianthemum kahiricum*
- ✓ *Helianthemum ledifolium*
- ✓ *Helianthemum marifolium*
- ✓ *Helianthemum nummularium*

I-5-الوصف المورفولوجي لنبات *Helianthemum Lippii (L) pers*:

هو عبارة عن شجيرات معمرة، متخشبة وكثيرة التفرع، يختلف طولها وشكلها العام حسب المنطقة التي ينمو فيها، فهي تنمو كثيرا في المناطق الرملية الخفيفة مثل مناطق العرق أين يمكن أن يصل ارتفاعها إلى حوالي المتر، أما في المناطق التربة القاسية مثل مناطق الصحن فإنها تنمو على شكل كومة صغيرة من الفرع المتخشبة والتي تتداخل فيما بينها بكثافة، كما أن نادرا ما يزيد طولها عن 50 سنتمترا في هذه المناطق [2]، وتكون أزهار السمهري صغيرة صفراء اللون، وأوراقها صغيرة رقيقة الشكل، وسيقانه القديمة (الجافة) ملساء بينما سيقانها الجديدة حمراء (الخضراء)[3] .

الشكل(I-1): التخطيطي لنبات *Helianthemum Lippii L pers* [2].

1. الأوراق صغيرة ولا يتعدى طولها 01 سنتمتر في أغلب الأحيان الحواف ملتفة على الوجه السفلي.

2. الأزهار صغيرة وتتوضع على جانب واحد من النورة.

3. الكأس يتكون من ثلاث سبلات كبيرة تحمل شعيرات كثيفة على وجهها الخارجي، كما يوجد زوج من السبلات الصغيرة تحت السبلات الكبيرة [2].

I-6-النمو والازهار:

نبات معمر ويزهر في أواخر فصل الربيع، ويمكن لأزهاره أن تظهر في باقي الفصول الأخرى ولكن بنسبة قليلة [2].

الشكل(I-2): صورة توضح نبات السمهري في فصل الشتاء(صورة أصلية).

الشكل(I-3):صورة توضح زهرة نبات السمهري[9] .

I-7-التصنيف العلمي لنبات *Helianthemum Lippii L pers* [4-3]:

الجدول (I−1): التصنيف العلمي لنبات *Helianthemum Lippii L pers*.

Régne	Plantae	نباتي	**المملكة**
Division	Tracheoepsida	حقيقيات الأوراق	**الشعبة**
Classe	Magnoliopsida	ثنائيات الفلقة	**الصنف**
Ordre	Malvales	الخبازيات	**الرتبة**
Famille	*Cistaceae*	القريضية	**العائلة**
Genre	*Helianthemum*	الرقروق	**الجنس**
Espéce	*Helianthemum Lippii L pers*	السمهري	**النوع**

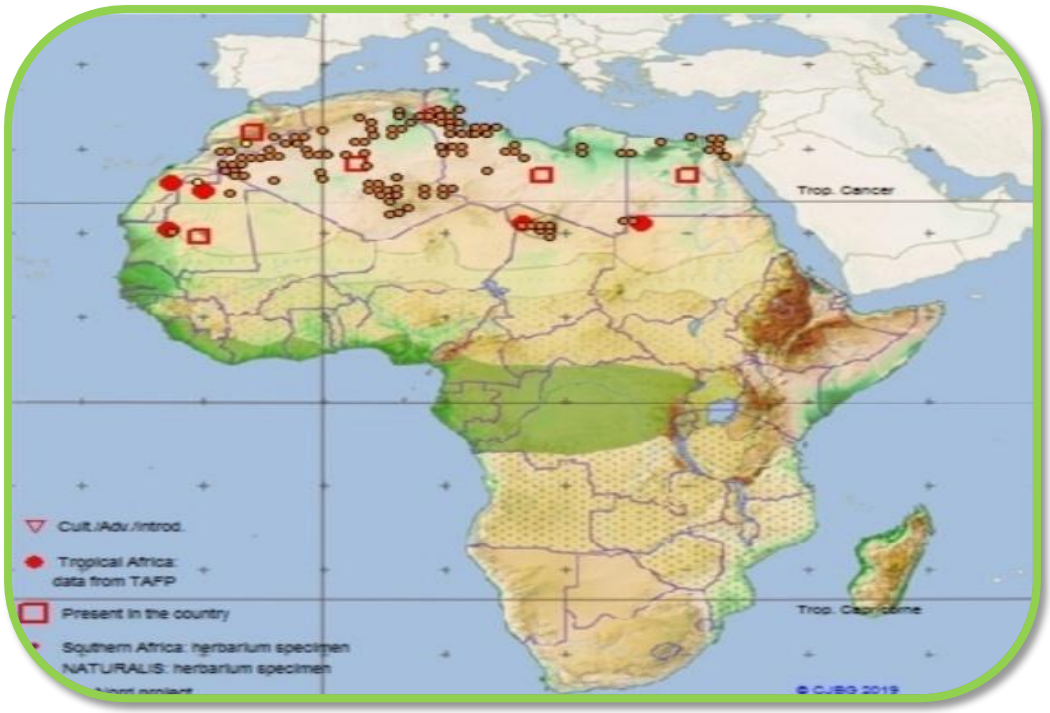
I-8-الأسماء الشائعة لنبات *Helianthemum Lippii (L) pers*:

الاسم العلمي: *Helianthemum Lippii L pers*، *Helianthemum Lippii (L)Dum* [2].

الاسم العربي: الهشمية، زهرة الشمس، القصيص، السمهري (وادي سوف) [10].

I-9-التوزيع الجغرافي وأماكن تواجده:

الموطن الأصلي للسمهري هو في المنطقة الصحراوية العربية (المغرب العربي ودول الخليج وبلاد الشام وإيران)، حيث يفضل الترب الرملية الخفيفة وهو يكثر في المناطق الرملية (العرق)، كما يمكن أن نجده في باقي المناطق الأخرى ما عدى المناطق المالحة التي نادرا ما ينمو قريبا منها[2].



الشكل(I-4): خريطة توضح مكان تواجد نبات *Helianthemum Lippii (L) pers* [11].

I-10-المسح البيولوجي لنبات *Helianthemum Lipii (L) pers*:

أصبحت الآن هذه النبتة مهددة بالانقراض، ويتم العثور عليها كجزء من النباتات المستوطنة في الحوض الغربي البحر الأبيض المتوسط [12]، يستخدم نبات (*Helianthemum Lippii (*L*) pers*) على نطاق واسع في الطب التقليدي لعلاج الطفح الجلدي [13]، مضاداً للميكروبات[14]، وتم أيضا استخدام هذا النبات في ليبيا ضد التعفن ومنع الأمراض، وفي المغرب كان يسبب العرج للإبل (نوع من التهاب المفاصل) [13]، وتعمل هذه النبتة على تهدئة آلام التانجة عن الحيض مقارنة بالأنواع الأخرى، وبينت أثارها ضد البكتيريا وضد الطفيليات وضد الجيارديات (نوع من الطفيليات) ومعالجة مشاكل الجهاز الهضمي مثل الإسهال والقرحة المعدة [15]، وفيما يتعلق بنشاط المضاد للأكسدة قد اثبتت هذه الخاصية من قبل العديد من الباحثين في هذا المجال [16].

I-11-المسح الفيتوكيميائي لنبات *Helianthemum Lipii(L)pers*:

حددت بعض الأنواع من هذا الجنس لإحتوائها على حمض tannins بنسبة كبيرة جدا، وبعض مركبات الفينولية ومركبات الفلافونيدات من نوع flavan-3-ol(épicatéchine، épigallocatéchine gallate) ومن نوع flavonol (kaempferol، tiliroside، quercétine) [17-18].

الجدول (I-2): يوضح بعض مركبات الفينولات والفلافونويدات المستخرجة من نبات [Helianthemum lippii (L) pers [12]:

اسم المركب	الصيغة المجملة	EtOAc (%)	BuOH (%)
Acide Gallique	$C_7H_6O_5$	17.02	0.13
Acide Fumarique	$C_4H_4O_4$	0.05	Tr
Acide Genticique	$C_7H_6O_4$	41.38	13.74
Acide Chlirogenique	$C_{16}H_{18}O_9$	0.21	0.41
Catechine	$C_{15}H_{14}O_6$	6.93	0.35
Acid 4-hydrixybenzoique	$C_7H_6O_3$	3.09	13.60
Acide Protocatechuique	$C_7H_6O_4$	0.53	0.87
Acide Caffeique	$C_9H_8O_4$	0.13	7.82
Acide Vanillique	$C_8H_8O_4$	11.04	37.23
Acide Syringique	$C_9H_{10}O_5$	1.01	4.06
Rutine	$C_{27}H_{30}O_{16}$	0.85	0.04
4-hydroxybenzaldehyde	$C_7H_6O_2$	Tr	2.51
Polydatine	$C_{20}H_{22}O_8$	0.25	0.01
Scutellarine	$C_{21}H_{18}O_{12}$	4.09	0.11
Quercétine-3-β-D-glucoside	$C_{21}H_{20}O_{12}$	0.48	0.28
Acide Sinapique	$C_{11}H_{12}O_5$	8.25	0.39
Acide Ferulique	$C_{10}H_{10}O_4$	0.04	9.84
Hespéridine	$C_{28}H_{34}O_{15}$	0.4	Tr
Apigétrine	$C_{21}H_{20}O_{10}$	0.50	Tr
Neohespéridine	$C_{28}H_{34}O_{15}$	0.02	Tr
Acide Rosmarinique	$C_{18}H_{16}O_8$	0.37	0.03
Resvératrol	$C_{14}H_{12}O_3$	0.05	Tr
Acide Salicylique	$C_7H_6O_3$	1.08	1.11
Quercétine	$C_{15}H_{10}O_7$	0.37	Tr
Acide Cinamique	$C_{19}H_{18}O_8$	0.11	0.34
Kaempférol	$C_{15}H_{10}O_6$	0.21	0.11
Diosmétine	$C_{16}H_{12}O_6$	Tr	3.92

المراجع العربية:

[1] بن سلامة ع ا. "النشاطات المضادة للأكسدة والمثبطة للإنزيم المؤكسد للكزانثين لمستخلصات أوراق(*Hertia cheirifolia L*)" مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماجستير في البيوكيمياء .جامعة فرحات عباس. سطيف .الجزائر.ص90. (2012).

[2] حليس يوسف. " الموسوعة النباتية لمنطقة سوف. النباتات الصحراوية الشائعة في منطقة العرق الشرقي الكبير". مطبعة الوليد . ص248. الوادي. (2007).

[3] P Quezel. S Sant. "Nouvelle flore de l'Algérie et des regions désertiques méridionales ". Tome II. Ed. CNRS. Paris. (1963).

[4] F Dupont. J L Guignard. "Abrèges botanique systématique moléculaire". 14ème edition révisée. Masson. (2007).

[5] H. Mohamed. "Investigation phytochimique et potentiel antioxydant d'une plante alg érienne du genre Tuberaria (*Cistaceae*)".Mémoire présenté en vuz de l'obtention du Diplôme de Master en Biochimie Appliquée. Université des Fréres Mentouri Constantine . (2008).

[6] B. Hdjira. " inventaire des plantes à caractère médical rencontrées dans les forêts de Mostaganem et l'activité antibactérienne des deux plantes de la famille des (*Cistacées*) " .Mémoire de Master Biologie en PHARMACO-TOXICOLOGIE. Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem. (2018).

[7] P Ferrandis. J M Herrantz. J J Martínez-Sánchez."Effect of fire on hard- coated Cistaceae seedbanks and its influence on techniques for quantifying seed banks". Plant Ecology. 144. pp 103-114.(1999).

[8] B. Fouzia."etude Phytochimique de la plante helianthemum kahiricum " .Mémoire pour L'obtention du diplôme de Magister en CHIMIE. Université Hadj Lahkdar. Batna.

[9] N. Benhammou. "Activité antioxydante des extraits des composes phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien". Thése doctorat. Université Aboubakr Belkaïd.Tlemcen. p174. (2012).

[10] *Helianthemum Lippii*. Wikipedia.

[11] A. Chehma."Catalogue des plantes spontanées du Sahara septentrional Algérien". Dar Elhouda. Ain m'lila. p 28. (2006).

[12] Nihed Djemam[a،b]. Somia Lassed[b،c]. Fatih Gul[d]. Muhammed Altun[d]. Marisa Monteiro[a]. Daniela Menezes-Pinto[a]. Samir Benayache[b]. Fadila Benayache[b]. Djamila Zama[b]. Ibrahim Demirtas[d]. Manuela Morato[a]."Characterization of ethyl acetate and n-butanol extract of *Cymbopogon schoenanthus and Helianthemum lipii* and *their effect* on the *smooth* muscle of the rat didtal colon".

[13]. Chouikh Atef [1، 2*]. Feriani Anouar [3]. Adjal El Hadda [1]. Chefrour Azzedine [2،4] . Phytochemicals study. "antoxidant and antImicrobial actIvities of *HELIANTHEMUM LIPPII (L.) PERS* in different stages of growth (somatic، flowering and fruiting[1] Department of Biology. Faculty of Natural Science and Life". University of El Oued. BP 789 El-Oued (39000). Algeria. (2015).

[14] Imane Benabdelaziza. Laurence Marcourtb. Mohammed Benkhaleda. Jean-Luc Wolfenderb and Hamada Habaa. "Antioxidant and antibacterial activities and polyphenolic constituents of *Helianthemum sessiliflorum Pers*".

[15] G Sami Alsabri[1]. B Nouri Rmeli[2]. A Abdulmottaleb Zetrini[1]. B Salah Mohamed[1]. I Marwa Meshri[1]. M Khaled Aburas[1]، M Salah Bensaber[3]. A Ibrahim Mrema[3]. A Akram Mosbah[1]. A Khowla Allahresh[1]. Anton Hermann[4] and Abdul Gbaj[1، 3*]. "Phytochemical anti-oxidant. anti-microbial, anti-inflammatory and anti-ulcer properties of *Helianthemum lippii*". Tripoli University. Faculty of Pharmacy, Department of Natural Products, Tripoli, Libya.(2013).

[16] Tawaha K. Alali F. Gharaibeh M. Mohammad M. El-Elimat T. "Antioxidant activity and total phenolic content of selected Jordanian plant species". (2007).

[17] Calzada F. Meckes M. Cedillo-Rivera R. "Antiamoebic and antigiardial activity of plant flavonoids". (1999).

[18] Meckes M. Calzada F. Tapia-Contreras A. Cedillo-Rivera R. "Antiprotozoal properties of *Helianthemum glomeratum*".(1999).

عموميات حول

الفينولات

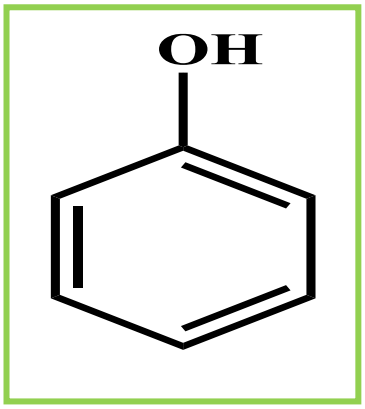
والفلافونيدات

II-1-مدخل:

يعرف النبات بإنتاجه للعديد من المركبات التي تعرف باسم المشتقات الثانوية، وهي تشمل كل من التربينات والفينولات والقلويدات وغيرها، ولكن بالرغم من أن العديد من النظريات (الفرضيات) تعتبرها مواد بدون فائدة بالنسبة للنبات ولكن البعض يعتبرها مصدرا للصبغات والهرمونات النباتية والزيوت العطرية [1].

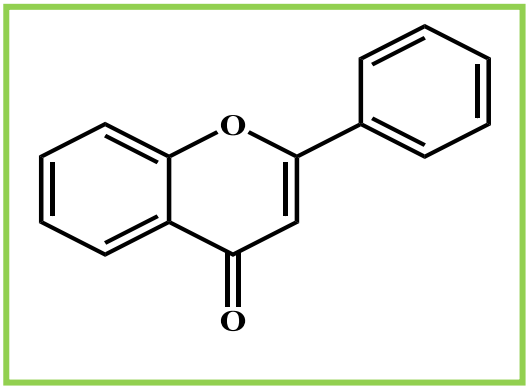
II-2-تعريف المركبات الفينولية:

اهتم الباحثون في حقل المنتجات الطبيعية بالمركبات التي تتصف بالخاصية الفينولية وذلك لتعددها وتباين الهياكل البنائية لها [2]. يتكون هيكلها القاعدي من الأحماض الفينولية البسيطة، تتميز بنيتها بوجود حلقة عطرية (نواة بنزينية) أو أكثر مرتبطة بمجموعة هيدروكسيل واحدة على الأقل حرة أو مرتبطة بوظيفة أستر، إيثر أو جزيئة سكر يشكل إيثيروزيد [3-4].



الشكل(II-1): نموذج لمركب فينولي بسيط

ومن أهم **المركبات الفينولية** منتجات ثانوية أيضية تعرف بالفلافونيدات والتي تتميز في بنائها بنواة الفلافون الشكل (II-2) هذه النواة تمثل المركب الأم لأكثر من 600 مركب طبيعي [5].



الشكل(II-2): نموذج لمركب الفلافون

العنصر البنيوي الأساسي الذي يميز هذه المركبات هو وجود نواة بنزينية مرتبطة بشكل مباشر بمجموعة هيدروكسيل واحدة على الأقل قد تكون حرة أو بشكل مجموعة (إيثرية، أسترية أو غليكوزيدية)، ولكن تعريفا كيميائيا صرفا للفينولات بهذه الطريقة قد لا يكفي لتشخيص المركبات الفينولية النباتية، كما انه من المحتمل أن نجد مركبات تمتلك نفس النمط البنيوي لكنها تنتمي لمجموعات كيميائية نباتية أخرى مثل بعض القلويدات كالمورفين(Morphine)، وأيضا بعض التربينات كالتيمول (Thymol)،التي تمتلك في بنيتها نواة بنزينية وهيدروكسيلفينولي، ولهذا من المستحسن وضع معيار معتمد على التصنيع الحيوي من أجل وضع حدود واضحة لهذه المجموعة [6]،و عليه ليكون تعريف المركبات الفينولية أكثر دقة يجب أن يكون على النحو التالي:

مشتق غير آزوتي يحتوي على حلقة بنزين أو أكثر تحمل مجموعة هيدروكسيل حرة أو مرتبطة بوظيفة أخرى تكونت حلقاتها العطرية من حمض الشيكيميك أو متعدد الأسيتات[7].

II-3-أقسام المركبات الفينولية:

يمكن تقسيم المركبات الفينولية تبعا لتواجدها وتعقيداتها وحسب العالمان Harborneو Simmonds سنة 1964 إلى:

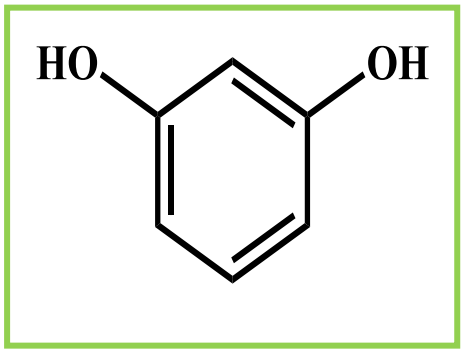
- ✓ عائلة المركبات الفينولية النباتية قليلة الإنتشار .
- ✓ عائلة المركبات الفينولية النباتية كثيرة الإنتشار .
- ✓ المركبات الفينولية النباتية المتواجدة في الطبيعة على صورة بوليميرات[8-9].

II-3-1-عائلة المركبات الفينولية النباتية قليلة الإنتشار:

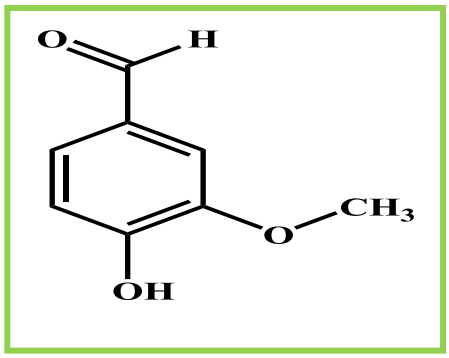
II-3-1-1-المركبات الفينولية من الشكل C_6-C_2، C_6-C_1، C_6:

وهي مركبات ذات هياكل بسيطة قليلة الإنتشار في الطبيعة، وتعد في معظم الأحيان مكونات للزيوت الطيارة وهي في الغالب عبارة عن كحولات، ألديهيدات، كيتونات[6].

❖ أمثلة:



Vanillique

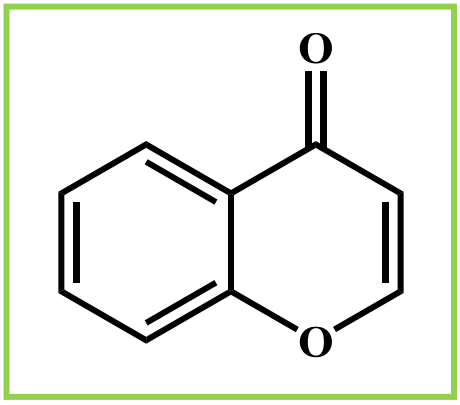


Résorcine

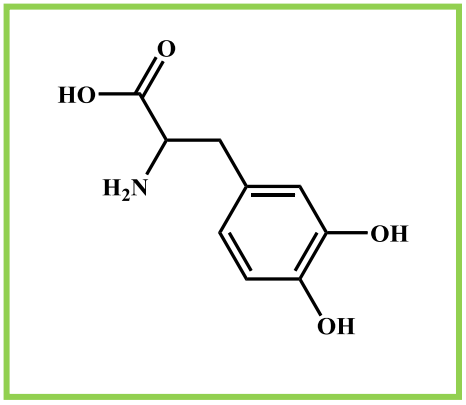
II-3-1-2-المركبات الفينولية من الشكل C_6-C_4، C_6-C_3:

تعد أكثر تواجد من سابقاتها وهي أكثر أهمية كما أنها تعتبر زيوت طيارة [6].

❖ أمثلة عن بعض المركبات الفينولية من الشكل C_6-C_4، C_6-C_3:



Chromone

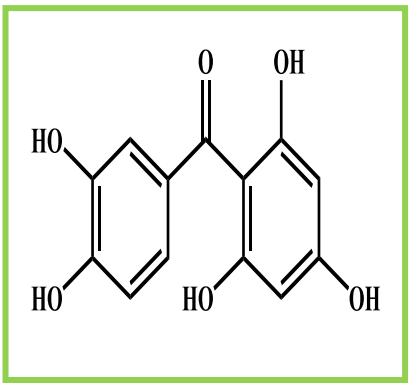


Dihydroxphénylalanine

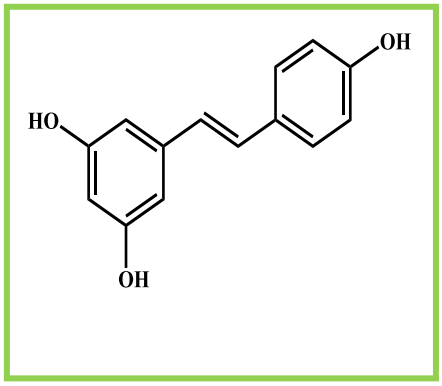
II-3-1-3- المركبات الفينولية من الشكل C_6-C_2-C_6، C_6-C_1-C_6، ثنائي الفلافونيل:

وهي مركبات نادرة في الطبيعة نذكر البعض منها[6]:

❖ أمثلة عن بعض المركبات الفينولية من الشكل C_6-C_2-C_6، C_6-C_1-C_6:



Resvératol

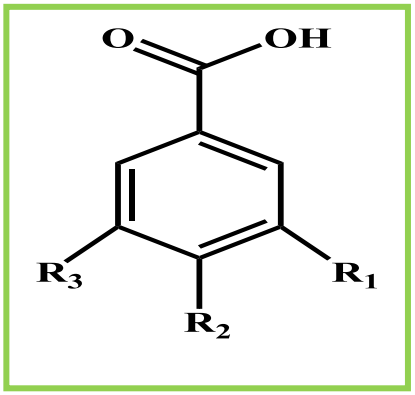


Maclurine

II-3-2-عائلة المركبات الفينولية واسعة الإنتشار:

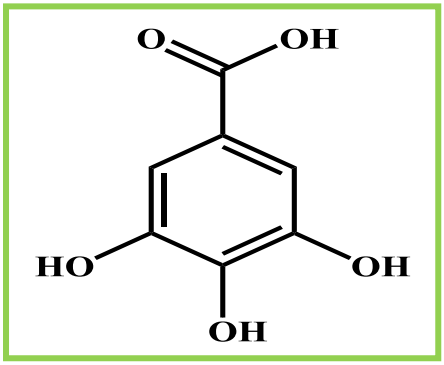
II-3-2-1-الأحماض الفينولية المشتقة من حمض البنزويك (C_6-C_1):

تمتلك الهيكل الأساسي (C_6-C_1) والمشتقات الهيدروكيسلية لحامض البنزويك، تعتبر واسعة الإنتشار سواء مرتبطة أو حرة، أو في حالة سكريات أو أسترات (حمض الغاليك)[10].

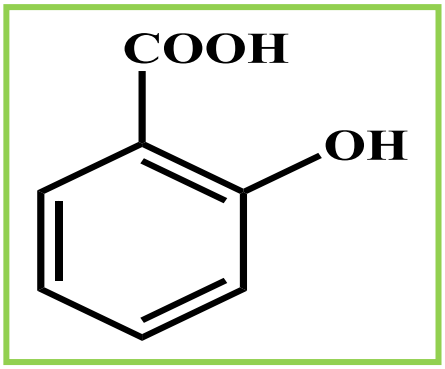


الشكل(II-3): الهيكل الأساسي للأحماض الفينولية المشتقة من حمض البنزويك

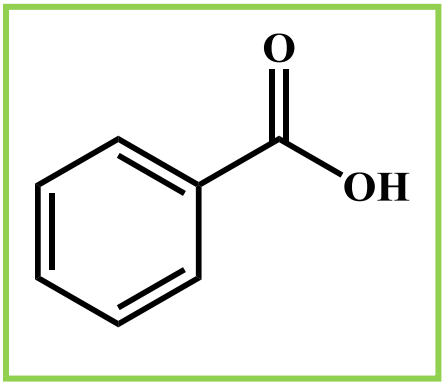
❖ أمثلة عن بعض الأحماض الفينولية المشتقة من حمض البنزويك:



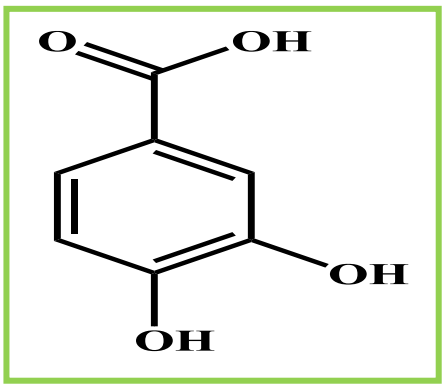
Acide Salicylique



Acide Gallique



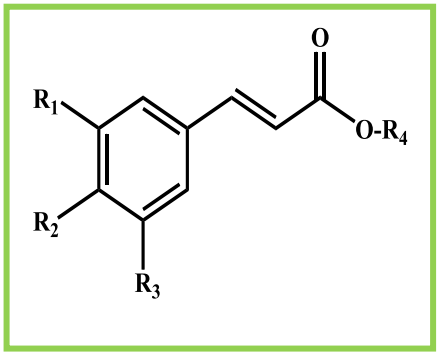
Acide Benzoique



Acide Protocatchique

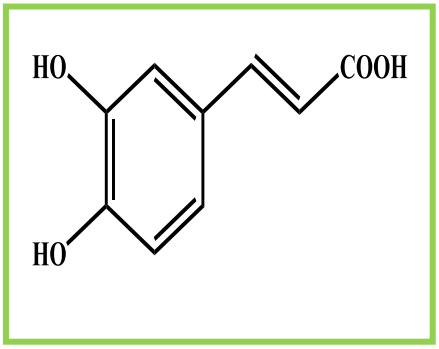
II-2-2-3-الأحماض الفينولية المشتقة من حمض السينامیك (C_6-C_3):

تملك الهيكل الأساسي (C_6-C_3)، وهي في أغلب الأحيان أسترات مصنعة [12-13] ، وتشمل أحماض السينامیك وهي أربعة مركبات حيث لا يخلو عضو نباتي من أحدها على الأقل وهي أحماض الفيريليك، السينابيك، الكافييك، الكوماريك[12]، وتوجد أحماض السينامیك على شكل متماكبات (diastéréoisomérs E et Z) [9] .

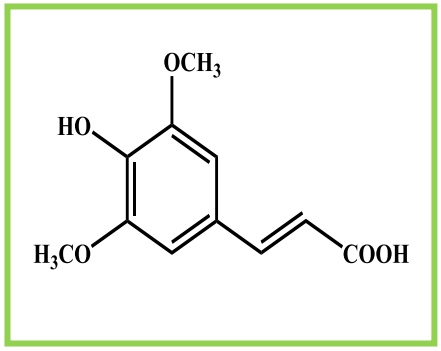


الشكل(II-4): الهيكل الأساسي للأحماض الفينولية المشتقة من حمض السينامیك

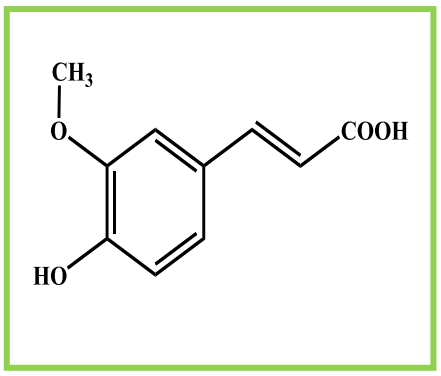
❖ أمثلة بعض الأحماض الفينولية المشتقة من حمض السيناميك:



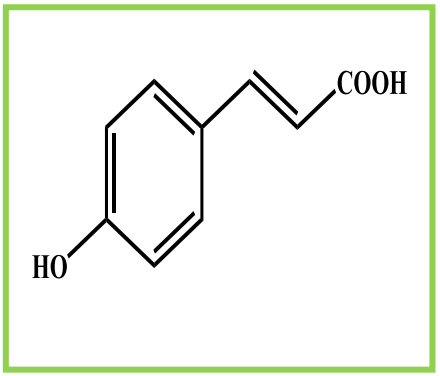
Acide cafeique



Acide cinapique

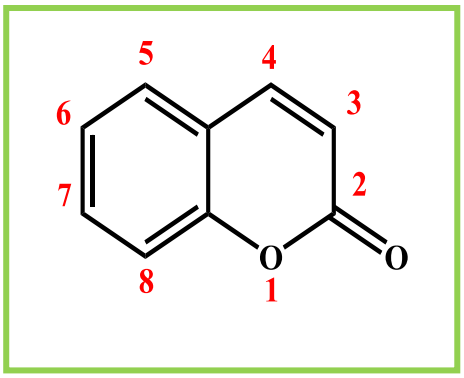


Acide férullique



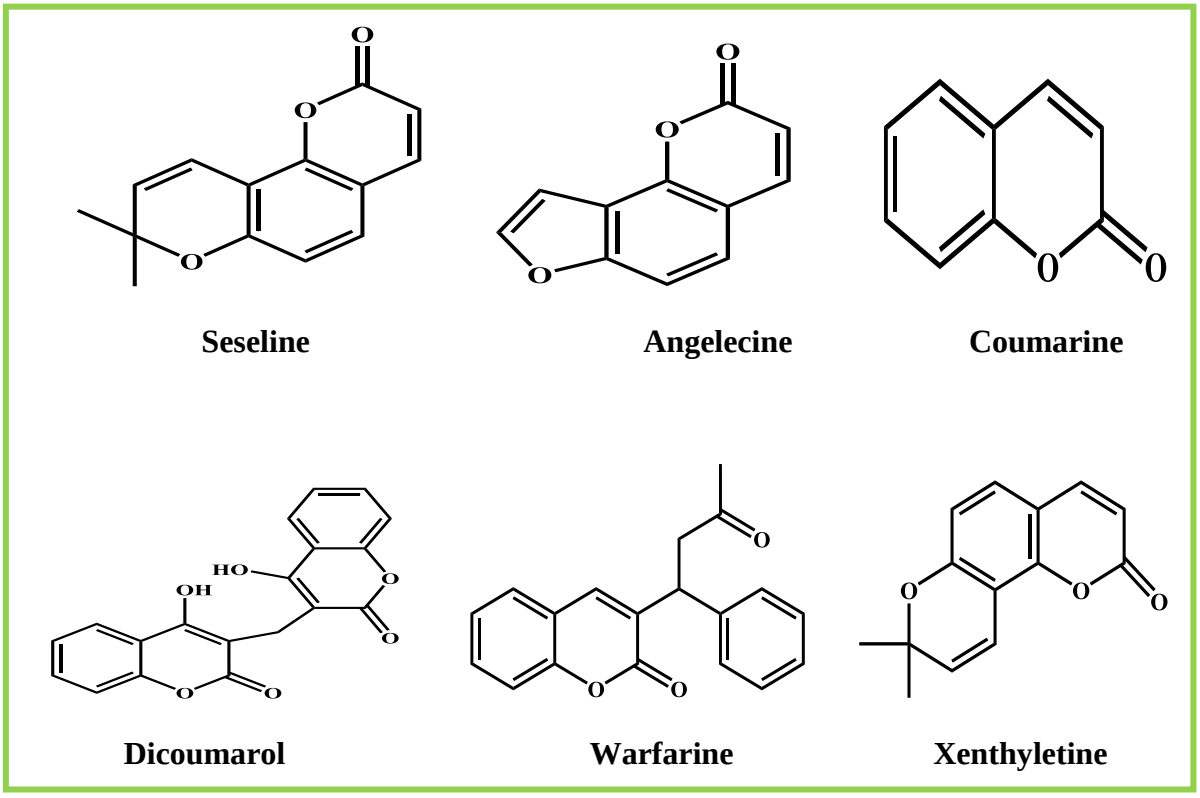
Acide p-coumarique

❖ **الكومارينات:** تعتبر الكومارينات مركبات طبيعية موجودة بنسبة كبيرة في النباتات وتتشكل من حلقتين سداسيتين إحداهما عطرية والأخرى مغايرة ذات البنية(C6-C3) [14]، وتذوب الكومارينات الحرة في الكحولات والمذيبات العضوية [12].



الشكل(II-5): البنية العامة للكومارينات

❖ بعض الأمثلة للكومارينات:



الشكل(II-6): بعض نماذج للكومارينات

II-4-الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأحماض الفينولية:

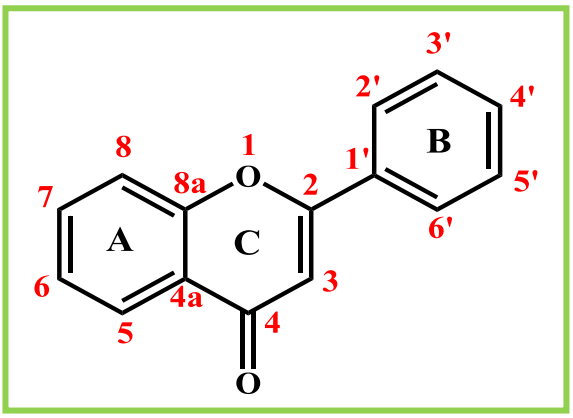
- الفينولات تنحل أساسا في المذيبات العضوية القطبية، وتذوب كذلك في محاليل هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم.
- الأحماض الفينولية تذوب وتستخلص بمذيبات عضوية قطبية في وسط حمضي مخفف، كذلك كل الصيغ المستبدلة (hétérosidiques) للمركبات الفينولية تذوب في الماء وتعتبر مركبات غير ثابتة.
- كل الفينولات قابلة للتأكسد بسهولة خاصة في الأوساط القلوية، حيث أن أحماض السينامك تعطي تراكيب تظهر تحت تاثير الاشعة فوق البنفسجية [15].
- عندما يتأكسد حمض السينامك في الوضع اورثو للسلسلة الجانبية له وتكوين حلقة اللاكتون مع نوع جزيء من الماء سوف يؤدي ذلك إلى تكوين الكومارين الذي يعتبر فيزيولوجيا أنشط الفينولات فهو المسؤول عن تثبيط نمو الكائنات الدقيقة التي قد تهاجم النبات [11-12].

II-5-الفلافونويدات

II-5-1-تعريف الفلافونويدات:

إن أول دراسة أجريت حول النشاط البيولوجي للفلافونيدات نشرت سنة 1936من طرف عالم الكيمياء الحيوية" Albert Szent-gyrgyi " والذي صنفهاعلى أساس أنها فيتامين P [16-17]، وتعود أصل كلمة الفلافانويدات من اللغة اللاتينية Flavous التي تعني اللون الأصفر [18].

و الفلافونيدات عبارة عن عائلة واسعة من المركبات الفينولية التي ينتجها النبات، تحتوي على أكثر من 8000 نوع، تملك بنية كيميائية مشتركة يتكون فيها الهيكل الكربوني من 15 ذرة (C_6-C_3-C_6) موزعة على حلقتين عطريتين سداسيتين(حلقة A و B) مرتبطتين بحلقة غير متجانسة pyrane أو pyrone وتدعى بالحلقة C [19-20]. كما هو موضح في الشكل:



الشكل (II-7): البنية العامة للفلافونيدات

II-5-2-تصنيف الفلافونويدات:

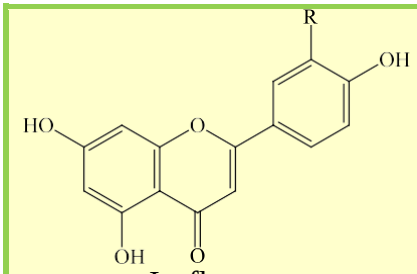
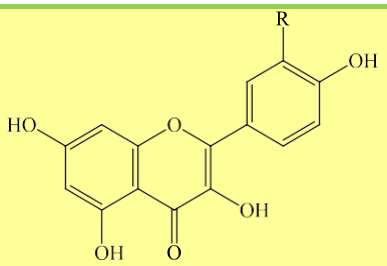
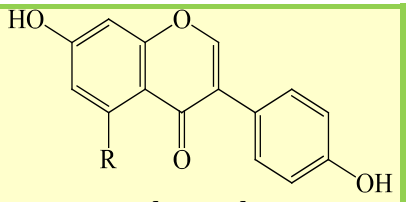
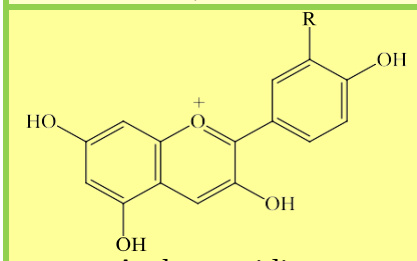
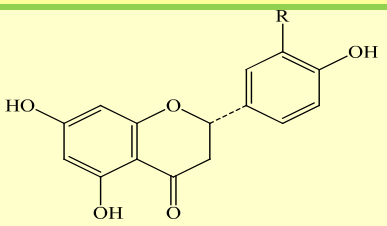
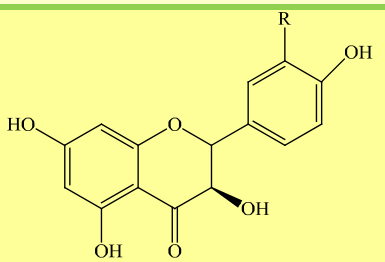
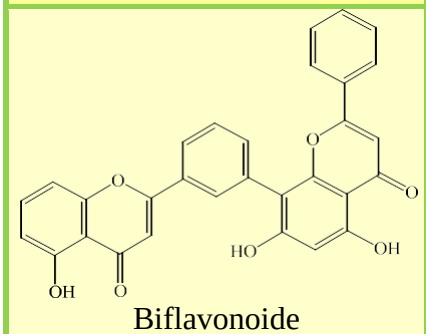
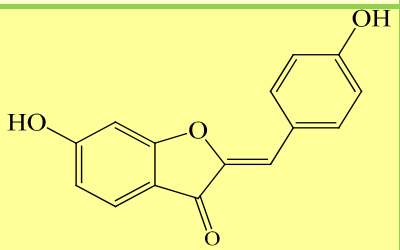
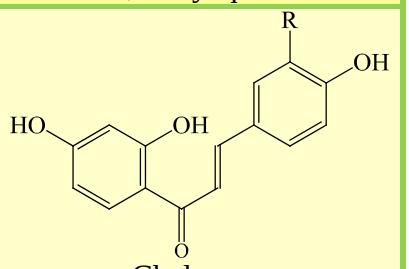
أحدثت دراسة الفلافونويدات عارضة كبيرة لمعرفة أنواعها البنيوية، حيث أنه تم معرفة أكثر من 6500 بنية فلافونويدية، كما أنه يمكن تقسيم الفلافونويدات حسب جهة إرتباط الحلقة C إلى [22].

- فلافونويدات: إذا كان إرتباط الحلقة B مع الحلقة C انطلاقا من الموقع C_2[23].
- إيزوفلافونويدات: إذا كان إرتباط الحلقة B مع الحلقة Cإنطلاقا من الموقعC_3[23].

كما يمكن تقسيم الفلافونويدات تبعا لدرجة أكسدة الحلقة C إلى عدة أصناف، فأكثرها إنتشارا الفلافونات (flavones) والفلافونولات (flavonols) وهي مركبات متماثلة في الهيكل الأساسي (الرئيسي)، ويكون الإختلاف في الموقع C_3، إذا كان غير مستبدل يكون فلافون، أما إذا كان مستبدل بـOH أو OR فهو فلافونول، وفيهما تكون الحلقة A مستبدلة بمجموعة هيدروكسي حرة في المواقع C_5 وC_7 بنسبة 90 % أما الحلقة B فتكون مستبدلة في الموقع C_4 بنسبة 50%، تثبيت هذه المجموعات يكون قبل تشكل الحلقات A و B ولذلك فهي تعتبر مجموعات أصلية [23].

وتتميز الفلافانونات (Flavanones) وثنائي هيدرو فلافونانونات (Dihydroflavonols) بغياب الرابطة الثنائية بين C_2 وC_3 كنوع خاص من الفلافونويدات يتواجد في الأزهار يتغير لونه على حسب الـpH [4-12].

•بعض أصناف الفلافونويدات موضحة في الجدول(III-5-2) التالي [24] :

 Isoflavone R=H , Apigénine R=OH,Lutéoline	 Flavones R=H, Kaempferol R=H, Quercétol	 Flavonols R = H، Kaempferol R = OH، Quercètol
 Anthocyanidine R=H,Pelargonidine R=OH,Cyanidine	 Flavanones R=H,Naringétole R=OH,Eriodictyol	 Flavanone-3-ol R=H,Dihydrokaempferol R=OH, Dihyaquercetine
 Biflavonoide Amentoflavone	 Aurones Hispidol	 Chalcones R = H، Isoliquiritigènine R = OH، Butèine

II-5-3-أهمية الفلافونيدات بالنسبة للنبات:

للفلافونيدات وظائف وأدوار عديدة عند النبات منها الحماية ضد الأشعة فوق البنفسجية(UV) وضد الأكسدة، والدفاع ضد مسببات الأمراض، كما يمكنها التحكم في نشاط الهرمونات المسؤولة عن النمو مثل الأوكسينات، أيضا أهميتها في تلوين الأزهار والفواكه، ففي الأزهار تكون مسؤولة عن إعطاء اللون المميز الذي يكون بمثابة العامل المساعد على جلب مختلف ملقحات النبات كذلك لها تأثيرات مضادة للفطريات وللميكروبات والحشرات [25-26-27] .

II-5-4-الخصائص البيولوجية والعلاجية للفلافونيدات:

في الوقت الحاضر تم دراسة خصائص العلاجية للفلافونويدات، حيث تم التعرف على العديد من الأنشطة البيولوجية والدوائية لها وتتمثل في: مضادات للأكسدة، مضادات للحساسية، مضادات للألتهاب، مضادات لأرتفاع الضغط، مضادات للفطريات، مضادات للفيروسات، مضادات للقرحة المعدية، مضادات للتشنج، ولها دور في حماية الجهاز العصبي وأيضا تحمي من أمراض القلب والأوعية الدموية [28-29].

II-5-5-الفعالية المضادة للأكسدة للفلافونيدات:

تمتاز الفلافونيدات بخواصها المقاومة للتأكسد ويتلخص ذلك في مايلي:

- حماية الأنظمة المضادة للأكسدة الداخل خلوية .
- التثبيط الإنزيمي ومخلبة الأثار المعدنية المولدة لـROS (المسؤولة عن إتلاف الأحماض النووية وظهور الأورام السرطانية كما تتسبب تفاعلاتها المستمرة مع الفوسفوليبيد الغشائي في إتلاف الخلية [30]).
- أسر الجذور الأكسجينية النشطة ROS كـ $NO^{\cdot}$، $OH^{\cdot}$، $O^{\cdot-}_2$, يتوقف هذا على مدى قابلية تحرير البروتونات من طرف الفلافونيد [31]، وعلى العموم يتوقف اصطياد هذه الجذور على الصيغة الكيميائية للفلافونيدات ومستبدلاتها الهيدروكسيلية [32] .

تعتبر الفلافونيدات كعوامل مرجعة قوية وتعمل على تكسير تسلسل التفاعلات الجذرية نتيجة لبنيتها المستقرة الناتجة عن ظاهرة الرنين الإلكتروني الناشئة عن الحلقات الأروماتية [33-34]، وقد بينت الدراسات أن فعالية الفلافونيدات المضادة للأكسدة متعلقة بعدد وموقع مجاميع الهيدروكسيل [34] خاصة منها تلك المستبدلة في الموقع 3 للحلقةC [35] واورثوثنائي هيدروكسي3’،4’ للحلقة B، كما تعود

مقاومتها للتأكسد لاحتوائها على الرابطة المضاعفة في الحلقة C بين C_2–C_3 المترافقة مع 4–سيتون [34]، وجود OH في الموقع 3 و OH في الموقع 3 و OH في الموقع5 بالاتحاد مع مجموعة 4–كربونيل والرابطة المضاعفة بين C_2-C_3 يزيد من فعالية أسر الجذور الحرة [36].

وفي دراسة لـGwan-subSim وأخرون أثبت فيها أنه كلما زادت مجاميع الهيدروكسيل في البنية الفلافونيدية زادت القدرة على أسر الجذور الحرة، ففي اختبار للفلافونيدات الحاوية على الرابطة المضاعفة المترافقة مع مجموعة الكربونيل C-4 في الحلقة C لكل من الفلافونات: Chrysin، Apigenin، Luteolin والفلافونولات: Kaempferol، Quercetin، Myricetinلوحظ عند الفلافونات أن Apigenin وChrysin أبدا فعالية أقل من Luteolin وعند الفلافونولات لوحظ أن Myricetin الحاوية على 6 مجاميع OH أظهر فعالية أكبر من Quercetin ذو الخمس مجاميع OH وهذا الأخير أكبر منKaempferol ذو الأربع مجاميع [32] .

II-6-مصدر المركبات الفينولية والفلافونيدات:

تتواجد المركبات الفينولية في جذور والسيقان وأوراق وأزهار النباتات كما توجد الفينولات في الكثير من الأطعمة ذات المصدر النباتي، ومن بين الأغذية الغنية بهذه المركبات الخضروات والبقوليات والحبوب والبذور الزيتية كالمكسرات والتوت البري والمشروبات (الشاي والقهوة)، ويمكن ان تصل هذه المركبات 100–500 ملغ/غ في بعض الفواكه وتعد مصدرا هاما لها كما أنها تساهم بحوالي نصف ما تنتجه الكائنات الأخرى حيث أن نسبة 80% من بين هذه المركبات توجد على مستوى أنسجة القشرة للفواكه [37]، بينما توجد بصورة أقل في الخضر حيث تحتوي على ما يقارب 25–100 ملغ/غ [21].

تعتبر الفواكه غير الناضجة غنية جدا بالمركبات الفينولية مثل (flavonols) كما أنه يمكن الحصول عليها من البصل والتفاح، الفاصوليا الخضراء، الكرنب غير الناضج، نجد كذلك (isoflavones) في الشاي و(flavanones) في الحمضيات والتي يتراوح محتواها ما بين 250–6000 ملغ/كلغ [38].

الجدول (II -1): كمية الفلافونيدات في بعض الأغذية [39].

	العينة النباتية	كمية الفلافونيدات ملغ/كغ
الخضر	الكرنب الأبيض	17.7
	البصل الأحمر	124.1
	الفلفل	20.1
	السبانخ	338.6
	أوراق البقدونس	80.8
	أوراق الكرفس	402.8
	جذور الكرفس	25.9
الفواكه	البطيخ	18.4
	الفراولة	52.8
	العنب	1003
	الجوز	5465
	الكيوي	22.3
	الموز	22.8
	التفاح	65.3
	الإجاص	24.7
	البرقوق	23.3
	المشمش	11.5

II-7-دراسة سابقة حول المواد الفعالة (المركبات الفينولية) لنبات *Helianthemum Lippii (L) pers:*

لقد تمت سابقا دراسة لنبات *(Helianthemum Lippii (L) pers)* في منطقتين مختلفتين (صحراء ليبيا وشمال شرق الصحراء الجزائرية (وادي سوف)) وذلك من أجل التقدير الكمي لكمية المركبات الفينولية والفلافونويد، حيث تم دراسة ثلاث عينات في مراحل نمو مختلفة (قبل الإزهار، أثناء الأزهار وأثناء الإثمار) وذلك بسبب اختلاف التركيب الفينولي للعينات المدروسة وأيضا بسبب اختلاف في التربة والمناخ المحلي الخاصة بكل منطقة، وأظهرت خلاصة الدراسة الكيميائية النباتية تقلب ملحوظ

في قيم كمية الفينولات المتعددة والفلافونويد، وأن العينة الخاصة أثناء الثمار كانت أقل كمية مقارنة بالعينات الاخرى وأعلى كمية كانت خلال فترة الإزهار، أما المقارنة بين عينات المنطقتين فكانت النتائج قريبة من بعضها ويوجد تفاوت طفيف فقط [40].

المراجع العربية:

[2] ربيعي عبدالكريم. "المساهمة المساهمة في دراسة الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلصات بروبوليس جنوب الجزائر بالطرق الكيميائية والكهروكيميائية". رسالة ماجستير جامعة قاصدي مرباح ورقلة .(2010).

[3] هـ مخلوفي. فصل وتحديد فلافونيدات الأجزاء الهوائية للنبتة (*Hypericumtomentosu*) . مذكرة ماجستير في الكيمياء العضوية. جامعة منتوري قسنطينة ص 3-14. (2008).

[4] مسعود باز. "فصل وتحديد بنيات منتوج الأيض الثانوي عند نبات جنس (*C.Sphaerocephala L Centraure*)". مذكرة الماجستير في الكيمياء العضوية جامعة منتور قسنطينة . ص 2. (2006).

[6] بن عاشورة صابرينة البتول." الفاعلية المضادة للأكسدة للزيوت الطيارة والمركبات الفينولية لـ (*Deverrascoparia*) ". مذكرة ماجستير في الهندسة الكيميائية. جامعة قاصدي مرباح ورقلة. (2006).

[11] قمولي الصديق. " دراسة الكتروكيميائية لفينولات بعض نوى التمر المحلي" . مذكرة ماستر . في علوم المادة. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.ص 29-39. (2011).

[15] سهيلة العقون. "فصل وتحديد الأيض الثانوي والفلافونويدي لنبتة طبية تنتمي إلى العائلة الشفوية(*lamiaceae*) ودراسة التأثير المضاد للبكتيريا". مذكرة ماجستير، جامعة منتوري قسنطينة. (2003).

[16]عباس بن مرعاش ."دراسة نواتج الأيض الثانوي الفلافونودي والفعالية المضادة للأكسدة للنبتة *Convolvulus supinusCoss. Kral. (Convolvulaceae)*". مذكرة لنيل شهادة الماجيستر. (2012).

[17] عاشوري آمال. "فصل وتحديد منتجات الأيض الفلافونيدي Pulicaria (Forsk) crispa " مذكرة ماجستير. جامعة منتوري قسنطينة، ص27-35. (2009).

[18] ربيعي عبد الكريم." تقدير المحتوى الفينولي والفعالية المضادة للأكسدة لمنتجات النحل في الجزائر بالطرق الكهروكيميائية". مذكرة دكتوراه في العلوم، جامعة قاصدي مرباح. (2016).

[19] ن فراش. "استخلاص فصل وتحديد منتوج الأيض الثانوي عند نبات *centaurea lippii* الفعالية البيولوجية" .مذكرة ماجستير جامعة منتوريقسنطينة.(2002).

[20] ص عكال. "البحث عن الفلافنيدات عند ثلاث أنواع للجنس سانتوريا الجزائري *C.Fulfuraceae*، *C.Pullata*، *C*، *Napifolia* . الفعالية البيولوجية " رسالة دكتوراه جامعة منتوري قسنطينة.(2001).

[22] كنوش سميرة." استخلاص فصل وتحديد بنيات منتوج الأيض الثانوي عند نبات جنس *Gentaurea* ". جامعة منتور يقسنطينة .ص 6-8 .

[23] ع بن سلامة. " النشاطات المضادة للأكسدة والمثبطة للإنزيم المؤكسد للكزانثين لمستخلصات أوراق(*Hertia cheirifolia L*)" مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماجستير في البيوكيمياء . جامعة فرحات عباس. سطيف. الجزائر.ص90. (2012).

[26] ميثاق الجبر. "بحث وتحديد نواتج الأيض الثانوي لنبات القات *Cathaedulis* من العائلة (*celastraceae*) ونبات البوليكاريا(*pulicariajaubertu*) من العائلة (*Asteraceae*) وتقييم الفعالية البيولوجية". مذكرة دكتوراه علوم في الكيمياء العضوية. فرع كيمياء النباتات.جامعة منتوري قسنطينة.ص 142. (2010) .

[27] إ حوة." دراسة الفعالية البيولوجية لبعض نباتات العائلة الشفوية والفعالية ضد الأكسدة". مذكرة ماجستير. جامعة قاصدي مرباح ورقلة .ص 109.(2013).

[29] ل عمر . "دراسة بعض الخصائص الكيميائية لنبات الشيح *Artemisia herba alba Asso*". مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماجستير في بيولوجيا وفيزيولوجيا النبات . جامعة فرحات عباس. سطيف. ص90. (2010).

المراجع الأجنبية:

[1] G RICHTER. "Métabolisme des végétaux، physiologie et biochimie" .PRESSES. polytechniques et universitaires Romandes. P: 328-339.(1993).

[5] H Elhazemi. "Natural product ."eds University of King Saud (1995).

[7] P K Stumpf . Eds The Biochemistry of Plants: A Comprehensive Treatise، vol. 7: Secondary Plant Products. Academic Press. New York. NY. USA. (1981).

[8] E Grotewold."thesience of Flavonoids". (1-123).1st ed. Columbus.Ohio. USA. Springer Science Business Media.Inc.(2006).

[9] L Salah Eddine. "Etude phytochimique et activité biologique d'extrait de des feuille de Phoenix *dactylifera L* dans la région du sud d'Algérie (la région d'Oued Souf)".

[10] Zeghad Nadia." Etude du contenu polyphénolique de deux plantes médicinales d'intérêt économique (Thymus vulgaris. Rosmarinusofficinalis) et évaluation de leur activité antibactérienne".le diplôme de magister (Ecole doctorale) UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE. (2009).

[12] B Jea. "pharmacognnosiephyto chimie plantes médicinales". 3eme edition Technique. et Documention، paris.(1999).

[13] Beta .T Nam. S Dexter. L E Sapirstein. "Phenolic content and antioxidant activity of pearled wheat and roller-milled fractions".

[14] RIBEREAU GAYON P." les composés phénoliques des végteaux". Imp. samie، Bordeoux. France .(1992) .Thése présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en science. Université Mohamed Khider. Biskra .(2014).

[21] N BENHAMMOU. "activité antioxydante des extraits des composes phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien". Thése doctorat. Université Aboubakr Belkaid. Tlemcen. 174p. (2012).

[24] J Bruneton. "Pharmacognoisie et Phyyochimie des Plantes Médicinales".2éme ed. Tec et Docum، Paris.p.266. (1993).

[25] S ATHAMENA. "Etudequantitiveflavonoides des grains de *Cuminumcyminum* et les feuilles de Rosmarinusofficinalis et lévaluation de l'activité biologique" .Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de Magister. Université El-HadjLakhder Batna. 126p. (2009).

[28] A FERADJI ."Activitésantioxydante et anti-inflammatoire des extraits alcooliques et aqueux des feuilles et des baies *Pistacialentiscus*". Mémoire Présenté Pour l'obtention du Diplôme de magister. Université Ferhat Abbas. Setif.90p. (2011).

[30] H Wagner.M Wirer.R Bauer.Planta Med. 184-187.(1986).

[31] P.G Pietta. "Flavonoids as antioxidants". J. Nat.Prod. 63. 1035-1042.(2000).

[32] Sim G.S. Lee B.C. Cho H.S."Structure activity relationship of Antioxidativeproprety of flavonoids and inhibitory effect on matrix 37". (2007).

[33] Bors W. Heller W. Michel C. and Saran M. "Flavonoids as antioxidants determination of radical scavenging efficiencies methods enzymol".186. 343-355. (1990).

[34] Rice-Evans C.A. Miller N.J. and Paganga G. "Structure-antioxidant activity relationship of flavonoids and phenolic acids". Free Radi. Biol. Med. 20. 933-956. (1996).

[35] VanAcker S.A.B.E. van den Berg D.J. Tromp M.N.J.L. Griffioen D.H.V. BennekomW.P. Van der vijghW.J.F. and Bast A. "Structural aspects of anti oxidant activity of flavonoids". Free Radi. Biol. Med. 20. 331-342. (1996).

[36] Heijnen C.G.M. Haenen G.R.M.M. Van Acker F.A.A. Van der Vijgh W.J.F. and Bast A. " Flavonoids as peroxynitrite scavengers، the role of the hydroxyl groups". Toxicol. In vitro. 5. 3-6. (2001).

[37] R AYAD." Recherche et détermination structurale des métabolite secondaires de l'espéce *Zygophyllum cornutum*(*Zygphyllaceae*)".Mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de magister en chimie Organique. Université Mentouri de constantine. 124p. (2008).

[38] E Grotewold."thesience of Flavonoids" .(1-123).1st ed. Columbus.Ohio. USA. Springer Science Business Media-Inc.(2006).

[39] A Marfak."Etude de leur reactivite avec les radicaux issus des alcools foration de depsides". Thése de Doctorat de l'Universite de Limoges. Spécialité. Biophysique. 187p.(2003).

[40] Chouikh Atef [1، 2*]، Feriani Anouar [3]، Adjal El Hadda [1]، Chefrour Azzedine [2،4] . "Phytochemicals study "antoxidant and antImicrobial actIvities of *HELIANTHEMUM LIPPII* (L.) PERS. in different stages of growth (somatic، flowering and fruiting. Department of Biology، Faculty of Natural Science and Life". University of El Oued. (39000). Algeria. (2015).

الفعالية

المضادة للأكسدة

III-1-مدخل:

للجذور الحرة دور كبير في الآليات الجزيئية للعديد من الأمراض، كونها تتولد بشكل طبيعي في جسم الإنسان ويزداد تشكلها بفعل عدة عوامل داخلية وخارجية، وبموازاة ذلك يتركز الاهتمام على دراسة مضادات المؤكسدات (antioxydants) داخلية وخارجية المنشأ لأنها النظام الذي يحمي العضوية من أضرار الجذور الحرة [1–2]. وللحفاظ على التوازن الإرجاعي الداخلي يسخر الجسم على مجموعة معقدة من أنظمة الدفاع المضادة للأكسدة تعمل على حد من التأثيرات السلبية للجذور الحرة والتي تكون غالبيتها غير عكسية [3].

III-2-تعريف الجذور الحرة:

تعرف الجذور الحرة بأنها أنواع كيميائية (ذرات أو جزيئات) تملك إلكترون أو أكثر حر في المدار الخارجي، وجود إلكترون حر يجعل هذه الأنواع غير مستقرة وأكثر نشاطية مما يجعله في حالة بحث دائم ونشط عن الإلكترون المفقود ليكون زوجاً من الإلكترونات المستقرة، وهذا ما يجعله ينتزع إلكترون من الجزيئات المجاورة مما يسبب إتلاف جزيئات الخلية الطبيعية في الجسم [4] . كثير من التفاعلات البيولوجية تقوم بأكسدة مواد التفاعل يكون فيها الأكسجين الجزيئي هو المستقبل النهائي للإلكترونات، الذي يدخل في تشكيل الأنواع الأكسيجينية النشطة Reactive oxygene species (ROS) التي يمكن أن تكون جذرية أو غير جذرية [5].

III-2-1-أنواع الجذور الحرة:

الجذور الحرة مستمدة من ثلاث عناصر من الاكسجين والنيتروجين والكبريت وبالتالي تخلق أنواعا أو مشتقات تفاعلية التالية:

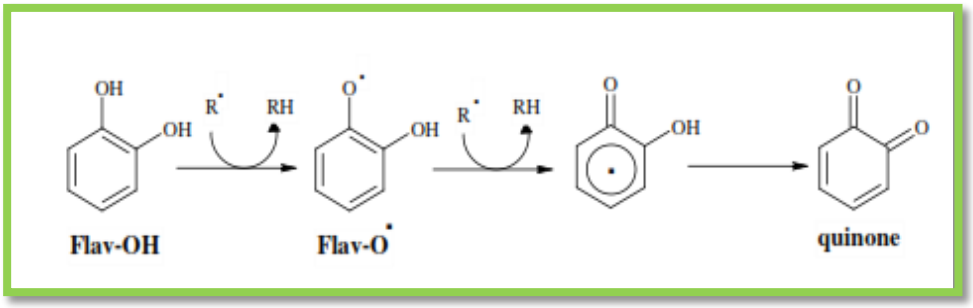
III-2-1-1-المشتق الأكسجين التفاعلي ROS:

من أهم هذه الجذور هي: الأكسجين الأحادي($^1O2$) ، فوق الأكسيد ($O_2^{\bullet-}$)، الجذر ($OH^{\bullet}$) ، فوق أكسيد الهيدروجين($H2O2$) والأزون (O_3) [6].

III-2-1-2-المشتق النيتروجين التفاعليRNS :

ويشمل الجذور الحرة التالية: جذر ($NO^{\bullet}$)، جذر (NO_2) وجذر (N_2O_3) [6].

النوع الأهم بالنسبة للإنسان هو (ROS) الذي ينتج في الجسم، إما مصادر فيزيولوجية منها الأكسدة الذاتية أو من تنشيط الخلايا المناعية أو مصادر غير فيزيولوجية منها الأشعة فوق بنفسجية [6].



الشكل(III-1): تفاعل الفلافونيدات مع ROS(المشتق الأكسجين التفاعلي) [6].

III-2-2-تقدير نشاط الآسر للجذور الحـــرة (إختيارDPPH):

هو اختيار مضاد للجذور الحرة ولقد سبق تعريفه من طرق العالم بولواز سنة 1958 ويعتمد على نسبة إختزال DPPH في وجود مركب، لتقدير فعالية هذا المركب كمضاد للأكسدة ولمتابعة الإختيار نستعمل جهاز UV-VIS [7].

يسمح هذا الإختبار بتقييم قدرة الجزيئات المضادة للأكسدة على أسر والتقاط الجذور الحرة بالطريقة اللونية وذلك باستخدام الجذر الحر (DPPH= 2،2-Diphenyl-1-picrydrazly) الذي يعتبر من أهم الاختبارات المعتمدة في تقييم المانع الأكسدة [8] .

يعتمد هذا التفاعل على أساس إرجاع جذر (DPPH) للجزيئات المانحة لذرات الهيدروجين (الجزيئات المضادة للأكسدة) حيث يتم إرجاع جذر DPPH بإقتناصه لذرة هيدروجين إلى مركب DPPH-H ويصاحب ذلك تغيير اللون من البنفسجي إلى اللون الأصفر ويترجم هذا التغيير بنقص في الامتصاص بدلالة الزمن عند طول الموجة 517 نانومتر (nm) وهذا التفاعل التالي [8]:

الشكل (III-2): تمـثل تفاعـل الجــذر الحــر DPPH مع مركب مضاد للأكسدة [9].

III-2-3-مصادر الجذور الحــرة:

توجد الجذور الحرة في جسم الإنسان وتعتبر مصادر داخلية وأخرى خارجية وهما كما يلي[10]:

- **المصادر الداخلية:** تنتج الأنواع الأكسجينية النشطة داخل العضوية كآلية للحماية ضد الجزيئات الغريبة أو كجزء من نواتج العملية الأيضية عبر العديد من الآليات الموجودة داخل الجسم [11] .
- **المصادر الخارجية:** بالإضافة إلى المصادر الداخلية التي تنتجها العضوية توجد مصادر أخرى خارجية تتسبب في إنتاج ROS أهمها: الأشعة الفوق البنفسجيةUV والأشعة تحت الحمراءIR وكما تعتبر الكحولات والأدوية من المصادر المنتجة لـ ROS، وكذلك المعادن السامة مثل الكروم(Cr) ، النحاس (Cu) والفاناديوم(vanadium (V)) كلها محفزات قوية لتفاعلات الأكسدة وإنتاج الجذور الحرة كما تدخل عدة سموم منتشرة في الغذاء والمحيط(التبغ، المبيدات، الإضافات الغذائية) في إنتاج الجذور الحرة عبر تنشيط الإنزيمات [12].

III-2-4- أضرار الجذور الحرة:

أن التأثيرات التي تحدثها الجذور الحرة على العديد من الجزيئات البيولوجية يمكن أن تؤدي إلى تغييرات في شكل ووظيفة ونمو الخلية [13]. حيث تنتج الجذور الحرة من أجل الدفاع عن جسم الإنسان ضد الأجسام الغريبة، إلا أن الإنتاج المفرط لها يؤدي إلى أضرار على مستوى الجزيئات الخلوية [14]، وأساسها ثلاث إما ضرر واقع على الحامض النووي والذي يؤدي إلى طفرات التي تسبب موت الخلايا أو ضعف المناعة، أما ضرر واقع على البروتينات ومن ثم تحويل وظيفتها مؤديا بذلك إلى حدوث أمراض المناعة الذاتية، وأخيرا ضرر واقع على الدهون أو الأكسدة الفوقية للدهون وهو الأخطر إذا تنتج عنها

جذور لها شراهة تكسبها عمر أطول وانتشار أوسع مسببتا بذلك خلايا سرطانية، كما يمكن أن تنجم أضرار أخرى كأمراض القلب والأوعية الدموية [15].

III-2-5-دراسات سابقة حول القدرة التثبيطية للجذر الحر DPPH:

لقد تمت سابقا العديد من الدراسات حول نبات السمهري (*Helianthemum Lippii (L) pers*) وقدرته تثبيطية للجذور الحرة. حيث تم حساب قيمة تركيز المستخلص اللازم لتثبيط 50% من الجذور الحرة (IC_{50}) للعينات المدروسة ومقارنتها بنتائج حمض الأسكوربيك بإعتباره مركبا قياسيا[35]، وعلما أنه كلما كانت القيمة أقل كان التأثير التثبيطي أقوى، ومن بين هذه دراسات قمنا بادراج ثلاث دراسات سابقة حول هذه النبتة والنتائج كانت كما يلي:

العينة	قيمة IC50 *للعينات* المدروسة (مغ/مل)	قيمة IC50 لحمض الأسكوربيك القياسي (مغ/مل)
عينة من منطقة جبالية في ليبيا [16]	31.17±1.40	20.73 ± 3.2
عينة من صحراء ليبيا [17]	58.98 ± 0.70	34.99 ± 0.90
عينة للأجزاء الهوائية للنبتة [18]	32.73 ±2.07	94.03 ± 1.52

من خلال نتائج الجدول التالي:

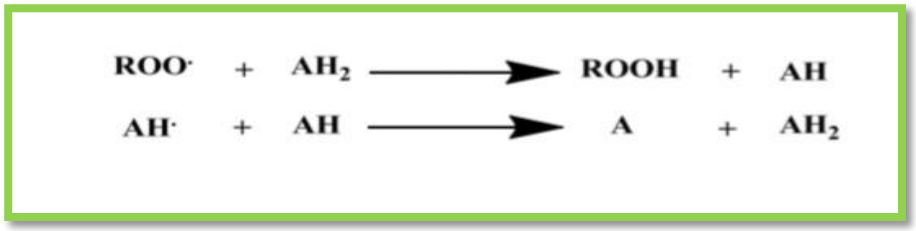
- عينة المنطقة الجبالية في ليبيا، أظهرت النتائج نشاطا قويا مضادا للأكسدة وهي قيمة قريبة لقيمة حمض الأسكوربيك القياسي للعينة.
- نتيجة عينة من صحراء ليبيا نلاحظ تفاوت معتبر بين قيمة العينة وقيمة حمض الأسكوربيك القياسي للعينة.
- وفي دراسة أخرى للعينة الأجزاء الهوائية للنبات كانت قيمة كبت الجذور الحرة بعيدة من قيمة حمض الأسكوربيك القياسي للعينة.

III-3-تعريف المواد المضادة الأكسدة:

يطلق مصطلح مضادات الأكسدة على كل مادة أو مركب له فعالية ضد الأضرار التأكسدي ويعمل على تأخير أو الوقاية من فعل الجذور الحرة، تعمل مضادات الأكسدة على الحماية بعدة طرق إما بالتثبيط المباشر لإنتاج ROS أو منع انتشارها أو هدمها [19].

مضادة للأكسدة: يقصد بها منع تأكسد وعمليات الأكسدة تحدث عند تواجد الكثير من الجذور الحرة في جسم الكائن الحي [20]، تحت تأثير الأكسجين المتواجد في الغلاف الجوي أو أنواع الأكسجين التفاعلية [21].

هي مضادات قادرة على منع أو إعاقة أكسدة المركبات الأخرى حتى ولو كانت بتراكيز قليلة، حيث تقوم بتقديم إلكترون إلى الجذور الحرة وتتأكسد بدورها إلى جذور حرة ضعيفة غير سامة لأنها غير فعالة [22]، مضادات الأكسدة هي عبارة عن مواد مانحة لذرات هيدروجين، أو أنها تتحد مع الجذر وتحوله إلى مركب مستقر] [23-24. كما هو موضح في آلية التالية:



III-3-1-مصادر مضادات الأكسدة:

يتمثل دور مضادات الأكسدة في هدم وإيقاف التفاعلات الجذور الحرة الناتجة عن الأكسدة وتنقسم مصادرها إلى طبيعية ومصنعة.

❖ **مضادات الأكسدة الطبيعية:** الفيتامينات المضادة للأكسدة (فيتامين C) حمض الاسكوربيك، (فيتامينE) و(فيتامينA) ومن المعادن مثل الزنك(Zn) ، السيلنيوم (Sn) والنحاس (Cu) [25]، وتشمل أيضا المركبات داخلية المصدر ذات طبيعة أنزيمية وغير أنزيمية ومركبات خارجية مثل متعددات الفينول كالفلافونيدات التي توجد في النباتات وفي بعض المأكولات الغذائية (الأسماك واللحوم) وتعتبر هي الأفضل لإمداد الجسم بالحماية اللازمة ضد ضرر الشوارد الحرة [26].

❖ **مضادات الأكسدة الاصطناعية:** هي موجودة في الصيدليات على شكل حبوب أو شراب أو ما تعرف بالمكملات الغذائية، وتباع بدون وصفات طبية وهنا تكمن الخطورة، لذلك لا ينصح بها إلا باستشارة طبية لأن تناولها بكميات عالية تسبب ضرر للإنسان [27]، كما أنها تعتبر عنصر أساسي يجب إضافته للأطعمة المعلبة للتقليل من فسادها والمحافظة من التأكسدها ولأجل السماح باستعمال هذه المواد في الأغذية، يجب أن تكون بنسبة ضعيفة وبتراكيز منخفضة [8].

III-4-الفعالية المضادة للأكسدة بالطريقة الكهروكيميائية: -

اتخذت الكيمياء الكهربائية صورتها الحالية عبر ما يقارب قرنين من النمو[28]، حيث لعبت دورا هاما في تطوير مجالات جديدة للعلوم والتكنولوجيا، وهي طريقة جيدة لدراسة تفاعلات أكسدة-إرجاعية، المرتبطة بتفاعلات تبادل الطاقة [29].

إن للكيمياء الكهربائية تطبيقات مختلفة وهذا في كثير من المجالات (كيمياء عضوية، كيمياء غير عضوية، الفيزياء)، وهي بدورها تعتمد على العديد من التقنيات، أهمها الفولتامتري، البولاروغرافي، التحليل الكهربائي إلى ما ذلك . وهي تعتبر من أحسن الطرق لما تميزت به من مصداقية ودقة في العمل وتم استخدام تقنية الفولتامتري الحلقي في التحليل المنجز وهي الأكثر استخداما على نطاق واسع [29].

III-4-1-تقنيات الفولتامترية

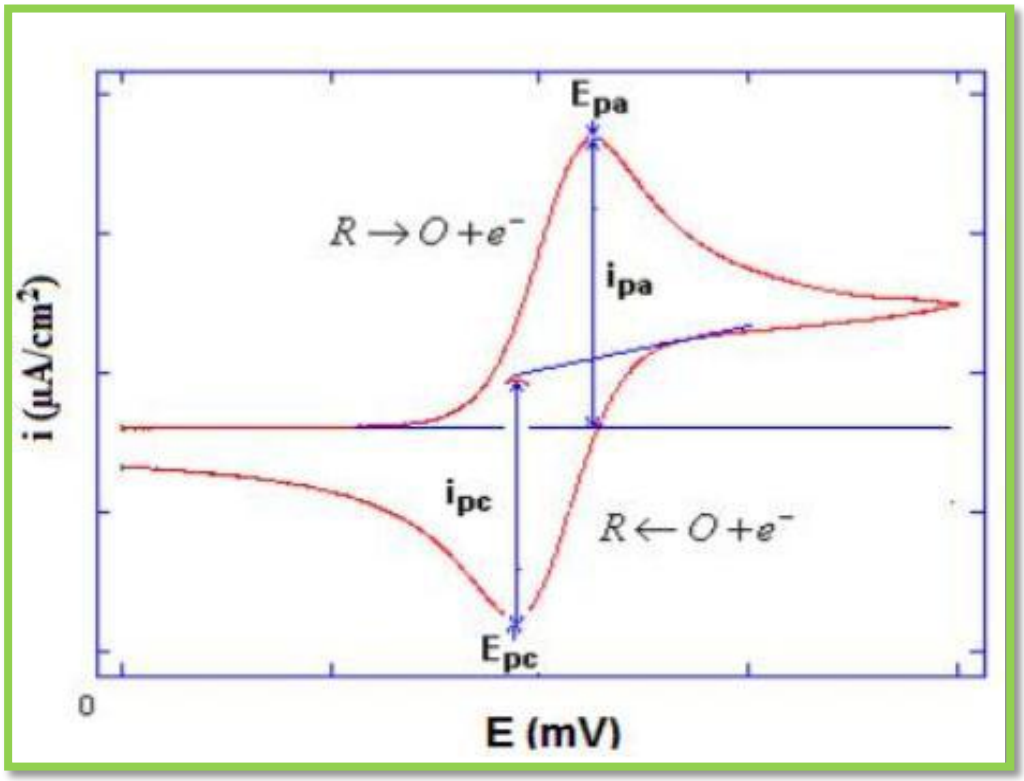
الفولتامترية هي تقنية تحليلية كهربائية تعتمد على قياس تدفق التيار الناتج من إرجاع أو أكسدة الأنواع المتواجدة في المحلول وهذا تحت تأثير فرق جهد بين مسريين نوعيين. والتي تسمح بتحديد وقياس كمي لعدد كبير من المركبات (شوارد موجبة، بعض الشوارد السالبة، مركبات عضوية) ، كما تسمح أيضا بدراسة التفاعلات الكيميائية التي تحتوي على هذه المركبات [30].

هناك طرق عديدة للقياس الفولتامتري تعطي لنا معلومات حول خصائص المواد المدروسة، وفي هذا العمل تم استخدام طريقة الفولتامتري الحلقي (VC).

❖ **طريقة الفولتامتري الحلقي**: فولتامتري الحلقي هي واحدة من طرق التحليل الكهروكيميائي وفيها ينطبق فرق الجهد المتغير على مسرى العمل بالنسبة للمسرى المرجعي ويقاس التيار بين مسرى العمل والمسرى المساعد [31].

هذه طريقة تسمح على الخصوص بتحديد الشروط التي ينجز فيها تفاعل الأكسدة أو الإرجاع، وكذا تقدير درجة عكوسية (أكسدة-إرجاع)، كما تسمح أحيانا بتحديد آلية التفاعل عند المسرى خاصة عندما تشترك تفاعلات كيميائية في نقل الالكترونات وكذلك تحديد ثوابت السرعة للتفاعلات الكهروكيميائية السريعة تعتمد تقنية الفولتامتري الحلقي على قياس التيار بدلالة فرق الكمون المتغير المطبق بين مسرى العمل والمسرى المرجعي، هذا الكمون يتغير بصفة خطية بين قيمتين حديتينEi (كمون ابتدائي) وEf (كمون نهائي) [32].

يتم مسح فرق الكمونات المصعدية في هذه الطريقة بصورة حلقية فبعد إجراء المسح مثلا باتجاه فرق الكمونات المصعدية وإنجاز تفاعل الأكسدة يعكس اتجاه تغيرات فرق الكمون لإجراء المسح في اتجاه فرق الكمونات المهبطية [32].



الشكل(III-3): المنحنى الفولتامتري الحلقي للثنائية (Ox/Red) [33].

حيث:

Ipa : تيار النتوءات المصعدية (عملية أكسدة).

Ipc : تيار النتوءات المهبطية (عملية إرجاع).

Epa : كمونات النتوءات المصعدية .

Epc: كمونات النتوءات المهبطية .

III -2-4-أهمية تعيين النشاطية للأكسدة بالفولتامتري الحلقي:

- ✓ حماية الإنسان من الجهد التأكسدي هي وقاية من تطور السرطان والأمراض المزمنة وهي مهمة أخرى مباشرة في الطب والكيمياء الحيوية في العالم.
- ✓ مضادات الأكسدة تلعب دور كبير في حماية النظام البيولوجي من عدة أمراض لا تشفى ولديها إستعمال واسع في مختلف المجالات الصناعية والطبية كمواد توقف سلسلة جذور الأكسدة.
- ✓ الفولتامتري الحلقي هي طريقة ملائمة لدراسة خصائص مضاد الأكسدة وتحديد نشاطية مضاد الأكسدة في النظام البيولوجي، في هذه الأيام تطورت الكيمياء الإلكتروتحليلية هو الناجح وهو المشروط بطبيعة المادة لأن الطريقة الكتروكيميائية تعمل على أساس أغلبية معالجات الكيمياء الحيوية [34].

المراجع العربية:

[7] م علاوي. "دراسة الكيمياء النباتية والتقييم الميكروبيولوجي لاثنين من نباتات تشينوبودياكيا المستخدمة في الطب الصحراوي التقليدي". مذكرة دكتورا في الكيمياء العضوية جامعة ورقلة. (2015).

[8] حميدي نورالدين ."الدراسة الفيتو كيميائية والتقييم البيولوجي للفاقونيا لونجيسبينا (*Fagonia Longispina*) (*Zygophllaceae*) نبات من الجنوب الغربي للجزائر". لنيل شهادة الدكتوراه في الكيمياء .جامعة ابي بكر بلقايد تلمسان.(2015).

[9] خديجة جابو .الزاوية ذكار . "مساهمة في دراسة الفعالية المضادة للأكسدة والفعالية المضادة لتأكل الفولاذ X70 في وسط حمضي لمستخلصات نبات المورينجا(*Moringa oliefera (L)*)". مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر في كيمياء مطبقة. جامعة قاصدي مرباح ورقلة .(2017) .

[10] مضادات الأكسدة الطبيعية. http://hpuresearch.hpu.sy .(18 / 05 / 2019).

[20] نشرة علمية إعلامية فصلية. المجلد الثاني والعشرون . العدد201 .

[24] د ب كامل. د ك الركابي، " كيمياء لأغذية "، المكتبة الوطنية ببغداد.(1981).

[25] ربيعي عبد الكريم."المساهمة في دراسة الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلص بروبوليس جنوب الجزائر بالطرق الكيميائية والكهروكيميائية" مذكرة الماجستير في الكيمياء التحليلية ومراقبة المحيط. جامعة قاصدي مرباح ورقلة. (2010).

[26] أل دبليو أوراند.أي إي وودز.ترجمة د عادل جورج ساجدي. د علاء يحي محمد على. "كيمياء الأغذية".جامعة البصرة. الطبعة الأولى 198 .

[27] الدكتورة نيفين بد الغني النسر . الدكتورة ولاء محمود "دور المضادات الاكسدة وعلاقتها بالصحة العامة)". مجلة أسيوط للدراسات البيئية. العدد الثامن والثلاثون. (2013) .

[28] محمد محمد الصاوي." الكهربائية أسسها وتطبيقاتها". ديوان المطبوعات الجامعية (الجزائر).

[33] بالفار محمد. التهامي العانز . "المساهمة في دراسة القدرة المضادة للأكسدة لبروبوليس جنوب الجزائر بالطرق الكيميائية و الكهروكيميائية". مذكرة لنيل شهادة دكتوراه في الكيمياء التحليلية. جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية الرياضيات و علوم المادة قسم الكيمياء . 30 جانفي (2016).

[35] إراتني نجاة."دراسة التأثير المضادة للبكتيريا و المضاد للأكسدة لمستخلصات *Artemisa herba* و *Punica granatum* و أنواع *Quercus* و بعض المركبات الفينولية". مذكرة لنيل شهادة ماجستير في الميكرولوجيا التطبيقية. جامعة فرحات عباس سطيف قسم البيولوجيا.(2008).

المراجع الأجنبية:

[1] P RIBEREAU GAYON. "les composés phénoliques des végteaux". Imp samie Bordeoux. France .(1992).

[2] M Salha." Contribution à l'Etude de la composition chimique de la plante Matricariapubescens et à l'évaluation de son activité antioxydante". Mémoire de Magister en chimie Appliquée. Université KASDI MERBAH OURGLA. (2013).

[3] E GROTEWOLD. "The science of flavonoids". Columbus. Ohio USA. Springer 2-3p. (2006).

[4] M MEDOW. S BAMJI N. D CLARKE. OCON A. J AND STEWART. "Reactive oxygen species (ROS) from NADPH and xanthine oxidase modulate the cutaneous local heating response in healthy humans". J Appl Physiol. (2011).

[5] M Carocho. I C F R Ferreira. "Food and Chemical Toxicology".

[11] M VALKO. D LEIBFRITZ. J MONCOL. M T CRONIN. M MAZUR. And TELSER. "Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and humandisease IntJBiochem Cell Biol". 39: 44-84 VIE. (2007).

[12] M ABDOLLAHI. **A** RANJBAR. S SHADNIA. S NIKFAR. and A REZAIE. "Pesticides and oxidative stress". Med SciMonit. 10: RA141-RA147.(2004).

[13] B Cakir. O Kasimay. M Kolgazi. Y Ersoy. F Ercan. and B C Yegen ."Stressinduced multiple organ damage in rats is ameliorated by the antioxidant and anxiolytic effects of regular exerciseCell Biochem Funct". 28: 469-479. (2010).

[14] A FLAVIER. "Le Stress oxidant Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potential thérapeutique L'actualitéchimique". P: 108-115.(2013).

[15] N A SWILL. O O KAYODE. "Comparative Antioxidant phytochemicaland proximate Analysis of Aqueous and Methanolic Extracts of Vemoniaamygdalina and Talinumtriangulare." Pakistan Joumal of Nutrition. 9(3): 259-264.

[16] G Sami Alsabri[1]. B Nouri Rmeli[2]. A Abdulmottaleb Zetrini[1]. B Salah Mohamed[1]. I Marwa Meshri[1]. M Khaled Aburas[1]، M Salah Bensaber[3]. A Ibrahim Mrema[3]. A Akram Mosbah[1]. A Khowla Allahresh[1]. Anton Hermann[4] and Abdul Gbaj[1، 3*]. "Phytochemical anti-oxidant. anti-microbial, anti-inflammatory and anti-ulcer properties of *Helianthemum lippii*". Tripoli University. Faculty of Pharmacy, Department of Natural Products, Tripoli, Libya.(2013).

[17] [1] Chouikh Atef [1، 2*]. Feriani Anouar [3]. Adjal El Hadda [1]. Chefrour Azzedine [2،4]. "antoxidant and antImicrobial actIvities of *HELIANTHEMUM LIPPII (L.) PERS.* in different stages of growth (somatic، flowering and fruiting)". Department of Biology، Faculty of Natural Science and Life، University of El Oued، BP 789 El-Oued (39000). Algeria. (2015).

[18] Imane Benabdelaziza. Laurence Marcourtb. Mohammed Benkhaleda. Jean-Luc Wolfenderb and Hamada Habaa. "Antioxidant and antibacterial activities and polyphenolic constituents of *Helianthemum sessiliflorum Pers*". University Library. 19 July (2016).

[19] J MIQUEL. "Can antioxidant diet supplementation protect against age-related mitochondrial damage". Ann N Y Acad Sci. 959: 508-516 .(2002).

[21] S C Litescu. A V Sandra. SA V Eremia. M Diaconu. A Tache. et "al Biosensors Applications on Assessment of Reactive Oxygen Species and Antioxidants Environmental Biosensors". In Tech Rijeka Croatia. (2011).

[22] F Pourmorad. S J Hosseinimehe. and N Shahabimajd. "Antioxidant activity phenol and flavonoid contants of some selected Iranine medicinal plant". African journal of biotechnology. 5(11): 1142-1145.(2006).

[23] R Hilcent. " chimie organique hétérocyclique ". EDP Sciences. (2003).

[29] N Mouats. "Etude Electrochimique Des Dérives De L'Acide 2-Nitrophenyl SulfonylAcetique". Diplôme de Magister. Université du 20 AOUT 1955. SKIKDA. (2010).

[30] A J Bard. L R Faulkner. "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.2nded ". John Wiley and Sons. New York. (2001).

[31] L Alexis."synthèse et caractérisation de polymères conducteurs -application au stockage de l'énergie" . Paris. (2001).

[32] A BADA. L FAULKNER. "Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications ". Masson Paris ed. (1983).

[34] E I Korotkova. Y A Karbainov. OA Avramchik. Anal BioanalChem" .Voltammetry Chemical ".465(2003).

الجزء التطبيقي

الفصل الثاني

الطرق والوسائل

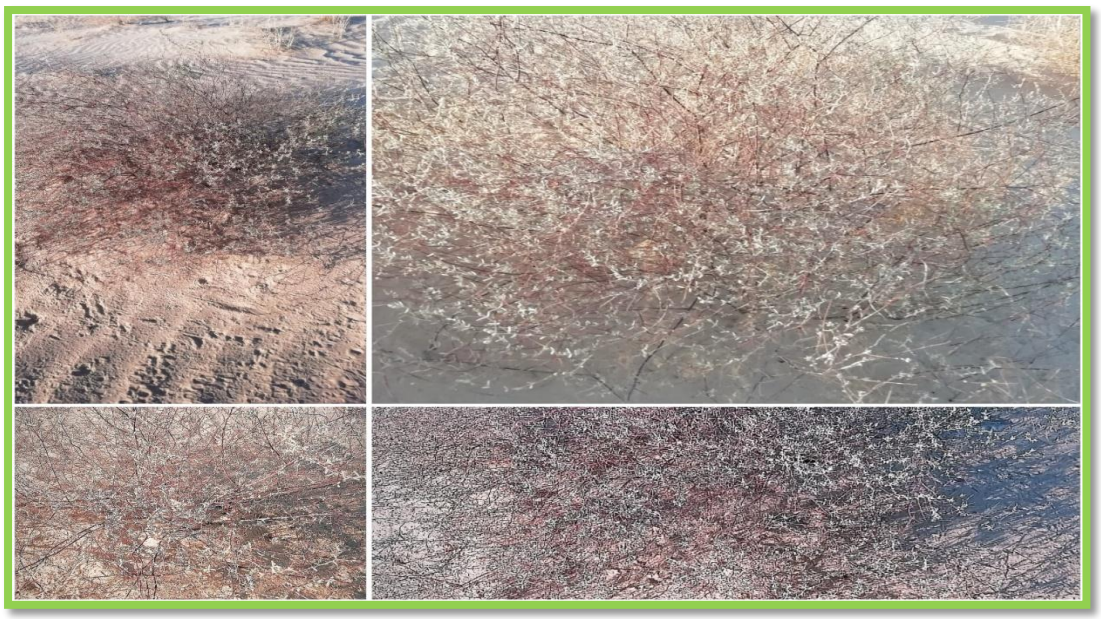
I-المادة النباتية

I-1-جمع وجني عينات النبتة المدروسة (*Helianthemum Lippii* (*L*)*pers*)

يعتبر وقت عملية القطف أهم خطوة في استخلاص المادة الكيميائية الفعالة وهذا يعود لكونها تتأثر بمجموعة من العوامل وأبرز هذه العوامل ما يلي:

I-1-1-وقت الجمع المناسب من فصول السنة:

إن النباتات الطبية المعمرة، يجب اختيار الفصل المناسب من فصول السنة الذي يلائم كل نوع منها، خاصة وأنها تبقى طوال السنة حاملة للمادة الكيميائية الفعالة. في مختلف أجزائها إلا أن تركيز المادة الفعالة قد يتغير من فصل لأخر [1]، ولقد قمنا بجني النبات (***Helianthemum Lippii (L) pers***) في شهر جانفي أي خلال فصل الشتاء من بلدية الطريفاوي (منطقة الصحن الأسود) ولاية الوادي وهي مدينة صحراوية، تقع على بعد 650 كلم جنوب شرق العاصمة الجزائر، مناخها صحراوي معتدل إلى بارد شتاء، حار صيفا، تبعد الوادي عن البحر بـ 360 كلم ويبلغ متوسط ارتفاع المنطقة عن سطح البحر بـ 80 م .



الشكل(IV-1): صورة توضح بعض الصور الحية لنبات السمهري في منطقة الصحن الأسود.

I-1-2- التنقية:

بعد عملية الجني تأتي عملية التنظيف أو التنقية ويتم ذلك بإزالة ما علق بها من أتربة وأوساخ وشوائب [2].

I-1-3-التجفيف:

بعد فرش الأجزاء المتحصل عليها فوق غطاء نظيف وعدم تكديس الأعشاب فوق بعضها، وأن توضع بطريقة تسمح على تحرك الهواء بسهولة بين أجزائها، وتجف بعد مدة وجيزة من قطفها أي قبل تخمرها وفقدنها لعناصرها الفعالة، توضع في الظل حيث تنشر تحت سقف أو مكان معرض للهواء، أما درجة الحرارة المفضلة للتجفيف في الظل فهي مابين 15 و45 درجة مئوية [2] .

I-1-4-طحن وتخزين النبتة:

بعد إتمام عملية التجفيف تم سحقها بواسطة آلة سحق كهربائية، ثم تخزن وتحفظ في أوعية زجاجية عاتمة محكمة الإغلاق.

II-الأدوات والمواد والأجهزة المستعملة في الدراسة:

قصد تحضير المستخلصات النباتية والتقدير الكمي لعديدات الفينول والفلافونيدات وكذا النشاطية المضادة للأكسدة استعملنا الأدوات والأجهزة الموضحة في الجداول التالية:

جدول (III-1): المحاليل، الأدوات والأجهزة المستعملة عند الاستخلاص

المواد والمحاليل	الأدوات	الأجهزة
– المادة النباتية – ميثانول (CH3OH) – إيثانول (C2H5OH) – أستون (C3H6O) – ماء مقطر (H2O)	– بيشر (حجم 500 مل) – ورق ترشيح – قمع زجاجي –دورق مخروطي (Erlenmeyer) – مخبار مدرج – ملعقة مخبرية (Spatule) – ورق سلوفان	– ميزان حساس – جهاز المبخر الدوراني(Rotavapeur) – جهاز الرج المغناطيسي – حاضنة(Etuves)

جدول (III-2): المحاليل الكيميائية، الأدوات والأجهزة المستعملة في تقدير المركبات الفينولية والفلافونيدات

التقدير الكمي	المحاليل والكواشف	الأدوات	الأجهزة
التقدير الكمي للفينولات (PPT)	– المستخلصات النباتية – ميثانول (CH3OH) – إيثانول (C_2H_5OH) – ماء مقطر (H_2O) – حمض الغاليك (A.G) – محلول كربونات الصوديوم(7.5% Na2CO3) – كاشف الفولين (Folin)	– بيشر – أنابيب إختبار – حامل أنابيب إختبار – ماصة صغيرة (Micropipette) – ملعقة خبرية (Spatule) – ورق الألمنيوم	– ميزان حساس - جهاز المطيافية الضوئية (UV)
	- المستخلصات النباتية – ميثانول (CH3OH) – إيثانول (C_2H_5OH)	– بيشر – أنابيب إختبار – حامل أنابيب إختبار	– ميزان حساس -جهاز المطيافية الضوئية (UV)

التقدير الكمي للفلافونيدات (FV)	– ماء مقطر (H_2O) – محلول ثلاثي كلوريد الألمنيوم($AlCl_3$) 2% – كرستين	– ماصة صغيرة (Micropipette) – ملعقة مخبرية (Spatule) – ورق الألمنيوم	

III-الطرق المتبعة:

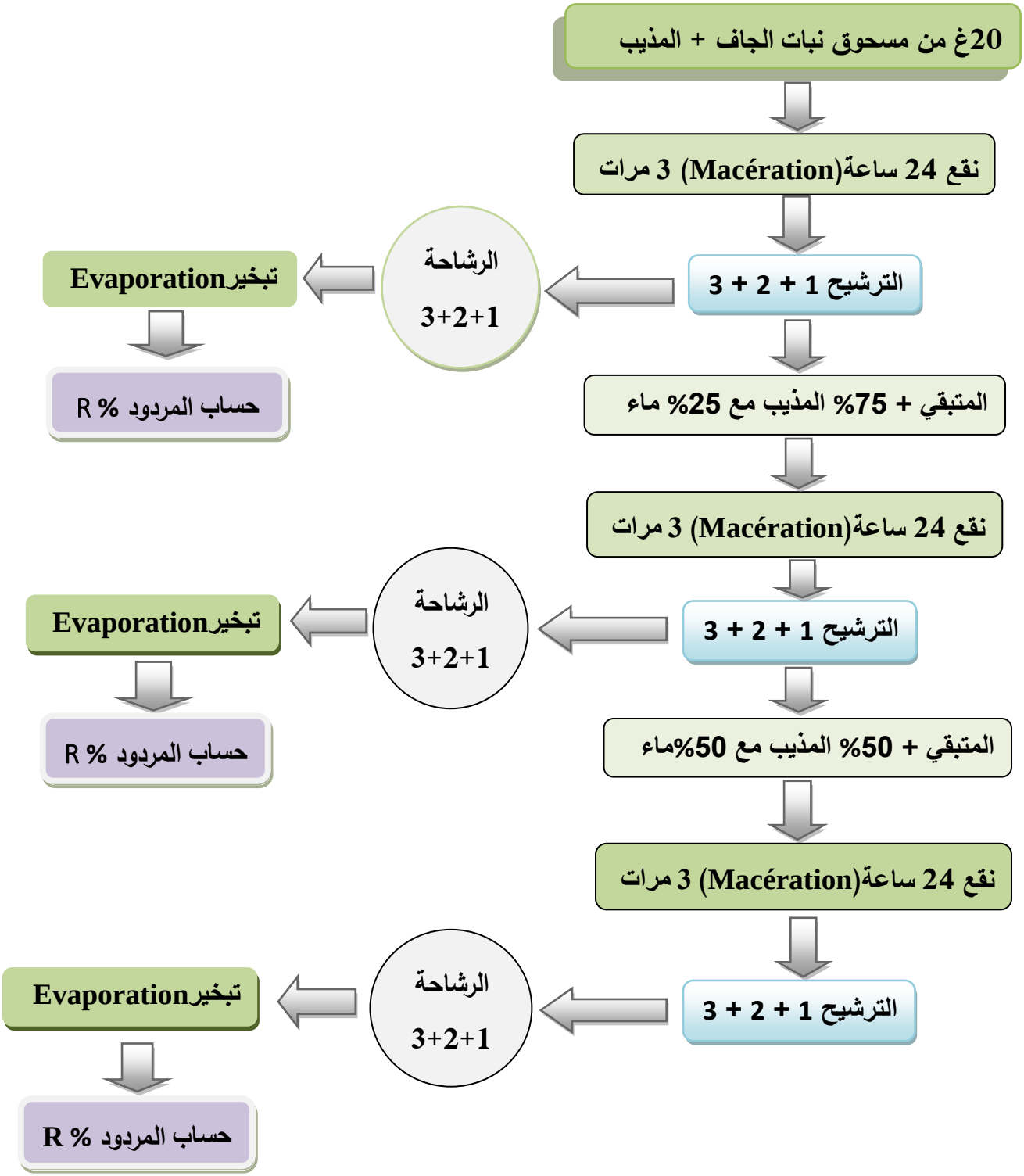
III-1-الهدف:

بهدف إستخلاص أكبر كمية من الفينولات المتعددة المتواجدة في نبات *Helianthemum Lippii* (*L*) *pers*)، بإستعمال ثلاث مذيبات (الميثانول، الإيثانول والأستون) نقية ومخففة بنسب (75%، 50%) .

❖ **طريقة تحضير مستخلصات المادة النباتية:** تستخدم تقنية الاستخلاص بالمذيبات في الكيمياء العضوية لفصل المواد من مخالطها، كما هو الحال عند فصل المنتجات الطبيعية مثال ذلك الفينولات والفلافونيدات وفي هذا النوع من المركبات يستحب الاستخلاص بمحاليل كحولية كالميثانول والإيثانول وكذلك مخففة بنسب: نأخذ ثلاث عيينات ذات وزن قدره 20 غرام من مسحوق النبات الجاف، ثم نقوم بالنقع ثلاث مرات بالميثانول، الإيثانول وبالأستون كل على حدا لمدة 24 ساعة، وبعد ذلك نقوم بعملية الترشيح ونحتفظ بالمستخلصات، وبعد ذلك ننقع بقايا المادة النباتية ثلاث مرات بالميثانول (75%)، الإيثانول (75%) وبالأستون (75%) لمدة 24 ساعة، ونقوم بعملية الترشيح ونحتفظ بالمستخلصات، ونقوم بنفس الطريقة بالنسبة لـ الميثانول (50%)، الإيثانول (50%) والأستون (50%) وبعد ذلك نجمع كل المستخلصات المتحصل عليها وتبخر مختلف المذيبات في جهاز المبخر الدوراني(Rotavapeur) حتى الجفاف تحت ضغط منخفض، وفي الأخير نتحصل على تسع مستخلصات [3].

الشكل(2-IV): صورة توضح مراحل تحضير المستخلصات

الشكل (3-IV):صورة جهاز Rotavapeur المستعمل في الدراسة(الصورة فوتوغرافية الأصلية)



الشكل (IV-4): مخطط يوضح مراحل الإستخلاص العام لمستخلصات النبتة.

III-2- حساب المردودية الإنتاجية للمستخلصات:

يتم حساب المردودية الإنتاجية للمستخلصات انطلاقا من النسبة بين المادة النباتية الجافة المستخلصة التي تم الحصول عليها بعد تبخير المذيب على كتلة المادة النباتية الجافة المستخدمة وتعطى بعلاقة التالية:

$$R\% = (M_f / M_i) \times 100$$

R% : المردودية الإنتاجية للمستخلصات بـ % .

M_f: كتلة المادة النباتية الجافة المستخلصة بعد تبخير المذيب.

M_i : كتلة المادة النباتية الجافة المستخدمة للإستخلاص.

III-3-التقدير الكمي للفينولات (PPT) والفلافونيدات (FV) بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VISIBLE) :

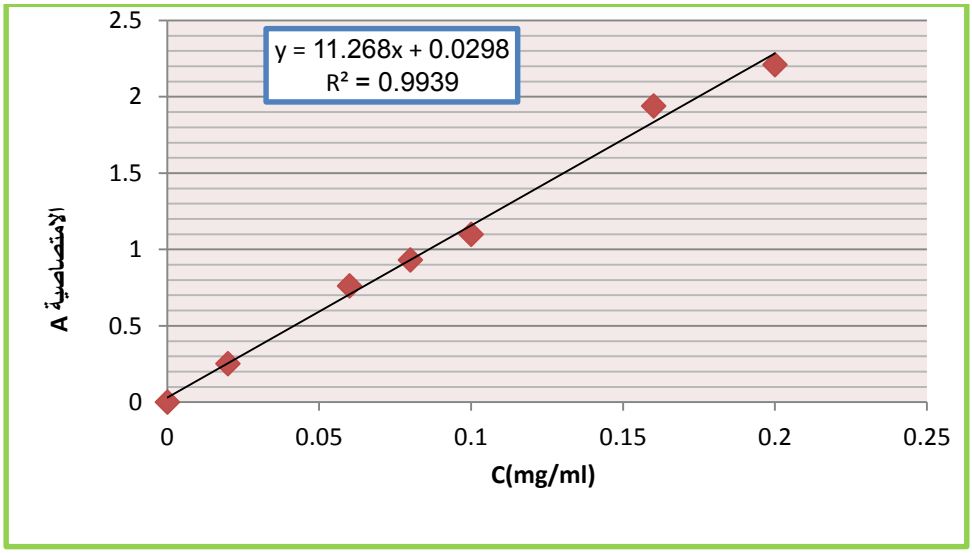
III-3-1-التقدير الكمي للفينولات (PPT) بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:

تقدر الفينولات بطريقة (Singleton – Rossi)مع تغير طفيف [4]، بمساعدة كاشف الفولين (Folin-Ciocalteai)، حيث أن هذا الكاشف يتكون من حمض فوسفوتنغستينيك(H3PW12O40) ، الذي يرجع بواسطة الفينولات الى أكاسيد التنغستين (W8O23) والموليبدين (Mo8O3)ذات اللون الأزرق [5-6] .

يتم تقدير المركبات الفينولية كميا بواسطة جهاز طيف الأشعة الفوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) باستعمال حمض الغاليك كفينول مرجعي عند طول الموجيλ_{max} =760 nm ولأجل التقدير الكمي للمركبات الفينولية نتبع الخطوات التالية:

- نحضر محلول الغاليك بتراكيز تتراوح ما بين (0.03-0.3) مل/ مغ .
- نأخذ0.2 مل من المحاليل الممددة ونضيف لها 1 مل من المحلول كاشف Folin-Ciocalteai الممدد 10 مرات ونتركها في الظلام لمدة 5 دقائق.

- نضيف لها 0.8 مل من محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3 (7.5 %) ونتركها في الظلام لمدة 30 دقيقة في درجة حرارة الغرفة .
- نقرأ الامتصاص عند 760 نانومتر.
- نرسم المنحنى القياسي: الامتصاص بدلالة التركيز.



الشكل (IV-5): المنحنى القياسي لحمض الغاليك [7] .

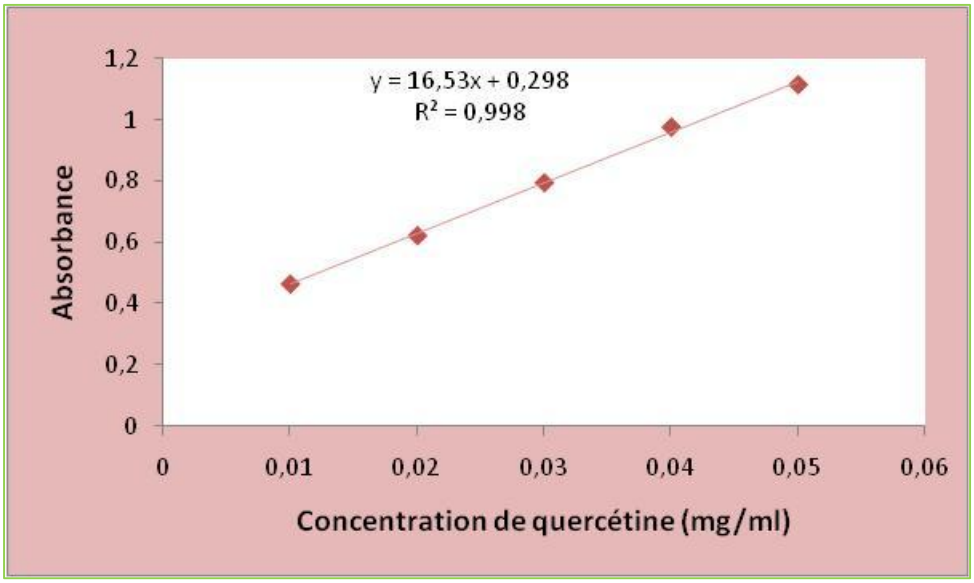
- بعد ذلك نخفف المستخلصات العضوية إلى تراكيز مختلفة (0.2، 0.4، 0.6 مل/مغ) إنطلاقا من محلول الأم تركيزه 1 مل/مغ.
- نأخذ0.2 مل من المحاليل المخففة ونضيف لها 1 مل من المحلول كاشف Folin-Ciocalteai الممدد 10 مرات ونتركها في الظلام لمدة 5 دقائق.
- نضيف لها 0.8 مل من محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3 (7.5 %) ونتركها في الظلام لمدة 30 دقيقة في درجة حرارة الغرفة .
- نقرأ الامتصاص عند 760 نانومتر.

III-2-2-التقدير الكمي للفلافونيدات (FV) بواسطة الأشعة الفوق البنفسجية والمرئية:

اعتمدنا في تقدير الفلافونويدات على قدرة تكوين المعقد الأصفر بين ثلاثي كلور الألمنيوم ($AlCl_3$) مع مجموعة الهيدروكسيل (OH) الموجودة على الحلقات البنزينية للفلافونويدات، حيث يشكل معقدا ثابتا بين مجموعة الكربونيل وهيدركسي الموقع 5 و3، كما يشكل معقدات غير ثابتة مع مجموعتي أورثو هيدركسي، ذو معامل امتصاص عال ويمتص عند طول موجي $\lambda = 430$ nm [3].

تقدر المركبات الفلافونيدية كميا بواسطة جهاز المطيافية الضوئية Spectrophotomètreعند الطول الموجي 430 nm، ولرسم المنحنى القياسي للكرستين نتبع الخطوات التالية:

- نحضر محلول الكرستين بتراكيز تتراوح ما بين (0.02-0.1) مل/مع.
- نأخذ0.2 مل من المحاليل الممدة ونضيف لها 1 مل من ($AlCl_3$) بتركيز(0.2 %) ثم نضعها في الظلام لمدة ساعة (1h)عند درجة حرارة الغرفة فيظهر اللون الأصفر.
- نقرأ الامتصاصية عند الطول الموجي 430 نانومتر.
- نرسم المنحنى القياسي: الامتصاصية بدلالة التركيز.



الشكل (IV-6): المنحنى القياسي للكرستين[8].

- بعد ذلك نخفف المستخلصات العضوية إلى تراكيز المختلفة (0.2،0.4، 0.6 مل/مغ) إنطلاقا من محلول الأم تركيزه 1 مل/مغ.
- نأخذ0.2 مل من المحاليل الممدة ونضيف لها 1 مل من ($AlCl_3$) بتركيز(% 0.2) ثم نضعها في الظلام لمدة ساعة (1h)عند درجة حرارة الغرفة فيظهر اللون الأصفر.
- نقرأ الامتصاصية عند الطول الموجي 430 نانومتر.

المراجع العربية:

[1] تريعة صفاء. "دراسة التركيب الكيميائي (فينولات، قلويدات) لثمار نبات الحنظل ونشاطة المضاد للبكتيريا". مذكرة لنيل شهادة الماستر في الكيمياء العضوية تحليلية .(2017).

[2] حميدي نورالدين ."الدراسة الفيتو كيميائية والتقييم البيولوجي للفاقونيا لونجيسبينا (*Fagonia Longispina*) (*Zygophllaceae*)) نبات من الجنوب الغربي للجزائر". لنيل شهادة الدكتوراه في الكيمياء .جامعة ابي بكر بلقايد تلمسان .(2015).

[4] بالفار محمد. التهامي العانز. "المساهمة في دراسة القدرة المضادة للأكسدة لبروبوليس جنوب الجزائر بالطرق الكيميائية والكهروكيميائية". مذكرة لنيل شهادة دكتوراه في الكيمياء التحليلية. جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية الرياضيات و علوم المادة قسم الكيمياء . 30 جانفي (2016).

[7] عدايكة شيماء." تقدير المحتوى الفينولي والفعالية المضادة للأكسدة والمضادة للبكتيريا للنبتة (*Salvia Officinalis*)" . مذكرة ماستر أكاديمي في الكيمياء العضوية ، جامعة شهيد حمه لخضر الوادي.(2019) .

المراجع الأجنبية:

[3] Brahmi Fatiha*. Madani Khodir. Dahmoune Farid ،RahmaniTiziri. BousbaaKarima. Oukmanou Sonia. Chibane Mohamed." Optimisation Of Solvent Extraction Antioxidants (Phenolic Compounds) From Algerian Mint *(Menthaspicata L.*)".3bs Laboratory.Faculty of Life and Nature Sciences، University of Bejaia، Bejaia 06000، Algeria.

[5] Ahmed Bessas. "Dosage biochimique des composés phénoliques dans les dattes et le miel récoltés dans le sud algérien". Mémoire de Ingénieur d'état Université Djillali Liabes - Sidi Bel Abbes. p51. (208).

[6] Bellebcir Leila."Etude des composés phénoliques en tant que marqueurs de biodiversité chez les céréales "Thèse de magister.Université Mentouri de Constantine. p35. (2008).

[8] Ghanpm Kenza. "Etude quantitaive et activité antioxydante du Punicagranatum". Universitte "HAMMA LAHKDAR" EL-OUED.(2018).

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

I-مردود الاستخلاص:

بعد الانتهاء من عملية الاستخلاص قمنا بتبخير الأطوار العضوية وحساب المردود لكل متسخلص باستخدام العلاقة التالية:

$$R\% = (Mf / Mi) \times 100$$

حيث:

R%: مردود استخلاص

Mf : الكتلة الناتجة من الاستخلاص

Mi : الكتلة الابتدائية

نرمز لمردود مستخلصات النبات بالرموز التالية:

- مستخلص الميثانول النقي (Me) النقي ← (M)
- مستخلص الميثانول المخفف (H_2O 25%+Me 75%) ← (MH)
- مستخلص الميثانول المخفف (H_2O 50%+Me 50%) ← (ML)
- مستخلص الأسيتون النقي (Ac) النقي ← (A)
- مستخلص الأسيتون المخفف (H_2O 25%+Ac 75%) ← (AH)
- مستخلص الأسيتون المخفف (H_2O 50%+Ac 50%) ← (AL)
- مستخلص الإيثانول النقي (Et) النقي ← (E)
- مستخلص الإيثانول المخفف (H_2O 25%+Et 75%) ← (EH)
- مستخلص الإيثانول المخفف (H_2O 50%+Et 50%) ← (EL)

تحصلنا على النتائج المدونة في الجدول التالي:

الجدول (IV-1): نتائج مردود الاستخلاص

المادة النباتية	المستخلص	الكتلة النهائية (غ)	المردود %
الكتلة الابتدائية 20غ	M	2.2755	11.3775
	MH	0.7041	3.5205
	ML	0.4023	2.0115
	A	1.1258	5.6290
	AH	0.6229	3.1145
	AL	0.3226	1.6130
	E	0.7921	3.9605
	EH	0.4757	2.3785
	EL	0.3226	1.0890

من خلال النتائج المدونة في الجدول (IV-1) نلاحظ مايلي:

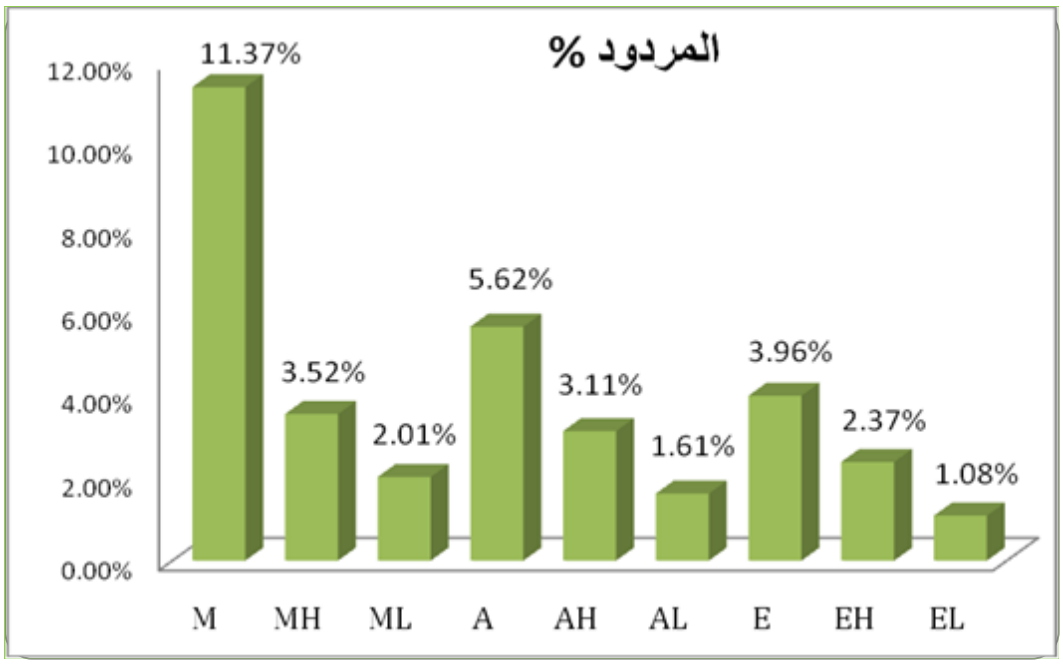
- ❖ أن مردود استخلاص لطور الميثانول النقي يمثل أعلى نسبة في حين أن مردود طور الإيثانول المخفف 50% يمثل أقل نسبة.
- ❖ أما بالنسبة لنفس الطور نلاحظ مردود الميثانول النقي أكبر من مردود الميثانول المخفف 75 % ثم يليهما مردود الميثانول 50 %.
- ❖ نلاحظ أيضا أن مردود الأستون النقي أكبر من مردود الأستون المخفف 75 % ثم يليهما مردود الأستون 50 %.
- ❖ وكذلك نلاحظ بالنسبة لمردود الإيثانول النقي أكبر من مردود الإيثانول المخفف75 % ثم يليهما مردود الإيثانول 50 %.

إستنتاج:

- ✓ نستنتج أن كلما يكون المذيب أنقى تكون نسبة المردود أعلى، وكلما تخف النقاوة أكثر كلما تنخفض نسبة المردود.

✓ نستنتج أيضا أن مذيب الميثانول النقي يعتبر أفضل من المذيبات الأخرى وبالتالي راجع إلى الاختلاف في القطبية.

مردود أطوار الاستخلاص للنبتة المدروسة موضحة في الشكل الموالي:



الشكل (V-1): أعمدة بيانية توضح نسبة مردود مستخلصات للنبتة المدروسة

II-التقدير الكمي للفينولات والفلافونيدات:

II-1-التقدير الكمي للفينولات بواسطة جهاز مطيافية الأشعة UV-VISIBLE:

نتائج الامتصاصية الضوئية للمحاليل المحضرة مدونة في الجدول (2-1):

الجدول (IV-2): قيم الامتصاصية لتراكيز المحضرة من المستخلصات للنبتة المدروسة

العينة	M	MH	ML	A	AH	AL	E	EH	EL
التركيز (مغ/مل)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
الامتصاصية A	0.23	0.78	1.09	0.86	0.75	0.73	0.68	0.50	0.45

عن طريق الحساب الرياضي وبإستخدام علاقة المنحنى القياسي لحمض الغاليك نجد كمية الفينولات الكلية في المستخلصات باستخدام المعادلة التالية:

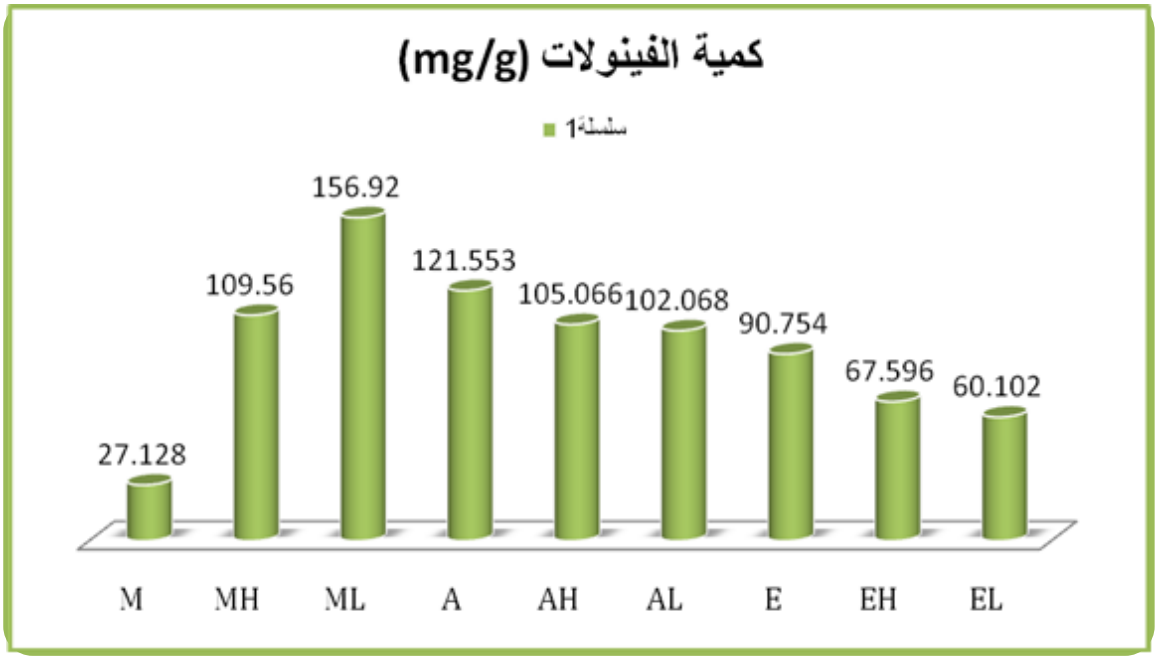
$$Y=11.12x+0.049$$

$$Q=(x/0.6)*1000$$

نسقط قيم الامتصاصية المتحصل عليها على المنحنى القياسي لحمض الغاليك (الشكل IV-5) فنتحصل على النتائج المبينة في الجدول (IV-2)، كما انه تم التعبير عن المحتوى الفينولي لكل مستخلص بعدد الملغرامات المكافئة من حمض الغاليك، لكل 1 غرام من مستخلص النبتة (مغ/غ)، والجدول الآتي يوضح كمية الفينولات للمكافئ الغرامي:

الجدول (IV-3): كمية الفينولات الكلية في مستخلصات النبتة المدروسة بـ (مغ/غ)

مستخلصات النبتة المدروسة	كمية المركبات الفينولية بـ (مغ/غ)
مستخلص M	27.128
مستخلص MH	109.65
مستخلصML	156.92
مستخلص A	121.553
مستخلص AH	105.066
مستخلص AL	102.068
مستخلص E	90.574
مستخلص EH	67.596
مستخلص EL	60.102



الشكل(V-2): كمية المركبات الفينولية الكلية لمستخلصات النبتة المدروسة بـ (مغ/غ)

❖ تتواجد المركبات الفينولية بكمية معتبرة على مستوى نبات (*Helianthemum Lippii L pers*)، حيث نلاحظ من خلال التمثيل البياني بالأعمدة أن كمية المركبات الفينولية للمستخلصات كانت متفاوتة.

❖ تتواجد أكبر كمية للفينولات في مستخلص الميثانول المخفف (50%ML) قدرت بـ 156.92 (مغ/غ).

❖ تمثل أصغر كمية للفينولات في مستخلص الميثانول النقي (M) والتي قدرت بـ 27.128 (مغ/غ).

- وفي دراسة سابقة حول هذا النبات تم التقدير الكمي للمركبات الفينولية باستعمال مذيب الميثانول في مراحل نمو مختلفة (قبل الإزهار، أثناء الإزهار وأثناء الثمار)، وكانت النتائج المتحصل على الترتيب(1.389، 1.294، 1.298)مغ/غ

- من خلال نتائج لدراسة السابقة لنفس النبتة نلاحظ أن كمية المركبات الفينولية في مختلف المراحل النمو كانت قيم متقاربة حيث أعلى كمية كانت قبل الإزهار، بينما كمية أثناء الإزهار وأثناء الثمار كانت كمية متساوية تقريبا.

❖ عند مقارنة نتائجنا المتحصل عليها في بحثنا ونتائج الدراسة السابقة نلاحظ أنه يوجد تفاوت معتبر في كمية المركبات الفينولية بين الدراستين وربما ذلك راجع إلى اختلاف المناخ والتربة إلى ما ذلك من

عوامل مؤثرة، لأن عادة ما تكون النباتات الطبية تحتوي على كميات كبيرة من المركبات الفينولية وهذا ما تثبته نتائجنا.

استنتاج:

- ✓ وجدنا مستخلص الميثانول المخفف 50% يحتوي على أكبر كمية من المركبات الفينولية وأقل كمية سجلت في مستخلص الميثانول النقي وهذا راجع للاختلاف في قطبية المذيبات العضوية المستخدمة.
- ✓ تعتبر هذه النبتة غنية جدًا بالمركبات الفينولية .
- ✓ النتائج المتحصل عليها في بحثنا أفضل من نتائج الدراسة السابقة .

II-2-التقدير الكمي للفلافونيدات بواسطة جهاز مطيافية الأشعة UV-VISIBLE:

نتائج الامتصاصية الضوئية للمحاليل المحضرة مدونة في الجدول (IV-4).

الجدول (IV-4):قيم الامتصاصية للتراكيز المحضرة في المستخلصات للنبتة المدروسة

العينة	M	MH	ML	A	AH	AL	E	EH	EL
التركيز(مغ/مل)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
الامتصاصية A	0.36	0.40	0.42	0.67	0.65	0.52	0.60	0.56	0.45

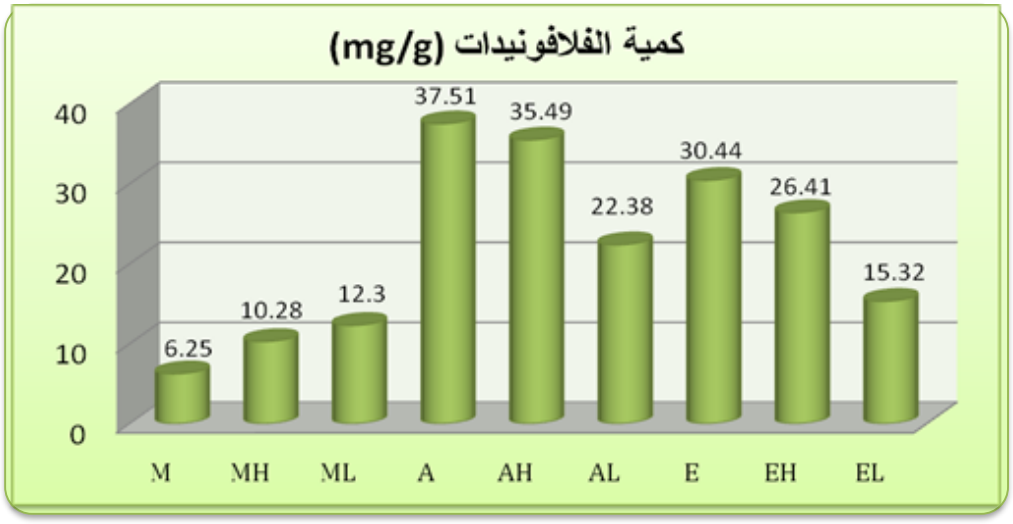
عن طريق الحساب الرياضي وبإستخدام علاقة المنحنى القياسي للكارستين نجد كمية الفينولات الكلية في المستخلصات باستخدام العلاقة التالية:

$$Y=16.53x+0.298$$

بعد إسقاط قيم الامتصاصية المتحصل عليها على المنحنى القياسي للكرستين (الشكل IV-6) فنتحصل على النتائج المبينة في الجدول (IV-5)، تم التعبير عن المحتوى الفينولي لكل مستخلص بعدد الملغرامات المكافئة من الكرستين، لكل غرام من وزن مستخلص النبتة (مغ/غ).

الجدول (IV-5):كمية الفلافونيدات الكلية في مستخلصات النبتة المدروسة ب (مغ/غ)

مستخلصات النبتة المدروسة	كمية الفلافونيدات بـ (مغ/غ)
مستخلص M	6.25
مستخلص MH	10.28
مستخلص ML	12.30
مستخلص A	37.51
مستخلص AH	35.49
مستخلص AL	22.38
مستخلص E	30.44
مستخلص EH	26.41
مستخلص EL	15.32



الشكل (V-3): أعمدة بيانية توضح كمية الفلافونيدات الكلية لمستخلصات النبتة المدروسة بـ(مغ/غ)

❖ يظهر من خلال الشكل (V-3) الذي يعبر عن كمية الفلافونيدات بعدد الملغرامات الموافقة للكرستين لكل غرام من وزن المستخلص، أن كمية معتبرة في مستخلص الأسيتون النقي حيث قدرت بـ 37.51(مغ/غ) حيث تمثل أعلى كمية مقارنة بكميات الفلافونيدات المتواجدة في باقي المستخلصات

الأخرى، يليها مستخلص الأسيتون المخفف 75% كما تقدر بـ 35.49 (مع/غ)، كما وجدت أقل كمية للفلافونيدات في مستخلص الميثانول النقي قدرت بـ 6.25 (مغ/غ).

- و من جهة أخرى فكانت نتائج الفلافونيدات لدراسة السابقة لكل من قبل الإزهار، أثناء الإزهار وأثناء الثمار على الترتيب (0.9425، 0.9345، 0.931)مغ/غ. وبالتالي نلاحظ من خلال كمية الفلافونيدات تقريبا متساوية في جميع مراحل النمو وتعتبر كمية صغيرة مقارنة بدرستنا، وهذا ما تفسره كمية المركبات الفنيولية في هذه الدراسة السابقة لتواجدها بنسب صغيرة فيستلزم أن كمية الفلافونيدات تكون بنسب صغيرة أيضاً .

استنتاج:

✓ من خلال النتائج السابقة وجدنا أن مستخلص الأستون النقي يحتوي على أكبر كمية للمركبات الفلافونويدية، وأقل كمية وجدت في مستخلص الميثانول النقي وبالتالي هذا راجع إلى اختلاف نسبة الذوبانية والقطبية المذيبات، وهذا يعني أيضا أن الأستون النقي لديه القدرة الأكبر لإذابة الفلافونيدات المتواجد في هذا النبات.

✓ نستنتج أن نبات السمهري يحتوي على نسب معتبرة من مركبات الفلافونيدات.

[1] Chouikh Atef [1، 2*]. Feriani Anouar [3]. Adjal El Hadda [1]. Chefrour Azzedine [2،4]. "antoxidant and antImicrobial actIvities of HELIANTHEMUM LIPPII (L.) PERS. in different stages of growth (somatic، flowering and fruiting)". Department of Biology، Faculty of Natural Science and Life، University of El Oued، BP 789 El-Oued (39000). Algeria. (2015).

الخاتمة

الخاتمة

ازداد الاهتمام في السنوات الأخيرة بتثمين النباتات البرية وخاصة المحلية منها واستغلالها في عدة مجالات حسب المواد التي تحتويها، وهذا ما قادنا إلى إجراء دراسة كيميائية حول أحد النباتات في منطقتنا وهو نبات السمهري (*Helianthemum Lippii (L) pers*).

لقد تحدثنا في الفصل الأول (الجانب النظري) من هذا البحث على النبات المدروس حيث اشتمل تعريفه وأنواعه ومواقع انتشاره، كما تطرقنا إلى الحديث على عموميات حول المركبات الفينولية الطبيعية والفعالية المضادة للأكسدة مدى أهميتها في الكيمياء.

أما في الجانب العملي (الفصل الثاني والثالث) قمنا بتحضير تسعة مستخلصات عضوية (أستون النقي، أستون مخفف (75%)، أستون (50%)، إيثانول النقي، إيثانول (75%)، إيثانول (50%)، ميثانول النقي، ميثانول (75%) وميثانول (50%) كخطوة أولى للعمل، وبعد إنهاء عملية استخلاص تمكنا من حساب المردودية لكل مستخلص والمقارنة بينهم، حيث أعلى وأقل قيمة كانت لـ الميثانول النقي (11.3775%) والإيثانول المخفف 50 % (1.0890 %).

كما تمت دراسة التقدير الكمي للفينولات والفلافونيدات للمستخلصات وذلك باستخدام طريقة كاشف Folin-Ciocalteu وطريقة ثلاثي كلوريد الألمنيوم AlCl3 على الترتيب، وأظهرت النتائج تفوق مستخلص الميثانول المخفف 50 % (156.92 مغ/غ) وأصغر قيمة لـ الميثانول النقي(27.128 مغ/غ) في كمية المركبات الفينولية، وكذلك أكبر قيمة لمستخلص الأستون النقي التي قدرت بـ (37.51 مغ/غ) وأقل قيمة ل الميثانول النقي (6.45 مغ/غ) في كمية المركبات الفلافوندييية .

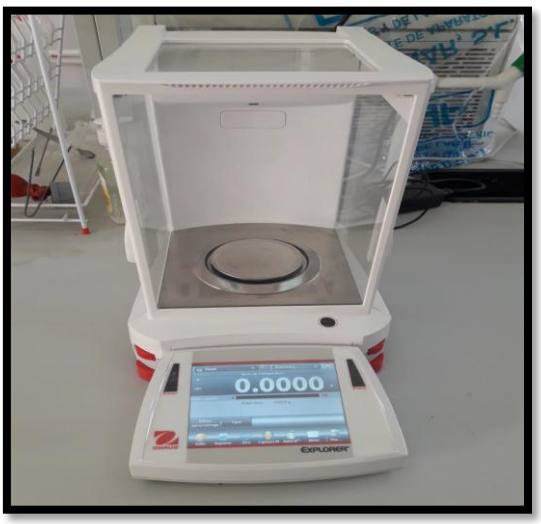
وفي الأخير، ونظرا لعدم استكمال الجزء التطبيقي لهذا العمل بسبب الظروف الاستثنائية لوباء COVID-19 و الحجر الصحي و توقف النشاط البيداغوجي نأمل أن تكون هذه دراسة لنبات السمهري (*Helianthemum Lippii (L) pers*) كبداية لتثمينه، وأن تكون هناك دراسات أخرى أكثر عمقا حوله، كما نقترح دراسة حول تغير المحتوى الكمي والنوعي للنبات خلال مراحل النمو المختلفة وكذلك

الخاتمة

خلال مختلف أجزائه (الأزهار، الأوراق، الساق، الجذور) وأيضا دراسة مختلف المذيبات الكيميائية المختلفة القطبية ومدى تأثيرهم على خصائصه العلاجية .

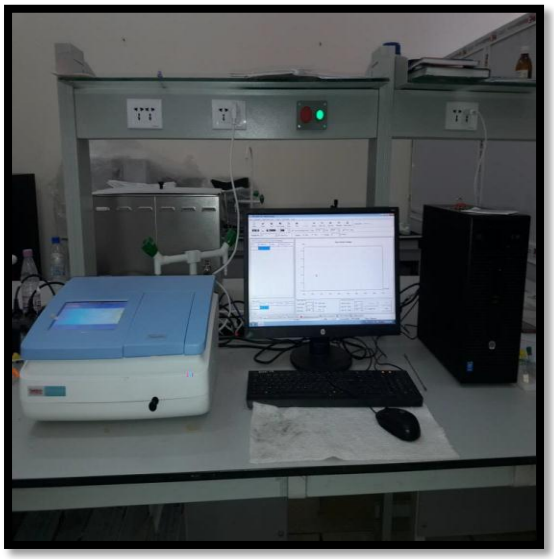
الملاحق

الملاحق



جهاز ميزان حساس

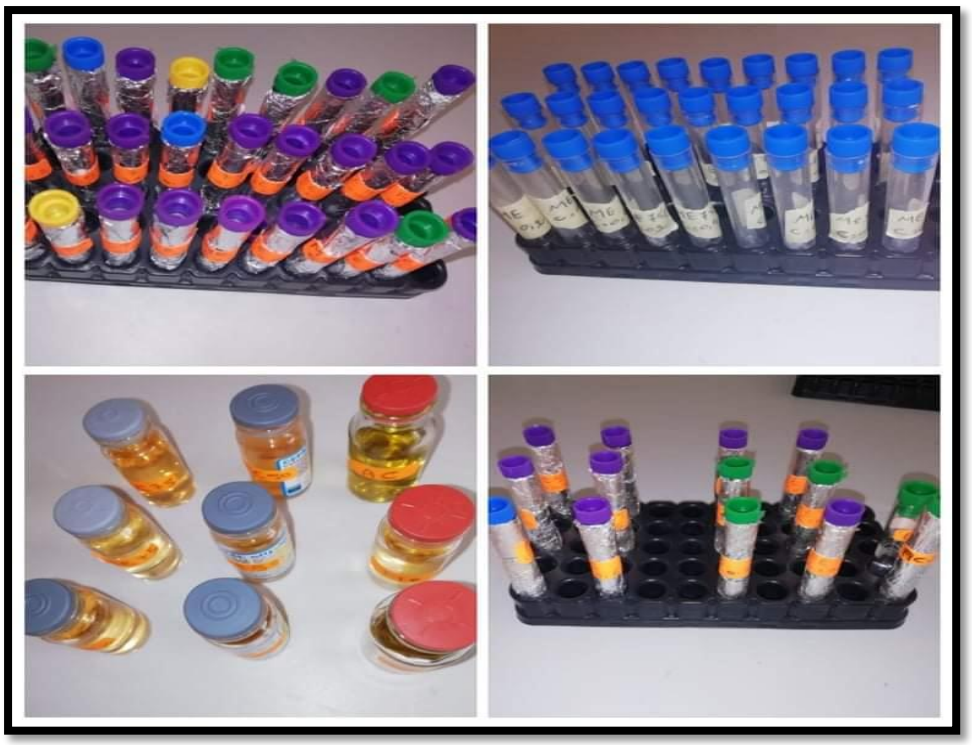
جهاز الحاضنة (Etuve)



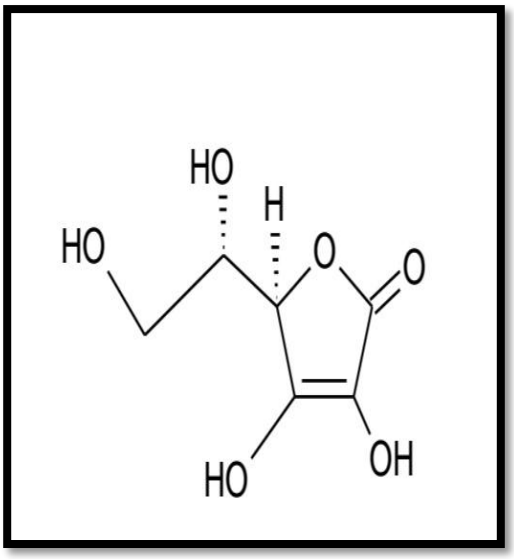
جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)

جهاز الرج المغناطيسي مزود بمسخن

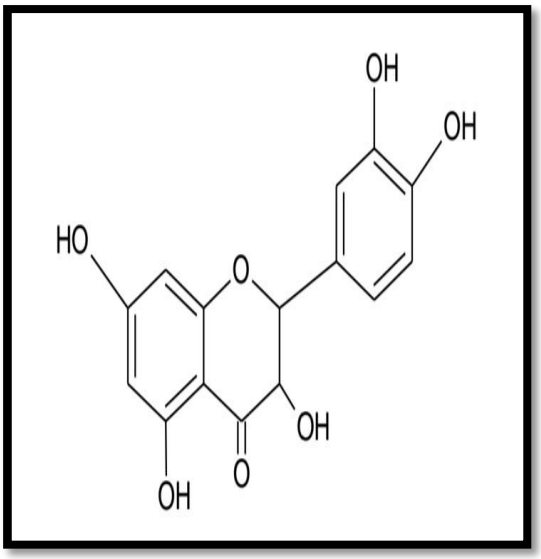
صورة توضح عملية الترشيح خلال مراحل الاستخلاص



صورة توضح عملية تحضير التراكيز للكشف على التقدير الكمي للمركبات الفينولية



بـنية مركـب حمض الأسكوربيك القياسي



بنية مـركـب الكريستيـن القياسـي

⇐ الجداول التالية توضح نتائج قيم الامتصاصية لعدة تراكيز المحضرة من المستخلصات للنبتة المدروسة لتقدير الكمي للفينولات بواسطة جهاز مطيافية الأشعة UV-Visible :

العينة	M	MH	ML	A	AH	AL	E	EH	EL
التركيز (مغ/مل)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
الامتصاصية A	0.15	0.38	0.43	0.39	0.32	0.27	0.25	0.21	0.19

العينة	M	MH	ML	A	AH	AL	E	EH	EL
التركيز (مغ/مل)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
الامتصاية A	0.17	0.41	0.54	0.65	0.56	0.39	0.35	0.30	0.25

⇐ الجداول التالية توضح نتائج قيم الامتصاصية لعدة تراكيز المحضرة من المستخلصات للنبتة المدروسة لتقدير الكمي للفلافوندات بواسطة جهاز مطيافية الأشعة UV-Visible :

العينة	M	MH	ML	A	AH	AL	E	EH	EL
التركيز (مغ/مل)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
الامتصاصية A	0.15	0.38	0.43	0.39	0.32	0.27	0.25	0.21	0.19

العينة	M	MH	ML	A	AH	AL	E	EH	EL
التركيز (مغ/مل)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
الامتصاية A	0.17	0.41	0.54	0.65	0.56	0.39	0.35	0.30	0.25