الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة
ماستـــر أكاديمـــي

ميـــدان: العلوم والتكنولوجيا
شعبـــة: هندسة الطرائق
تخصـــص: هندسة كيميائية

من إعداد الطالبـاتان:
غولي ايمان
مكي عائشة

الموضوع :

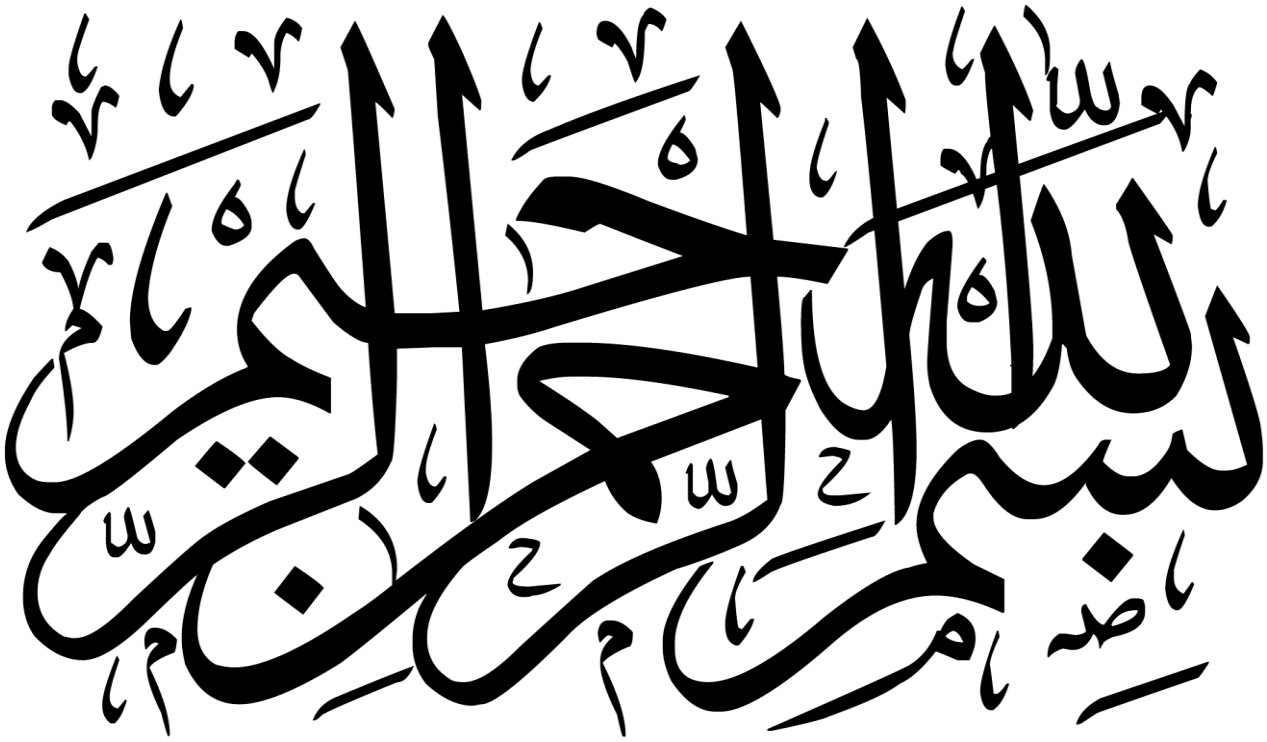
دراسة الفعالية البيولوجية لمستخلصات قشور البرتقال (*Citrus reticulata*) (*Citrus sinensis*) و الليمون (*Citrus Limon*)

نوقشت في: 2019/06/17

أمام لجنة المناقشة:

أ.مصباحي محمد عادل	**رئيسا**	**جامعةالوادي.**
أ. رغيوة عبد الله	**مناقشا**	**جامعة الوادي.**
د. همامي هادية	**مشرفا**	**جامعة الوادي.**

الموسم الجامعي:2019/2018


بسم الله الرحمن الرحيم

شكر وتقدير

يقول رسول الله

صلى الله عليه وسلم: " *(لا يشكر الله*

من لا يشكر الناس"

من منطلق هذا الحديث نتوجه
إلى الله تبارك و تعالى بالحمد و الثناء و الشكر كما يحبه ويرضاه على أن وفقنا في إنجاز هذا العمل، على ما فيه من ضعف البشر و قصر النظر فما كنا فيه من صواب فهو من محض فضله سبحانه و تعالى و منه علينا، فله الحمد والشكر و نسأل الله العفو والغفران

نتقدم بعظيم الشكر إلى الأستاذة الفاضلة الدكتورة **"همامي هادية"** على قبولها التأطير والإشراف على هذا العمل

ونشكر لها كل الجهد والدعم الذي قدمته لنا

كما نتوجه بخالص شكرنا وامتناننا إلى**" اللجنة المناقشة "**على قبولهم مناقشة مذكرة التخرج وأعلاه به شأنا

كما نشكر **بالي عبد الناصر** على ما بذله من جهد غزير من أجل إتمام هذه المذكرة وتحمله مشقة بإسداء النصح والتوجيه جعلها الله في موازين حسناته

ولا ننسى أن نتقدم بأسمى عبارات الشكر والثناء لكافة عمال المخبر والاساتذة وكل زملائنا الذين شاركونا المشوار الدراسي وإلى **دفعة 2 ماستر هندسة كيميائية 2019**

كما نتقدم بشكرنا الخالص إلى **عائلاتنا** وجميع أصدقائنا وإلى كل من ساعدنا في اتمام هذا العمل سواء من قريب أوبعيد

ولو بكلمة طيبة أو ابتسامة صادقة

إليكم أخلص التشكرات.

الطالبة عائشة مكي و الطالبة إيمان غولي

الملخص

الملخـص:

جزء كبير من البحوث الحديثة ترتكز على دراسة الجزئيات الطبيعية ذات الفعالية المضادة للأكسدة .
يرتكز محتوى هذا العمل حول دراسة الانشطة النباتية و الفعالية المضادة للأكسدة لقشور الليمون و البرتقال و التي جلبت من السوق المحلية لولاية الوادي .
أسفر الكشف الكيميائي عن وجود اهم المركبات الفعالة في النبات و من بينها الفلافونيدات، الأنثوسيانينات، التانينات ، المركبات المرجعة ، الصابونوزيدات، والقلويدات.
و قد تم التوصل من خلال حساب مردود هذه العينات فوجدنا ان المستخلص باعتماد الايثانول هو الأنسب لعملية استخلاص لهذه العينات.

كما أوضحت نتائج التقدير الكمي للفينولات الكلية والفلافونيدات الأكثر تواجد في المستخلص الايثانولي مقارنة بالمستخلص الاسيتوني الخام.

اما عن نتائج DPPH° فقد أوضحت ان المستخلص الإيثانولي والمستخلص الاسيتوني الخام متقاربين نوعا ما ، فنلاحظ ان هناك تناسب طردي عن محتوى المستخلصات من المركبات الفينولية والقدرة التثبيطية المضادة للأكسدة.

وفي الأخير نستنتج ان المستخلص الايثانولي انسب لعملية استخلاص موادها الفعالة

ان كل المستخلصات تتمتع بقدرة عالية على تثبيط الجذر الحر DPPH°.

الكلمات الدالة : قشور الليمون و البرتقال ، نواتج الايض الثانوي ، النقع ، الفعالية المضادة للأكسدة،اختبار DPPH .

Résumé

Résumé:

Une grande partie de la recherche moderne est basée sur l'étude de molécules naturelles à efficacité antioxydante ‹

Le contenu de ce travail est basé sur l'étude de l'activité des plantes et de l'efficacité antioxydante des du cortex d'orange et citrus provenant du marché d'el-oued .

La détection chimique a révélé la présence des composés actifs les plus importants dans la plante, notamment les flavonoïdes, les anthocyanes, les tanins, les glucosides, les saponines et les alcaloïdes.

Les résultats de ces échantillons ont été obtenus en estimant que l'extrait à l'éthanol était le mieux adapté à l'extraction de ces échantillons.

Les résultats de l'estimation quantitative des phénols et des flavonoïdes totaux ont été les plus fréquents dans l'extrait éthanolique par rapport à l'extrait brut par acétone.

Pour les résultats du DPPH, nous a expliqué l'extrait éthanolique et l'extrait éthanol-eau se convergent on a remarqué qui il y a une proportionnalité entre les contenus des extraits des composants phénoliques et la capacité d'inhibition de l'antioxydante.

En conclusion, nous concluons que l'extrait éthanolique est plus approprié pour l'extraction de substances actives.Tous les extraits ont une grande capacité à inhiber la DPPH ° de racine libre.

Mots clés : cortex d'orange et citrus, Métabolites secondaires, macération, activité antioxydant, Activité anti radicalaire teste DPPH.

الفهرس

فـــــهـــــرس المـــحتـــويـــات

المحـــتـــــوى	الصفحة
شكر وتقدير	
ملخص	
فهرس المحتويات	
فهرس الجداول	
فهرس الصور	
فهرس الأشكال	
قائمة المختصرات	
مقدمة	03
الجزء النظري	
الفصل الاول	
عموميات حول ثمار البرتقال والليمون	
عموميات حول ثمار الليمون و البرتقال	04
I– مدخل	
I-1- دراسة العائلة الحمضية	04
I-1-1- تعريف الحمضيات	04
I-1-2- الخصائص العامة للعائلة الحمضية	05
I-2- تعريف الجنس	05
I-3- الخصائص العامة للجنس Arantiodeaeu	05
I-4- الخصائص العامة للنوع	07
I-4-1- الوضعية التصنيفية للحمضيات	07
I-5- انواع الحمضيات	08
I-5-1- البرتقال	08
I-5-2-اليوسـفي(المندرين):	09
I-5-3- الليمون	10
I-6- الإنتشار الجغرافي في العالم لنباتي البرتقال والليمون	11
I-7- المركبات الفعالة عند الحمضيات	12
I-7-1- مكونات قشور البرتقال	12
I-7-2- مكونات قشور اليوسفي(المندرين)	12
I-7-3- مكونات قشور الليمون	12
I-8- الاستعمالات التقليدية و الطبية لقشور الحمضيات "برتقال و ليمون"	13

I-18- فوائد قشور البرتقال واستخداماتها	13
I-8-2-فوائد وإستخدامات قشور اليوسفي (المندرين)	14
I-8-3- فوائد واستخدامات قشور الليمون	15
I-9- الدراسات السابقة	17
الفصل الثاني	
II- الفعــالية المضادة للأكسدة	
الفعــالية المضادة للأكسدة	22
II- مدخل	
II-1- تعريف الإجهاد التأكسدي	22
II-2- الجذورالحرة Les radicaux libres	22
II-2-1- تعريف الجذور الحرة Radicaux libres	22
II -2-2- أنواع الجذور الحرة	23
II -2-3- التقسيم على أساس الاستقرار	23
II -2-3-1- الجذورالنشطة (غيرمستقرة)	23
II -2-3-2- الجذور الصادمة (مستقرة)	23
II -2-4- التقسيم على أساس النوع	23
II -2-4-1- الجذور الحرة الأوكسيجينية	23
1 - أيون السوبير أكسيد (-O_2.) Superoxide anion	23
2 - فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2	23
3 - جذور الهيدروكسيلOH•	24
II -2-4-2- الجذورالنتروجينية	24
II -2-4-3- الجذورالحرةالدهنية	24
II -2-4-4- جذورالسومالحرة	24
II -2-5- أضرارالجذورالحرة	24
II-3- مضادات الأكسدة Les Antioxydantes	25
II -3-1- تعريف المضادات للأكسدة	25
II -3-1-1- مضادات الأكسدة الطبيعية	25
II -3-1-2- مضادات الأكسدة الإنزيمية	25
1.فوق أكسيد الديسميوتاز Superoxidedismutase (SOD)	26
2. الكاتالازCatalase	26

3. جلوتاثيون بيروكسيداز Glutathion peroxidase (GPx)	26
II -3-1-3- مضادات الأكسدة غيرالإنزيمية	27
II -3-1-3-1- الفيتامين C والفيتامينE	27
II -3-1-3-2- الجليتاثيون Glutathion	28
II -3-1-3-3- الكاروتينويداتCarotenoides	29
II -3-1-3-4- مواد الأيض الثانوي	29
II -3-1-3-1-4- الصابونزيدات (الصابونينات) Saponins	29
1 - خصائصها	29
II -3-1-3-2-4-العفصيات(التانينات)	30
1 - خصائصها	30
II -3-1-3-3-4-الجليكوزيدات : Glycosides Les	30
1 - خصائص الجليكوزيدات	31
II -3-1-3-4-4-المركبات الفينولية Les Composes Phénoliques	31
1 - خصائص المركبات الفينولية	32
II -3-1-3-5-4-عديدات الفينول Les polyphénol	33
1 - الفلافونويداتLes Flavonoïdes	33
2 - خصائص الفلافونويدات	33
3 - الفلافانول	34
4 - الانثيوسنينات	34
II -3-1-3-6-4-القلويداتLes alcaloïdes	34
1– خصائصها	34
II -3-2-1- مضادات الأكسدة الصناعية	35
1 - مركب (BHT) Buthylhydroyltoluéne	35
2 - مركب (BHA) Buthylhdroxylyanisole	35
II-4- إستخلاص المركبات الفينولية	36
II- 4- 1 - تعريف الإستخلاص	36
II-4-1-2- إستخلاص سائل – سائل	36
II- 4-1-4-2- إستخلاص صلب – سائل	36
II -5- طرق تقديرفعالية المواد المضادة للأكسدة الكلية	37
II -5-1-. التقـنيات الطـيفية	37

II -5-1-1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية	37
II -5-2- الكروماتوغرافي	37
II -5-2-1- كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء(HPLC)	38
II -5-3- تقنيات التحليل الكهروكيميائي	38
الجزء العملي	
الفصل الثالث	
المواد والطرق	
III - المواد والطرق	48
III - الأدوات والأجهزة المستعملة في الدراسة	48
III - 1-1- الأدوات المستعملة	48
III - 1-2- الاجهزة المستعملة	48
III - 1-3- البرمجيات	49
III - 2- المواد الكيميائية المستعملة	49
III -3- جمع وحفظ العينات	50
III - 4- الكشوفات الأولية	51
III - 4-1- الكشف عن الصابونوزيدات	51
III - 4-2- الكشف عن الرقم الهيدروجيني	51
III - 4-3-الكشف عن المركبات المرجعة (Les Composés Réducteurs)	51
III -4-4- الكشف عن الأنثوسيانينات (Les Anthocyanes)	51
III -4-5- الكشف عن العفصيات "Tanins"	52
III -4-6- الكشف عن الفلافونيدات" Flavonoides "	52
III -4-7- الكشف عن الفينولات	52
III -4-8- الكشف عن القلويدات"Les Alcaloides"	52
III -4-9- الكشف عن الكاردينوليدات"Cardénolides"	52
III -4-10- الكشف عن الألكالويدات"Les Alcaloides"	53
III -5- تقدير المركبات الفينولية بالطرق اللونية	55
III -5-1- التقدير الكمي لعديدات الفينول Dosage des polyphénols Totaux(PPT)	55

III -5-2- التقدير الكمي للفلافونيدات(Dosage des Flavonoide (FV	56
III - 5 -3-التقدير الكمي للفلافانول Dosage Les Flavanols	57
III -5- 3 - اختبار تثبيط الجذر الحر DPPH•	57
الفصل الرابع	
النتائج و مناقشتها	
IV -1- النتائج	61
IV -1-1- النتائج المتحصل عليها عند الكشف الكيميائي عن المركبات الفعالة في قشور البرتقال Citrus (sinensis)والليمون(Citrus Limon)	61
IV- 1-2 - مناقشة وتفسير نتائج للإختبارات الأولية	62
IV -2- مردود الإستخلاص	65
IV -2-1- الرقم الهيدروجيني	66
IV -2-2- التقدير الكمي لعديدات الفينول(PPT)	66
IV-2-3- التقدير الكمي للفلافانول	67
IV -2-4- التقدير الكمي للفلافونويدات	68
IV – 3 تقدير الفعالية المضادة للأكسدة :	69
IV 3-1- نتائج القدرة التثبيطية للجذر الحر DPPH	69
الإستنتاجات	
الخاتمة	
التوصيات	
الملاحق	

فـــــهـــــــرس الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
الجزء النظري		
الفصل الاول		
الجدول (I-1)	الوضعية التصنيفية العامة للحمضيات	07
الجدول(I-2)	مكونات قشور الليمون	12
الجدول(I-3)	مكونات قشور الليمون	13
الجزء العملي		
الفصل الثالث		
الجدول(01)	وصف لبعض الحمضيات (البرتقال،اليوسفي ،الليمون)	49
الفصل الرابع		
الجدول (02)	نتائج الكشف الكيميائي عن نواتج الأيض الثانوي في قشور البرتقال والليمون	61
الجدول(03)	نتائج الكشف الكيميائي عن نواتج الأيض الثانوي في قشور الرمان.	63
الجدول (04)	النسبة المئوية لمردود الإستخلاص.	65
الجدول(05)	قيم الرقم الهيدروجيني لمختلف العينات المدروسة	66
الجدول(06)	يمثل كمية الفينولات الكلية للعينات المدروسة.	67
الجدول(07)	يمثل كمية الفلافانول للعينات المدروسة	67
الجدول(08)	يمثل كمية الفلافونويدات للعينات المدروسة.	68
الجدول(09)	يمثل النسبة المئوية للتثبيط لمختلف تراكيز العينات المدروسة	69
الجدول (10)	يمثل مقدار IC_{50} المثبطة لجذرDPPH للعينات المدروسة	73

فـــــهـــــــرس الصور

الرقم	العنوان	الصفحة
	الفصل الاول	
الصورة (I .1)	صورة فوتوغرافية لثمار البرتقال	08
الصورة (I.2)	صورة فوتوغرافية لثمار اليوسفي (المندرين).	09
الصورة(I.3)	صورة فوتوغرافية لثمار الليمون	11
	الفصل الثاني	
الصورة (II.4)	مطياف الأشعة فوق البنفسجية	37
	الفصل الثالث	
الصورة 01	صور توضيحية لثمار البرتقال والليمون	49

فـــــهـــــــرس الاشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
	الفصل الثاني	
الشكل II.01	الجذر الحر	23
الشكلII.02	الآلية التفاعلية الإجمالية تلخص نزع السمية بواسطة مختلف الإنزيمات المضادة للأكسدة	27
الشكل II. 03	التركيب الكيميائي للفيتامينC	27
الشكل II.04	التركيب الكيميائي للفيتامينE (*a*-tocopherols)	28
الشكلII.05	آلية التخلص من الجذوراللبيدية بواسطة Vit. C و Vit. E والجلتاثيون	28
الشكلII.06	التركيب العام للصابونينات	29
الشكلII.07	تركيب العام للجليكوزيدات	31
الشكلII. 08	بنية الفينول	31
الشكلII. 09	الهيكل القاعدي للفلافونويدات	33
الشكلII. 10	الشكل العام للقلويدات	34
	الفصل الثالث	
الشكلIII.11	الكشف الكيميائي عن بعض نواتج الأيض الثانوي.	53
الشكلIII.12	المنحنى القياسي لحمض الغاليك لتقدير عديدات الفينولات عند المستخلص الإيثانولي	55
الشكلIII.13	المنحنى القياسي لحمض الغاليك لتقدير عديدات الفينولات عند مستخلص الأستون	56
الشكلIII.14	المنحنى القياسي لتقدير الفلافونيدات عند المستخلص الإيثانولي	56
الشكلIII.15	المنحنى القياسي لتقدير الفلافونيدات عند المستخلص الأستون	57
الشكلIII.16	المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك لمستخلص الإيثانول مع إختبارإقتناص جذرالDPPH•	58
الشكلIII.17	المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك لمستخلص الأستون مع إختبارإقتناص جذرالDPPH•	58
	الفصل الرابع	
الشكلIV .18	منحنى المستخلص الإيثانولي O_G	70
الشكل.IV .19	منحنى المستخلص الإيثانولي O_P	71
الشكل.IV .20	منحنى المستخلص الإيثانولي C_i	71
الشكل.IV .21	منحنى المستخلص الإيثانولي G	72
الشكل.IV .22	منحنى مستخلص الأسيتون C_i	72
الشكل.IV .23	منحنى مستخلص الأسيتونG	73

قائمة المختصرات

إختصار	المعنى
$OH^{\bullet}$	Hydroxyl radical.
$O2^{\bullet-}$	Superoxide anion.
DPPH	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl.
ROS	Reactive oxygen species
SOD	superoxyde dismutase
AND	AcideDésoxyribonucléique
CAT	Catalase
GSSG	Oxidized glutathione
GSH	Gluthathion
Vit. C	vitamine C
Vit. E	vitamine E
PG	gallate propylene
BHA	Tertiobutylhydroxyanisole
BHT	tertiobutylhydrox toluene
R%	Rendement en %.
UV	Ultraviolet.
IC50	Concentration permettant d'inhiber 50 % du radical DPPH.
I%	Ratio d'inhibition
PH	PotentielHydrogénée
mg	Milligramme
ml	Millilitre
nm	nanometer
A	D'absorption
OG	Orange Grand
OP	Orange Petite
Ci	Citron
G	Grenade

المقدمة

مقدمة عامة

أنعم الله علينا من النعم مالا تعد ولا تحصى ومن بينها النباتات والفواكه ، وهي من نعم الله عزوجل على خلقه وذكرها في مواضيع كثيرة من القرآن الكريم فقال سبحانه تعالى {أَمَّنْ خَلَقَ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضَ وَأَنْزَلَ لَكُمْ مِنَ السَّمَاءِ مَاءً فَأَنْبَتْنَا بِهِ حَدَائِقَ ذَاتَ بَهْجَةٍ مَا كَانَ لَكُمْ أَنْ تُنْبِتُوا شَجَرَهَا أَإِلَٰهٌ مَعَ اللَّهِ بَلْ هُمْ قَوْمٌ يَعْدِلُونَ}سورة النمل الآية (60) .

تعد أشجار الفاكهة والحمضيات من العناصر الأساسية بالنسبة للإنتاج الزراعي في سد الاحتياجات الغذائية نتيجة النمو السكاني وتزايد الطلب على منتجاتها فضلا عن توفيرها الكثير من المواد الأولية للصناعات الغذائية ومواد التجميل، لذالك أصبحت زراعة أشجار الفاكهة على اختلاف أنواعها ذات أهمية اقتصادية كبيرة[1].

للحمضيات العديد من الدراسات الفيتوكيميائية التي أدت إلى فصل عدد كبير من المركبات ، حيث إختبرت على أسس كيميائية وبيولوجية كما تعتبر من المواد الغنية بمضادات الأكسدة، والتي لها دورا مهما في تثبيط الجذور الحرة الناتجة عن عمليات الأيض داخل جسم الإنسان عبر العديد من الآليات الموجودة في الجسم،أما من الناحية الكيميائية تم إختبار إحتواء الحمضيات على عدة مركبات وفصلها بإستخدام مختلف طرق الفصل والكشف.[2، 3].

تتميز الحمضيات بوجود مركبات فعالة حيوياً مثل المركبات العطرية والتي تستخدم كمواد منكهة في الصناعات الغذائية. كما تتميز بوجود مركبات فينولية (Phenolics) مثل: الفلافونويدات و الحموض الفينولية والأنثوسيانينات ومركبات أخرى مثل: فيتامين C. والتي ركزت الدراسات على إمكانية استخدامها كمضادات أكسدة طبيعية، اتجهت الأبحاث حديثا نحو دراسة الخاصية المضادة للأكسدة لقشور الحمضيات ، وذلك بعدما تم إثبات تواجد كميات كبيرة من المركبات الفينولية في القشور أعلى مما هي عليه ضمن الفاكهة نفسها [4] .

تبدي الصناعات إهتماما متزايدا بالمخلفات لتحويلها إلى منتجات ثانوية من خلال إجراء بعض الخطوات التصنيعية وذلك بسبب الخصائص التغذوية[5].

و مع تزايد االإهتمام بإيجاد مواد بديلة لمضادات الأكسدة الصناعية و توافر المعلومات عن الفعالية الحيوية

لمركبات الفينولية الطبيعية ولاسيما تلك المتواجدة في القشور ازدادت فرص االإستثمار االإقتصادي للإستفادة من مخلفات الأغذية الناتجة عن المصانع الغذائية الأساسية خلال تصنيع الفاكهة المعلبة أو العصائر، بعدما كانت تلك المخلفات تستعمل فقط كأطعمة للحيوانات أو كأسمدة.

حديثاً جذبت خلاصات قشور الحمضيات اهتمام العديد من الباحثين إستخدامها كمضادات أكسدة

طبيعية خاصة ضمن الأغذية وذلك بهدف منع الزنخ و أكسدة المبيدات [4].

ونظراً لقلة هذا النوع من الدراسات وللأهمية الاقتصادية والطبية، تهدف هذه الدراسة إلى تقدير ومقارنة مستخلص قشور الرمان في بعض المستخلصات العضوية لقشور والبرتقال والليمون، وقابليتهما على تثبيط الجذر الحرDPPH.
ومن أجل إنجاز هذا البحث ثم تقسيمه إلى جزئين :

- ❖ الجزء النظري: يحتوي على فصلين حيث تم التطرق في كل فصل إلى :

الفصل الأول :

- عموميات حول ثمار الليمون والبرتقال (دراسة العينات النباتية المدروسة والعائلات التي تنتمي إليها)
- الفصل الثاني : دراسة الفعالية المضادة للأكسدة .

- ❖ الجزء العملي : يحتوي على فصلين

الفصل الثالث :

- حيث تم الطرق في هذا الفصل إلى كافة المواد والطرق المتبعة لإنجاز هذا العمل .

الفصل الرابع :

تطرقنا إلى تحليل مختلف النتائج ومناقشتها .

ختاما في الخلاصة العامة نعرض مدى تحقيق الأهداف المرجوة من هذه الدراسة ، وتقدير االفعالية البيولوجية لمستخلصات قشور البرتقال والليمون من خلال النتائج المتحصل عليها .

المراجع

قائمة مراجع اللغة العربية

[1]- أ.د حبيب راضي طلفاح الشمري و وسام عبد الحسن عجيل - التباين المكاني لأشجار الفاكهة والحمضيات في محافظة واسط ، جامعة واسط ، كلية التربية ، قسم الجغرافية العدد الحادي عشر.

[2]- نهى الحراكي ، (2014) - استخلاص مركبات عضوية من قشور بعض الحمضياتالسورية إستخدامها كمضادات أكسدة طبيعية ، مذكرة تخرج لنيل شهادة الماجستير في مراقبة الأغذية ،كلية الصيدلة ،جامعة حلب.

[3]- مود صليحة ،(2016) . "إستخلاص المركبات الفينولية من قشور البرتقال ودراسة فعاليتها البيولوجية " مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر في الكيمياء تخصص كيمياء عضوية تحليلية ، جامعة الشهيد حمه لخضر ، الوادي .

[4]- عادل امحمد الأجطل*، آمنه حسن بعيو، نجلاء محمد وريث ، (2018) - تقدير البولي فينولات وقابلية تثبيط جذر بيروكسيد الهيدرجين في المستخلصات العضوية لقشور ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراتة، مصراتة، ليبيا.

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول ثمار الليمون

والبرتقال

I- عموميات حول ثمار الليمون و البرتقال :

I - المدخل :

تعد الحمضيات من الفواكه العالمية التي إنتشرت زراعتها في مختلف بلدان العالم،وتستهلك من طرف معظم الشعوب ولها فوائد صحية وطبية،إذ أنها من الفواكه العصيرية الغنية بعناصرها الغذائية المفيدة.

حيث يعتبر المهد الأصلي للحمضيات المنطقة الإستوائية لجنوب آسيا ،من جنوب الهند إلى الفلبين وأستراليا، كما تعتبر الحمضيات من الفواكه القديمة نسبيا، إذ وجدت بذورها في حفريات وادي الدجلة والفرات ، مما يدل على وجود هذه الثمار منذ أربع آلاف سنة على الأقل ،والبرتقال عرفه الصينيون القدماء قبل غيرهم من أقطار العالم،وقد إستعمله الأوروبيون لأغراض طبية حوالي 3000 سنة قبل الميلاد ،وتعرفوا على الليمون (النارنج) في حوالي 1400سنة بعد الميلاد . ويرجع الفضل في انتشار الحمضيات في العالم إلى حروب الإمبراطوريات المختلفة ،حيث ساهم الفرس والرومان والعرب في نقل هذه الزراعة إلى الكثير من البلدان العالم التي خضعت لحكمها،فقد ساهم العرب في نقل النارنج والليمون البلدي والليمون الهندي إلى بلاد العجم وفلسطين ثم إلى شمال إفريقيا وإسبانيا . أما البرتقال فسبب إنتشاره يرجع إلى البحارة البرتغاليين استنادا لتقارب اسمه من اسم البرتغال؛ أما اليوسفي (الماندرين) فمن المؤكد أنه إنتشر في العصر الحديث من الصين إلى الشرق الأوسط وأوربا ، ثم إلى أمريكا [1].

ومن أهم المناطق التي تنتشر فيها زراعة الحمضيات بالعالم هي : الولايات المتحدة الأمريكية ، البرازيل ، دول حوض البحر الأبيض المتوسط ، دول أوروبا ، اليابان ، الصين ، الهند ، إيران ، الفليبين، جنوب إفريقيا و أستراليا [2].

I-1- دراسة العائلة الحمضية :

I-1-1- تعريف الحمضيات :

الحمضيات أو الموالح هي عبارة عن مجموعة من الأشجار،تتواجد غدد زيتية في أوراقها تكسبها رائحة عطرية مميزة وثمار الحمضيات ذات قيمة غذائية عالية لما تتحويه من فيتامين (C) ومن أملاح المعدنية وبعض العناصر مثل الكالسيوم والبوتاسيوم والفسفور والحديد غيرها [3].

وهي أهم الفواكه الشتوية التي يجب تناولها لأنها تدعم مناعة الجسم،تستعمل بعض ثمار الحمضيات طازجة وبعضها تستعمل كعصير وأحيانا مع الماء والسكر وفي بعض الأحيان تستعمل قشورها ، وهي ذات فوائد عديدة .[4]

I-1-2- الخصائص العامة للعائلة الحمضية

تتصف اشجار الحمضيات بالخصائص التالية:

1. وجود الأجنة النيوسيلية (الخضرية) في بذور معظم الاصناف.
2. معظم أصناف الحمضيات تزهر في نهاية الربيع، وتمتد فترة الازهار(15-20) يوما.
3. الزهرة في الحمضيات خنثى ومتوافقة ذاتيا من حيث التلقيح.
4. هناك بعض أصناف من الحمضيات لها القدرة على عقد ثمارها بكريا مثل البرتقال ابو سره والجريب فروت صنف مارش.
5. ثمرة الحمضيات برتقالة وهي نوع خاص من الثمرة العنبة تسمى هيسبيريديوم، بداخلها (8-15) فصا وكل فص مؤلف من عدد كبير من الاكياس العصيرية.
6. تمر الافراخ التي تنمو خلال فصل النمو بعدة موجات نمو خلال السنة، تتخللها فترات سكون.
7. تحتاج ثمار الحمضيات كي تنضج فترة (7-14) شهرا من العقد وحتى اكتمال النضج.
8. تدخل اشجار الحمضيات في طور الاثمار في السنة الثالثة الى الخامسة، وتستمر فترة العطاء من (30-80) سنة، ويمكن ان تعيش الشجرة (200-400) سنة.
9. وجود مركب الهيسبيريدين وهو سكر الغلوكوز الذي يعطي الثمار الطعم المر [5].

I-2- تعريف الجنس :

وتتبع الحمضيات للعائلة Rutaceae وتحت العائلة Arantiodeaeu التي تضم 13 جنسا و65 نوعا،

I-3- الخصائص العامة للجنس Arantiodeaeu

1- جنس Poncirus: يضم نوعا واحدا هو البرتقال ثلاثي الاوراق Poncirus Trifoliata وهذا النوع متساقط الاوراق، ويتميز بتحمله للصقيع ولدرجات الحرارة المنخفضة حتى (-27م) ويعتبر اصلا مقصرا للحمضيات، وأوراقه مركبة من ثلاث وريقات.

2- الجنس Fortunella: يسمى الكمكوات ويضم نوعين هما F. margarita ثماره متطاولة و F.japonica ثماره كروية مستديرة.

3- الجنس Citrus: تتبع الية جميع انواع واصناف الحمضيات التجارية والمنتشرة في مناطق مختلفة من العالم، وتقسم الانواع التابعة لهذا الجنس الى المجموعات التالية:

أولا- مجموعة البرتقال وتشمل اشجار:

1- النارنج (الزفير) Citrus aurantium يسمى ايضا البرتقال المر.

2- البرتقال الحلو (البرتقال العادي) C.sinensis

ثانيا- المجموعة الحامضية وتضم:

1- الترنج (الاترجة) Citrus medica ومنها الكباد.

2- الليمون الاضاليل Citrus limon

3- الليمون المخرفش Citrus jambhiri

4- الليمون الحلو العادي Citrus limetta

5- الليمون البلدي المالح (الليمون البنزهير) Citrus aurantifolia

ثالثا- مجموعة اليوسفي وتضم:

1- اليوسفي الساتزوما Citrus unshiu

2- يوسفي البحر المتوسط C.reticulata

3- اليوسفي الملوكي C.nobilis

4- اليوسفي كليمنتاين C.clementine

رابعا- مجموعة الليمون الهندي وتضم:

1- الشادوك (البوملي او البوملو) ويسمى ايضا فراسكين C.maxima =C.grandis

2- الغريب فروت او الجرب فروت C.paradisi

خامسا- هجين الحمضيات:

هي مجموعة الاصناف الناتجة من التهجين الطبيعي او الصناعي واهمها:

1- مجموعة Tangor ومنها Temple orange يعتقد انه هجين طبيعي بين البرتقال واليوسفي.

2- الليمكوات Limquat هجين بين الليمون البلدي الكمكوات.

3- ترويير سيترانج Troyer citrange يتبع مجموعة تعرف باسم Citranges وهو هجين بين البرتقال العادي والبرتقال ثلاثي الاوراق.

4- الكلاموندين Citrus mitis يعتقد انه هجين بين الكمكوات واليوسفي [6]

I-4- الخصائص العامة للنوع :

وأهم ما يميز اشجار الحمضيات**:**

1- وجود الغدد الزيتية التي تنتشر في الاوراق وقشور الثمار وفي اجزاء الشجرة الاخرى.

2- الثمرة برتقالة، وهي نوع خاص من الثمرة العنبة تسمى هيسبيريديوم.

3- وجود الأجنحة على اعناق الأوراق، هذه الأجنحة قد تكون واضحة او اثرية او معدومة.

4- تتميز اغلب انواع الحمضيات بظاهرة تعدد الاجنة في البذور.

5- وجود الاكياس العصيريه داخل الفصوص.[6]

I-4-1- الوضعية التصنيفية للحمضيات:

يمكن توضيح الوضعية التصنيفية للحمضيات من خلال الجدول التالي :

الجدول (I-1-) : الوضعية التصنيفية العامة للحمضيات [1]

المملكة:	Plante
الصنف:	Magoliophyta
تحت القسم :	Dicotyledons
الرتبة:	Rosidae
العائلة:	Rutaceae
تحت العائلة:.	Aurantiodeae

I-5- انواع الحمضيات :

تختلف الحمضيات بعضها عن بعض، وذلك حسب شكلها وشهرتها، وتتنوع في طعمها ومن أهم أنواع الحمضيات ما يلي:

I-5-1- البرتقال:

تعد فاكهة البرتقال (Citrus sinensis) الذي ينتمي إلى عائلة *Rutaceae* واحدا من أكثر أنواع الفاكهة انتشارا في العالم خاصة في المناطق الحارة وشبه الإستوائية ،وهناك أكثر من 200 نوع من البرتقال والثمار الحمضية المشابهة له ، كما يحتوي على 23 عنصرا جوهريا من العناصر الغذائية مثل : السكر ، الحديد، الكلس ، الفوسفور وغيرها ، يستهلك البرتغال بشكل طازج أو على شكل عصير طبيعي أو مركز ، وعالميا يحول 85 % من البرتقال المنتج في العالم إلى عصائر [7-8].

يعتبر البرتقال مصدرا غنيا بفيتامين (C) وقد وصى الأطباء بتناوله كمكمّل غذائي صحي للجسم، لما يحتويه على 60 مركب من الفلافونيد، وعلى أكثر من 170 مركب نباتي، فهذه المركبات تساهم في علاج بعض الأمراض كالسرطان [9].

الصورة I.1: صورة فوتوغرافية لثمار البرتقال.

وهناك عدة أنواع للبرتقال هي:

- **البرتقال الحلو:** ويسمى البرتقال السكري ويعتبر من أكثر سلالات البرتقال من ناحية الأهمية الاقتصادية وهذا النوع يستخدم معظمه في عمل عصير مركز يعبأ في عبوات للشرب.
- **البرتقال اليوسفي:** وهو نوع من البرتقال الصغير شديد الحلاوة ذو قشرة رقيقة سائبة يسهل فصلها عن الفصوص وبعض سلالات هذا البرتقال مثل برتقال ساتسوما لا توجد فيه بذور ويستعمل هذا النوع من البرتقال كفاكهة للتحلية وفي التعليب.

- **برتقال سيفيل** أو **البرتقال الحمضي:** الذي يزرع أساسا في إسبانيا والبرتقال من سلالة برجاموت الذي يزرع في جنوب إيطاليا

وفي صقلية الذي يستخرج منه الزيت بالضغط ويستعمل في النكهة وفي صناعة العطور.

- **البرتقال أبو سرة:** سمي كذلك لوجود نتوء يشبه السرة في قمة الثمرة.
- **البرتقال الياباني**: ويسمى الكمكوات (Kumquat) الكمكوات، البرتقال الذهبي أو البرتقال الياباني، وهي فاكهة بلون برتقالي صغيرة الحجم، تشبه من بعيد البلح الأصفر ، وله بذر من واحد لثلاث بذور في البرتقالة الواحدة وهي ذات طعم حلو لاذع قليلاً وغني بالمواد الغذائية المفيدة للجسم.[10].

I-2-5- اليوسـفـي(المندرين):

تعتبر فاكهة اليوسفي(*Citrus reticulata*) من الثمار المتميزة في مذاقها السكري اللذيذ، كما أنها نوع من أنواع الفواكه المالحة التي تُشبه بشكلها الأصغر حجماً فاكهة البرتقال، واليوسفي غني بالكثير من الفوائد الصحية للإنسان، فهو يحتوي على نسب عالية من العناصر الغذائية المهمة مثل فيتامين (A) و (C)، وعلى حامض الفوليك، وصبغة الفلافونويدز، والألياف، وعنصر البوتاسيوم، وجميعها مفيدة بشكل كبير لجسم وصحة الإنسان، والتي تدخل في عمل الأحماض النووية في الخلايا وإلى صحة القلب والعظام، ووجه المقارنة والإختلاف بين البرتقال واليوسفي بأن نسبة فيتامين(A) ونسبة الحديد في البرتقال تكون أعلى من اليوسفي، بينما نسبة فيتامين (E) في البرتقال تكون هي الأقل **[11].**

الصورة (2.I):صورة فوتوغرافية لثمار اليوسفي (المندرين).

يتكون اليوسفي من عدة أصناف تتبع نوعا واحدا، وقد أعطيت لبعض الأصناف أسماء أنواع منفصلة ولكن تتشابه كلها في صفة أساسية واحدة هي سهولة انفصال القشرة عن الفصوص وكذلك سهولة انفصال الفصوص عن بعضها البعض . والثمرة عموما منضغطة باستدارة لها حلمة ناحية القاعدة (ناحية عنق الثمرة) في بعض الأصناف ومن أصنافه المميزة كأنواع منفصلة ما يأتي:

1 - التنجارين:

وتمتاز ثماره بلون القشرة المائل للإحمرار وحجمها صغير وتنتشر زراعته في أمريكا الشمالية .

2 - يوسفي البحر الأبيض المتوسط :

وتمتاز ثماره بلون القشرة المائل للإصفرار وحجمها الكبير وتميز برائحة عطرة جذابة وطعم فاخر وقد اليوسفي المصري أحد سلالات هذا النوع.

3. يوسفي ساتزوما (برتقال اليابان):

يزرع بكثرة في اليابان ويطلق عليه برتقال اليابان ثماره قليلة الحلاوة والحموضة تحت ظروف مصر وهو مبكر النضج جدا وتتحمل اشجاره البرد والصقيع والثمار عديمة البذور او قد يكون لها بذور قليلة جدا.

4. يوسفي كليمانتين:

يعرف باسم تنجارين الجزائر لأنه نشأ في الجزائر ويحتمل أن يكون هجينا بين النارنج ويوسفي حوض البحر المتوسط، والثمار صغيرة الحجم – كمثرية الشكل ذات قشرة رقيقة برتقالية مائلة للإحمرار والقشرة أكثر التصاق باللب من قشرة اليوسفي البلدي وهو قليل البذور

جدا وكمية المحصول للشجرة 500 ثمرة – مبكر النضج يبدأ في نوفمبر حتى يناير

5. اليوسفي الملوكي:

هجين بين اليوسفي والنارنج وثماره ذات قشرة سميكة خشنة وليست له قيمة تجارية في الأسواق العالمية [12].

I-3-5- الليمون:

الليمون(Citrus Limon) ثمرة تنتمي إلى عائلة الحمضيات (الموالح)،بيضاوية الشكل،صفراء اللون وتكون نبتة الليمون في العادة صغيرة الحجم حيث يصل أعلى طول لها إلى 7أمتار تقريبا وتمتاز بطعم شديد الحموضة ،ويستخرج منه زيت الليمون ويدخل في الكثير من الأطعمة مثل السلطات والمخللات والعصائر وغيرها .

يحتوي الليمون على الألياف والكربو هيدرات والبروتينات والدهون وفيتامينات (C)،(B.6) والثيامين والريبوفلافين وحمض البانتونيك والأملاح المعدنية مثل الكالسيوم والبوتاسيوم والفسفور والمغنيزيوم والحديد والزنك [13].

الصورة3.I:صورة فوتوغرافية لثمار الليمون

وهناك عدة أنواع لليمون نذكر منها:

- ليمون حلو.
- ليمون بوريكا.
- ليمون الحامض أو العماني.
- ليمون برتقالي الورق (البنزهير)
- ليمون الأترج :طب النبي قال رسول الله صلى الله عليه وسلم :(عليكم بالأترج فإنه يسر الفؤاد ويزيد في الدماغ) .
- ليمون الأترنج [13].

I-6- الإنتشار الجغرافي في العالم لنباتي البرتقال والليمون:

تزرع الحمضيات في المناطق الاستوائية ذات الحرارة المرتفعة، فالحمضيات لا تستطيع النمو في الأماكن منخفضة الحرارة، ولكن قد تتواجد وتنمو في المناخ المعتدل إذا توافرت الظروف المناسبة، حيث تستطيع النمو في درجات الحرارة التي تتراوح ما بين (2 درجة مئوية تحت الصفر و38 درجة مئوية فوق الصفر).كما قد تتحمل الحمضيات درجات الحرارة الأقل من 6 درجة مئوية تحت الصفر لمدة ليلة واحدة إذا كانت في فصل الشتاء، بينما إذا كانت في فصل الإزهار فإنها لا تتحمل البرودة لساعات طويلة .يقال أن الموطن الأصلي للحمضيات هي مناطق جنوب شرق آسيا ثم انتقلت إلى أوروبا، ونراها تزرع حالياً في الأراضي الواقعة بين الهند والصين، وبين أستراليا وكاليدونيا الجديدة، وتعتبر الصين هي الموطن الأصلي للبرتقال، بينما يعيش النارنج والليمون الأضاليا في الهند، كما أن الليمون البنزهير يعيش في المكسيك وجزر الملايو[14].

I-7- المركبات الفعالة عند الحمضيات :

I-7-1- مكونات قشور البرتقال:

تحتوي قشرة البرتقال على كم الهائل من مضادات الأكسدة و الفيتامينات والمعادن نذكر منها:

- تحتوي على أكثر من 60 نوعا من مركبات الفلافونويد .
- لدى قشرة البرتقال أكثر من 170 عنصرا من المغذيات النباتية .
- غنية بالفيتامين (C) أكثر من البرتقالة نفسها .
- غنية بمجموعة متنوعة من الفيتامينات مثل (A) و (E) وعائلة الفيتامين (1B) و (B2) و (B3) و (B5) و (B6) و (B9) .
- تحتوي على كميات مهمة من الكالسيوم والجديد و المغنيزيوم والسلينيوم والزنك و...
- تحتوي على كميات كبيرة من الألياف الغذائية مثل ما يعرف بالبكتينات والعفص وأنصاف السليلوز.[15]

I-7-2- مكونات قشور اليوسفي(المندرين):

- تحتوى القشرة أيضاً على 4 أضعاف فيتامين "K" الموجود في التفاحة من الداخل.
- يحتوى على العديد من المغذيات مثل: الحديد، الكالسيوم، البوتاسيوم، المغنيزيوم، فيتامين B6 وفيتامين C ،.
- يحتوى على ضعف الفلافونيودات ومضادات الأكسدة والألياف وفيتامين C الموجود داخله،
- يحتوى على السيترولين، الذي له خصائص مضادة للأكسدة، ويتحول إلى أرجينين وهو حمض أميني أساسي،حيث يتركز السيترولين أكثرفى القشرة.[16]

I-7-3- مكونات قشور الليمون:

يمكن ان يلخص محتوى قشور الليمون في الجدول التالي : [17]

الجدول (I-2-) :

مكونات قشور الليمون	الكميةg 100
كالسيوم	134mg
بوتاسيوم	160mg
فيتامين C	129mg
ألياف	10.6mg

تحتوي الحصة الواحدة من قشر الليمون (6g) على مايلي :

الجدول (I-3-) :

مكونات قشر الليمون	الكمية 100g
السعرات الحرارية	3mg
الدهون	0.02g
الكوليسترول	0mg
الصوديوم	0.36mg
بوتاسيوم	9.6g
السكريات	0.96g
ألياف	0.64g
البروتين	0.09g
فيتامينA	3mg
فيتامين C	7.74mg
الكالسيوم	8.04mg
الحديد	0.05mg

I-8- الاستعمالات التقليدية و الطبية لقشور الحمضيات "برتقال و ليمون"

I-8-1- فوائد قشور البرتقال واستخداماتها:

أثبتت الدراسات الحديثة والتجارب والخبرات أنّ لقشرة البرتقال العديد من الفوائد على مختلف الأصعدة، حيث تحتوي القشور على الزيوت الطيارة،وفوائده هي :

- تنشيط الكبد
- .تليين الأمعاء
- تبييض الأسنان من خلال فرك الأسنان باللب الداخلي من البرتقال، وينصح بالمواظبة على هذه الطريقة وأدائها بانتظامٍ للحصول على النتائج الفعالة.
- دوره الفعال في تهدئة الأعصاب.
- تسهيل الهضم.
- تقوية جهاز المناعة
- .يعد دفن قشور البرتقال أحد الأساليب المستخدمة لتسميد التربة، إذ تضاف إليها فتستفيد النباتات الموجودة فيها من عنصر النيتروجين المهم لنموّها وقوتها.

- إضفاء الرائحة العطرية على المنزل، إذ يعد زيته واحداً من الزيوت العطرية المميزة وقوية الرائحة لكن الجميلة.
- تقليل حالات المعاناة من حموضة المعدة إذا ما تم تناوله بانتظام.
- الوقاية من أنواع السرطانات المختلفة.
- تمنح قشور البرتقال النكهة المميزة إلى الطعام.
- تلعب قشور البرتقال دوراً مهمّاً وفعالاً في التخلّص من عيوب البشرة والبقع عليها، بالإضافة إلى تفتيحها وإظهارها بأجمل الصور.
- برش قشور البرتقال يضفي الطعم المميز على الحلويات مثل قوالب الكيك المعدة منزلياً .

التخلّص من البقّ والحشرات المزعجة من خلال عمل رذاذٍ يرش على البعوض، ويتمّ استخراجه من قشور البرتقال.

زيوت قشر البرتقال :

للزيت الذي يوجد في قشور البرتقال العديد من الفوائد نذكر منها:

- ✓ تخليص البشرة من السموم.
- ✓ علاج الإمساك.
- ✓ التخلص من الغازات وطردها خارج الجسم.
- ✓ زيادة المناعة وقتل البكتيريا.
- ✓ نضارة البشرة ونعومتها.[18]

I-8-2- فوائد وإستخدامات قشور اليوسفي (المندرين):

ظهرت فى الآونة الأخيرة إستخدامات عديدة لقشر اليوسفى وفوائد عدة، ولقد ثبت مؤخراً فاعلية قشر اليوسفى فى العديد من المجالات مثل التجميل وأيضاً له فوائد عديدة فى المطبخ وإعطاء نكهات مميزة للعديد من المربات والأطعمة، وهذا فضلاً عن إستخدامه فى الكيكات المختلفة وأعطاء نكهة اليوسفى القوية للكيك.

كما كشفت دراسة علمية من قِبَل فريق من كلية الصيدلة في ليستر ببريطانيا، أن مركباً مُستخرجاً من قشر اليوسفي (المندرين) يمكنه القضاء على خلايا السرطان، خصوصاً سرطان الكبد وأمراضه، كما يعتبر قشر اليوسفي من الفواكه الغنية بفتامين A ويطهر ويعقم المعدة ويساعد على الهضم[19].

كما يوجد فوائد أخرى لقشور المندرينر منها نذكرمنها:

- يعتبر اليوسفي مصدرًا ممتازًا لفيتامين سي. ومن ثم فإن تناول اليوسفي سيعزز جهاز المناعة ويقاوم التعب مثل ضربات الشتاء الباردة.
- اليوسفي غني بالفلافونويد ، مكونات مضادة للأكسدة تحارب الجذور الحرة ، مسؤولة عن شيخوخة الجلد والعديد من الأمراض. .
- يحتوي اليوسفي على الكربوهيدرات التي تستوعب السكريات التي تجلب الطاقة إلى الجسم بسرعة.
- يحتوي الماندرين على نسبة قليلة من الدهون والبروتين ، وهو يحتوي على كمية منخفضة من السعرات الحرارية ومناسبة جدًا للأشخاص الذين يرغبون في فقدان الوزن.
- إن محتواها المنخفض من الألياف ، بالإضافة إلى الألياف القابلة للذوبان ، يجعلها حليفًا مهمًا للغاية للحد من مستوى الكوليسترول في الدم.
- أخيرًا ، الماندرين غني باليود والكالسيوم والبوتاسيوم ، وهو مهم جدًا للصحة.
- بفضل الألياف القابلة للذوبان التي يحتوي عليها ، يحفز الماندرين الهضم بلطف ويقلل من اضطرابات الجهاز الهضمي.
- يمكن لهذه الألياف نفسها تنظيم مستوى الكوليسترول والدهون الثلاثية في الدم .وبالتالي تناول الماندرين يساهم في الوقاية من أمراض القلب والأوعية الدموية ويحد من خطر تصلب الشرايين.
- سوف الماندرين منع بعض أنواع السرطان .يقلل استهلاك الحمضيات من خطر الإصابة بسرطان الفم والبلعوم والجهاز الهضمي بواسطة مضادات الأكسدة التي تحتويها ؛
- بفضل الكاروتينات التي ستحفز إنتاج خلايا العظام وتحفز امتصاص الكالسيوم ، يعتبر الماندرين ممتازًا لعظامك.
- أخيرًا سيكون للماندرين تأثير مضاد للالتهابات بفضل الفلافونويدات التي يحتوي عليه[16].

I-8-3- فوائد واستخدامات قشور الليمون:

لقشر الليمون فوائد صحية وقيمة غذائية لا تعد ولا تحصى هي:

- يحسن من صحة العظام:

يساعد قشر الليمون في تحسين صحة العظام.. حيث أنه يحتوي على كمية عالية من الكالسيوم وفيتامين C وهذه العناصر تحافظ على صحة العظام.. ويساعد أيضاً في الوقاية من الأمراض، مثل هشاشة العظام، وإلتهاب المفاصل الروماتويدي.

- يعالج الأكسدة:

يساعد قشر الليمون في تقليل ضغط التأكسد.. حيث يحتوي على كميات عالية من الحمض النشط الفلافونويد، ويعتبر مصدرا قويا للحد من الأكسدة في الجسم.

- التخلص من السموم:

هناك عناصر سامة توجد في الجسم وتضعف من قدرته الداخلية وزيادة الرغبة في تناول المشروبات والأطعمة الضارة.. يحتوي قشر الليمون على بيوفلافونويدس الحمضي و الذي يساعد في التخلص من السموم.

- يقاوم السرطان:

قد تكون لا تعرف هذه المعلومة ، قشر الليمون يساعد في مكافحة السرطان لأنهه يحتوي على salvestrol Q40 و الليمونين والتي تساعد في مقاومة الخلايا السرطانية الموجودة في الجسم.

- يقلل قشر الليمون من نسبة الكولوسترول في الدم:

مفيد أيضاً في تقليل نسبة الكولوسترول في الدم، مما يؤدي إلى الحفاظ على صحة القلب ويرجع ذلك، إلى وجود مركبات الفلافونويد البوليفينول في الليمون.

- يمنع قشر الليمون الإصابة بأمراض القلب:

يحتوي قشر الليمون على البوتاسيوم والذي يحافظ علي ضغط الدم. وبالتالي يساعد في الوقاية من أمراض القلب ونوبات السكر.

- يحافظ على صحة و نظافة الفم:

يساعد قشر الليمون على صحة ونظافة الفم. يؤدي نقص فيتامين ج الموجود في الأسنان إلى مشاكل صحية مثل نزيف اللثة وإلتهابات اللثة و يحتوي قشر الليمون على كمية كبيرة من حمض الستريك والذي يساعد في علاج نقص فيتامين ج ومقاومة أمراض اللثة.

- يساعد على فقدان الوزن:

تساعد قشور الليمون على فقدان الوزن حيث تحتوي على البكتين وهو عنصر مسؤول عن تعزيز فقدان الوزن.

- مقاومة الأمراض الجلدية:

يمنع قشر الليمون مشاكل البشرة مثل التجاعيد وحب الشباب والبقع الداكنة وذلك لأنها غنية بالمواد المضادة للأكسدة والتي تساعد في التخلص من السموم الموجودة في البشرة.

- الفوائد الصحية الأخرى:

هناك العديد من الفوائد الصحية الأخرى لقشر الليمون مثل تنظيف الكبد وتعزيز الشعيرات الدموية وعلاج إلتهابات الأذن وتحسين الدورة الدموية والحد من تقلص العضلات والوقاية من السكتات الدماغية.

إستخدامات قشر الليمون:

- ✓ تنظيف أثار الدهون
- ✓ تنظيف غلاية الشاي أو القهوة
- ✓ تنظيف الميكروويف
- ✓ التخلص من الروائح الكريهة والنفايات
- ✓ تلميع الكروم
- ✓ تلميع النحاس
- ✓ التخلص من الحشرات
- ✓ تجديد ألواح التقطيع [20].

I-9- الدراسات السابقة

تعد أشجار الفاكهة والحمضيات من العناصر الأساسية بالنسبة للإنتاج الزراعي في سد الاحتياجات الغذائية نتيجة النمو السكاني وتزايد الطلب على منتجاتها فضلا عن توفيرها الكثير من المواد الأولية للصناعات الغذائية والطبية ومواد التجميل، لذالك أصبحت زراعة أشجار الفاكهة على اختلاف أنواعها ذات أهمية اقتصادية كبيرة.

وفي مايلي أهم الدراسات المتعلقة بالفاكهة والحمضيات :

1. قامت الطالبة مود صليحة (2016) المتحصلة على شهادة الماستر في الكيمياء تخصص كيمياء عضوية تحليلية بدراسة حول "إستخلاص المركبات الفينولية من قشور البرتقال ودراسة فعاليتها البيولوجية "بهدف إيجاد بدائل طبيعية عن الأدوية والمضادات الحيوية لمكافحة الأمراض التي تسببها البكتيريا. [21].
2. حسب إحدى الدراسات توصل العلماء إلى أن أكل اليوسفي بقشره يخفض خطر الإصابة بسرطان الكبد وتصلب الشرايين ومقاومة الأنسولين، وفي دراسة ثانية وجد العلماء أن شرب عصير اليوسفي بقشره يخفض احتمال تطور التهابات الكبد المزمنة إلى سرطان في مرحلة لاحقة [16].

3. قام كل من رضوان بدر الدين و بسام العقلة و لينة الأمير بدراسة (2012) حول التركيب الكيميائي والتضاد البكتيري للزيوت العطرية المستخلصة من قشور ثمار الحمضيات بهدف تحديد الفعالية المضادة للبكتريا [22].

4. قام كل من هاله يحيى خالد و بسام أحمد العقلة و عقبة محمد (2013) بدراسة حول "المركبات الفعالة بيولوجياً والنشاط المضاد للأكسدة في أصناف البرتقال الرئيسة المزروعة في سورية" بهدف البحث إلى دراسة بعض الخصائص الفيزيوكيميائي وبعض مضادات الأكسدة في أصناف البرتقال الرئيسية المزروعة في سورية [23].

5. قام كل من د .رامز محمد وفؤاد سلمان ،نورا جمل. (2016) - بد راسة أثر إضافة مطحون قشور البرتقال الناتجة عن تصنيع عصير البرتقال على أهم خصائص البسكويت فضلاً عن تحسين المُنتَج بإضافة إنزيم الإكزيمينيز، تهدف هذه الدراسة إلى إستبدال جزئي لدقيق القمح الطري المستخدم في صناعة البسكويت بمطحون قشور البرتقال صنف فالنسيا بمستويات مختلفة [24] .

6. قام كل من عادل امحمد الأجطل، آمنه حسن بعيو، نجلاء محمد وريث ، (2018) – بدراسة حول تقدير البولي فينولات وقابلية تثبيط جذر بيروكسيد الهيدرجين في المستخلصات العضوية لقشور الرمان والبرتقال ، و تهدف هذه الدراسة إلى تقدير ومقارنة مركبات البولي فينولات في بعض المستخلصات العضوية لقشور الرمان والبرتقال، وقابليتهما على تثبيط الجذر الحر[25].

المراجع

ـ قائمة المراجع باللغة العربية:

[1]. طه الشيخ حسن- الحمضيات . منشورات دار علاء الدين دمشق سوريا (1996).

[2] .دانزال الديازي – بساتين الفاكهة، منشورات مديرية الكتب والمطبوعات الجامعي كلية الزراعة، حلب (1978).

[3]. دانة حمزة امام خليفة "إنتاج نباتات مقاومة للملوحة بإستخدام تقنيات زراعة الأنسجة" الدوحة قطر(2009).

[4]. إلياس شماس "الحمضيات"الطبعة 6 دمشق – سوريا (1981).

[5]. فيصل حامد وعماد العيسى ومحمد بطحة،انتاج الفاكهة ،ص240، 2016/1/11.

[6] .د.على محمد الحياني ،"إنتاج فاكهة مستديمة "

[7] . محمد نور الدين الموسوي الواعظ، البرتقال وفوائده.-10-2015.
28http://MF4.4shared.Com.

[9]. أنواع-الحمضيات/https://weziwezi.com ، (2018).

[11]. فوائد-اليوسفي للبشر،26 /أبريل/2017. https://weziwezi.com

[12] . محمد الأمين،إنتاج نباتي ،أصناف اليوسفي ، مايو /27/ 2016.

https://agronomie.info أصناف- اليوسفي .

[13] .العطار صويلح ،خبير الأعشاب والتغذية العلاجية ، منذ عام 1986 .
http://taghzya1.blogspot.com/2016/03/blog-post_6html .

[14] . سناء الدويكات ، 3 ديسمبر 2015 https://mawdoo3.com

[15].د. محمد لمجرد،مكونات قشر-البرتقال . html. https://makaynbass.com /

[18] . فداء ابو حسن ، 22 فيفري 2016 https://mawdoo3.com

[19] الخيرات الزراعية Powered by

www.alkherat.com/paulownia/magazine-show-106-ar.html.

[20] 23 أفريل 2016 .*www.almanar.com.lb/164756*

[21]. مود صليحة ،(2016) . "إستخلاص المركبات الفينولية من قشور البرتقال ودراسة فعاليتها البيولوجية " مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر في الكيمياء تخصص كيمياء عضوية تحليلية ، جامعة الشهيد حمه لخضر ، الوادي .

[22]. رضوان وآخرون ،(2012) - التركيب الكيميائي والتضاد البكتيري للزيوت العطرية المستخلصة من قشور ثمار الحمضيات ، قسم التقانات الصناعية والغذائية الهيئة العامة للتقانة الحيوية.، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية المجلد (29) ، سورية.

[23]. هاله وآخرون ،(2013) "المركبات الفعالة بيولوجياً والنشاط المضاد للأكسدة في أصناف البرتقال الرئيسة المزروعة في سورية"، جامعة دمشق للعلوم الزراعية ، المجلد (29) العدد-1- الصفحات: 153 - 164 .

[24]. د .رامز محمد وفؤاد سلمان ،نورا جمل. (2016) - د راسة أثر إضافة مطحون قشور البرتقال الناتجة عن تصنيع عصير البرتقال على أهم خصائص البسكويت فضلاً عن تحسين المُنتَج بإضافة إنزيم الإكزيمينيز، جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية ، سلسلة العلوم البيولوجية ،المجلد (38)، (4).

[25]. عادل امحمد الأجطل*، آمنه حسن بعيو، نجلاء محمد وريث ، (2018) - تقدير البولي فينولات وقابلية تثبيط جذر بيروكسيد الهيدرجين في المستخلصات العضوية لقشور ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراتة، مصراتة، ليبيا.

ـ قائمة مراجع باللغة الأجنبية:

[8] - Oranges: Safe Methods to Storeùm, Preserve, and Enjoy. University of California.Division of Agriculture and Natural Resources. http://anrcatalog.ucdavis.edu.

[10] .engineercultivation1.blogspot.com/2015/10/02blog-post.html.

[16].https://www.passeportsante.net/fr/Nutrition/EncyclopedieAliments/Fiche.aspx?doc=mandarine

[17] .https://www.newhealthguide.org/Eating-Lemon-Peel.html

الفصل الثاني

الفعالية المضادة للأكسدة

II- الفعــالية المضادة للأكسدة :

II- مدخل :

مضادات الأكسدة مصطلح جديد احدث ثورة علمية حديثة ،لما لهذه المواد من أهمية بالغة ، كونها تحمي الجسم عن طريق محاربة الجذور الحرة والناتجة عن الإجهاد التأكسدي وذلك بخلق التوازن بين المواد المؤكسدة من جهة والمواد المضادة للأكسدة من جهة أخرى [1].

II-1- تعريف الإجهاد التأكسدي :

يعرف الإجهاد التأكسدي على أنه عبارة عن حالة اختلال التوازن في إنتاج مضادات الأكسدة ومولدات الأكسدة ومن بين الأسباب التي تؤدي إلى هذه الحالة هو إنتاج المفرط الداخلي لمولدات الأكسدة ذات أصل إلتهابي ، أو نقص غذائي لمضادات الأكسدة أو التعرض إلى عوامل خارجية مثلا (الكحول الأدوية ، أشعة قاما ، معادن سامة). [2]

يعتبر الأكسجين عنصر مهم أساسي في إنتاج الطاقة للمستهلك عن طريق أكسدة الغذاء [3]

إن إختزال الأوكسجين لا يكون كاملا حتى في الظروف العادية، وهذا ما يؤدي إلى ظهور مجموعات كيميائية وسطية نشطة طبيعيا وهي التي يطلق عليها بالجذور الحرة [4]

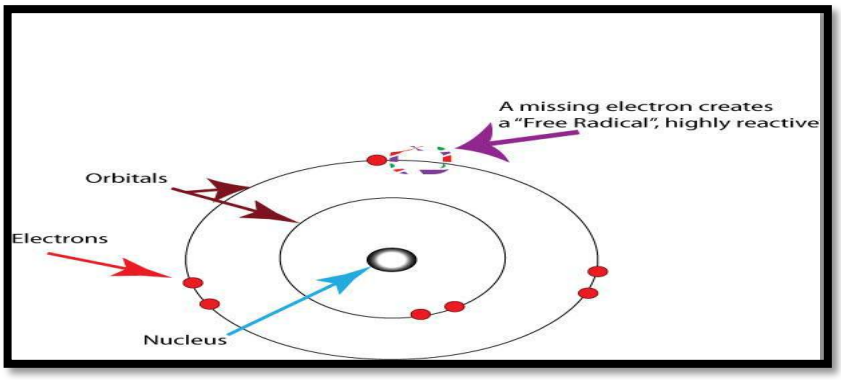
II-2- الجذور الحرة Les radicaux libres :

II-2-1- تعريف الجذور الحرة Radicaux libres:

الجذور الحرة هي عبارة مجموعة من أنواع كيميائية (ذرات أو جزيئات) تملك إلكترون أو أكثر حر في المدار الخارجي،كما أنه يوجد إلكترون حر يجعل هذه الأنواع غير مستقرة و أكثر نشاطية مما يجعله في حالة بحث دائم ونشط عن الإلكترون المفقود ليكون زوجا من الإلكترونات المستقرة، وهذا ما يجعله ينتزع إلكترون من الجزيئات المجاورة مما يسبب إتلاف جزيئات الخلية الطبيعية في الجسم [5].

يوجد الكثير 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 .[6]



الشكل II. 1 : الجذر الحر [6] .

II -2-2- أنواع الجذور الحرة:

II -2-3- التقسيم على أساس الاستقرار:

II -2-3--1- الجذور النشطة (غير مستقرة):

تتميز الجذورالنشطة بأعمار قصيرة جدا تقدر ب(بيكوثانية)وهي غير مستقرة في الظروف العادية تكون هذه الجذور ذرات عناصر أوزانها الجزيئية صغيرة مثلا :($CH^{\cdot}$، $I^{\cdot}$، OH^{-}، $CL^{\cdot}$). [7]

II -2-3--2- الجذور الصادمة (مستقرة)

تتميز الجذورالصادمة بأعمار طويلة تقدر أعمارها بالثانية والدقيقة والساعة ومن أبرزها DPPH فهو عبارة عن مادة صلبة لونها بنفسجي مسود وهو جذر مستقر لعدة أيام [8].

II -2-4- التقسيم على أساس النوع :

II -2-4-1- الجذور الحرة الأوكسيجينية:

يرمز للجذور الحرة الأوكسيجينية بالرمز (ROS)،وأهمها شق الهيدرو كسيل الحر، ومن بين أنواعها :

1. أيون السوبير أكسيد ($O_2^{\cdot-}$) Superoxide anion

هو جذر أحادي مشحون بالشحنة السالبة ،ينتج من اختزال الأحادي لجزئية الأكسجين الذي يكسب إلكترون أثناء تفاعل يتطلب طاقة [9].

وفقا للمعادلة التالية :

$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^{\cdot-}$$

2. فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 :

هو النوع الأكثر سمية لغياب الشحنة عليه مما يجعله قابل لمرور في الأغشية البيولوجية ، ينتج عن طريق عملية الدمستة لأيون Superoxide بواسطة إنزيم وفقا للمعادلة التالية :

$$2O_2^{\cdot-} + 2H^+ \xrightarrow{SOD} H_2O_2 + O_2$$

3 . جذور الهيدروكسيل $OH^{\cdot}$:

يتكون هذا الجذر من $OH^{\cdot}$ و H_2O_2، بتفاعل غير إنزيمي (تفاعل Fenton) يتم تحفيز بأيون الحديد (Fe^{2+}).

وفقا لمعادلة التالية:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow OH + OH^- + Fe_2^{+3}$$

II -2-4-2- الجذور النتروجينية :

الجذور النتروجينية هوالنوع الأكثرخطورة ، ويشمل أكسيد النيتروجين بيروكسيد النتروجين الهيدروجيني،بيروكسيد النتريت،وأكسيد النتريك، ، [10].

II -2-4-3- الجذور الحرة الدهنية :

تتميز الدهون بأعلى درجة اختزال من عناصر الجسم وبالتالي فهي أكثر عرضة من غيرها للتأكسد بجذور الحرة الأوكسجينية والنتروجينية خاصة الغير مشبعة منها وهي أطول عمرا ، [11].

II -2-4-4- جذور السموم الحرة:

وتشمل معظم المواد السامة والمواد الكيميائية المسرطنة .[11].

II -2-5- أضرار الجذور الحرة:

إن عدم تمكن الأنظمة المضادة للأكسدة من مواجهة الأنواع الأوكسجينية الناتجة يؤدي بالخلية لظاهرة سميت بتوتر الأكسدة، ويسبب هذا الأخير أضرار على مستويات عدة منها:

1. ضرر واقع على مستوى ADN والذي ينجر عنه طفرات تؤدي إلى موت الخلايا أو ضعف المناعة.
2. ضرر واقع علئ مستوى البروتينات والذي يؤدي خلل في طبيعة البروتينات ومن ثم تحويل في وظيفتها ويسبب هذا الضرر إلى أمراض المناعة الذاتية .
3. ضرر واقع على مستوى الدهون وهذا أخطر ضرر (أكسدة فوقية للدهون) ينتج عنها جذور لها شراهة تكسبها عمر طويل وانتشار واسع مسببا عموما خلايا سرطانية [12].

وهناك عدة أمراض أخرى نذكر بعضها:

- ❖ أمراض العيون اضطرابات في الرؤية
- ❖ أمراض القلب والأوعية الدموية

- ❖ أمراض الجهاز الهضمي
- ❖ أمراض الجلدية والحساسيات المفرطة
- ❖ أمراض الكلى والكبد.
- ❖ زيادة في أعراض الشيخوخة [13].

II-3- مضادات الأكسدة Les Antioxydantes :

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 ROS . [14]

تتواجد مضادات الأكسدة في جسم الكائن الحي على صورة إنزيمات أو مرافقات إنزيمية Co-enzyme أو مركبات تحتوى على عنصر الكبريت المختزل مثل الجلوتاثيون Glutanthion ويمكن أن تكون بصورة طبيعية في الخضروات والفواكه، أو الأعشاب الطبية .[15]

تنقسم مضادات الأكسدة إلى طبيعية وصناعية :

II -3-1- تعريف المضادات للأكسدة :

II -3-1-1- مضادات الأكسدة الطبيعية :

للمضادات الأكسدة الطبيعية دوراهاما في حماية الخلية من الإجهاد التأكسدي، حيث تتمثل في الأغذية اليومية مثل الفيتامينات من أصل بيتاكاروتين وفيتامين (C)، وفيتامين (E) ، معادن الزنك (Zn)، والسلنيوم (Sn)،

[16]، وتنقسم إلى نوعين مضادات أكسدة إنزيمية و الغير إنزيمية:

II -3-1-2- مضادات الأكسدة الإنزيمية :

يمتلك الجسم العديد من الإنزيمات المضادة للأكسدة أهمها GPX و CAT وSOD . [17].

1. فوق أكسيد الديسميوتازSuperoxide dismutase (SOD) :

يعتبر إنزيم Superoxide dismutase (SOD) من الإنزيمات التي تدخل في تحليل النواتج السامة للميتابوليزم الخلوي، فهو يقوم بإزالة الجذر $O_2^{\cdot-}$ وذلك بتسريع معدل تحوله إلى H_2O_2 بمساعدة بعض المعادن مثل السيلينيوم والنحاس والزنك [18].

$$2O_2^{\cdot-} + 2H^+ \xrightarrow{\textbf{ROS}} H_2O_2 + O_2$$

يعتبر H_2O_2 من الأنواع الأكسيجينية الأكثر سمية، لأن غياب شحنة عليه يجعله قابل للمرور عبر الأغشية البيولوجية، كما يمكن ل H_2O_2 أن يتحول إلى جذر•OH في وجود بعض أيونات المعادن وفقا لتفاعل Fenton بتفاعله مع O_2 حسب المعادلة [19] .

2. الكاتالاز Catalase :

يوجد في الأجسام البيروكسية Peroxisomes في خلايا أنسجة الكائنات الراقية كالدم ونخاع العظام والأغشية المخاطية والكلى والكبد، كما أن هذه الأجسام غنية بإنزيم آخر هو الاكسيداز Oxidase فبينما يعمل الاكسيداز على تكوينH_2O_2 يقوم الكاتالاز بتكسيره وتحويله إلى ماء وأكسجين، كما يوضحه التفاعل التالي :

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\textbf{Catalase}} 2H_2O + O_2$$

1. جلوتاثيون بيروكسيداز Glutathion peroxidase (GPx) :

يمكن اعتباره إنزيم و المتواجد أصلا في الميتكوندري و السيتوزول وهو من أهم الأنظمة الإنزيمية المشاركة في الحماية، وذلك لأنه قادر على إزاحة كل منH_2O_2 و الهيدروبيروكسيدات الناتجة عن أكسدة وفق التفاعلات التالية: [18] .

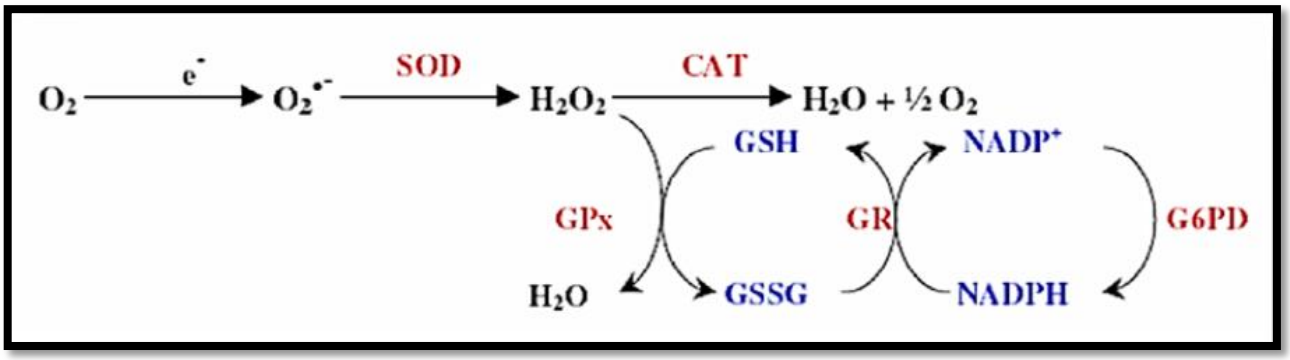
$$H_2O_2 + 2GSH \longrightarrow 2H_2O + GSSG$$

$$ROOH + GSH \longrightarrow ROH + H_2O + GSSG$$

يعمل إنزيم Glutathion réductase (GR) على إعادة تجديد GSH انطلاقا منGSSG ، يتطلب هذا التفاعل عامل مساعد هوNADH.

$$GSSG + NADPH + H^+ \longrightarrow 2GSH + NADP^+$$

هذا التفاعل ينتج عنه $NADP^+$ الذي يتحول من جديد NADPH بواسطة إنزيم G6PD (Glucose-6phosphate- dehydrogenase) . في المجموعات الآلية التفاعلية التي تتدخل في نزع السمية يمكن تلخيصها في المخطط التالي:



الشكل II. 02:الآلية التفاعلية الإجمالية تلخص نزع السمية بواسطة مختلف الإنزيمات المضادة للأكسدة [18].

II -3-1-3- مضادات الأكسدة غير الإنزيمية :

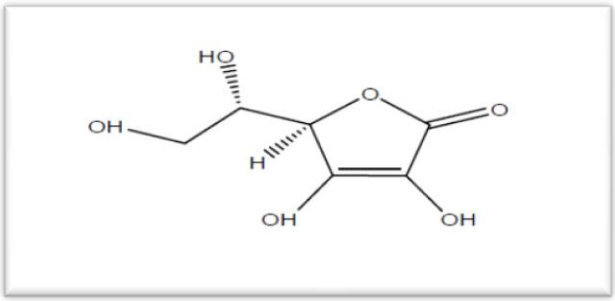
على عكس مضادات الأكسدة الإنزيمية معظم هذه المركبات لا تنتج من طرف العضوية وقد تأتي من الأغذية، تشمل هذه المركبات كل من الجزيئات الصغيرة مثل الفيتامينات Vit. E و Vit. C و glutathione . [20]

تتميز مضادات الأكسدة غير الإنزيمية بأوزان جزيئية منخفضة والقدرة على الوقاية أو الحد من أضرار الإجهاد التأكسدي . [21]

II -3-1-3-1- الفيتامين C و الفيتامينE :

يقوم كل من Vit. C وVit. E بمساعدة النظام الدفاعي للجسم على إزالة سمية بعض المواد الكيميائية وذلك عن طريق عملية الأكسدة والاختزال في الجسم .[22] يمكن ل Vit. C أن يقوم بإزاحة كل من $OH^{\bullet}$ ، $O2^{\bullet-}$، $NO^{\bullet}$ الناتجة عن الأيض الخلوي، كما يمكنه إستخلاب المعادن و منع أكسدة LDL . [23]

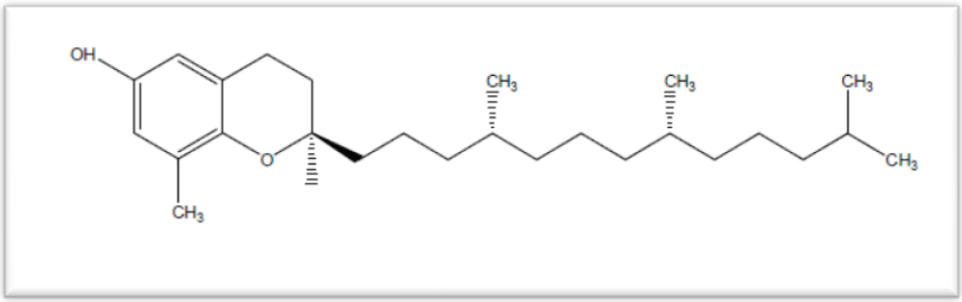
حيث توضح الوثيقة 03 التركيب الكيميائي للفيتامين C.



الشكل II. 03: التركيب الكيميائي للفيتامين C

يعتبر α-tocopherol و المعروف باسم Vit. E من المركبات المضادة للأكسدة الذائبة في الدهون، يتواجد على مستوى الأغشية ويثبط سلسلة تفاعلات فوق أكسدة الدهون .[23]

كما هو موضح في الوثيقة 04 :



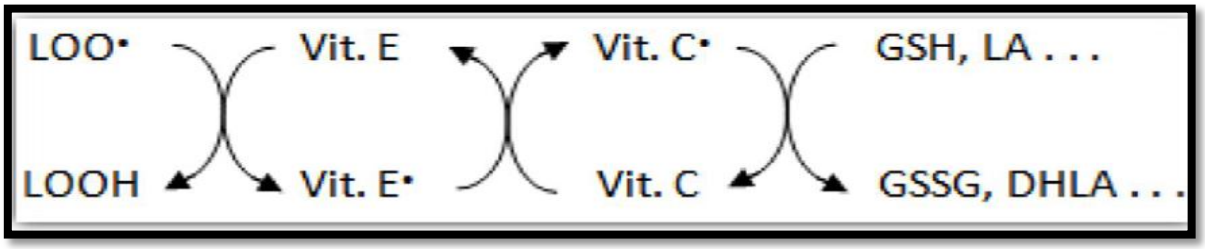
الشكل II. 04: التركيب الكيميائي للفيتامينE (*a*-tocopherols)**(**

يتفاعل فيتامين E مع الجذور الليبيدية و يمنع انتشارها، حيث يعمل على إستخلاب هذه الجذور و يتحول بدوره إلى جذر حر لكنه أقل نشاطا مقارنة بجذر البيروكسيل ($LOO^{\bullet}$) . [24]

كما يعمل Vit. C على الرفع من فعالية Vit. E (الوثيقة 05) وذلك بإرجاع الجذر (α-TO•) α- tocopheryl . [25]

II -3-1-3-2- الجليتاثيون Glutathion

الجليتاثيون (GSH) عبارة عن ببتيد قصير مكون من ثلاثة أحماض أمينية هي (glutamic و glycine و cysteine) يوجد الجليتاثيون في الأنسجة الحيوانية ويلعب دورا مهما كمضاد للأكسدة داخل الجسم [26]، حيث يحمي الخلية من التلف التأكسدي عبر اختزال البيروكسيداز و جذر α-TO• . [27] يستطيع GSH التفاعل مباشرة مع الجذور الحرة مثل ($O2^{\bullet-}$ و •OH و •LO و •LOO)، حيث تفقد مجموعة الكبريت ذرة هيدروجين مما يؤدي إلى إنتاج جذر thiyl (GS-) بإمكانه الانضمام إلى جذر آخر لتكوين جزيئة (GSSG) [28].



الشكل II. 05: آلية التخلص من الجذور الليبيدية بواسطة Vit. C و Vit. E و الجلتاثيون [25].

II -3-1-3-3- الكاروتينويداتCarotenoide

الكاروتينويدات Carotenoides هي مواد صبغية موجودة في الفواكه والخضر [29]. وتعتبر بادرات للفيتامين A الضروري للرؤية، النمو، وتتميز بوجود العديد من الروابط المزدوجة في بنيتها أكسبها فعل المضادة للأكسدة .حيث بينت العديد من التجارب In vitro تأثيراتها المضادة للتأكسد الكانس للجذور الحرة [30] .

II -3-1-3-4- مواد الأيض الثانوي :

وهي عبارة المركبات العضوية التي تنتجها الكائنات الحية نتيجة عمليات الأيض الثانوي (الإستقلاب) الجارية في الخلايا الحية، وهي كثيرة ومتنوعة منها الفينولات، القلويدات الجليكوسيدات وغيرها وتؤدي المنتجات الطبيعية دورا مهما في عمليات الأي ض داخل الخلية الحية، ولها تطبيقات عدة في شتى المجالات مثل : صناعة الأدوية، الأغذية وصناعة الروائح العطرية و غيرها . [31]

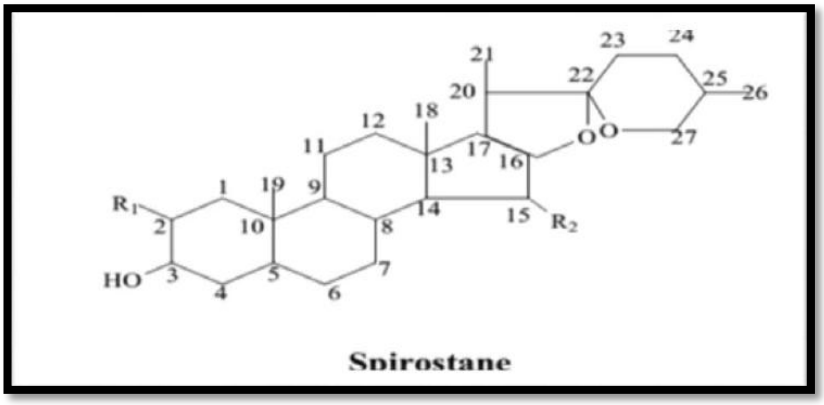
II -3-1-3-4-1- الصابونزيدات (الصابونينات) Saponins

هي عبارةعن مركبات عضوية تشبه في تركيبها الغلايكوزيدات لأنها غالبا ما ترتبط بجزء سكري لتكون على شكل غلايكوزيدات صابونية , و تتكون من تربينات ثلاثية و ستيرولات, [32].

تمتازالصابونيات بكونها غير متبلورة و تذوب في الماء و الكحول و هي سامة للانسان [33]

وقد اشتق اسمها من كلمة يونانية sapo بمعنى صابون لأنها تعطي رغوة كثيفة إذا رجت مع الماءأ والكحولات المخففة وتستمر مدة طويلة [34].

- صورة توضح االتركيب العام للصابونينات :



الشكل II. 06: التركيب العام للصابونينات

1 - خصائصها :

- تتميز الصابونيات بدرجة إنصهار مرتفعة عادة ماتكون محصورة بين (C_{300} و C_{200}) . تتميز بعدة تفاعلات لونية نذكر منها حمض الكبريت(H_2SO_4) تذوب الصابونوزيدات وتعطي الألوان التدريجية

التالية : أصفر،أزرق مخضرأو أزرق بنفسجي حيث أن الإختبار بالأشعة فوق البنفسجية يظهر إشعاع أزرق بالنسبة للصابونوزيدات الثلاثية التربينية ،وأصفر مع الصابونوزيدات الستيرويدية [35].

- لدى الغليكوزيدات القدرة على توليد رغوة ثابتة سطحية في محلول مائي ،وذلك عن طريق الرج والتحريك السريع [36] ،وتتحلل في الماء، مشكلة المحاليل الرغوية ،طعمها مر، وغالبا ماتكون هذه المركبات عديمة الشكل ،وتتماز بقابلية ذوبانها في الكحولات الميثيلية المخففة وعمليا لاتذوب في إيثر البترول،الكلوروفورم ،البنزن وثنائي إيثيل إيثر.

II -3-1-4-3-2- العفصيات(التانينات) :

وهي عبارة عن مركبات عديدة الفينولات ذات تراكيب متنوعة ومعقدة [37]

ذات وزن جزيئي من (500 g/mol-3000) كما لها خاصية ترسيب القلويدات والجلاتين والبروتينات الأخرى [38]. وتعرف أيضا بتأثيرها القابض . [39]

تنتشر العفصيات بوفرة في المملكة النباتية وتتواجد في مختلف أجزاء النباتات الجذور، الأوراق ، الثمار والبذور [40]. وحسب الاشتقاق فإن التانينات هي المركبات المستخدمة في الدباغة(Tanerie) لها خاصية تحويل جلود الحيوانات الطرية إلى جلود غير قابلة للتعفن، وقليلة النفاذية، ويعزى ذلك على قدرتها على الإتحاد بالبروتينات [38].

1 - خصائصها :

تتميز العفصيات على النحو التالي :

- ترسب التانينات بإضافة أملاح النحاس أو الرصاص أو القصدير،كما تترسب بواسطة محلول قوي من بيكربونات البوتاسيوم في المحاليل القوية.

- تمتص التانينات الأوكسيجن من الجو، وتتحول إلى اللون الأسود.

- لهذه المواد القدرة على ترسيب البروتينات، وهذه هي العملية التي تتم عند دباغة الجلود حيث تصبح غير قابلة لعمليات التحلل نتيجة ترسب البروتينات.

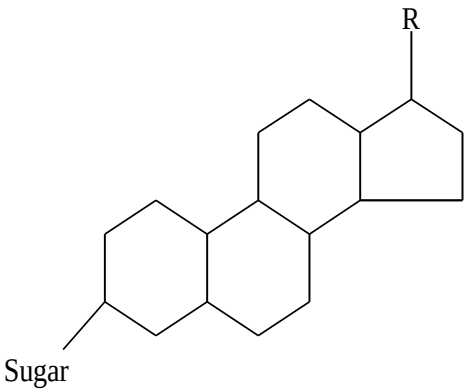
- مواد غير متبلورة تذوب في الماء مكونة مستحلب حامضي له طعم قابض (astringent) ، وتذوب في الكحول ولا تذوب في الإيثر [41].

II -3-1-4-3-3- الجليكوزيدات Glycosides Les :

هي عبارة عن مجموعة من المركبات العضوية الناتجة من الأيض الثانوي ،ولفظ الجليكوزيدات مشتق من إرتباط نوع خاص من المواد العضوية الناتجة من عمليات التمثيل والأيض مع جزيئ أو أكثر من السكريات البسيطة .و هذه الغليكوزيدات تتحل سريعا بفضل الأحماض المعدنية والنشاط الإنزيمي المتخصص مكونة من نوعين: المواد العضوية إحداهما سكري يعرف بالغليكون (glycon)والثاني غير سكري يدعى بالأغليكون

(glycone أو genine)، [38].

تتواجد الغليكوزيدات بكثرة في معظم أجزاء النباتات الراقية ونادرا ما توجد في النباتات الدنيئة ويتركز توافرها في العصير الخلوي للفجوات النباتية.[38]



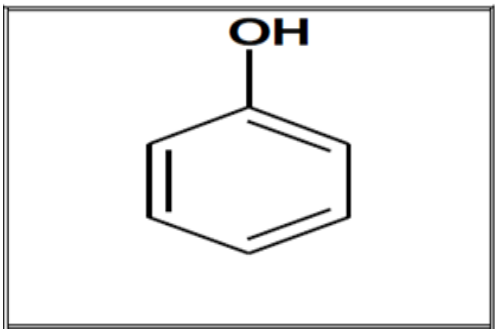
الشكل II. 07: تركيب العام للجليكوزيدات.

1 - خصائص الجليكوزيدات :

جميع الجليكوزيدات تشترك في إحتوائها على وحدة سكرية إلا أن طبيعة الجزء الأجليكون تختلف اختلافا كبيرا في تركيبه الكيماوي وبالتالي نجد اختلافا واضحا في خواصها الطبيعية والكيميائية كما تختلف في تأثيرها الفسيولوجي، وعموما الغليكوزيدات مركبات عضوية صلبة متبلورة عديمة اللون غير قابلة للتطاير،مرة في طعمها [42].

II -3-1-3-4-4- المركبات الفينولية Les Composes Phénoliques :

الفينولات هي عبارة عن مركبات عضوية تحمل حلقة بنزينية أوأكثر في هيكلها العام مرتبطة بمجموعة هيدرو كسيلية OH أو أكثر . [43] .تختلف بنية المركبات الفينولية الطبيعية من جزيئات بسيطة مثل (حامض الفينول Acides phénoliques) .إلى جزيئات جد معقدة حيث يتم فيها بلمرة الكثير من الفينولات لتعطي مركبات معقدة ولقد سميت حينئذ بمتعددات الفينول polyphénols [44] .



الشكل II. 08: بنية الفينول

1 ـ خصائص المركبات الفينولية :

للمركبات الفينولية خصائص مميزة حيث تعطيها اهمية خاصة ومختلفة عن جميع المركبات الأخرى ومن هنا يمكن تلخيص الخواص الكيميائية والفيزيائية لمتعددات الفينول مايلي :

- تتميزالمركبات الفينولية بأن له درجات غليان عالية بسبب إحتوائها على روابط هيدروجينية بين جزيئاتها.
- تتأكسد المركبات بفعل الهواء والضوء كجميع منتجات الأيض الثانوي الأخرى .
- لدى الأحماض الفينولية درجة حامضية أعلى من الكحولات الألفياتية هنا مايجعلها تتفاعل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH وتتحول إلى أيونات الفينوكسيد بينما لايؤثر هيدروكسيد الصوديوم في الكحول [45].
- تتميز الفينولات بالخاصية المرجعية و الإستقرارية التي تسمح لها بأن تكون الأهم في المضادات الأكسدة الطبيعية [46].
- لتنقية المركبات الفينولية تستعمل عدة طرق من أهمها تقنية الفصل الكروماتوغرافي [45].
- متعددات الفينول اللاسكرية Polyphénoles Aglycones تتميز بكونها غنية بالدهون ،تستخج بواسطة مذيبات متوسطة القطبية(CH_2Cl_2)،وفي وجود OH الحرة في الفينول تكون ذوبانيته في المحاليل المائية القاعدية [45].
- تتميز متعددات الفينول السكرية Polyphénoles hétérosides بأنها الأكثر قطبية تذوب في الماء والكحولات وتستخلص حراريا بإستعمال الأسيتون والكحول وذلك بتخفيفه جزئيا بالماء وهذا لنزع الكلوروفيل من المستخلص ، أما من ناحية تنقية المستخلص فيكون بواسطة طريقة الإستخلاص سائل- سائل بإستعمال مذيب الأسيتات إيثيل . l'Acétate d'éthyle [45].

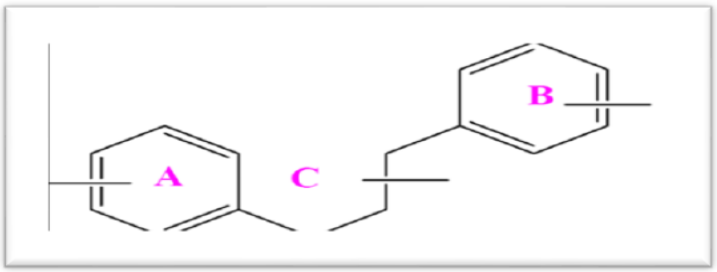
ـ تشكل المركبات الفينولية حيزا كبيرا في حقل المنتجات الطبيعية، نظرا لكثرة عددها وتباين الهيكل البنائي لها [47]، وقد تم عزل والتعرف على أكثر من 8000 مركب فينولي وتم توزيعها في مختلف الأقسام بدلالة هيكلها الكربوني, [48].

ـ تعرف المركبات الفينولية على أنها مستقلبات ثانوية في النباتات، تتميز بنيتها الأساسية بوجود حلقة عطرية أو أكثر مرتبطة بعدة مجاميع هيدروكسيلية حرة ،[49] .أو مرتبطة بمركبات كيميائية أخرى مثل الأستر والإيثر، ميثيل [18]. والإختلاف في عدد الحلقات وعدد المركبات المرتبطة بها يجعلها تنقسم إلى عدة أقسام أهمها الأحماض الفينولية، الفلافونويدات الدباغ (التانينات)، حيث تمثل الفلافونويدات القسم الأكبر منها [50].

1 - الفلافونويدات Les Flavonoïdes :

الفلافونويدات هي عبارة عن عائلة تضم عدد كبير من مركبات عديدات الفينول التي ينتجها النبات.[51].[52] . وهي مجموعة تضم أكثر من 6000 مركب طبيعي تميز عموما النباتات الوعائية ، تتميز الفلافونويدات ببنية أساسية بسيطة نسبيا تتكون من 15 ذرة كربون موزعة وذلك في هيكلها الأساسي(C6 -C3- C6) [53].

الفلافونويدات صبغات صفراء اللون و من هنا اشتق اسمها من الكلمة اللاتينية Flavus التي تعني اللون الأصفر، وتنتشر في مختلف أجزاء النبات من جذور وأوراق والأزهار والثمار [54].[35].



الشكل II. 09 : اله يكل القاعدي للفلافونويدات

2- خصائص الفلافونويدات :

- تعتبر الفلافونويدات مركبات ذات صفة حامضية ضعيفة تذوب في القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم.

- الفلافونويدات الأقل قطبية مثل الايزوفلافونات وكذلك الفلافانونات تذوب في الكلوروفورم أو الايثير. [55].

- تذوب الفلافونويدات في المذيبات القطبية مثل الميثانول والايثانول والماء.

2 - الفلافانول:

يمثل الفلافانون أهم الفروع الفلافونيدية حيث ينتج من عملية تحوير فراغية نوعية انطلاقا من نواة الشالكون[64] كما أن إعادة الترتيب للفلافانون بفعل الإنزيم Iso flavones synthase تفاعل نوعي للاصطناع الحيوي الذي يقود إلى الإيزوفلافون يعتبر أول تفاعل نوعي للاصطناع الحيوي للإيزوفلافونيدات [65]، حيث أنHydroxyisoflavone . -2 هو المركب الوسيط في هذا التفاعل [66] ويعتقد أن العملية تتم في خطوتين :الأولى هجرة 1aryl، 2 مصحوبة بأكسدة، و الثانية نزع الماء لتشكيل الإيزوفلافون .إما إنزيم Flavonone hydroxylase يحفز تفاعل hydroxylation للفلافانون إلى Dihydroflavanol وهذا ما أظهرته أبحاث Forkmann [67].

4-- الانثيوسنينات:

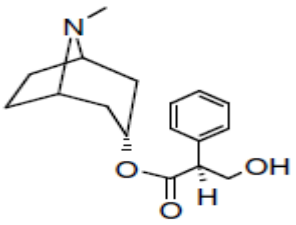
هي المجموعة الأكثر أهمية وإنتشارا في المواد الملونة . هذا المصطلح من أصل يوناني حيث antho تعني زهرة وkyanos تعني أزرق . هي صبغات قابلة للذوبان في الماء ، وهي المسؤولة عن كل الألوان الوردية والحمراء والبنفسجية والأرجوانية والزرقاء في نبتات عاريات البذور [63].

تعتمد الأنثوسيانات كيميائيا على بنية عطرية واحدة هي cyanidin، التي تتشابه كثيرا بنية الفلافون إلا أنها تفتقد لمجموعة الهيدروكسيل في C_3 ، وكلها مشتقة من هذه الصبغة بإضافة أو استبدال مجاميع الهيدروكسيل أو الميثيل أو مجاميع سكرية .

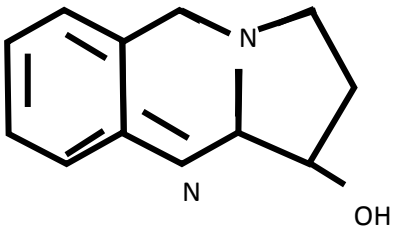
- II -3-1-3-4-5- القلويداتLes alcaloïdes :

تطلق كلمة قلويدات من طرف العالم Meissnerعلى كل مركب عضوي قاعدي له الصفات القلوية ومنها اشتقت وتحولت إلى كلمة القلويد وهي القاعدة النباتية وهذا راجع إلى قواعد نتروجينية معقدة التركيب الكيميائي

[17]. وتوجد القلويدات عادة في حالة حرة أو على شكل أملاح لبعض الأحماض النباتية مثل حمض الستريك Acid Citric أو حمض الطرطريك Acid Tartaric أو التانيك Acid Tannic [56]،[37]. أو على هيئة أملاح تكون سائلة إذا لم تحتوي على الأوكسجين.[57] وهي مواد عضوية نيتروجينية ذات تأثير فسيولوجي ومن أمثلتها الكافيين المستخرج من أوراق الشاي وبذور البن ذو التأثير المنبه.



atropine



الشكل II. 10: الشكل العام للقلويدات

1 - خصائصها

- تتكون القلويدات كيميائيا من عناصر الكربون ، الهيدروجين والنيتروجين ومعظمها تحتوي على الأوكسجين [58]،[56] مثل المورفين($C_{17}H_{19}NO_3$) والكوكايين ($C_{18}H_{21}NO_3$) [59].

- معظمها عديمة اللون مثل الكونين coniine ،والقليل منها ملون (مثل البربرين Berberine ولونه أصفر والماجنوفلورين Magnophlorine ذو اللون البرتقالي) ، ومرة الطعم مثل الإيفيدرين Ephedrine [60].

- معظم القلويدات صلبة متبلورة ماعدا القلويدات التي لاتحتوي على الأوكسجين فإنها سائلة مثل النيكوتين Nicotine [61]، [56]، وقلويد الكونين coniine [60].
- القلويدات الحرة معظمها تذوب في المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم والإيثر ولا تذوب في الماء إلا أن أملاحها يمكنها ان تذوب في الماء ولا تذوب في المذيبات العضوية [56].
- من أهم خواص القلويدات التي تشتهر بها أنها تؤثر على الضوء المستقطب لوجود ذرة أو أكثر من ذرات الكربون عديمة التناسق في التركيب الجزيئي ويجعله ينحرف عن مساره إما يسارا أويمينا [58].
- تحتوي القلويدات الحقيقية على حلقة غير متجانسة بها نيتروجين التي تصنف حسب طبيعة حلقتها [62] .
- جميع القلويدات الحرة قاعدية ولذلك فإن تأثير محلولها قلوي في حين أن محلول أملاحها حامضي [58].

II -3-2-1- مضادات الأكسدة الصناعية :

مضادات الأكسدة المصنعة تعتبر من العناصر الأساسية التي يجب إضافتها للأغذية المعلبة لتقليل من فسادها زيادة مدة الصلاحية ، هذه المركبات (BHT، BHA، PG، TBHQ) واسعة الإستعمال في الصناعة الغذائية لأنها فعالة وقليلة التكلفة مقارنة بمضادات الأكسدة الطبيعية ولكن لها أضرار جانبية على مدى بعيد .[68]

1 - مركب Buthyl hydroyl toluene (BHT) :

مركب BHT من مضادات الأكسدة المصنعة عديم الرائحة هو مادة متبلورة ذات لون أبيض ، يذوب في المذيبات العضوية ولا يذوب في الماء . [68]،[69].

2- مركب Buthyl hdroxyly anisole (BHA)

يصنع هذا المركب بطريقة butyltation للمركب Paramethxoyphenol ،وللمركب BHA صيغتين ولكيهما رائحة الفينول ومن أهم خواص هذين المركبين هو قدرتهما عمل كمضادات الأكسدة في الغذاء أثناء التسخين [68]،[69].

II - 4 - إستخلاص المركبات الفينولية:

II - 4 - 1 - تعريف الإستخلاص :

هو عبارة عن عزل مركب أو عائلة مركبات من المادة الخام بإستعمال المذيبات العضوية ، إن كانت المادة المراد فصلها سائلة فنطبق عليها إستخلاص سائل- سائل وإن كانت المادة صلبة فنطبق إستخلاص صلب- سائل ،ولهذا الأخير عدة أشكال ترتبط بعدة عوامل مختلفة منها درجة الحرارة ، الضغط وكيفية إستعمال المذيب .

II - 4-1-2- إستخلاص سائل – سائل :

وهي الطريقة التي يتم بها عزل مادة ما من مزيج يحوي على مواد أخرى ، ويعتمد مبدأ الإستخلاص العامل الذي يقوم بتوزيع المواد بين سائلين غير قابلين للإمتزاج كالطور المائي والطور العضوي ،فإذا كانت المادة الموجودة في طور مائي غيرمنحلة فيه وأضيف إلى هذا المحلول مذيب عضوي فهو لا يمتزج معه ويستطيع أن يذيب المادة ، فإن المادة ستنتقل إلى المذيب العضوي مشكلا طبقتين من سائلين غير ممتزجين .

وتعتمد نسبة الإنحلال للمادة في المذيب العضوي على :

- قابلية إنحلال للمادة في المذيب العضوي .
- حجم المذيب المستخدم .

II - 4-1-2- إستخلاص صلب – سائل :

- **الإستخلاص على البارد (النقع) :**

تعتمد هذه الطريقة على وضع المادة الخام داخل إناء يحتوي على كمية محددة من المذيب ، بحيث يكون حجم الذيب المستعمل يغطي المادة الخام بنسبة بتقريبية قدرها (المذاب 1) في الظروف العادية (ضغط ودرجة حرارة الغرفة) مع التحريك من حين لآخر ، تترك مدة زمنية معينة ، خلالها يتم إنتقال المركبات المراد فصلها من المادة الخام إلى المذيب ، تتبعها عملية الترشيح. نستعمل طريقة النقع للمواد التي تتأثر وتتفكك بالحرارة .

- **الإسخلاص على الساخن :**

هذه الطريقة سريعة نسبيا عن سابقتها ، حيث يتم غمس المادة الخام في المذيب مع التسخين ، ونستعمل هذه الطريقة للمواد التي لا يمكن إستخلاصها إلا تحت درجة حرارة عالية ولا تتأثر بإرتفاعها ،حيث يقدر المردود بالعلاقة التالية [70]

المردود = (وزن المستخلص / وزن المادة النباتية الإبتدائية الجافة) x 100

II - 5- طرق تقدير فعالية المواد المضادة للأكسدة الكلية :

II - 5-1-. التقـنيات الطيفـية :

II - 5-1-1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية :

تعتبر مطيافية الأشعة فوق البنفسجية تقنية سهلة الاستعمال و لا تتطلب كمية كبيرة من المركب المراد تحليله . [71].

كما تعتمد هذه التقنية على قياس طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية الممتصة بواسطة بعض المركبات العضوية والحيوية عند أطوال موجية تقع في المدى الخاص بالأشعة فوق البنفسجية القريبة (200- 380 nm) .

وتتناسب الطاقة الممتصة تناسبيا (طرديا) مع التركيز هذه المركبات ، فكلما زاد التركيز تزداد كمية الطاقة الممتصة .[72]

- وتوضح الصورة01 جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية :

الصورة. II . 1. : مطياف الأشعة فوق البنفسجية

II -5-2- الكروماتوغرافي :

تعتبر الكروماتوغرافيا طريقة لتنقية وفصل مكونات خليط ما ،وكلمة Chroma معناها بالغة اللاتينية لون، نشأت هذه الفكرة على يد العالم Twestt سنة 1903 وذلك لفصل المواد الملونة في الزهور و الأوراق، ليتسع مجال استعمالها، يمتد حتى إلى المواد غير الملونة سواء الصلبة أو السائلة أو الغازية [73]

كما يمكن اعتبارها طريقة فيزيائية تستعمل أساسا للفصل، أو هي طريقة تحليلية تحضيرية لفصل المركبات أو الخلائط .وتعتمد جميعها على توزيع المادة تحت الدراسة على طورين، أحدهما ثابت و الأخر متحرك .فالطور الثابت جامدا أو سائلا محملا على الدعامة الثابتة، أما الطور المتحرك يمكن أن يكون سائلا عضويا[74].

و لغرض الفصل نستعمل عدة طرق كروماتوغرافية منها:

II - 5-2-1- كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء (HPLC):

تشكل المواد الطبيعية الغير طيارة وتلك التي تتأثر كثيرا بالحرارة ما يمثل 75 % من المركبات الكيميائية ، ومن هنا تأتي أهيمية إستعمال هذه التقنية ، حيث نقوم بحقن كمية قليلة من العينة المراد تحليلها في المحلول وبعد فصل المكونات ، يتم الكشف عنها في مخرج العمود ، بواسطة جهاز يقوم بمعالجة كل المعطيات .

II -5-3- تقنيات التحليل الكهروكيميائي :

تعتمد طرق التحليل الكهروكيميائي على قياسات كهربائية التي تشمل(التيار والمقاومة والجهد) في الخلايا الكهرو كيميائية ،لذلك يمكن استخدام هذه الخواص والتي تعتمد أساسا على المحاليل المكونة للخلايا هذه التقنية في التحليل الكمي والنوعي :

حيث تتضمن طرق التحليل الكهروكيميائي على قسمين أساسيين :

أ- التحليل المباشر

ب- التحليل الغير مباشر (المعايرات)

1.3.4.الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cells :

للخلية الكهروكيميائية جزئين رئيسين ويدعى كل جزء بنصف الخلية half cell أو قطب electrode

.1.1.3.4.أنواع الخلايا الكهروكيميائية :

أ - خلية جلفانية Galvanic cell :

هي الخلية التي تحول الطاقة تلقائيا إلى طاقة كهربائية مثل البطاريات التي تخزن هذه الطاقة الأخيرة ، والتفاعلات التي تحدث في هذا النوع من الخلايا هي تفاعلات الأكسدة وإختزال

ب -خلية إلكتروليتيه Electrolytic cell :

تحتاج هذه الخلية إلى طاقة كهربائية من مصدر خارجي لحدوث التغير الكيميائي[75].

المراجع

قائمة مراجع اللغة العربية :

[5] أبو القندول ر،الدور الوقائي لبعض المستخلصات الفلافونيدية ضد الإلتهاب الكبدي المحرض بالباراسيتامول لدى الجرذان . أطروحة ماجستير .جامعة منتوري قسنطينة ،2011،.ص93

[7] - مصطفى ب، دراسة فيتوكيميائية للبيبيدات والفينولات في بعض انواع التمر المحلي، مذكرة .لنيل شهادة الماجستير، جامعة قاصدي مرباح.ورقلة،- 2008،ص59 .

[8] - سعدين ع، كيمياء الجذور الحرة، دار المسير للنشر والتوزيع والطباعة .2001 . الطبعة الاولة،ص1 .

[10] - حواء إ، دراسة الفعالية البيولوجية لبعض نباتات العائلة الشفوية والفعالية ضد الأكسدة . مذكرة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء العضوية و فيزيوكيمياء الجزيئات، جامعة قاصدي مرباح ورقلة،2013.

[11]- **ريده ا**،الجذور الحرة، جملة مضادات المؤكسدة وداء التهاب المفاصل الرثياني .مجلة جامعة دمشق، المجلد (5)العدد(2)، 1999 .

[15]. بوبلوطة ح ، 2009 – النشاط المضاد للتأكسد وإمكانية وقاية المستخلص الميثانولي لنبتتي Matricaria pubescens وCentaurea Incana على السمية الكبدية . جامعة مذكرة ماجستير ،جامعة منتوري قسنطينة .ص.125.

[16] - **العابد** ا - **2009** دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا ومضادة للاكسدة لمستخلص القلويدات لنبات الضمران *nurdatun Traganum* مذكرة لنيل شهادة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ، ورقلة.الجزائر. ص 106

[26]. بن خناثة م ،2014- مساهمة في دراسة مستخلصات نبتة الكلخة Ferula Vesceritensis . مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي . جامعة قاصدي مرباح . ورقلة 83ص.

[29]. بن ذهبية خ .، 2013 – دراسة الفعالية المضادة للأكسدة لنبات الحناء من ولاية ورقلة *Lawsonia Inermis* مذكرة ماستر أكاديمي . جامعة قاصدي مرباح . ورقلة .ص 74.

[30] . قندولي ش ، 2009 – دراسة تأثير النشاط المضاد للسكري وللتأكسد للألوين Aloin في جردان مصابة بالسكري المحرض ب Streptozotocin . مذكرة لنيل شهادة الماجستير في البيولوجيا الخلوية والجزيئية . جامعة منتوري قسنطينة .97ص .

[31]. طاهر ح.، 2008 – كيمياء المنتجات الطبيعية .الجزاء النظري .منشورات جامعة البعث كلية العلوم . ص: 362..

[33]. سعد، شكري. إبراهيم (1977) .نباتات العقاقير والتوابل . مكوناتها وفوائدها . دار الفكر العربي القاهرة.

[34]. صندالي ع ،2013 – المسح الكيميائي لنبتتين من عائلة Chénopodiaceae و Brassicaceae مذكرة ماستر .جامعة قاصدي مرباح ورقلة .ص.78.

[35]. علاوي م .، 2003 – مساهمة لدراسة تأثير الهرمونات النباتية على تراكم المواد الفعالة في نبات

[37]. حجاوي غ .،حسين المسيمي ح .ز .، محمد جميل قاسم ر ، 2009 .علم العقاقير النباتات الطبية. دار الثقافة للنشر والتوزيع . بيروت .ص312.

[38]. زمالي.ج،2007 . دراسلة فيتوكيميائية وبيولوجية لنبتة *Solanum nigrum* . *مذكرة ماجستير في الكيمياء . جامعة قاصدي مرباح .ص 39 .*

[39]. سراج م. ص .، .الحسن م.2002 . تأثير إستزراع النباتات الطبية والبرية على خواصها الكيميائية والحيوية . جامعة الملك فيصل . المملكة العربية السعودية .ص:39.

[40]. **فاتن ز .**،2006 - دراسة التصنيف الكيميائي وحبوب اللقاح لنبات السنا (الفصيلة القرنية) النامية في الوديان وعلى جبال مكة المكرمة . شهادة لنيل درجة الماجستير في العلوم . جامعة الملا عبد العزيز . جدة ، ص 119.

[42]. منصور ح ،. 2006 . النباتات الطبية العلمية وصفها مكوناتها طرق إستعمالها وزراعته . جامعة الزقازيق . مصر . القاهرة . ص 370- 365- 367-355 .

[47] . بوبطيمة ا .،2012 مقارنة بين الطريقة الفيتو كيميائية والطريقة الإلكتروكيميائية في دراسة فينولات بعض نوى التمر المحلي . مذكرة ماستر أكاديمي . جامعة قاصدي مرباح . ورقلة.الجزائر .ص . 97

[49]. بن سلامة ع أ . ، 2012- النشاطات المضادة للأكسدة والمثبطة للإنزيم المأكسد للكزانثين لمستخلصات أوراق *Hertia cheirifolia*L. . مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماجستير في البيوكيمياء . جامعة فرحات عباس . سطيف . الجزائر ص 90 .

[50] . جرموني م . ، 2009-النشاطية المضادة للأكسدة لمستخلصات نبتة الخياطة *Teucrium.polium* .

مذكرة لنيل شهادة الماجستير في البيوكيمياء و الفيزيولوجيا التجريبية . جامعة فرحات عباس . سطيف . الجزائر ص 95 .

[52]. فرحات س . دبات ك شمسة ب

على *Marrubium deserti De Noe* .2012- تأثير المستخلص الميثانولي لجنس نبات الخياطة بعض الأنواع البكتيرية . مذكرة تخرج لنيل شهادة ليسانس أكاديمي في بيولوجيا وفيزيولوجيا النبات . جامعة الوادي ص 33.

[55]. عاشوري أ. 2004 – فصل وتحديد منتجات الأيض الفلافونويدي *Pulicaria crispa* . مذكرة ماجستير . جامعة منتوري . قسنطينة . ص89.

[56]. طه ح . 1891 – النباتات الطبية زراعتها ومكوناتها . دار المريخ للنشر ، الرياض ، ص 63-112.

[57]. قدام أ . عبابسة ص ، ملوكي ش ، 2009 – دراسة بعض النباتات الطبية والعطرية من الناحية العلاجية في منطقة واد سوف . شهادة أستاذ التعليم الثانوي . المدرسة العليا للأساتذة العلوم الطبيعية القبة . الجزائر ص 11-1.

[60]. أبو زيد ش .، 2005 – فسيولوجيا وكيمياء القلويدات في النباتات الطبية وأهميتها الدوائية والعلاجية . دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع . القاهرة . ص : 496

[61]. الحسيني م.، المهدي ت .، 1990 – النباتات الطبية زراعتها مكوناتها وإستخداماتها العلاجية . مكتبة بن سينا للنشر والتوزيع والتصدير . القاهرة . ص: 93-8، 13-176 .

[68]. وائل غ.، 2008- اسس الكيمياء العضوية ، دار الكتب الوطنية ، الطبعة الاولى ، ليبيا . ص 296.

[69] . فرحات س ، 2013 – دراسة مقارنة فعالية المواد المضادة للأكسدة اللبروبوليس لمناطق مختلة في الجزائر حسب الخريطة المناخية بالطرق الكيميائية والكهروكيميائية ، مذكرة لنيل شهادة الماستر . جامعة الوادي الجزائر .ص:55-24 .

[71]. *مطياف_الأشعة_فوق_البنفسجية*

cedw.tu.edu.iq/images/Departments/chemistry/...

[74].. كتاب طرق التحليل الكهروكيميائى . المملكة العربية السعودية - المؤسسة العامة للتعليم الفنى والتدريب المهنى . الادارة العامة للتصميم وتطوير المناهج ،ص: 1-88.

https://www.et3lemdelivery.com/2018/10/Methods-of-Electrochemical-Analysis-Theoretical-pdf.html .

قائمة مراجع اللغة الأجنبية :

[1].CRISTINA P., ILONKA S., 2009- Evaluation de l'activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH. Revue de génie industriel,4.PP: 25 39

[2]. FLAVIER A., 2008- Le stress oxidant. Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. L'actualité chimique. p108-1158

[3] CYPRUS T. PRATICO D., 2006. Antioxident and chronic vasculaire diésas ,In Antioxitant cardiovasclar diseae ,ed Bourassa . PP 226-253.

[4] PALAZZETTI S., 2005- Sport stress – Nutrition Ce que doit seoir le biologiste, Biologie médical .PP 87-128p.

[6] MEDOW M. S., BAMJI N., CLARKE D., OCON A. J. AND STEWART J. M. 2011 Reactive oxygen species (ROS) from NADPH and xanthine oxidase modulate the cutaneous local heating response in healthy humans. J Appl Physiol. 301: R763-R768.

[9] -KOHEN R. NYSKA. A., 2002. Oxydation redox reaction stress phénomène, antioxidants , redox réaction and méthode for hein quantification toxicologique pathologie, Vol(30): PP 620-650.

[12] - ANVASOR G. KAYODE O.,2010. Comparative antioxidant phytochimical antproximat analyse is of aqueous and methanolic extracts of veronicas amy gdalina and thallium triangular. Pakistan Journal of Nutrition 9(3). PP 259-264 .

[13]-DROG W., 2002. Free radicals in the physiologic control of cell function, cell physiology . PP 82-42.

[14]- Miquel J.,2002 - Can antioxidant diet supplementation protect against age-related mitochondrial damage Ann N Y Acad Sci. 959. 508-516p.

[17] . Desai P. B., Manjunath S., KadiS., Chetana K., VanishreeJ., 2010 - Oxidative stress and enzymatic antioxidant status in rheumatoid arthritis: acase control study. Eur Rev Med Pharmacol Sci. 14. 959-967p.

[18] . Kanoun K., 2011- Contribution à l'étude phytochimique et activite antioxydante des extraits de *Myrtuscommunis*L. (Rayhane) de la région de Tlemcen (Honaine). Mémoire En vue de l'obtention du Diplôme de Magister. UniversiteAboubekrBelkaid.Tlemcen.118p.

[19]. SATO E., MOKUDAI T., NIWANO Y. AND KOHNO M. 2011- Kinetic analysis of reactive oxygen species generated by the in vitro reconstituted NADPH oxidase and xanthine oxidase systems. J Biochem. 150:173-81

[20] .KARTHIKEYAN J. AND RANI P. 2003- Enzymatic and non-enzymatic antioxidants in selected Piper species. . Indian J Exp Biol. 41: 135 -140.

[21]. YIN M. C. AND CHAN K. C. 2007- Nonenzymatic antioxidative and antiglycative effects of oleanolic acid and ursolic acid. J Agric Food Chem. 55: 7177-71818.

[22]. CALABRESE V., CORNELIUS C., MAIOLINO L., LUCA M., CHIARAMONTE R,. TOSCANO M. A. AND SERRA A. 2010- Oxidative stress, redox homeostasis and cellular stress response in Meniere's disease: role of vitagenes. Neurochem Res. 35: 2208 -22178.

[23]. TRABER M. G. 2007- Heart disease and single-vitamin supplementation. Am J Clin Nutr. 85 S 11: S293- S2998.

[24]. NAZIROGLU M., AKKUS S., SOYUPEK F., YALMAN K., CELIK O., ERIS S. AND USLUSOY G. A. 2010- Vitamins C and E treatment combined with exercise modulates oxidative stress markers in blood of patients with fibromyalgia: a controlled clinical pilot study. Stress. 13: 498-5058.

[25]. RYAN M. J., DUDASH H. J., DOCHERTY M., GERONILLA K. B., BAKER B. A., HAFF G. G., CUTLIP R. G. AND ALWAY S. E. 2010- Vitamin E and C supplementation reduces oxidative stress, improves antioxidant

enzymes and positive muscle work in chronically loaded muscles of aged rats. Exp Gerontol. 45: 882 -8958.

[27] .JAN A. T., ALI A. AND HAQ Q. 2011- Glutathione as an antioxidant in inorganic mercury induced nephrotoxicity. J Postgrad Med. 57: 72-77 .

[28]. BILJAK V. R., RUMORA L., CEPELAK I., PANCIROV D., POPOVIC-GRLE S.; SORIC J. AND GRUBISIC T. Z. 2010- Glutathione cycle in stable chronic obstructivepulmonary disease. Cell Biochem Funct. 28: 448-4538.

.[32].Bangham, A. D . ; Horbex , R . W . ; Glauret , A . M . ; Dingle , J .T. & Iucy , I .A. (1962). Action of Saponins of Biological membranes. Nature, 169: 925 – 955 .

[36].Bruneton J., 1999- Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales, 3ème Ed : Tec & Doc Lavoisier. Paris. 1120 p.

[41].Rira M., 2006- Effet des polyphénols et des tanins sur l'activité métabolique du microbiote ruminal d'ovins. diplôme de Magister. University mentouri constantine facult des sciences. 95p.

.[43]. URQUIAGA I. et LEIGHTON F., 2000- Plant polyphenol antioxidants and oxidative Verauteren J.2007. plan du cours de pharmacognosie Spéciale-Drogues à évalonates -Drogues trepénoides. Drogues à saponosides stéroïdiques-Monographies. Université Du Roi Saoud, P:152.

[44]. MACHEIX J.J., FLEURIET A. et JAY ALLEMAND C., 2005- Les composés boldo Peumus boldus Molina. Thèse doctorat. Univérsité Lyon,france. 74p

66. MADI A., 2008- Caractérisation et comparaison du contenu polyphénolique de deux plantes médicinales (Thym et Sauge) et la mise en évidence de leurs

activités biologiques Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie, p:12-49

.[45].NKHILI E., 2009- Polyphénols de l'Alimentation: Extraction, Interactions avec lesions du Fer et du Cuivre, Oxydation et Pouvoir antioxydant. Diplôme de Doctorat, Université Cadi Ayyad, Marrakech, P:309:08-518.

[46]. AOUISSA I.W.R., 2002- Etude des activités biologiques et toxicité aigue de l'extrait aqueux des feuilles de Mangifera indica L. (anacardiaceae). Mémoire de doctorat, Université de Bamako, MALI, 127p8.

[48]. Ben hammou N., 2012 - Activité antioxydante des extraits des composes phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien. Thése doctorat. Université AboubakrBelkaïd.Tlemcen. 174 p.

[51].LotitoS.B.,Frei B.,2006- Relevqnce of apple polyphenole as antioxidants in human plasma : Contrasting in vitro and in vivo effects, Free, Radical. Biol. Med. 36, 201-21p.

[53].Boumaza D.,2011- Séparation et Caractérisation Chmique De quelques Biomolécule Actives De Deux Plantes Médicinales :*InulaViscosa* , *RosmarinusOfficinalis*De La Région D'oran. Diplôme De Magister En Chimie .Université D'oran. 56 p.

[54].Hazimi M.,1990- Natural productefficedes publications universitaires. Université Du Roi. Saoud. 152 .

[58]. ELAMAWI R., 2012- les alcaloides. p:1-228.

[59]. MERGHEM R., 2009- Éléments de biochimie végétale. Bahoeddine Edition, Algérie.172p.

[62]. GUIGNARD J., 1996 - Abrègè de biochimie vegetale . 1ére ed. Mansson, Paris. p : 145-156.

[63]. Bruneton J. Composes phénoliques : Shikimate – acétates . In : " Phamacogosie : Phytochimie ‹ Plantes medicinalze" . Technique et Documentation-Lavoisier (Paris) 1993 ‹ Chap 3 : 199-383.

[64]. Boland, M. J., Wong, E. (1975). Purification and kinetic properties of chalconeflavanone isomerase from soya. *Biochem*. 50, 383-389.

[65]. Koch, G., Grisebach, H. (1986). Reaction mechamism of oxidative rearrangement of flavanone in isoflavone biosynthesis. *Biochem*. 155, 311.

[66]. Hashim, M. F., Hakamastsuka, T., Ebizuka, Y., Sankawa, (1990). U. FEBS Lett.
271, 219.

[67]. Stotz, G., Spribille, R., Forkmann, G. (1984). Flavonoid biosynthesis in flowers
of *Verbena hybrida*. *Plant Physiol*. 116, 173-183.

[70].Lounasmaa M. (1988). Tropane Alkaloids, in The Alkaloids, Arnold Brossi ed.

New York: Academic Press. Chemistry & Pharmacology. 34, 82-97.

[72]Yahiaoui, S., Hraoubia, R. (1993). Structure de la matière. 4éme edition.

[73].Abd Elchakour, A. S. (1987). Chimie organique moderne et pratique. Université

du Roi Abd Elaziz, Djedda.

الجزء العملي

الفصل الثالث

المواد والطرق

III - المواد والطرق:

تمت هذه التجارب على مستوى مخابر كلية التكنولوجيا بجامعة الشهيد حمه لخضربالوادي

III-1- الأدوات والأجهزة المستعملة في الدراسة:

III-1-1- الأدوات المستعملة :

الادوات	
بيشر(Becher)	قمع ترشيح (Entonnoir)
مخبار مدرج (Eprouvette graduèe)	Micropipette
أنابيب إختبار(Tubes essai)	Les cuves
ملعقة (Spatule)	حمام مائي (Bain Marie)
ورق الترشيح (Papier filter)	مخلاط مغناطيسي (Mèlangeurs magnètique)
حامل أنابيب إختبار(Support de tube à essais)	

III -1-2- الأجهزة المستعملة :

الاجهزة
جهاز التبخير الدوراني (Evaporateur rotatif (Rotavapor BUCHI Heating bath R 210
جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV spectrophotomètre(UV-1800 SHIMADZU) (أنظر الملحق 1)
جهاز متعدد الرج Appareil multi-shake
ميزان إلكتروني حساس (أنظر الملحق 1)
الفرن Etuve
الة طحن كهربائي
جهاز التسخين

III -3-1- البرمجيات:

1. Logiciel OriginPro 8.
2. Logiciel Microsoft office Excel 2007.

III -2- المواد الكيميائية المستعملة:

المواد الكيميائية
Ethanol 95% (CH_3-CH_2-OH) Production par(ALFA AESAR) الإيثانول (C_2H_5OH)
ماء مقطر (H_2O)
كلوروفورم ($CHCl_3$)
Acetone
حمض كلور الماء (HCl)
حمض الكبريت (H_2SO_4)
كلوريد الألمنيوم $AlCl_3$ Trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$/2%)
ثلاثي كلور الحديد ($FeCl_3$) Trichlorure de fer $FeCl_3$
كربونات الصوديوم Na_2CO_3 Carbonate de sodium
الأمونياك (NH_3)
كاشف وينر
محلول فهلنج
Réactif Folin Fiocalteu ($3H_2O,P_2O_5,13WO_3,5MoO_3,10H_2O$) Production par **(**PROLABO)
DPPH (C_{18} H_{12} N_5 O_6) (95%) Production par (ALFA AESAR)
Vanilline (99 .5%) Production par (ALFA AESAR)

III- 3 - جمع وحفظ العينات:

- تم الحصول على كل من البرتقال (Citrus sinensis) واليوسفي "المندرين" (Citrus reticulata) والليمون (Citrus limon) من السوق المحلية بولاية الوادي . والتي تم جنيها خلال شهر ديسمبر 2018،
- ومن ثم إختيار الثمار السليمة وكاملة النضج ، كما توضحه الصور التالية :

الليمون	برتقال "المندرين"	البرتقال

الصورة 01: صور توضيحية لثمار البرتقال والليمون

- ليتم فيما بعد جمع وتجفيف قشور ثمار كل من (البرتقال ،اليوسفي"المندرين"، والليمون) بواسطة قطعة قماش ابيض في مكان مهوى بعيدا عن اشعة الشمس و الرطوبة مع تغيير قطعة القماش من حين لأخر خاصة خلال الايام الاولى للتجفيف لمدة حوالي ثلاث اسابيع لحين التأكد من الجفاف التام للعينات ، بعد ذلك تتم عملية الطحن بواسطة آلة الطحن الكهربائي حتى الحصول عن مسحوق يتم الإحتفاظ به داخل علب زجاجية محكمة الاغلاق بعيدا عن الضوء والرطوبة.انظر الملحق 2

بعد عملية التجفيف و الطحن للعينات المدروسة يمكننا وصف العينات بما هو موضح في الجدول (01)

الجدول(01): يمثل الجدول التالي وصف لبعض الحمضيات (البرتقال،اليوسفي ،الليمون)

العينات	الإسم العلمي	رمزالصنف	اللون	الحجم
قشور البرتقال	Citrus reticulata	O_G	برتقالي	كبير
قشور اليوسفي "المندرين"	Citrus sinensis	O_P	برتقالي	صغير
قشور الليمون	Citrus limon	C_i	أصفر	متوسط

III - 4- الكشوفات الأولية:

III - 4 -1- الكشف عن الصابونوزيدات:

يتم وزن 1g من المسحوق النباتي الجاف المتمثل في O_P ,O_G, C_i ثم وضعه في بيشر سعته 100ml ولتضراف اليه 50ml من الماء المقطر ، يسخن المزيج لمدة 45 دقيقة ثم يرشح المحلول و تبرد الرشاحة لوضع في الاخير في أنبوب اختبار مع الرج لمدة دقيقة فنلاحظ رغوة بيضاء تدل على وجود الصابونوزيدات [1].

III -4-2- الكشف عن الرقم الهيدروجيني:

توزن كتلة قدرها 1g من المسحوق النباتي الجاف المتمثل في O_P ,O_G, C_i توضع في بيشر سعته 100ml ونضيف اليه 50ml من الماء المقطر ثم بوضع حجر مغناطيسي داخل البيشر عملية سخين خفيف لمدة 45 دقيقة لتوشح بعد ذلك العينات ثم تتم عملية قياس PH بواسطة جهاز PHمتر لكل عينة [2].

III - 4-3-الكشف عن المركبات المرجعة (Les Composés Réducteurs):

يتم اخذ حجم قدره 1ml من المستخلص الكحولي (1غ من العينة مذاب في حجم قدره 10 مل كن الايتانول مدة ساعة كاملة) مع 2ml من الماء المقطر (H_2O) لتضراف إليه قطرات من كاشف Fehling.

بعد عملية التسخين ظه ور راسب أحمر أجوري دليل على وجود المركبات المرجعة في العينة النباتية [3].

III -4-4- الكشف عن الأنثوسيانينات (Les Anthocyanes):

يتم تحضير مستحلب النبات وذلك بغلي 100 ml من الماء المقطر وبعد الغليان ينزع عن المصدر الحراري ويضاف له 5 g من المادة النباتية ويترك لمدة 15 دقيقة، ثم يصفى.

يتم أخذ 2 ml من المحلول المصفى ويضاف له 2 ml من حمض كلور الماء (HCl) (2N) وبعض القطرات من الأمونياك (NH_3).

ظهور اللون الاحمر او الوردي فذلك دليل على وجود الأنثوسيانينات [4].

III-4-5- الكشف عن العفصيات "Tanins":

يتم أخذ 1ml من المحلول الكحولي المحضر سابقا ويتم إضافةله 2ml من الماء المقطر (H_2O) كما يضاف إليه 2 أو 3 قطرات من محلول ثلاثي كلور الحديد ($FeCl_3$).

عند ظهور اللون الأزرق المخضر فهذا دليل على وجود التانينات الكاتيشيكية Les Tanins (Cathéchique).أما ظهور اللون الأزرق المسود فيدل على وجود التانينات الغاليكية Les Tanins (Galiques) [5].

III-4-6- الكشف عن الفلافونيدات " Flavonoides " :

يتم وزن 10g من المسحوق النباتي الجاف، و ينقع في 100g من حمض كلورهيدريك المخفف (1%) لمدة 48 ساعة ثم يرشح.

يتم أخذ 10g من الرشاحة ويضاف اليها كمية من محلول هيدروكسيد الامونيوم" NH_4OHN_2" للحصول على الوسط القاعدي ، يظهر اللون الاصفر الباهت وذلك دليل على وجود الفلافونيدات [6].

III-4-7- الكشف عن الفينولات:

يتم مزج 3g من المستخلص المائي مع 2ml من كلوريد الحديديك (1%)، فيلاحظ ظهور اللون الاخضر المزرق الداكن دلالة على ايجابية الفحص [7].

III-4-8- الكشف عن القلويدات "Les Alcaloides" :

يتم تحضير منقوع النبات بوضع 10g من المادة النباتية الجافة في 50ml من H_2SO_4 المخفف 10 مرات (1V/10V) لمدة 24 ساعة في الظلام ، بعدها يرشح المستخلص و يتم أخذ منه 1ml ثم يضاف إليه بعض القطرات من(2-3 قطرات) من كاشف Wagner.

يلاحظ ظهور راسب بني فذلك دلالة على وجود القلويدات [8].

III-4-9- الكشف عن الكاردينوليدات "Cardénolides" :

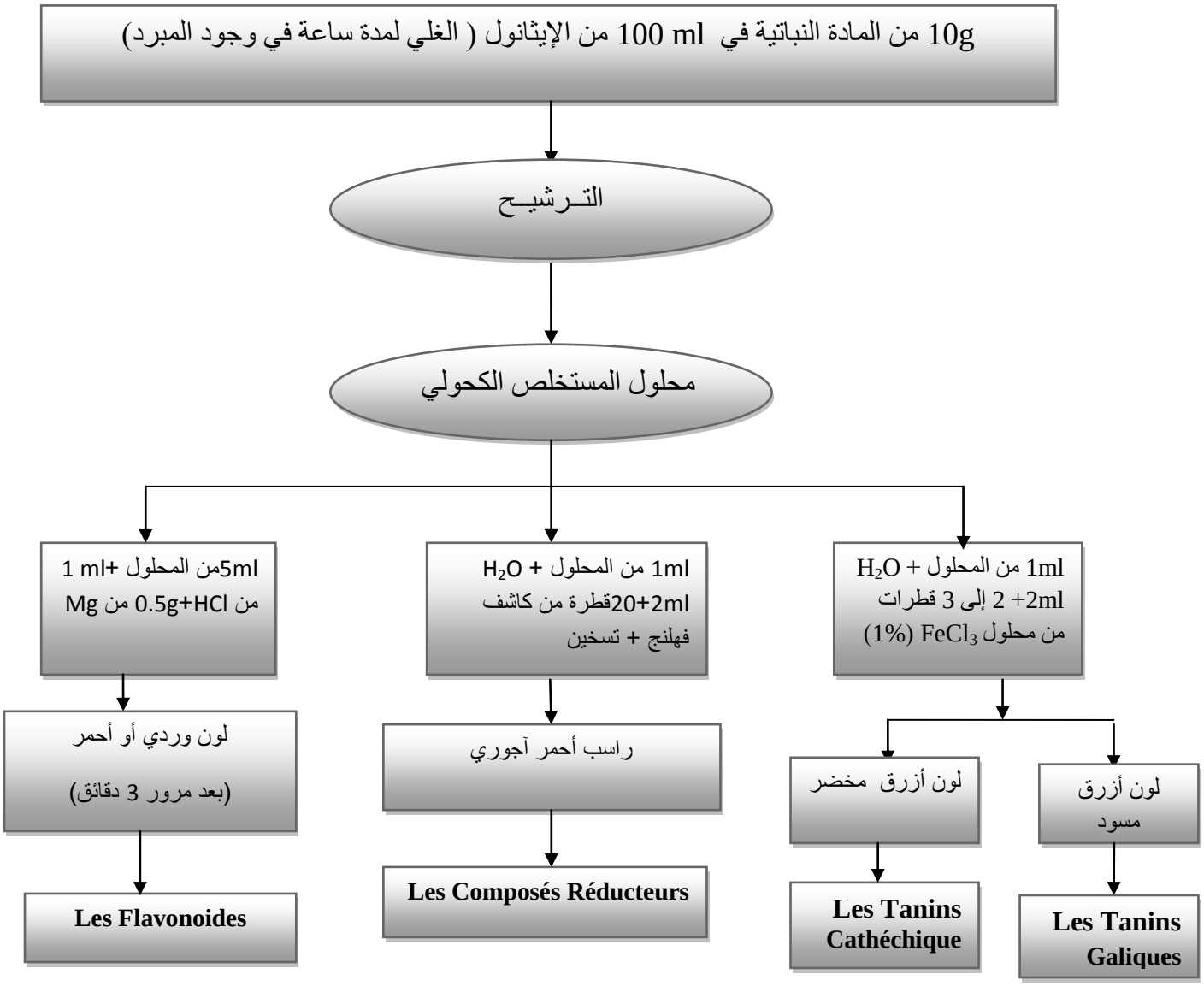
يتم وزن 3g من المسحوق النباتي الجاف ،ينقع في الماء المقطر لمدة 24 ساعة ثم يرشح ،يتم القيام بعملية إستخلاص (سائل – سائل) للمحلول المحصل بواسطة 10ml من الكلوروفورم والطور العضوي يبخر والمتبقي يذوب في 3ml من حمض الأستيك ثم يضاف له قطرات من كلوريد الحديد الثلاثي "$FeCl_3$" ،

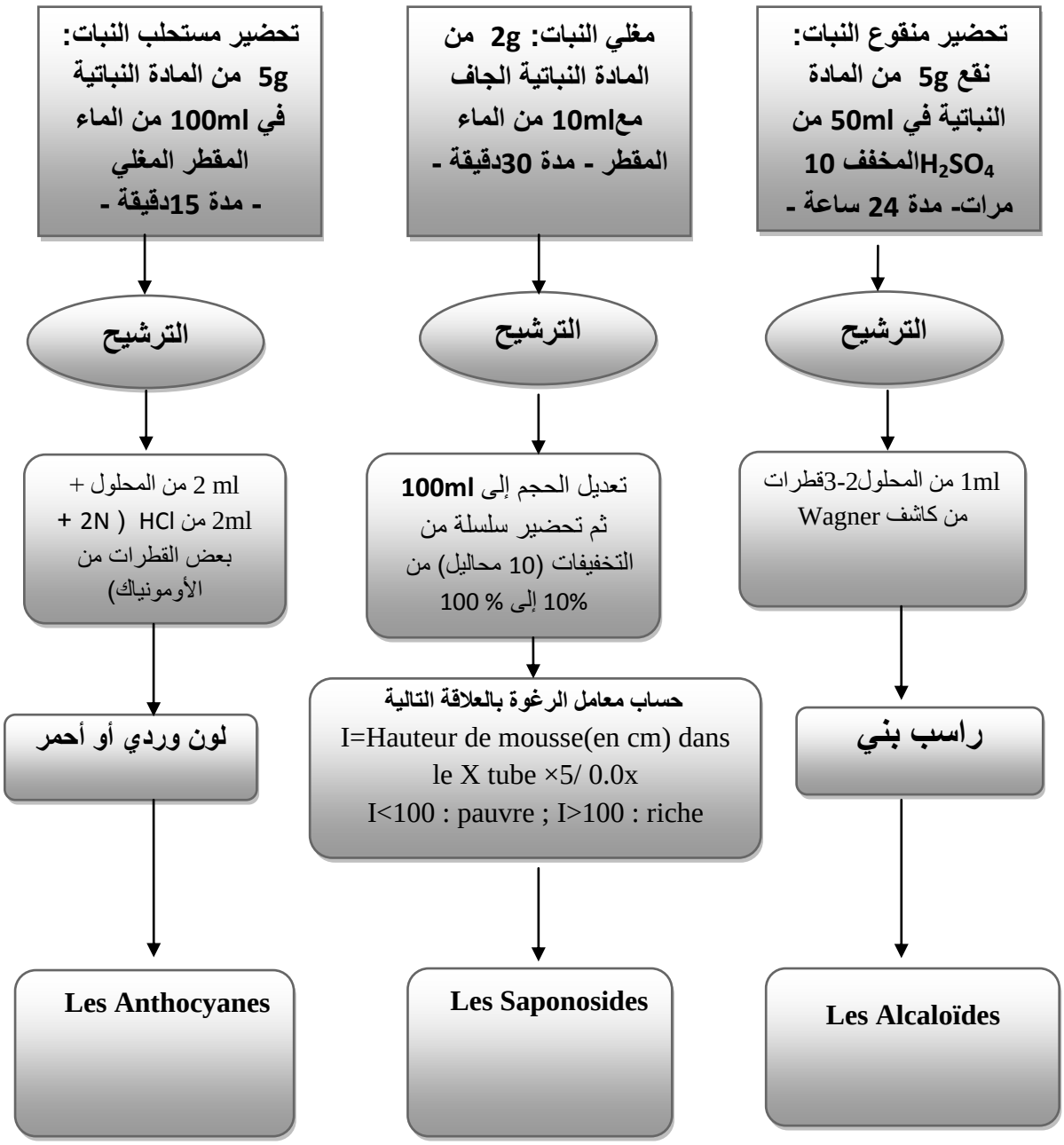
يليها 1ml من حمض الكبريت "H_2SO_4" يلاحظ تلون الطور الحمضي بلون أخضر مزرق مما يدل على تواجد الكاردينوليدات.

III -10-4- الكشف عن الألكالويدات "Les Alcaloides" :

يتم وزن 3g من المسحوق النباتي الجاف و وضعها في بيشر سعته 200 ml ويضاف إليه 30ml من HCl مخفف 5% ويسخن لمدة 15 دقيقة على لوحة التسخين وبعدها يرشح ،يتم أخذ الرشاحة و إضافة إليها محلول الأمونياك حتى الحصول على PH=9 بعدها يتم القيام بعملية الإستخلاص (سائل – سائل) 3مرات بواسطة 20ml من الكلوروفورم " Chloroforme" الطور العضوي يجمع ويبخر ، المتبقي يضاف إليه 2ml من حمض الهيدروكلوريك HCl مخفف ثم 3 قطرات من كاشف ماير فيلاحظ تشكل راسب أبيض مما يدل على تواجد الألكالويدات

والمخطط التالى يلخص مراحل الكشف الكيميائي لنواتج الأيض الثانوي [9]:





الشكل .III. 11: الكشف الكيميائي عن بعض نواتج الأيض الثانوي.

III -5- تقدير المركبات الفينولية بالطرق اللونية:

III -5-1- التقدير الكمي لعديدات الفينول(PPT) Dosage des polyphénols Totaux:

يتم تقدير المركبات الفينولية بطريقة العالم Singleton-Rosi بمساعدة كاشف

Folin ciocalteu ، حيث أن هذا الكاشف يتكون من حمض فوسفوتنغستينيك (H3PW12O40) Phosphotungstique وحمض فوسفوموليبيديك (H3PMo12O40) Phosphomolybdique

والذي يرجع بواسطة الفينولات إلى أكاسيد التنعستين (W8O23) والموليبدين (Mo8O23) ذات اللون الأزرق.

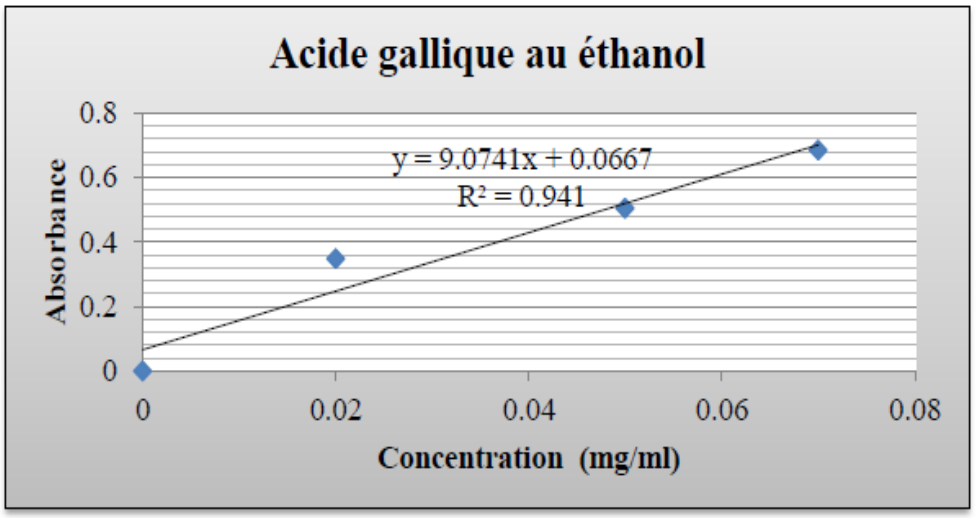
المركبات الفينولية تقدر كميا بواسطة جهاز مطيافية الأشعة UV-Visible حيث يستعمل حمض الغاليك (acide gallique) كفينول مرجعي عند طول الموجة λ = 760 nm.

ولأجل التقدير الكمي للمركبات الفينولية نتبع الخطوات التالية:

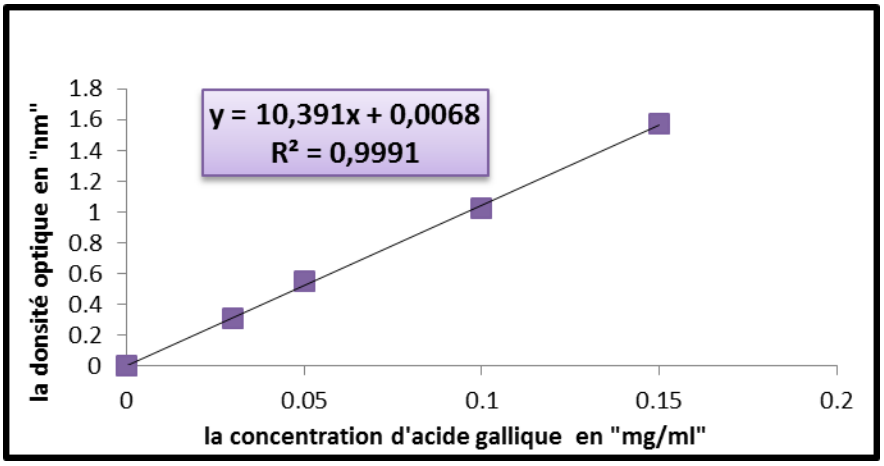
نقوم بتحضير محاليل ممدة من حمض الغاليك في الإيثانول والأستون ذو تراكيز معلومة (1mg/ml) عند المستخلصين الإيثانول والأستون.

نأخذ 0.2ml من المحاليل الممدة ونضيف لها 1ml من كاشف Folin ciocalteu الممدد 10 مرات ، ثم نضيف 0.8ml من محلول كربونات الصوديوم (Na2CO3 7.5%) ، نضع المحاليل في الظلام لمدة 30 دقيقة ، تتم بعد ذلك قراءة الإمتصاصية الضوئية لكل تركيز بواسطة جهاز مطيافية الأشعة UV-Visible عند الطول الموجي λ = 760 nm.

إنطلاقا من قيم الإمتصاصية (A) لمحاليل حمض الغاليك نرسم المنحنى القياسي الذي يبين التغير في الإمتصاصية بلالة التركيز[10]



الشكل .III. 12: المنحنى القياسي لحمض الغاليك لتقدير عديدات الفينولات عند المستخلص الإيثانولي.

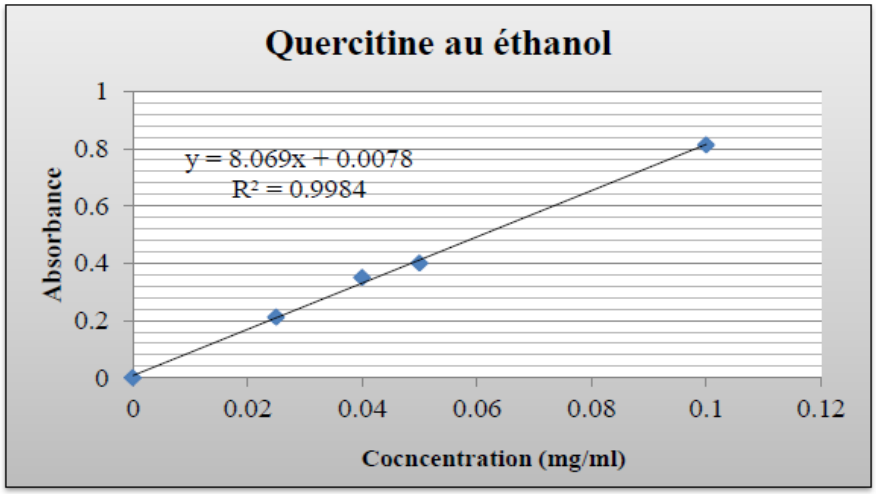


الشكل.III. 13: المنحنى القياسي لحمض الغاليك لتقدير عديدات الفينولات عند مستخلص الأستون .

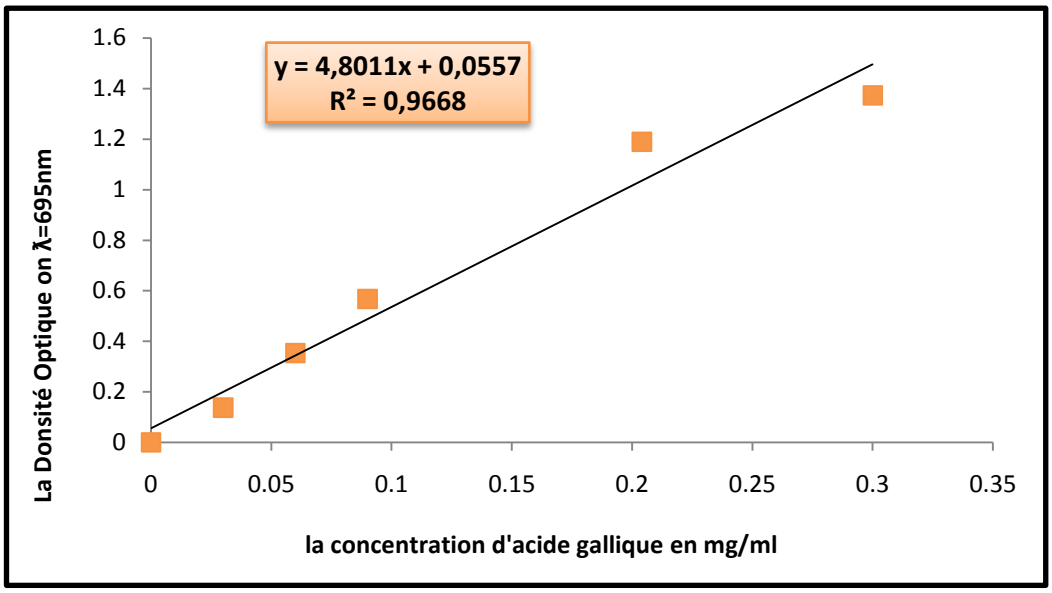
III -2-5- التقدير الكمي للفلافونيدات(FV) Dosage des Flavonoide:

تمثل الفلافونيدات مجموعة كبيرة من المركبات الفينولية، ويمكن تقدير الفلافونيدات كميا بواسطة التفاعل مع $ALCL_3$ وتشكيل معقد ذو لون اصفر مع الفلافونيدات.

تقدر المركبات الفلافونيدية كميا بواسطة جهاز المطيافية الضوئية (Spectrophotomètre) عند طول موجة 420 nm. ولأجل التقدير الكمي للمركبات الفلافونيدية نستعمل المنحنى القياسي التالي[11]:



الشكل .III. 14: المنحنى القياسي لتقدير الفلافونيدات عند المستخلص الإيثانولي



الشكل .III. 15: المنحنى القياسي لتقدير الفلافونيدات عند المستخلص الأستون.

حسب ORDONEZ وزملاؤه (2006) نحضر محاليل ممددة لكل من الأستون والايثانول ذو تراكيز معلومة (3.3-1 mg/ml).

يتم تقدير محتوى الفلافونيدات بمزج 0.5 ml من المستخلصات المذابة في الايثانول والأستون ويضاف لها 0.5 ml من $AlCl_3$ ذو تركيز 2%، نرج الانابيب ونحضنها في درجة حرارة المخبر لمدة 30 دقيقة وبعيدا عن الضوء.ثم نقيس شدة امتصاص المزيج عند طول موجة 420 nm [12].

IV -5-2- التقدير الكمي للفلافونيدات(FV) Dosage des Flavonoide :

تمثل الفلافانول جزء مهم في المركبات الفينولية، ويمكن تقدير الفلافانول كميا بواسطة جهاز المطيافية الضوئية (Spectrophotomètre) عند طول موجة 360 nm.

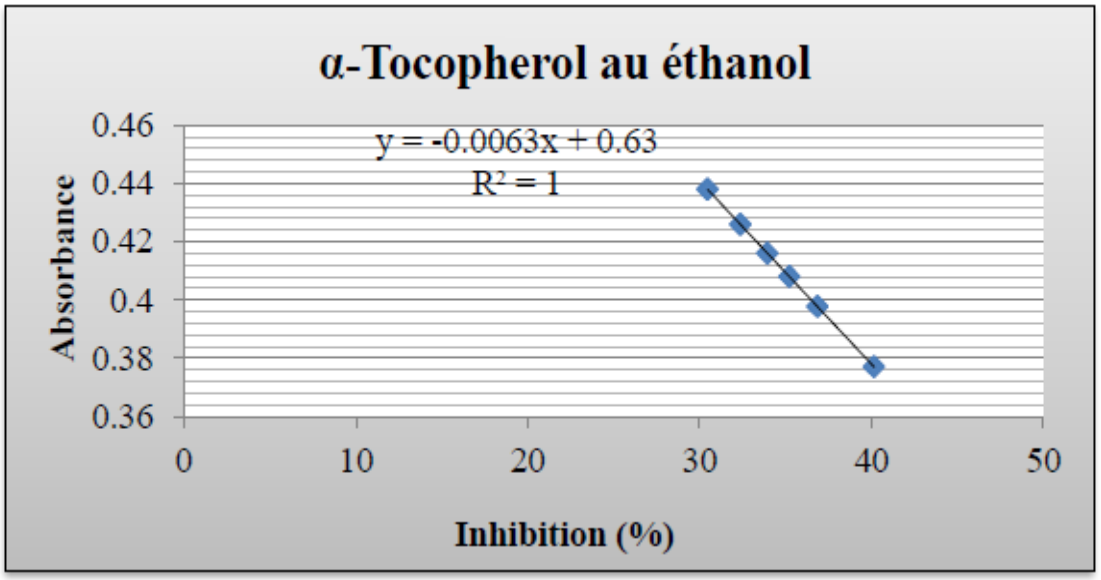
IV -5-3-التقدير الكمي للفلافانول Dosage Les Flavanols :

يتم تقديرمحتوى الفلافانول بأخذ 0.1ml من المستخلص ويضاف له 0.1ml من المذيب (إيثانول ، أسيتون) ثم يرج حتى ذوبان المستخلص في المذيب ثم يضاف له 0.1ml من HCl ذو تركيز 0.1% ثم يضاف 2mL من HCl ذو التركيز 2 % ويترك 30 دقيقة في الظلام .

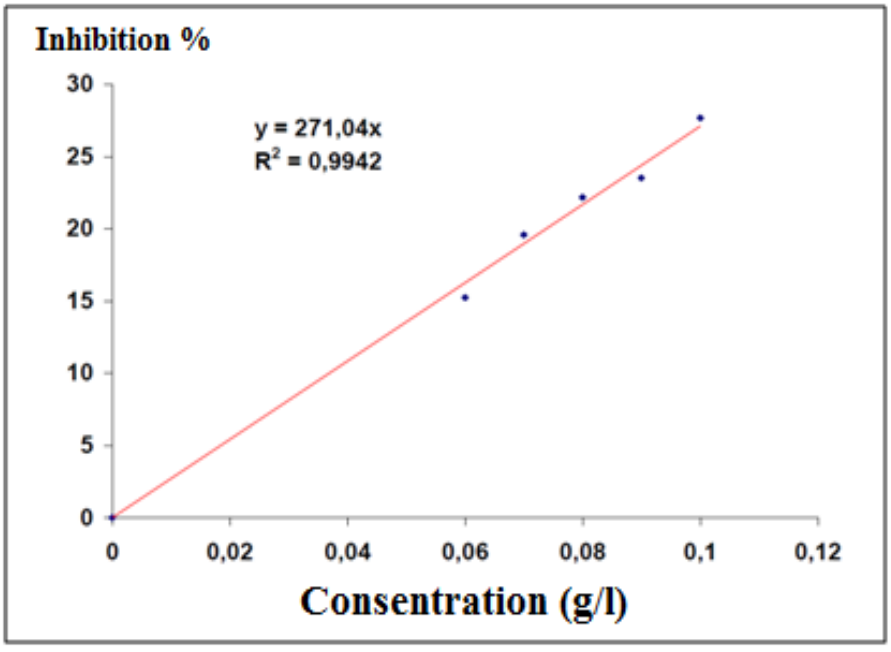
III -5- 4 - اختبار تثبيط الجذر الحر DPPH :

اختبار DPPH هو اختبار مضاد للجذور الحرة يعتمد على تثبيط الجذور الحرة DPPH وذلك اعتمادا على قابلية اعطاء المستخلصات لذرة الهيدروجين حيث يمكن تتبع عملية ارجاع جذر DPPH لونيا باستعمال جهاز الطيف اللوني وذلك بقياس مقدار الانخفاض في الامتصاصية، هذا الانخفاض في الامتصاصية يمكننا من معرفة قدرة وكفاءة المستخلصات من تثبيط الجذور.

ولأجل تحديد نسبة تثبيط الجذر الحر• DPPH نستعمل المنحنيين القياسيين ل α–Tocopherol للمستخلص الايثانولي وحمض الاسكوربيك Acide Ascorbiques للمستخلص الأستون .



الشكل.III. 16: المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك لمستخلص الإيثانول مع إختبارإقتناص جذرال•DPPH



الشكل .III. 17: المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك لمستخلص الأستون مع إختبارإقتناص جذرال•DPPH

- حسب BRAND وزملاؤه (1995) يؤخذ 0.5 ml من تراكيز مختلفة من مستخلص الايثانول والأستون ويضاف اليه 1 ml من محلول DPPH ذو التركيز

(0.1mM: اي 4 mg/100ml Aceton) وتحضن الانابيب في الظلام لمدة 15 دقيقة، يتم تسجيل قراءات الكثافة الضوئية للتراكيز المختلفة في جهاز المطيافية الضوئية (Spectrophotomètre) عند طول موجة 515 nm.

أما حساب نسبة تثبيط جذر $^{\bullet}$DPPH للتراكيز المختلفة للمستخلصات الكحولية وذلك انطلاقا من المنحنيين القياسيين ل α–Tocopherol ذو تراكيز (0.00001-0.0001 mg/ml) وحمض الاسكوربيك ذو تراكيز(0.002-0.01mg/ml) وفق المعادلة التالية :

$$I\% = [(A_C - A_S)/A_C] \times 100.$$

حيث ان:

A_C : الكثافة الضوئية للعينة الكاشف.

A_S: الكثافة الضوئية لل α–Tocopherol وAcide Ascorbiques .

تحديد مقدار IC_{50} المثبطة لجذر $^{\bullet}$DPPH:

يعرف مقدار IC_{50} على انه تركيز المستخلص اللازم لتثبيط (كبح) 50% من جذر $^{\bullet}$DPPH،

والذي يحسب من خلال المعادلة الخطية لمنحنيات نسبة التثبيط (I%) بدلالة تراكيز المستخلصات الكحولية.

المراجع

مراجع باللغة الاجنبية

[1]BEN KHERARA S., 2010- Activitebactericide des huiles essentielle et des flavonoides esoles d'une plante medicinale du nord-est, Algerian :la souge officinale L, Mémoire Magistère, faculte des science université Badji-Mokhtar ,Annaba, Algérie, p:106.

[2]TREASE E. et EVANS W.C ., 1987- Pharmacognosie, BilliaireTindall, 13th Edition London, UK, 61-62 p.

[3]DEBRAYB M., JACQUEMIN H., RAZAFINDRAMBO R., 1971- Travaux et documents de l'Orstom. Paris, France, N°8.

[4]TREASE E. et EVANS W.C ., 1987- Pharmacognosie, BilliaireTindall, 13th Edition London, UK, 61-62 p.

[5]Jaffer H., Mohmod M., Jawad A. and Alnaib A. "Phytochemical and Biological Screening of some Iraqi Plants, FitoterapoaLixzaq, 1983.

[6]Atlas R., Parks L. and Brown A. Laboratory Manual of Experimental Microscopy. 1st ed. Mosby, Inc.Missonari, 1995.

[7]Evans W. Trease and Evans' Pharmacognosy. ed. W.B. Saunders Company Ltd.u.k., 1999.

[8] IvanaKarabegovi, Milena Nikolova, and MiodragLazi, comparison of antioxidant and antimicrobial activities of methanolic extracts of the artemisia sp. recovered by different extraction techniques, biotechnology and bioengineering chinese journal of chemical engineering, 19(3) 504-511 (2011**) .**

[9].Zhishen, J; Mengcheng, T; Jianming ,W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scanenging effects on superoxide radicals, Food chemistry, (1999), 64 (4): 555- 559.

[10]. Selma Dziri, ImedHassen, SalouaFatnassi, YassineMrabet, Herve´ Casabianca, BelgacemHanchi, Karim Hosni, Phenolic constituents, antioxidant and antimicrobial activities of rosy garlic (Allium roseum var. odoratissimum), sciverse science direct, 2012, 1-10.

[11]. Sa nchezMoreno,C ,Review,methods used to evaluate the free radical scavening activity in foods Sci.Tech. I ,8(3) :121-137

[12]KHOSRAVI M., SEYED A.M., KARIMI M., SHARAYIE P., ARMIN M., 2013- Comparison of ultrasound assisted and Kelavenger extraction methods on efficiency and antioxidant properties of Fennel's oil essence and its optimization by response surface methodology. *Intl J Agri Crop Sci*. 5(21): 2521-2528

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

IV-1- النتائج:

IV-1-1- النتائج المتحصل عليها عند الكشف الكيميائي عن المركبات الفعالة في قشور البرتقال (Citrus sinensis)والليمون(Citrus Limon):

بعد الكشف الكيميائي عن نواتج الأيض الثانوي في قشور البرتقال والليمون تحصلنا على النتائج المدرجة في الجدول التالي:

الجدول (02): نتائج الكشف الكيميائي عن نواتج الأيض الثانوي في قشور البرتقال والليمون.

مواد الايض الثانوي	الملاحظة	النتائج
O_G		
السكريات	أحمر آجوري	++
الفينولات	أخضر مزرق داكن	+++
الانثيوسيانينات	أصفر	+
الفلافونويدات	أخضر زيتي عاتم	+++
العفصيات	أخضر عاتم	+++
الغليكوزيد	طبقة بنية في الوسط	+
الصابونيات	ظهور رغوة(1 cm-2cm)	++
الكاردينوليدات	أخضر زيتي	++
الألكالويدات	بني	+++
O_P		
السكريات	أحمر آجوري	++
الفينولات	أخضر مزرق داكن	+++
الانثيوسيانينات	أصفر	+
الفلافونويدات	أخضر زيتي	+++
العفصيات	أخضر عاتم	+++
الغليكوزيد	طبقة بنية في الوسط	+
الصابونيات	ظهور رغوة(1 cm-2cm)	++
الكاردينوليدات	أخضر زيتي	++
الألكالويدات	بني	+++
C_i		

السكريات	أحمر	+++
الفينولات	أخضر مزرق داكن	+++
الانثيوسيانينات	ظهورأصفر والأحمر	+
الفلافونويدات	أخضر عاتم	+++
العفصيات	أزرق مسود	+++
الغليكوزيد	طبقة بنية في الوسط	+
الصابونيات	ظهور رغوة أقل من 1cm	+
الكاردينوليدات	أخضر زيتي	++
الألكالويدات	بني	+++

ملاحظة :

(+++): وجود المادة الفعالة بكثرة

(++): وجود المادة الفعالة بنسبة متوسطة

(+): وجود المادة الفعالة

(-): غياب المادة الفعالة

IV- 2-1 - مناقشة وتفسير نتائج للإختبارات الأولية:

من خلال نتائج الإختبارات الأولية المتحصل عليها نسجل تواجد لأهم المركبات التي تحدد الخصائص العامة للنبات المركبات الفعالة ؛ خاصة الأساسية منها تقريبا في جميع انواع القشور التي هي قيد الدراسة (البرتقال والليمون) ، وتتوزع في القشور كالتالي:

- السكريات: تظهر بنسب مختلفة في جميع مستخلصات القشور ، عند إضافة كاشف فهلنج حيث تتواجد في قشور البرتقال بنسب متوسطة أما في قشور الليمون فتتواجد بكثرة.
- الغليكوزيد : تظهر طبقة بنية في الوسط لجميع مستخلصات قشور البرتقال والليمون.
- الفينولات: تظهر في جميع مستخلصات القشور ، وعند إضافة كلوريد الحديدك يظهر اللون الأخضر المزرق الداكن وهذا دليل على إيجابية الفحص.
- الانثيوسيانينات: تظهر في جميع مستخلصات القشور، وعند إضافة حمض كلور الماء وبعض القطرات من الأمونياك فيظهر اللون الأصفر في قشور البرتقال واللون الأصفر والأحمر في قشور الليمون وهذا ما يدل على إيجابية الفحص.
- الفلافونويدات : تتواجد الفلافونويدات بنسب عالية جدا لكل من مستخلصات قشور البرتقال والليمون ، و ان اغلب انواع الفلافونيدات هي العناصر المسؤولة عن اعطاء اللون للخضر و الفواكه و الازهار.

- العفصيات : تظهر بنسب كبيرة في كافة مستخلصات قشور البرتقال والليمون ، عند إضافة قطرات من كلوريد الحديد الثلاثي نلاحظ ظهور اللون الأخضر العاتم في قشور البرتقال ، أما في قشور الليمون يظهر اللون الأزرق المسود و من المتوقع ان تكون هذه النسبة عالية لان هذا النوع من المركبات هو هي ما يعطي الطعم اللاذع للقشور المدروسة .
- الصابونيات : تظهر بنسب مختلفة في جميع مستخلصات قشور البرتقال والليمون ، ويتم تقييم محتوى الصابونين كالتالي :

- تظهر عند قشور البرتقال رغوة (1-2cm) تدل الى ايجابية الاختبار بمعني وجود الصابونين.
- تظهر عند قشور الليمون رغوة أقل من 1cm تدل الى إختبار إيجابي ضعيف ،وهذا يعني وجود الصابونين بكمية ضعيفة.

- الكاردينوليدات: تظهر بنسب عالية في مستخلصات قشور البرتقال والليمون.
- الألكالويدات: تتواجد الألكالويدات بنسب كبيرة في مستخلصات قشور البرتقال والليمون و هي من المركبات المؤشرة الى نسبة السمية في النبات، دليل ذلك أن بعض الحيوانات لا تتناول قشور الحمضيات لسميتها باستثناءات قليلة فقد تحتوي بعض النباتات اصنافا من القلويدات قليلة السمية و التي تساعد في مراحل الايض داخل الخلية الحية .

- تم اعتماد قشور الرمان(G) كعينة مقارنة بالنسبة لعينات قشور البرتقال والليمون نتائج الكشف الاولي عن المركبات الفعالة المدرجة في الجدول التالي:

الجدول(03): نتائج الكشف الكيميائي عن نواتج الأيض الثانوي في قشور الرمان.

العينة المقارنة G		
السكريات	أحمر غامق	+++
الغليكوزيد	أزرق مسود	+
الفينولات	أخضر مزرق داكن	+
الانثيوسيانينات	أحمر	+
الفلافونويدات	أسود	+++
العفصيات	أزرق مسود	+++
الصابونيات	ظهور رغوة أكثر من 2cm	+++
الكاردينوليدات	أخضر مزرق	+++
الألكالويدات	بني	+

- السكريات: تظهر بنسبة عالية جدا في العينة المقارنة G (ظهور اللون الأحمر الغامق) ، أما في مستخلصات قشور البرتقال فتظهر بنسب عالية وفي قشور الليمون بنسب عالية جدا

فهذا دليل على وجود السكريات في قشور الرمان والليمون بنسبة كبيرة.

- الغليكوزيد: يظهر الغليكوزيد بنسبة ضعيفة في قشورالعينة المقارنة G حيث يظهر اللون الأزرق المسود ،لكن تظهر طبقة بنية في الوسط لجميع مستخلصات قشور البرتقال والليمون

مما يدل على قلة الغليكوزيد في قشور العينة المقارنة G.

- الفينولات: تتواجد الفينولات في مستخلصات قشور العينة المقارنة G وفي قشور البرتقال

(O_P - O_G) والليمون C_i بنسب معتبرة.

- الانثيوسيانينات: تظهر في جميع مستخلصات قشور العينة المقارنة G و البرتقال (O_P – O_G) والليمون C_i وهذا ما يدل على إيجابية الفحص.

- الفلافونويدات: تظهر الفلافونويدات بكثرة في كل مستخلصات القشور (O_G , O_P ,G, C_i) وتظهر بنسبة أكثر في قشور العينة المقارنة G.

- العفصيات: تظهر بنسب صغيرة في كافة مستخلصات قشور البرتقال والليمون والعينة المقارنة G ، عند إضافة قطرات من كلوريد الحديد الثلاثي نلاحظ ظهور اللون الأخضر العاتم في قشور البرتقال ، أما في قشور الليمون والعينة المقارنة G فيظهر اللون الأزرق المسود.

- الصابونيات: ظهور رغوة أكثر من 2cm عند قشور العينة المقارنةG كما تظهر عند قشور البرتقال رغوة (1-2cm) وتظهر عند قشور الليمون رغوة أقل من 1cm، وهذا يعني وجود الصابونين بكثرة في قشور العينة المقارنة G.

- الكاردينوليدات: تظهر الكاردينوليدات بكثرة في مستخلصات قشور البرتقال والليمون كما تتواجد بنسبة أكثر في قشور العينة المقارنة G.

- الألكالويدات: تتواجد الألكالويدات بنسب كبيرة في مستخلصات قشور البرتقال والليمون، كما تتواجد بنسبة أكثر في قشور العينة المقارنة G, وهذا يعني أن نسبة السمية في القشور عالية، دليل على ذلك أن بعض الحيوانات لا تتناولها لكثرة سميتها.

عموما فنتائج الكشف الاولي لقشور الرمان هي متوافقة الى حد كبير مع النتائج للقشور في الحالات المدروسة ذلك انها تنتمي الى نفس العائلة سوى الاختلاف الواضح في نسبة العفصيات و الالكالويد.

IV-2- مردود الإستخلاص:

- مستخلص الكحول الإيثانولي لقشور البرتقال O_G .
- مستخلص الكحول الإيثانولي لقشور البرتقال O_P (اليوسفي).
- مستخلص الكحول الإيثانولي لقشور الليمون C_i .
- مستخلص الأستون لقشور الليمونC_i.
- مستخلص الأستون لقشور الرمان **G** (العينة المقارنة)

يحسب مردود الاستخلاص بالاستناد الى المعادلة التالية :

$$R\% = (mf / mi) * 100$$

R%:النسبة المئوية لمردود الاستخلاص .

mf: الكتلة النهائية .

mi: الكتلة الإبتدائية .

بعد عملية الإستخلاص تحصلنا على النتائج المدونة في الجدول التالي:

الجدول (04): النسبة المئوية لمردود الإستخلاص.

المذيب	اسيتون		ايثانول		
العينة	**G**	C_i	C_i	O_P	O_G
المردود %	**5.303**	**3.129**	**11.907**	**17.902**	**24.175**

من خلال النتائج المدونة في الجدول نجد أن مردود الإستخلاص بالنسبة للعينة O_G أكثر من مردود العينتين O_P و C_i بالنسبة لمستخلص الكحول الإيثانولي ، هذا ما يدل على أن محتوى المركبات الفينولية في قشور البرتقال O_G أكثر من قشور البرتقال O_P (اليوسفي) والليمون.

- أما بالنسبة لمستخلص الأسيتون نجد أن مردود الإستخلاص ضعيف بالنسبة للعينة C_i.

أخذنا الرمان (G) كعينة مقارنة خلال هذه التجربة ، فلاحظنا أن مردود الإستخلاص لهذه العينة أكبر من مردود العينة C_i بالنسبة لمستخلص الأسيتون ، كذلك أقل من مردود الإستخلاص بالنسبة لعينات المستخلص الإيثانولي. يعتبر الايثانول مذيبا قطبييا بروتونيا أو برتيكي أما الاسيتون فهو مذيبا قطبييا غير بروتونيا أوغير برتيكيا هذا ما يفسر الى أن الشبية يذيب الشبية علما أن عديدات الفينول تتميز بقطبيتها العالية نظرا لوجود مجموعة الهيدروكسيل.

IV-2-1- الرقم الهيدروجيني:

نتائج الكشف عن الرقم الهيدروجيني مسجلة في الجدول التالي:

الجدول(05):قيم الرقم الهيدروجيني لمختلف العينات المدروسة

العـــينـــة	PH
O_G	5.56
O_P	5.41
C_i	5.13
العينة المقارنة G	4.19

من خلال النتائج الموضحة في الجدول نجد أن الرقم الهيدروجيني لمستخلصات قشور البرتقال O_p=5.41 و O_G=5.56 وهذا يعني أن كلا النوعين متقاربين في درجة الحموضة ،أما الرقم الهيدروجيني لمستخلص قشور الليمون C_i=5.13 و G=4.19 وهذا مما يدل على أن قشور الرمان أقل حموضة من قشور البرتقال والليمون. الا أنه عموما جميع قيم الحامضية للعينات المدروسة في المجال الحامضي لأن العائلة المدروسة بطبيعتها تنتمي للعائلة الحمضية.

IV-2-2- التقدير الكمي لعديدات الفينول (PPT):

التركيز المكافئ للبولي فينول تم تقديره ب mg/g للمادة النباتية المكافئة في العينة القياسية . المعادلة الناتجة من المنحنى الخطي للمنحنى القياسي هي:

$$y = ax \pm b$$

حيث:

y: يمثل قيمة الامتصاصية.

x: يمثل قيمة التركيز المكافئ mg/g.

نستبدل في كل مرة قيم الامتصاصية في المعادلة المنحنى القياسي بغية ايجاد قيمة التركيز المكافئ $C_{éq}$: mg/g

نتائج التقدير الكمي للفينولات موضحة في الجدول التالي:

الجدول(06): يمثل كمية الفينولات الكلية للعينات المدروسة.

المذيب	العينة	التركيز	الامتصاصية	التركيز المكافئ(mg/g)	المركب القياسي	المعادلة
إيثانول	O_G	1mg/ml	0.657 nm	0.0717	حمض الغاليك	y=9.071x+0.0667
	O_P	1mg/ml	0.818 nm	0.0894		
	C_i	1mg/ml	1.415 nm	0.0155		
	G	0.5mg/ml	1.401 nm	0.147		
أسيتون	C_i	1mg/ml	1.225 nm	0.117	حمض الغاليك	y=10.391x+0.0068
	G	0.5mg/ml	1.322 nm	0.126		

يظهر من خلال الجدول أن التركيز المكافئ لكلا من نوعي البرتقال ($C_{éq}O_P$=0.0894mg/g , $C_{éq}O_G$=0.0717mg/g) متقاربين لأنهما ينتميان لنفس العائلة أما الليمون فتركيزه المكافئ أقل بكثير من البرتقال ($C_{éq}C_i$=0.0155mg/g) ، أما بالنسبة للعينة المقارنة(G) فتركيزها المكافئ ($C_{éq}G$=0.147mg/g) عالي مقارنة بالعينات الأخرى وهذا بالنسبة للمذيب الإيثانولي ،أما بالنسبة لمذيب الأسيتون فالتركيز المكافئ لليمون(0.117mg/g) والعينة المقارنة (G) (0.126mg/g) متقاربين وأعلى من تراكيز البرتقال والليمون (C_i, OP, OG) لمذيب الإيثانول أما العينة المقارنة(G) فتركيزها متقارب لكلا المذيبين.

IV-2-3- التقدير الكمي للفلافانول:

نتائج الكشف عن الفلافانول موضحة في الجدول التالي:

الجدول(07): يمثل كمية الفلافانول للعينات المدروسة.

المذيب	العينة	التركيز	الامتصاصية	التركيز المكافئ(mg/g)	المركب القياسي	المعادلة
إيثانول	O_G	1mg	0.601nm	4.187	الكيرسيتين	y=0.1465x-0.0125
	O_P	1mg	0.421nm	2.959		
	C_i	1mg	1.093nm	7.546		
	G	1mg	0.868nm	6.010		
أسيتون	C_i	1mg	0.940nm	1.933	الروتين	y=0.4847x-0.003
	G	1mg	1.41 nm	2.894		

نلاحظ من خلال النتائج المسجلة في الجدول أن التراكيز المكافئة للعينات مختلفة حيث يظهر تقارب لكل من نوعي البرتقال(O_P- O_G) (4.187 mg/g , 2.959 mg/g) لأنهما ينتميان لنفس العائلة وهناك ايضا تقارب بين التركيز المكافئ لليمون(C_i) وللعينة المقارنة(G) (7.546 mg/g، 6.010mg/g) هذا بالنسبة لمذيب الإيثانول أما بالنسبة لمذيب الأسيتون فالتراكيز المكافئة لليمون وللعينة المقارنة(G) متقاربين وأقل من تراكيز العينات للمذيب الإيثانولي حيث التركيز المكافئ ل C_i للمذيب الإيثانولي أكبر من التركيز المكافئ ل C_i لمذيب الأسيتون وتركيز العينة المقارنة (G) لمذيب الإيثانول أكبر من تركيزها بالنسبة لمذيب الأسيتون.

IV-2-4- التقدير الكمي للفلافونويدات:

نتائج هذا الكشف مدونة في الجدول التالي:

الجدول(08): يمثل كمية الفلافونويدات للعينات المدروسة.

المذيب	العينة	التركيز	الامتصاصية	التركيز المكافئ(mg/g)	المركب القياسي	المعادلة
إيثانول	O_G	3.3mg	0.462nm	0.0144	الكيرسيتين	y=8.069x+0.078
	O_P	0.3mg	1.125nm	0.4325		
	C_i	0.15mg	0.792nm	0 .599		
	G	0.3mg	0.802nm	0.299		
أسيتون	C_i	1mg	0.372nm	0.066	حمض الغاليك	y=0.1465x-0.0125
	G	1mg	0.451nm	0.082		

نلاحظ من الجدول أن التركيز المكافئ للعينة O_G أقل من تراكيز العينات (O_P,C_i,G) بالنسبة لمذيب الإيثانول أما بالنسبة لمذيب الأسيتون فالتركيز المكافئ للعينة C_i والعينة المقارنة G متقاربين وأقل من تراكيز العينات (O_G, O_P,C_i,G) بالنسبة لمذيب الإيثانول.

IV– 3- تقدير الفعالية المضادة للأكسدة :

IV-3-1- نتائج القدرة التثبيطية للجذر الحر DPPH :

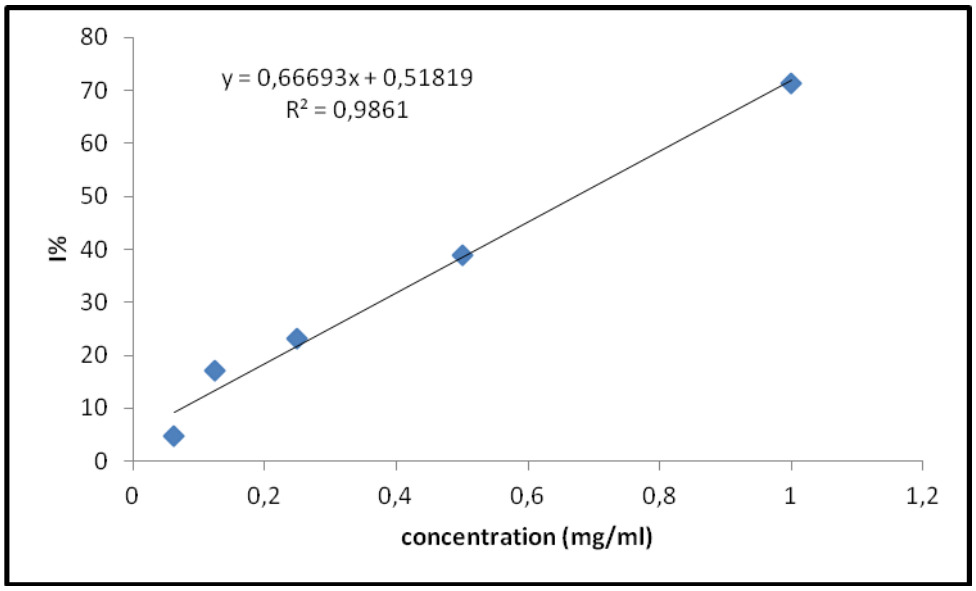
يمكننا تلخيص جميع المعطيات و بغية حساب تركيز التثبيط النصفي للجذر الحر DPPH و هي موضحة بالجدول ادناه :

الجدول(09): يمثل النسبة المئوية للتثبيط لمختلف تراكيز العينات المدروسة

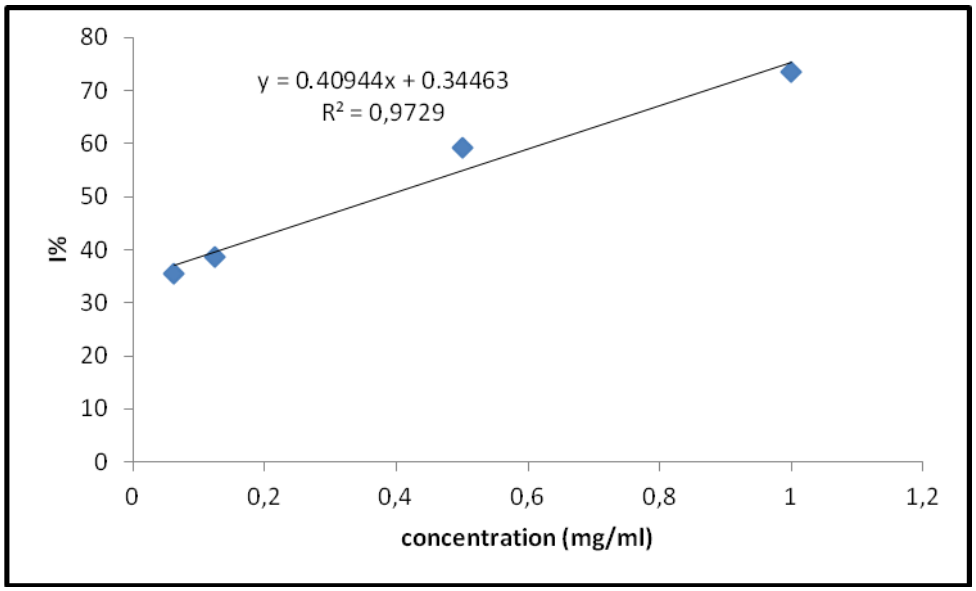
المذيب	العينة	التركيز (mg/ml)	الامتصاصية	I%
إيثانول	O_G	0.0625	0.361nm	4.740904
		0.125	0.555nm	17.08931
		0.25	0.652nm	23.26351
		0.5	0.664nm	38.80926
		1	0.596nm	71.22381
	O_P	0.0625	0.359nm	35.61191
		0.125	0.560nm	38.58875
		0.25	0.557nm	59.20617
		0.5	0.616nm	59.31643
		1	0.547nm	73.42889
	C_i	1	0.241nm	71.66483
		0.5	0.370nm	59.53693
		0.25	0.557nm	52.37045
		0.125	0.584nm	38.25799
		0.0625	0.369nm	32.08379
	G	0.0625	0.057nm	7.38699
		0.125	0.063nm	30.54024
		0.25	0.055nm	34.95039
		0.5	0.059nm	48.18082
		1	0.084nm	61.41125

أسيتون	C_i	0.0625	0.100nm	23.92503
		0.125	0.416nm	38.25799
		0.25	0.618nm	54.79603
		0.5	0.255nm	58.10364
		1	0.488nm	74.64168
	G	0.0625	0.075nm	31.86329
		0.125	0.209nm	39.69129
		0.25	0.086nm	46.19625
		0.5	0.149nm	60.41896
		1	0.070nm	71.88534

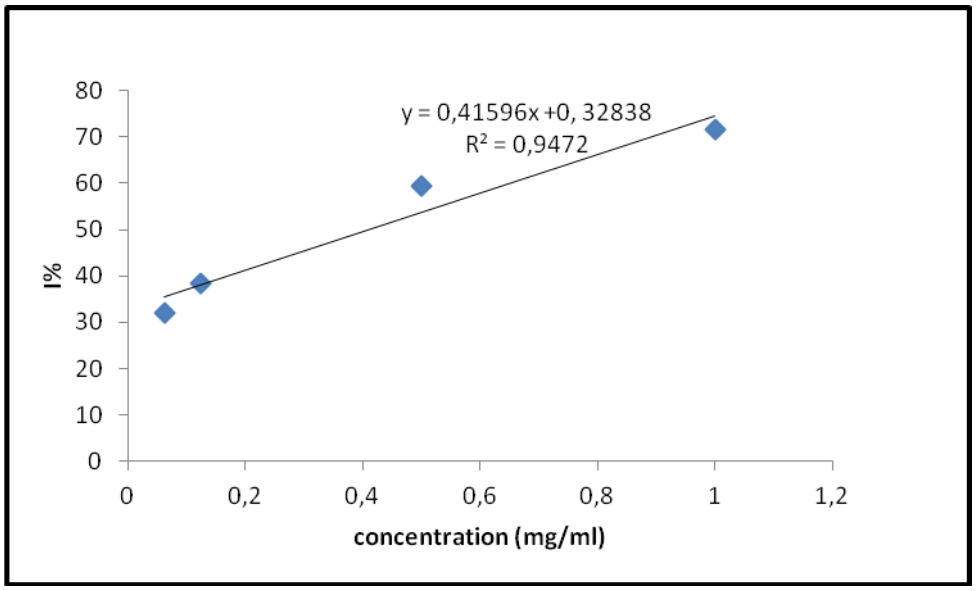
انطلاقا من النتائج الموضحة بالجدول السابق يمكننا رسم المنحنيات التالية :



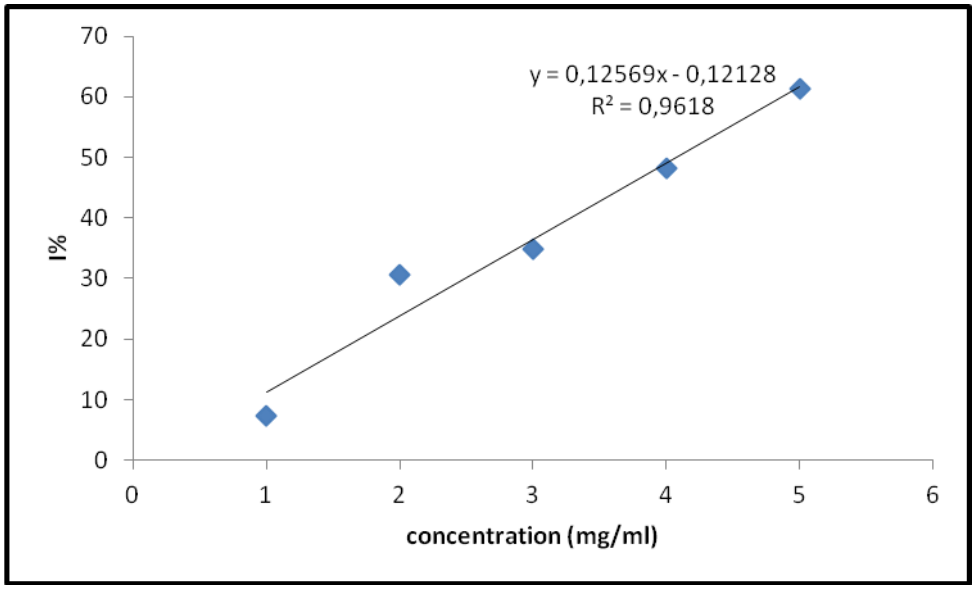
الشكل.IV .18: منحنى المستخلص الإيثانولي O_G



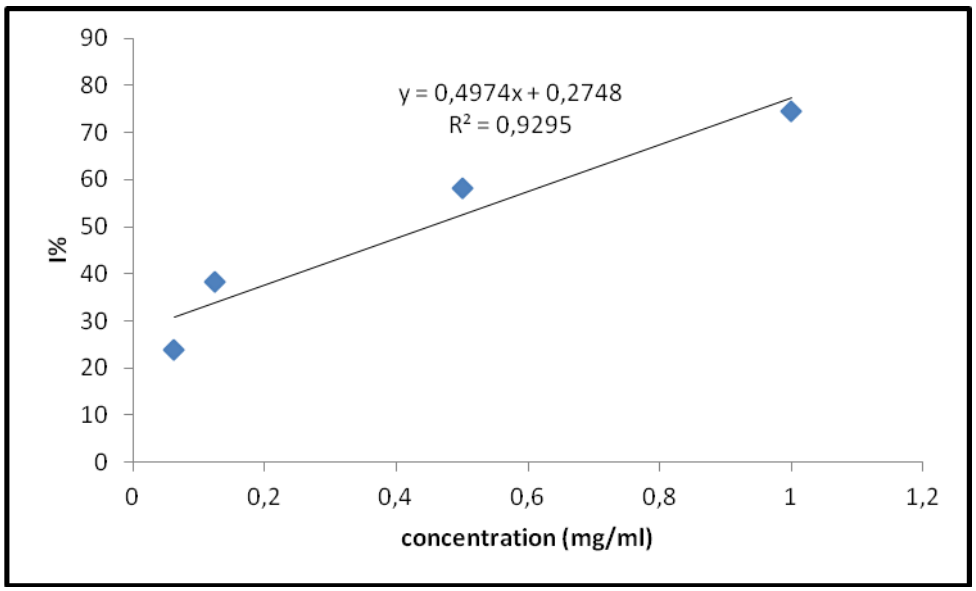
الشكل.IV .19: منحنى المستخلص الإيثانولي O_P



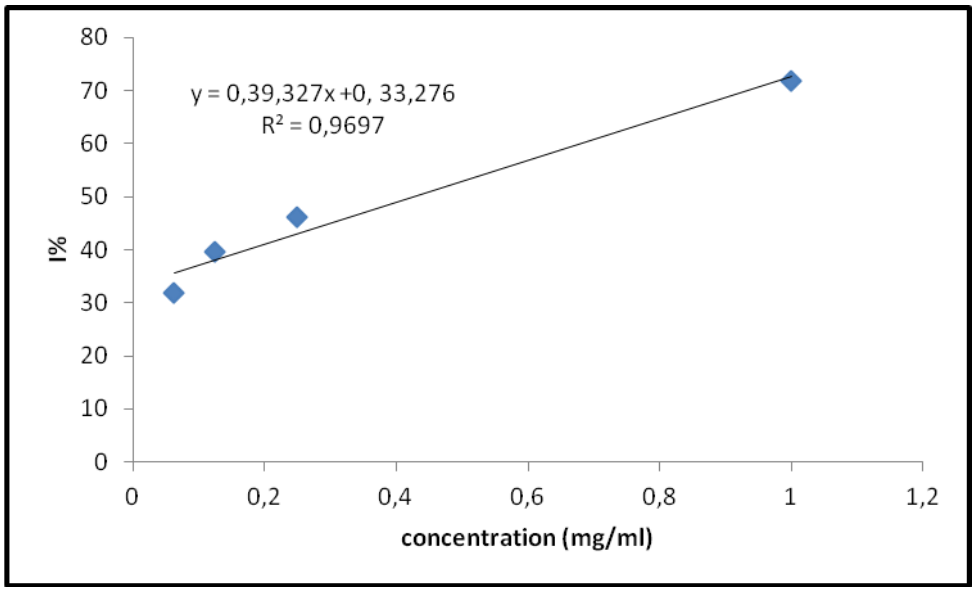
الشكل.IV .20: منحنى المستخلص الإيثانولي C_i



الشكل.IV .21: منحنى المستخلص الإيثانولي G



الشكل.IV .22: منحنى مستخلص الأسيتون C_i



الشكل.IV .22: منحنى مستخلص الأسيتون G

أيضا من خلال هذه المنحنيات نستطيع حساب قيمة IC_{50} المسجلة في الجدول التالي:

الجدول (10): يمثل مقدار IC_{50} المثبطة لجذرDPPH للعينات المدروسة

المذيب	العينة	المعادلة	IC_{50}(µg/ml)
إيثانول	O_G	y = 66.69x + 5.181	6.72049
	O_P	y = 40.94x + 34.46	3.79579
	C_i	y = 41.59x + 32.83	4.12839
	G	y = 12.56x - 1.212	40.77388
أسيتون	C_i	y = 49.74x + 27.74	4.47527
	G	y = 39.32x + 33.27	4.25483

بناء الى المعطى أنه كلما نقصت قيمة IC_{50} زادت الفعالية المضادة للأكسدة ، و من خلال المنحنيات التي تمثل منحنيات النشاطية للعينات المدروسة في التثبيط الجذر الحرDPPH° والتي من خلالها تحسب قيمة IC_{50} للعينات أظهرت ان كل من مستخلصات الإيثانول الخام تثبط الجذر الحر DPPH° بشكل يتناسب طرديا مع زيادة التركيز. و من خلال النتائج :

- نستنتج أن العينة O_P في المستخلص الإيثانولي ذات المعادلة **y = 0.4094x + 0.3446** لها أكبرفعالية مضادة للأكسدة قيمتها 3.79579 µg/ml

- نلاحظ ان العينة $\mathbf{C_i}$ في المستخلص الإيثانولي والعينتان $\mathbf{G}$و$\mathbf{C_i}$ في المستخلص الأسيتون متقاربة
- نلاحظ أن العينة $\mathbf{O_G}$ في المستخلص الإيثانولي قيمتها IC_{50} أكبر من العينات الأخرى وتكون فاعليتها المضادة للأكسدة أقل .
- نستنتج أن العينة المقارنة **G** في المستخلص الإيثانولي ذات المعادلة

y = 0.1256x - 0.1212 لها أقل فعالية مضادة للأكسدة مقارنة بالعينات الأخرى لكلا المستخلصين قيمتها IC_{50}= 40.77388 ug/ml

عموما فإن جميع المستخلصات تتمتع بقدرة عالية على تثبيط الجذر الحر DPPH° (انظر استنتاجات و توصيات).

الاستنتاج

الإستنتاجات

من خلال هذه الدراسة يمكننا استنتاج ثلاث نتائج هامة :

1- إنّ متبقيات المنتجات النباتية للعينات المدروسة (قشور الليمون والبرتقال) الموجود في الأسواق المحلية غنية بالمركبات الفعالة و التي تملك خصائص بيولوجية هامة .

2- يمكن أن نستعيض بالنواتج النباتية الطبيعية بدلاً من المواد الكيمياوية والتركيبية كمواد حافظة للمواد الغذائية الصناعية .

3- المستخلصات النباتية المستخدمة ومساحيقها نجحت في تثبيط الجذور الحرة .

الخاتمة

الخـــاتـمـــة

هدف هذا العمل هو المساهمة في دراسة الفعالية البيولوجية لمستخلصات قشور البرتقال (*Citrus reticulata*) (*Citrus sinensis*) و الليمون (*Citrus Limon*) حيث الهدف الرئيسي هو تحديد نواتج الأيض الثانوي والفعالية المضادة للأكسدة بواسطة المستخلصين الايثانول والأسيتون والتقدير الكمي للفلافونويدات وعديدات الفينول والفلافانول وتثبيط الجذر الحر DPPH ، إذ كان مردود الإستخلاص 24.175% بالنسبة لعينة البرتقال ذات الحب الكبير وأقل منها بقليل بالنسبة لليوسفي والليمون وهذا في المستخلص الإيثانولي ومردود ضعيف للعينات في مستخلص الأسيتون.

المستخلصات المتحصل عليها تحتوي نسبة من المركبات الفينولية ولتقديرها إستعنا بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (spectrophotomètre UV-Visible) وبإستعمال كاشف *Folin ciocalteu* تم تقدير كمية الفينولات الكلية ،وكاشف كلوريد الأومنيوم $AlCl_3$ لتقدير كمية الفلافونيدات كذلك تطرقنا لحساب التراكيز المكافئة للعينات وحساب تركيز التثبيط النصفي للجذر الحر DPPH و مقدار IC_{50} المثبطة لجذرDPPH للعينات المدروسة حيث أظهرت ان كل من مستخلصات الإيثانول الخام تثبط الجذر الحر DPPH° بشكل يتناسب طرديا مع زيادة التركيز.

إنطلاقا من هذه النتائج إستنتجنا أن المستخلص الذي يحوي نسبة أكبر من المركبات الفينولية كانت له فعالية أكبر، لذلك نتمنى أن تستكمل هذه الدراسة بأبحاث مستقبلية أفضل.

التوصيات

التوصيات

كافاق ممتدة لهذه الدراسة نضع بين ايدي قراء هذا العمل التوصيات التالية :

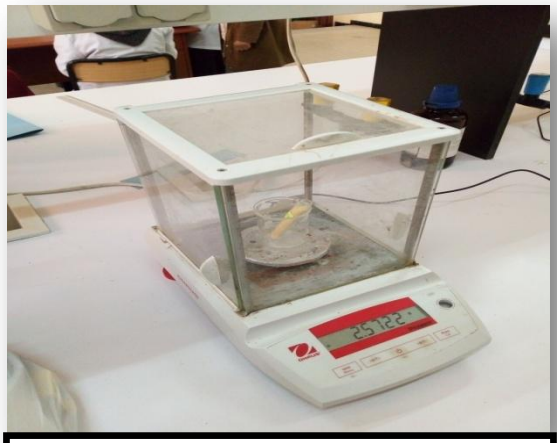
1. الدراسة التحليلية الكمية و النوعية للمركبات الفعالة للمستخدمة من خلال التعرف على تركيبها الجزيئي و تتبع مسارات تكوينها خلال مراحل النضج .
2. دراسة المحتوى الكيميائي للنباتات المستخدمة (قشور الليمون والبرتقال) وتنقية وفصل المواد الفعالة لاستخدامها مباشرة.
3. اختبار قدرة المستخلصات المستخدمة (قشور الليمون والبرتقال) على حفظ وخزن مواد غذائية مثل اللحوم والأسماك.
4. استخدام هذه المستخلصات (قشور الليمون والبرتقال) كمضادات للبكتيريا و الفطريات بسبب تأثيرها المثبط على الأحياء المجهرية.
5. استغلال النواتج العرضية للفاكهة وتجفيفها وإضافتها إلى المواد الغذائية لغرض النكهة وإطالة مدة الحفظ.
6. اختبار مواد نباتية أخرى غنية بالمواد الفينولية مثل ثمار قشور الموز و لحاء البطيخ الاحمر و الاصفر في قدرتها على حفظ المواد الغذائية.

ختاما :

نوصي شركات ومصانع الألبان و المرطبات (حلويات و بسكويت ....) باستخدام هذه النباتات كمطيبات (منكهات) ومواد حافظة في الصناعة الغذائية بديلة للمواد الحافظة الصناعية لما لها من تأثيرات سامة.

الملاحق

الملحق 01 : الأجهزة المستعملة في مخابر الكيمياء



modèle KERN ALS220-4N

ميزان حساس

modèle UV-1800، made in Japan.

جهاز

UV-Visible

modèle LIB-060M, made in Korea

حـاضـنــة

vaporateur rotatif (Rotavapor BUCHI Heating bath R 210)

جهاز التبخيرالدوراني

PH meter

جهاز PH

الملحق 02 : العينات قبل وبعد الطحن

الطحن

عينة اليوسفي "المندرين" (O_P)

الطحن

عينة البرتقال(O_G)

الطحن

عينة الليمون(C_i)

الصـورة: العـينات قبل وبعد الطـحن

ملخص :

جزء كبير من البحوث الحديثة ترتكز على دراسة الجزئيات الطبيعية ذات الفعالية المضادة للأكسدة،

يرتكز محتوى هذا العمل حول دراسة الانشطة النباتية و الفعالية المضادة للأكسدة لقشور الليمون و البرتقال و التي جلبت من السوق المحلية لولاية الوادي .

أسفر الكشف الكيميائي عن وجود اهم المركبات الفعالة في النبات و من بينها الفلافونيدات، الأنثوسيانينات، التانينات ، المركبات المرجعة،الصابونوزيدات، والقلويدات.

و قد تم التوصل من خلال حساب مردود هذه العينات فوجدنا ان المستخلص باعتماد الايثانول هو الأنسب لعملية استخلاص لهذه العينات.

كما أوضحت نتائج التقدير الكمي للفينولات الكلية والفلافونيدات الأكثر تواجد في المستخلص الايثانولي مقارنة بالمستخلص الاسيتوني الخام.

اما عن نتائج DPPH° فقد أوضحت ان المستخلص الإيثانولي والمستخلص الاسيتوني الخام متقاربين نوعا ما ، فنلاحظ ان هناك تناسب طردي عن محتوى المستخلصات من المركبات الفينولية والقدرة التثبيطية المضادة للأكسدة.

وفي الأخير نستنتج ان المستخلص الايثانولي انسب لعملية استخلاص موادها الفعالة **ان كل** المستخلصات تتمتع بقدرة عالية على تثبيط الجذر الحر DPPH°.

الكلمات الدالة : قشور الليمون و البرتقال ، نواتج الايض الثانوي ، النقع ، الفعالية المضادة للأكسدة ، لاختبار DPPH .

Résumé:

Une grande partie de la recherche moderne est basée sur l'étude de molécules naturelles à efficacité antioxydante‹

Le contenu de ce travail est basé sur l'étude de l'activité des plantes et de l'efficacité antioxydante des du cortex d'orange et citrus provenant du marché d'el-oued .

La détection chimique a révélé la présence des composés actifs les plus importants dans la plante, notamment les flavonoïdes, les anthocyanes, les tanins, les glucosides, les saponines et les alcaloïdes.

Les résultats de ces échantillons ont été obtenus en estimant que l'extrait à l'éthanol était le mieux adapté à l'extraction de ces échantillons.

Les résultats de l'estimation quantitative des phénols et des flavonoïdes totaux ont été les plus fréquents dans l'extrait éthanolique par rapport à l'extrait brut par acétone.

Pour les résultats du DPPH, nous a expliqué l'extrait éthanolique et l'extrait éthanol-eau se convergent on a remarqué qui il y a une proportionnalité entre les contenus des extraits des composants phénoliques et la capacité d'inhibition de l'antioxydante.

En conclusion, nous concluons que l'extrait éthanolique est plus approprié pour l'extraction de substances actives.Tous les extraits ont une grande capacité à inhiber la DPPH ° de racine libre .

Mots clés : cortex d'orange et citrus, Métabolites secondaires, macération, activité antioxydant, Activité anti radicalaire teste DPPH.