الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح – ورقلة

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسلي:.....

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسـم الكيمياء

رسالة محضرة لنيل شهادة

دكتوراه في العلوم

تخصص: كيمياء

من إعداد:

ربيعي عبدالكريم

تحت عنوان:

تقدير المحتوى الفينولي والفعالية المضادة للأكسدة لمنتجات النحل في الجزائر بالطرق الكهروكيميائية.

نوقشت يوم : 2016/06/02

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

أ.د/ مختار سعيدي	أستاذ	جامعة ورقلة	رئيس
أ.د/ التهامي العانز	أستاذ	جامعة الوادي	مقررا
أ.د/ محمد رضا وهراني	أستاذ	جامعة الوادي	مناقش
أ.د/ بلقاسم لقصير	أستاذ	جامعة عنابة	مناقش
د/ محمد حجاج	أستاذ محاضر "أ"	جامعة ورقلة	مناقش

السنـة الجـامعية 2016/2015

المحتويات

الشكل	الصفحة
الاهـــــــداء	
شكر و عرفان	
الملـــخـــــص	
الـــــرمـــــوز	
فهرس المحتويات	
قائمة الـــجـــداول	
قائمة الأشكـــــال	
مقدمـة عامـــــة	1
المـــراجـــــع	5

الباب الاول: الخواص الفيزوكيميائية لمنتجات النحل

الفصل الأول: عموميات حول منتجات النحل

I.1. البروبوليس	7
I.1.1. تعريف	7
I.1.2. تاريخ إستعمال البروبوليس	7
I.1.3. جني البروبوليس	8
I.1.4. التخزين	10
I.1.5. الخواص الفيزيائية (الظاهرية)	10
I.1.6. المكونات الأساسية للبروبوليس	11
I.1.7. دور البروبوليس في خلية النحل	11
I.1.8. الأهمية الطبية للبروبوليس	12
I.2. حبوب اللقاح	14
I.2.1. تعريف حبوب اللقاح	14
I.2.2. تاريخ إستعمال حبوب اللقاح	15
I.2.3. جني حبوب اللقاح	15
I.2.4. الخواص الفيزيائية (الظاهرية)	16
I.2.5. المكونات الأساسية لحبوب اللقاح	17
I.2.6. دور حبوب اللقاح في خلية النحل	18
I.2.7. الأهمية الطبية لحبوب اللقاح	18
I.3. عسل النحل	19
I.3.1. تعريف عسل النحل	19

I.3.2. تاريخ إستعمال العسل	19
I.3.3. إنتاج العسل	21
I.3.4. تخزين العسل	23
I.3.5. الخواص الفيزيائية (الظاهرية)	24
I.3.6. المكونات الأساسية للعسل	25
I.3.7. صور عسل النحل	25
I.3.8. أنواع العسل	25
I.3.8.1.حسب مكان النباتات ومسكن النحل	25
I.3.8.2. حسب المصدر النباتي	26
I.3.9. الأهمية الطبية للعسل	26

الفصل الثاني: المواد و طرق العمل

II.1.المواد الكيميائية	28
II.2.الأجهزة	28
II.3.العينات	28
II.4. خصائص المناطق التي أخذت العينات منها	29
II.4.1.الجغرافية	29
II.4.2.المناخ	30
II.4.3. الغطاء النباتي	30
II.5. التقييم الحسي لمنتجات النحل	32
II.6. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للعينات	32
II.6.1. تقدير الكثافة	32
II.6.2. تقدير الرطوبة	32
II.6.3. تقدير الشدة اللونية	33
II.6.4. قياس الأس الهيدروجيني (pH)	33
II.6.5. تقدير التوصيل الكهربائي (EC)	33
II.6.6. تقدير الاحماض الكلية	34
II.6.7. تقدير كمية المواد الغير ذائبة	34
II.6.8. تقدير السكريات	34
II.6.8.1.تمثيل المنحنيات القياسية	35
II.6.8.2. تقدير السكريات في العسل و حبوب اللقاح	36
II.6.9.تقدير كمية البروتينات	37
II.6.10. تقدير كمية الليبيدات	38
II.7. التحليل الاحصائي	38

الفصل الثالث: النتائج و المناقشة

1.III.التقييم الحسي لمنتجات النحل	39
2.III. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للعينات	41
1.2.III. تقدير الكثافة	41
2.2.III. تقدير الرطوبة	43
3.2.III. تقدير الشدة اللونية	44
4.2.III. قياس الأس الهيدروجيني (pH)	45
5.2.III. تقدير التوصيل الكهربائي (EC)	47
6.2.III. تقدير الاحماض الكلية	47
7.2.III. تقدير كمية المواد الغير ذائبة	49
8.2.III. تقدير السكريات	51
9.2.III. تقدير كمية البروتينات	54
10.2.III. تقدير كمية الليبيدات	56
11.2.III. تحليل إحصائي	57
1.11.2.III. طريقة تحليل العنصر الرئيسي (PCA)	57
2.11.2.III. طريقة التحليل العنقودي الهرمي (AHC)	61
المـــراجـــــع	64

الباب الثاني: دراسة للمركبات المضادة للأكسدة في منتجات النحل

الفصل الرابع: الاجهاد التأكسدي و مضادات الاكسدة

1.IV.الإجهاد التأكسدي	71
1.1.IV.المؤكسدات	71
1.1.1.IV.أهم أنواع الأكسجين النشطة	71
1.1.1.1.IV.جذر فوق أكسيد $(O_2^{\cdot-})$ (Superoxide anion)	72
2.1.1.1.IV. الأكسجين الأحادي $(^1O_2)$ (Singlet oxygen)	72
3.1.1.1.IV. بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) (Hydrogen peroxide)	72
4.1.1.1.IV. جذر الهيدروكسيل $(OH^{\cdot})$ (Hydroxyl radical)	73
5.1.1.1.IV. جذر أكسيد النتريك $(NO^{\cdot})$ (Nitric oxide)	73
6.1.1.1.IV. كلوريد الهيدروكسيل $(HOCl)$ (Chlorid hydroxyl)	74

2.1.1.IV. مصادر أنواع الأكسجين النشطة	74
1.2.1.1.IV. الأغشية الميتكوندرية	75
2.2.1.1.IV. إنزيم (NADPH oxidase)	75
3.2.1.1.IV. إنزيم Xanthine oxidoreductase (XOR)	76
2.1.IV. تأثير الإجهاد التأكسدي على الجزيئات الداخلية	76
1.2.1.IV. فوق أكسدة الليبيدات	76
2.2.1.IV. أكسدة البروتينات	77
3.2.1.IV. أكسدة الدنا (DNA)	77
3.1.IV. الإجهاد التأكسدي و علاقته بالأمراض	77
4.1.IV. الإجهاد التأكسدي و علاقته بالشيخوخة	77
2.IV. مضادات الأكسدة	78
1.2.IV. آلية عمل مضادات الأكسدة	78
2.2.IV. مضادات الأكسدة الإنزيمية	80
3.2.IV. مضادات الأكسدة غير الإنزيمية	81
1.3.2.IV. عديدات الفينول	81
1.1.3.2.IV. تعريف	81
2.1.3.2.IV. أقسامها	82
2.3.2.IV. الاحماض الفينولية	83
1.2.3.2.IV. الأحماض الفينولية المشتقة من حمض البنزويك	83
2.2.3.2.IV. الأحماض الفينولية المشتقة من حمض السينناميك	84
3.3.2.IV. الكومارينات	85
4.3.2.IV. التانينات	85
1.4.3.2.IV. تعريف	85
2.4.3.2.IV. التانيتات المتحللة	86
3.4.3.2.IV. التانينات المتراكمة	86
4.4.3.2.IV. التانينات في منتجات النحل	86
5.3.2.IV. الفلافونويدات	87
1.5.3.2.IV. تعريف	87
2.5.3.2.IV. تصنيف الفلافونويدات	88

3.5.3.2.IV. بعض المركبات المكتشفة حديثا	89
3.5.3.2.IV. النشاطية الحيوية للفلافونويدات	91

الفصل الخامس: المواد و طرق العمل

1.V.المواد الكيميائية	93
2.V. الاجهزة	93
3.V. العينات	94
1.3.V.تحضير المستخلصات	94
2.3.V. تقدير المحتوى الفينولي و المواد الفعالة	96
1.2.3.V. تقدير كمية الفينولات	96
2.2.3.V. تقدير كمية الفلافونويدات	97
3.2.3.V. تقدير كمية الفلافونولات	98
3.3.V. تقدير بعض الأحماض الفينولية و الفلافونويدات بالكروماتوغرافيا السائلة عالية الاداء (HPLC)	99
4.V. دراسة السلوك الكهروكيميائي للمستخلصات و المركبات الفينولية	100
1.4.V. الالكتروليت المساعد	100
2.4.V. رسم المنحنيات الفولتامترية لبعض المركبات القياسية و العينات	101
5.V. التحليل الاحصائي	103

الفصل السادس: النتائج و المناقشة

1.VI.استخلاص المركبات الفعالة	104
2.VI. تقدير المحتوى الفينولي و المواد الفعالة	105
3.VI. تقدير بعض الأحماض الفينولية و الفلافونويدات بالكروماتوغرافيا السائلة عالية الاداء (HPLC)	109
4.VI. السلوك الكهروكيميائي للمستخلصات و المركبات الفينولية	114
1.4.VI.السلوك الكهروكيميائي للأحماض الفينولية أحادية الفينول	114
2.4.VI. السلوك الكهروكيميائي لحمض الكافيك	115
3.4.VI. السلوك الكهروكيميائي للفلافونويدات	116
1.3.4.VI. السلوك الكهروكيميائي للروتين	116

2.3.4.VI. السلوك الكهروكيميائي للكريستين	117
4.4.VI. السلوك الكهروكيميائي لحمض الاسكوربيك	118
5.4.VI. السلوك الكهروكيميائي للعينات	120
5.VI. تحليل إحصائي	125
1.5.VI. طريقة تحليل العنصر الرئيسي (PCA)	125
2.5.VI. طريقة التحليل العنقودي الهرمي (AHC)	130
المـــــــــراجـــــــع	133

الباب الثالث: دراسة طرق تقدير النشاط المضاد للأكسدة لمنتجات النحل

الفصل السابع: طرق تقدير النشاط المضاد للأكسدة

1.VII.الطرق الطيفية لتقدير مضادات الأكسدة	140
1.1.VII.إختبارات الفعالية المضادة للأكسدة المعبر عنها بالترولكس المكافيء (TEAC)	140
2.1.VII. اختبارات DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl)	141
3.1.VII. إختبارات أوراك ORAC (Oxygen radical absorbance capacity)	141
2.VII. الطرق الكهروكيميائية لتقدير مضادات الأكسدة	142
1.2.VII. العوامل التي ساهمت في ظهور التقنية الكهروكيميائية	143
2.2.VII. سلبيات و نقائص الطرق الطيفية	143
3.2.VII. مزايا الطرق الكهروكيميائية التحليلية	144
4.2.VII. المواد التي يمكن دراستها كهر وكيميائيا:	145
5.2.VII. إختبارات RSAR (Reactivity of superoxide anion radical)	145
6.2.VII. الطرق التي تعتمد على إنتاج الجذور الحرة ($O_2^{\cdot -}$)	145
7.2.VII. آلية انتاج جذر الاوكسجين $O_2^{\cdot -}$	146
1.7.2.VII. إنتاج الجذر الحر ($O_2^{\cdot -}$) بالطريقة الفولتامترية	146
2.7.2.VII. إنتاج الجذر الحر ($O_2^{\cdot -}$) بالطريقة الكيميائية	146

الفصل الثامن: المواد و طرق العمل

1.VIII.المواد الكيميائية	147

2.VIII. العينات	147
3.VIII. الأجهزة المستخدمة	147
4.VIII. إختبار DPPH	148
5.VIII. إختبار موليبدات الفوسفات MP	149
6.VIII. الاختبار الكهروكيميائي للقدرة المضادة للأكسدة	150
1.6.VIII. تحضير مسرى العمل	150
2.6.VIII. الالكتروليت المساعد	150
3.6.VIII. السلوك الكهروكيميائي للنظام $(O_2/O_2^{\cdot-})$ في وسط عضوي	150
1.3.6.VIII. دراسة تأثير بعض العوامل على النظام $(O_2/O_2^{\cdot-})$	151
2.3.6.VIII. دراسة تأثير بعض مضادات الاكسدة على النظام $(O_2/O_2^{\cdot-})$	151
3.3.6.VIII. دراسة تأثير العينات المدروسة على النظام $(O_2/O_2^{\cdot-})$	151
الفصل التاسع: النتائج والمناقشة	
1.IX.إختبار DPPH	152
2.IX. إختبار موليبدات الفوسفات	154
3.IX. الاختبار الكهروكيميائي للقدرة المضادة للأكسدة	154
1.3.IX. دراسة تأثير بعض العوامل على النظام $(O_2/O_2^{\cdot-})$	155
1.1.3.IX. تأثير درجة الحرارة	155
2.1.3.IX. تأثير الهواء	157
3.1.3.IX. تأثير الالكتروليت المساعد	159
4.1.3.IX. تأثير المذيب	160
5.1.3.IX. تأثير سرعة المسح	160
6.1.3.IX. أستقرارية النظام $(O_2/O_2^{\cdot-})$	161
7.1.3.IX. تأثير السكريات على النظام $(O_2/O_2^{\cdot-})$	161
8.1.3.IX. تأثير الميثانول على النظام $(O_2/O_2^{\cdot-})$	162
2.3.IX. النظام $(O_2/O_2^{\cdot-})$ في وجود المركبات الفينولية	163
3.3.IX. مضادات الاكسدة الشائعة صناعيا	165
4.3.IX. المنحنيات الفولتامترية لعينات البروبوليس	166
5.3.IX. المنحنيات الفولتامترية لعينات حبوب اللقاح	168

6.3.IX. المنحنيات الفولتامترية لعينات العسل	170
7.3.IX. طريقة حساب اجمالي قدرة مضادة للأكسدة من خلال المنحنيات الفولتامترية الحلقية	172
1.7.3.IX. القدرة المضادة للأكسدة للمركبات الفينولية	174
2.7.3.IX. القدرة المضادة للأكسدة للعينات	175
4.IX. مقارنة القدرة المضادة للأكسدة للمركبات القياسية و العينات المدروسة	178
1.4.IX. حساب مؤشر النشاط المضاد للأكسدة النسبي (RACI)	179
2.4.IX. طريقة تحليل العنصر الرئيسي (PCA)	183
المـــــــراجـــــع	185
الخاتمــة العامــة	190
ملحـــــــــــــق	

..