



الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة
ماستر أكاديمي

ميدان: العلوم والتكنولوجيا
شعبة: هندسة الطرائق
تخصص: هندسة كيميائية

من إعداد الطلبات:
بن عمر أسماء
بن قسوم صابرين

الموضوع:

دراسة الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات الكحولية لمختلف أجزاء
نبات الكينوا (Giza I)(Giza II) وكذا دراسة الفعالية التثبيطية لتآكل
الحديد.

نوقشت في: 02/ 06/ 2019

أمام لجنة المناقشة:

جامعة الوادي

رئيسا

أ. سروطي عبد الغني

جامعة الوادي.

مناقشا

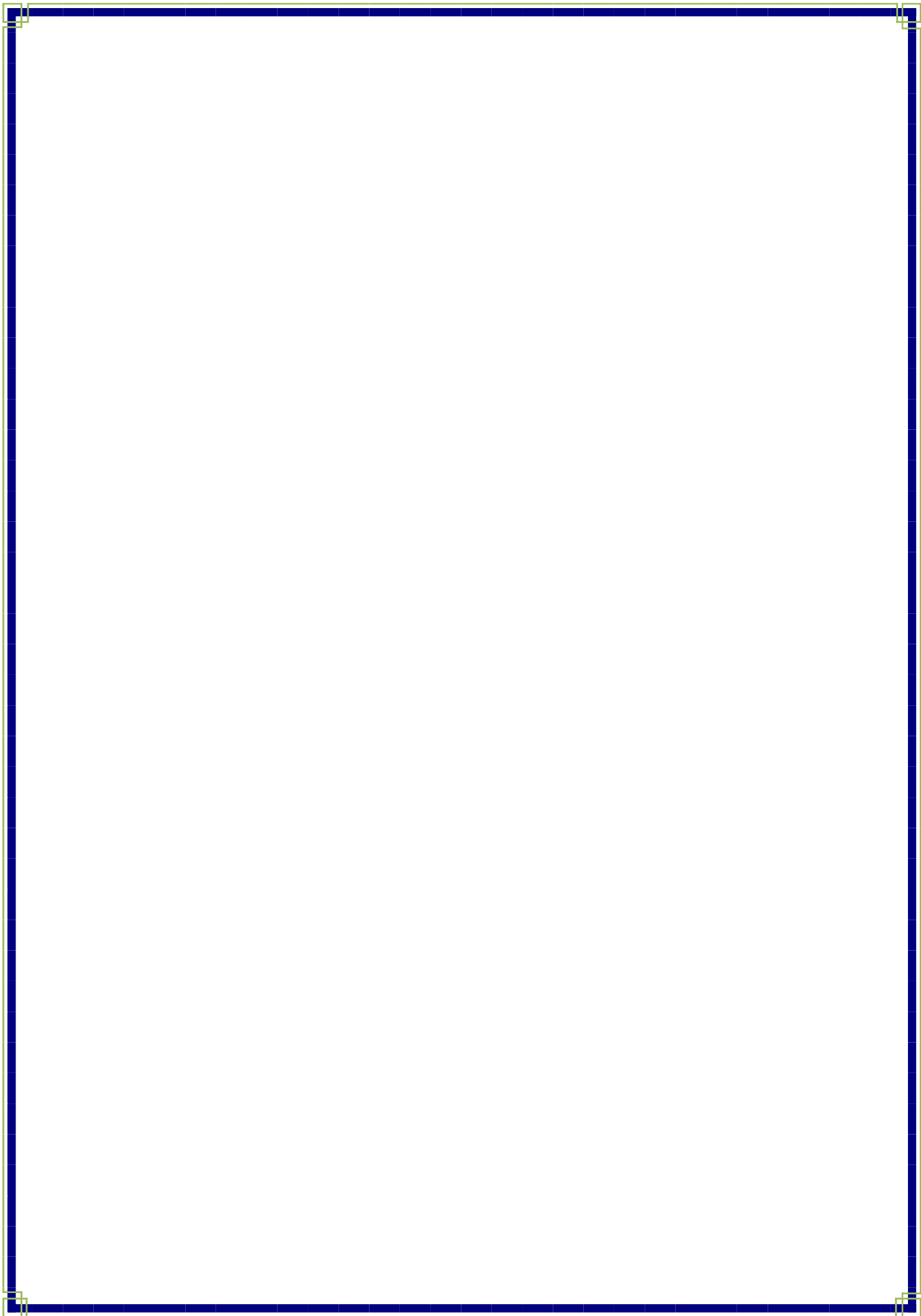
د. همامي هادية

جامعة الوادي.

مشرفا

د. شريفة بوبكري

2019/2018



شكر وعرفان

الشكر والحمد لله الذي وفقني وأعانني على إتمام هذا العمل أولا و أخيرا راجيا من المولى عز وجل أن يجعل هذا العمل فيه نفعا للعباد.

نتقدم بأخلص عبارات الشكر وأسمى عبارات العرفان والامتنان إلى الأستاذة الفاضلة **بوبكري شريفة** على قبولها وتحملها أعباء الإشراف على هذا العمل وتوجيهنا ونصحنا لنا حيث تعلمنا منها أبعاديات البحث العلمي، كما نشكرها على المعاملة الطيبة التي حطينا بها من قبلها وعلى صبرها علينا، جزاك الله عنا خير الجزاء.

كما نتوجه بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة لقبولهم مناقشة هذا العمل وتقييمه، ونتقدم أيضا بجزيل الشكر إلى مدير المخبر (VTRS) **تهامي العائز** و ممسؤول مخبر التثمين وترقية الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي **طليبة علي** وإلى مديرة مزرعة البرهنة بالأغفيان **حليمة خالد** وكذلك الأستاذة الفاضلة **همامي هادية** وإلى طالبة الدكتوراه **إيمان قديري** التي لم تبخل علينا بنصائحها وتوجيهاتها طيلة فترة العمل.

كما لا يفوتني أن أتقدم بخالص شكري إلى أساتذتنا الكرام الذين أشرفوا على تكويننا خلال مشوارنا الدراسي دون أن أنسي زميلاتي وزملائي في الدراسة وكافة طلبة قسم هندسة الطرائق والبيتروكيمياء كما تتسع دائرة شكري إلى جميع موظفي وعمال المخبر على ما قدموه لنا من نواصع ومساعدات وفي الأخير إلى كل من مد لي يد العون والمساعدة من قريب أو من بعيد ولو بكلمة طيبة أو دعاء .

الاهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى أُمِّي الغالية وأبِي احنون

إلى من كانوا يضيئون لي الطريق ويساندوني اخوتي

إلى رفقاء مشواري الدراسي زملائي

إلى الشخص الذي جعلني أرى في الهندسة الكيماوية الشيء المختلف



قائمة الفهارس

فهرس الرموز:

A_0 : الامتصاصية الضوئية للجذر الحر في غياب المستخلصات .

A : الامتصاصية الضوئية للخليط (الجذر + المستخلص) بعد مرور زمن.

Abs : امتصاصية المحاليل عند طول موجي معين .

AAT : النشاط المضاد للأكسدة الكلي .

B_a : معامل تافل الأنودي .

B_c : معامل تافل الكاتودي .

a_a ، b_a : ثوابت تافل الأنودية.

a_c ، b_c : ثوابت تافل الكاتودية .

C_{eq} : التركيز المكافئ .

$DMSO$: Dimethyl Sulfoxide .

$DPPH$: 1-1,picrylhydrazyl -2- diphenyl

ΔE_p : الفرق بين E_{pc} و E_{pa} .

ΔG : الطاقة الحرة .

EE : إلكتروكيميائي - إلكتروكيميائي .

ECE : إلكتروكيميائي - كيميائي - إلكتروكيميائي .

EC : إلكتروكيميائي - كيميائي.

E_{pc} ، E_{pa} : كمونات النتوءات المصعدية والمهبطية .

E_c : جهد الإتران الكاتودي.

E_G : جهد الإتران الأنودي .

E : فرق الجهد في الخلية .

ϵ : إلكترون .

E° : الكمون النظامي.

E_{eq} : كمون التوازن.

$E_{i=0}$: كمون لما $i=0$.

E_{corr} : كمون التآكل .

ECS : إلكترود الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيوم.

E_{pc} : كمون النتوء المهبطي .

E_{pa} : كمون النتوء المصعدي.

EAG: المكافئ الغرامي.

F: ثابت فارادي.

mv: ملي فولط .

n : عدد الإلكترونات المتبادلة .

nm: نانومتر.

n: فرق الجهد .

R%: مردود التنشيط.

R: ثابت الغازات المثالية.

T: درجة الحرارة.

[OX]/[Red] : تركيز المؤكسد على تركيز المرجع .

sec : الثانية.

ohm: الأوم .

pH: درجة الحموضة أو الأس الهيدروجيني .

ppm: الجزء من المليون 10000/1.

V₀: سرعة التآكل في غياب المثبط .

V: سرعة التآكل في وجود المثبط.

i: كثافة التيار.

I₀: شدة الضوء الوارد.

I: شدة الضوء الصادر .

IC₅₀: تركيز المستخلص الفينولي للقضاء على 50 % من الجذور الحرة.

I%: النسبة المئوية لتنشيط الجذور الحرة.

y: السنة.

λ: طول الموجة.

λ_{max}: طول الموجة الأعظمية .

α: معامل التحول .

Z_i: الممانعة الخيالية.

Z_R: الممانعة الحقيقية.

μA: ميكروأمبير.

π: الإستقطابية.

فهرس الجداول

الصفحة	قائمة الجداول	الجدول
9	التصنيف العلمي لنبات الكينوا	1 –I
16	يوضح نسب الغذائية المتواجدة في الكينوا	2 –I
24	أصناف المركبات الفينولية وبعض مصادرها	1 –II
27	مصادر الجذور الحرة	2 –II
59	الأجهزة المستعملة	1 -V
59	الأدوات المستعملة	2 –V
60	المحاليل المستعملة	3 -V
65	جدول يمثل قيم الإمتصاصية لحمض الغاليك	4 –V
72	يمثل التراكيز المختلفة لحمض الأسكوربيك وكثافة التيار الموافقة له	5 –V
75	يمثل تراكيز حمض الأسكوربيك لمختلف الإضافات في الخلية للحمض	6 –V
	يمثل تراكيز حمض الأسكوربيك لمختلف الإضافات في الخلية للحمض	7 –V
84	نتائج الكشف الأولى للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا (جيزة 1/جيزة 2) في الأزهار .	1 -VI
85	نتائج الكشف الأولى للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا (جيزة 1/جيزة 2) في الأوراق.	2 –IV
85	نتائج الكشف الأولى للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا (جيزة 1/جيزة 2) في البذور.	3 –IV
86	نتائج الكشف الأولى للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا (جيزة 1/جيزة 2) في الساق .	4 –IV
86	نتائج الكشف الأولى للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا (جيزة 1/جيزة 2) في الجذور .	5 –IV
88	قيم مردود الإستخلاص	6 –IV
89	قيم الإمتصاصية للتراكيز المحضرة للنوع (جيزة 1) لنبات الكينوا	7 –IV
89	قيم الإمتصاصية للتراكيز المحضرة للنوع (جيزة 2) لنبات الكينوا	8-IV
90	يمثل كميات الفينولات الكلية في مستخلصات الكينوا (جيزة 1، جيزة 2)	9-IV
94	يمثل قيم IC ₅₀ لكل المستخلصات نبات الكينوا (جيزة 1 / جيزة 2)	10-IV
97	يمثل مختلف قيم الفعالية المضادة للأكسدة الكلية AAT للعينات	11-IV
98	البيانات الإلكتروكيميائية للمستخلص الإيثانولي للساق (جيزة 1)	12-IV
98	البيانات الإلكتروكيميائية للمستخلص الإيثانولي للساق (جيزة 2)	13-IV
99	البيانات الإلكتروكيميائية للمستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة 1).	14-IV
99	البيانات الإلكتروكيميائية للمستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة 2)	15-IV

99	البيانات الإلكتروكيميائية للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة 1)	16-IV
99	البيانات الإلكتروكيميائية للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة 2)	17-IV
99	البيانات الإلكتروكيميائية للمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 1)	18-IV
107	يمثل قيم IC_{50} لمختلف العينات المدروسة	19-IV
109	قيم (K_{ox}/K_{Red}) الناتجة عن تداخل الجذر (O_2) مع حمض الأسكوربيك والمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2)	20-IV
110	يمثل قيم $\log (1/[C])$ و $\log i / (i_0 - i)$ لحمض الأسكوربيك والمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2).	21-IV
110	قيم ثابت الترابط K والطاقة الحرة للترابط ΔG الناتجة عن تداخل الجذر (O_2^-) ومضاد الأكسدة	22-IV
112	قيم كثافة التيار لحمض الأسكوربيك والبذور (جيزة 2) الموافقة لسرعات مختلفة.	23-IV
113	قيم معامل الانتشار لحمض الأسكوربيك والمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2).	24-IV
116	نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة 2)	25-IV
181	نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة 1)	26-IV
120	نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة 1)	27-IV
122	نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة 2)	28-IV
124	نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للساق (جيزة 1)	29-IV
126	نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للساق (جيزة 2)	30-IV
128	نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 1)	31-IV
130	نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2)	32-IV

فهرس الاشكال

الصفحة	فهرس الأشكال	الشكل
7	الموطن الأصلي للكينوا	1-I
8	التوزيع الجغرافي لإنتاج الكينوا في العالم	2-I
10	صورة فوتوغرافية للجذر نبات الكينوا	3-I
10	صورة فوتوغرافية للساق نبات الكينوا	4-I
11	صورة فوتوغرافية لأوراق الكينوا	5-I
12	صورة فوتوغرافية لنورة نبات الكينوا	6-I
13	صورة فوتوغرافية لأزهار الكينوا	7-I
14	صورة فوتوغرافية لبذور الكينوا	8-I
14	مخطط توضيحي يمثل مراحل نمو نبات الكينوا	9-I
15	صورة فوتوغرافية للأمراض المحتملة لنبات الكينوا	10-I
23	الصيغة الكيميائية لفينول بسيط	1-II
36	المنحنى العام للفولطامتري الحلقي	1-III
37	الخلية المستعملة في الفولطامتري الحلقي	2-III
38	منحنى الفولطامتري الحلقي للنظام السريع (عكوس)	3-III
38	منحنى الفولطامتري الحلقي لنظام بطئ	4-III
46	صورة التآكل المنتظم	1-VI
47	رسم تخطيطي للتآكل الغلفاني (ثنائي المعدن)	2-VI
47	صور تآكل الإجهادي (تآكل الشقوق).	3-VI
47	صورة للتآكل بين الحبيبات	4-VI
48	صورة للتآكل الاختياري (الانتقائي)	5-VI
48	صورة التآكل بالتعرية	6-VI
48	صورة للتآكل التصدعي	7-VI
49	صورة التآكل الموضعي	8-VI
52	منحنى الإستقطابية	9-VI
54	منحنى تافل	10-VI
63	طريقة الحصول على المستخلص الخام	1 -V
64	الصيغة الكيميائية لحمض الغاليك	2 -V
65	المنحنى القياسي لحمض الغاليك	3 -V

66	4 -V	يمثل آلية تثبيط العامل المضاد للأكسدة مع الجذر الحر الثابت DPPH
68	5 -V	رسم تخطيطي للخلية الكهروكيميائية
69	6 -V	فولتاموغرام الحلقي نموذجي لعملية عكسية بسيطة للحد من الأكسدة والإرجاع.
69	7 -V	التركيب التجريبي للجهاز المستعمل
70	8 -V	فولتاموغرام الحلقي للألكتروليت ($\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
72	9 -V	المنحنيات الفولتامترية الحلقية للتركيز (0.1 - 1 مل) لحمض الأسكوربيك
73	10 -V	المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك
76	11 -V	منحنى نسبة تثبيط الجذر الأكسجيني النشاط بدلالة التركيز للمركب القياسي حمض الأسكوربيك .
77	12 -V	فولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأكسجين (a) وفولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأكسجين في وجود 2.2 مل من حمض الأسكوربيك (b) المذابين في DMSO و 0.045M من $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$ بسرعات مسح مختلفة .
78	13 -V	فولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأكسجين في وجود تراكيز متزايدة من حمض الأسكوربيك في DMSO و $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$ سرعة المسح 100mv/s
79	14 -V	صورة لقطعة الفولاذ الكربوني المستعملة
79	15 -V	صورة فوتوغرافية لإلكترود العمل المستعمل
88	1 -IV	مردود الإستخلاص لكل العينات المدروسة
90	2 -IV	كمية الفينولات الكلية بالملغ مكافئ لحمض الغاليك/غ من المستخلص (mgEAG/g).
91	3 -IV	منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للأزهار (جيزة 1)
91	4 -IV	منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للساق (جيزة 1)
92	5 -IV	منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للأوراق (جيزة 1)
92	6 -IV	منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للبذور (جيزة 1).
92	7 -IV	منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للأزهار (جيزة 2)
93	8 -IV	منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للساق (جيزة 2)
93	9 -IV	منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز البذور (جيزة 2)
93	10 -IV	منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للأوراق (جيزة 2)
94	11 -IV	مقارنة قيم IC_{50} لكل المستخلصات
95	12 -IV	الفولتاموغرام الحلقي لمستخلصات الأوراق (جيزة 1 / جيزة 2)
96	13 -IV	الفولتاموغرام الحلقي لمستخلصات الأزهار (جيزة 1/جيزة 2)
96	14 -IV	الفولتاموغرام الحلقي لمستخلصات الساق (جيزة 1 / جيزة 2)
96	15 -IV	الفولتاموغرام الحلقي لمستخلصات البذور (جيزة 1 / جيزة 2).
97	16 -IV	مقارنة نتائج مضادات الأكسدة الكلية AAT للعينات المختلفة

- 100 17-IV فولتامو غرام تغيرات كمية الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$) بإضافة (0.1ml 0.22) من المستخلص الإيثانولي للساق (جيزة1) بسرعة مسح 100mv/s
- 100 18-IV فولتامو غرام تغيرات كمية الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$) بإضافة (0.1ml 1.3) من المستخلص الإيثانولي للساق (جيزة2) بسرعة مسح 100mv/s.
- 101 19-IV فولتامو غرام تغيرات كمية الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$) بإضافة (0.1ml 1.8) من المستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة1) بسرعة مسح 100mv/s.
- 101 20-IV فولتامو غرام تغيرات كمية الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$) بإضافة (0.1ml 1.9) من المستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة2) بسرعة مسح 100mv/s
- 102 21-IV فولتامو غرام تغيرات كمية الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$) بإضافة (0.1ml 0.9) من المستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة1) بسرعة مسح 100mv
- 102 22-IV فولتامو غرام تغيرات كمية الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$) بإضافة (0.1ml 1.5) من المستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة2) بسرعة مسح 100mv/s
- 103 23-IV فولتامو غرام تغيرات كمية الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$) بإضافة (0.1ml 1.7) من المستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة1) بسرعة مسح 100mv/s
- 103 24-IV فولتامو غرام تغيرات كمية الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$) بإضافة (0.05ml 1.6) من المستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة2) بسرعة مسح 100mv/s
- 104 25-IV منحني نسبة تثبيط الجذر الأكسجيني النشاط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة1).
- 104 26-IV منحني نسبة تثبيط الجذر الأكسجيني النشاط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للساق (جيزة1)
- 105 27-IV منحني نسبة تثبيط الجذر الأكسجيني النشاط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة1)
- 105 28-IV منحني نسبة تثبيط الجذر الأكسجيني النشاط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة1).
- 105 29-IV منحني نسبة تثبيط الجذر الأكسجيني النشاط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة2).
- 106 30-IV منحني نسبة تثبيط الجذر الأكسجيني النشاط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للساق (جيزة2).
- 106 31-IV منحني نسبة تثبيط الجذر الأكسجيني النشاط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة1)
- 106 32-IV منحني نسبة تثبيط الجذر الأكسجيني النشاط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة2)
- 106 33-IV منحني نسبة تثبيط الجذر الأكسجيني النشاط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة2).
- 107 34-IV يمثل قيم IC_{50} لتثبيط الجذر الأكسجيني النشاط لمختلف العينات

- 111 35-IV المنحنيات الفولطامترية الحلقية باستعمال قطب الكربون الزجاجي المشبع بالأكسجين DMSO و 0.045M من $[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$ وفي مختلف سرعات المسح (100 mV/s إلى 500) ل: 0.22ml من حمض الأسكوربيك (AA) ، 1ml من البذور (جيزة 2).
- 112 36-IV منحني الخطي ل i_{pa} بدلالة $\sqrt{v}$ للاوكسجين المشبع DMSO و 0.045M من $[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$ لحمض الأسكوربيك لمختلف سرعات المسح (100mv/s إلى 500).
- 113 37-IV منحني الخطي ل i_{pa} بدلالة $\sqrt{v}$ للاوكسجين المشبع DMSO و 0.045M من $[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$ لمستخلص البذور (جيزة 2) لمختلف سرعات المسح (100mv/s إلى 500).
- 114 38-IV منحني الإستقطاب $i=f(E)$ للفولاذ الكربوني في غياب المثبط في وسط آكال (HCL 0.1M)
- 114 39-IV منحني تافل للفولاذ الكربوني في غياب المثبط في وسط آكال (HCl 0.1M).
- 115 40-IV منحني الإستقطاب $i=f(E)$ للأوراق (جيزة 2) بتركيز 2000ppm و 1400ppm (HCl 0.1M).
- 115 41-IV منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للأوراق (جيزة 2) بتركيز 1400ppm و 2000ppm (HCL0.1M).
- 117 42-IV منحنيات الإستقطاب $\log i=f(E)$ للأوراق (جيزة 1) بتركيز 1400ppm و 2000ppm (HCL0.1M).
- 117 43-IV منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للأوراق (جيزة 1) بتركيز 1400ppm و 2000ppm (HCL0.1M).
- 119 44-IV منحني الإستقطاب $i=f(E)$ للأزهار (جيزة 1) بتركيز 2000 ppm و 1400ppm (HCl 0.1M).
- 119 45-IV منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للأزهار (جيزة 1) بتركيز 2000ppm 1400ppm و (HCl 0.1M).
- 121 46-IV منحني الإستقطاب $i=f(E)$ لأزهار (جيزة 2) بتركيز 2000 ppm و 1400ppm (HCl 0.1M).
- 121 47-IV منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للأزهار (جيزة 2) بتركيز 2000ppm 1400ppm و (HCl 0.1M).
- 123 48-IV منحني الإستقطاب $i=f(E)$ للساق (جيزة 1) بتركيز 2000 ppm و 1400ppm (HCl 0.1M).
- 123 49-IV منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للساق (جيزة 1) بتركيز 2000ppm 1400ppm و (HCl 0.1M).
- 125 50-IV منحنيات الإستقطاب $\log i=f(E)$ للساق (جيزة 2) بتركيز 1400ppm و 2000ppm (HCl 0.1M).
- 125 51-IV منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للساق (جيزة 2) بتركيز 2000ppm 1400ppm و (HCl 0.1M).
- 127 52-IV منحني الإستقطاب $i=f(E)$ للبذور (جيزة 1) بتركيز 1400ppm 2000ppm و (HCL0.1M).
- 127 53-IV منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للبذور (جيزة 1) بتركيز 2000ppm 1400ppm و (HCl 0.1M).

129	منحنى الإستقطاب $i=f(E)$ للبذور (جيزة 2) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCl 0.1M).	54-IV
129	منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للبذور (جيزة 2) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCl 0.1M).	55-IV
131	منحنى الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في غياب المثبط في وسط آكال (HCl 0.1M).	56-IV
131	منحنى الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (الأوراق جيزة 1) في وسط آكال (HCl 0.1M).	57-IV
132	منحنى الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (الأوراق جيزة 2) في وسط آكال (HCl 0.1M).	58-IV
132	منحنى الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (الأزهار جيزة 1) في وسط آكال (HCl 0.1M).	59-IV
133	منحنى الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (الأزهار جيزة 2) في وسط آكال (HCl 0.1M).	60-IV
133	منحنى الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (للبنود جيزة 1) في وسط آكال (HCl 0.1M).	61-IV
134	منحنى الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (للبنود جيزة 2) في وسط آكال (HCl 0.1M).	62-IV
134	منحنى الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (للساق جيزة 1) في وسط آكال (HCl 0.1M).	63-IV
135	منحنى الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (للساق جيزة 2) في وسط آكال (HCl 0.1M).	64-IV

فهرس الموضوعات

.....	شكر و عرفان
.....	فهرس الجداول
.....	فهرس الاشكال
.....	فهرس الرموز
1	مقدمة عامة

الجانب النظري للدراسة

الفصل الأول: عموميات حول نبات الكينوا

6	مدخل:
7	1-1- عموميات حول نبات الكينوا:
8	2-1- التوزيع الجغرافي لإنتاج الكينوا في العالم:
8	3-1- التصنيف العلمي لنبات الكينوا:
9	4-1- التعريف بالعائلة الرمرامية :
9	5-1- الوصف العام لنبات الكينوا:
14	7-1- مراحل نمو نبات الكينوا:
15	8-1- التقنية المستعملة في الزراعة:
15	1-8-1- مواعيد الزراعة (البذر) :
15	2-8-1- طريقة السقي:
15	3-8-1- طريقة الحصاد:
15	4-9-1- طريقة التخزين:
15	5-8-1- الأمراض المحتملة لنبات الكينوا:
16	9-1- القيمة الغذائية وخصائص نبات الكينوا:
16	1-9-1- الاستخدامات:
17	2-9-1- خصائصها:
17	10-1- زراعة الكينوا في الجزائر:

الفصل الثاني: عديدات الفينول والفعالية المضادة للأكسدة

22	مدخل
23	II - 1- المركبات الفينولية:
23	II-1-1- تعريفها :

23	2- II-1-مصادر المركبات الفينولية:
23	II-1-3- أقسام المركبات الفينولية:
24	II-1-4- أهمية المركبات الفينولية:
25	II-1-5- الفاعلية المضادة للأكسدة للمركبات الفينولية:
25	II-1-6- خصائص المركبات الفينولية :
25	II-2- مضادات الأكسدة:
25	II-2-1- تعريفها :
26	II-2-2-مصادر مضادات الأكسدة:
27	II-2-3- أهمية مضادات الأكسدة:
27	II-3- الجذور الحرة:
27	II-3-1- تعريف الجذور الحرة :
27	II-3-2-مصادر الجذور الحرة:
27	II-3-3- أضرار الجذور الحرة:

الفصل الثالث : طرق تقدير النشاط المضاد للأكسدة

34	مدخل
35	III-1-الطرق الكهروكيميائية لتقدير الفاعلية مضادات الأكسدة :
35	III-2-العوامل التي ساهمت في ظهور هذه التقنية :
35	III-3-المواد التي يمكن دراستها كهروكيميائية:
35	III-4- مزايا الطرق الكهروكيميائية التحليلية:
36	III-5-الطرق الكهروكيميائية المستعملة :
36	III-5-1-الفولطامتري الحلقي :
37	III-5-1-1- الأجهزة المستعملة في الفولطامتري الحلقي :
37	III-5-1-2- الخصائص المميزة لمختلف الأنظمة في الفولطامتري الحلقي :
39	III-5-1-3-مجالات إستخدام تقنيات الفولطامتري الحلقي :
39	III-5-2- إختبارات جذر الأوكسجين النشط بواسطة تقنية الفولطامتري الحلقي:

الفصل الرابع :عموميات حول التآكل

44	مدخل
45	IV-1- عموميات حول التآكل:
45	IV-1-1- تعريف التآكل :
45	IV-1-2-أنواع التآكل:

46	3-1-IV - أشكال التآكل :
46	1-3-1-IV -التآكل المنتظم :
46	2-3-1-IV - التآكل الغلفاني أوثنائي المعدن :
47	3-3-1-IV - التآكل الإجهادي (تآكل الشقوق الإجهادي) :
47	4-3-1-IV -تآكل بين الحبيبات :
48	5-3-1-IV - التآكل الاختياري أو الفصل الإنتقائي :
48	6-3-1-IV - التآكل بالتعرية :
48	7-3-1-IV - التآكل الشقي او التصدعي:
49	8-3-1-IV - التآكل الموضعي:
49	4-1-IV -العوامل المؤثرة على التآكل:
49	2-IV - المثبطات :
49	1-2-IV - تعريف المثبط:
50	2-2-IV - تصنيف المثبطات:
50	3-2-IV - المبادئ الأساسية للمثبطات :
50	4-2-IV -العوامل المؤثرة على عمل المثبطات :
50	5-2-IV - موانع إستعمال المثبطات :
50	3-IV -الدراسة الترموديناميكية للتآكل :
50	1-3-IV - شروط حدوث التآكل :
51	2-3-IV - التوازن الإلكتروكيميائي :
51	3-3-IV -المراحل المحددة لتفاعلات التآكل :
51	4-3-IV -علاقة نرنست :
52	5-3-IV -حساب سرعة التآكل :

الجانب التطبيقي

الفصل الاول:المواد والطرق

59	V- المواد والطرق :
59	1-V -الأجهزة والمواد المستعملة :
59	1-1-V -الأجهزة :
59	2-1-V -الأدوات :
60	3-1-V -المحاليل :
61	2-V -طريقة العمل :

61	V-1-2- جمع العينات :
61	V-2-2- الكشف الأولى للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا :
62	V-3- تعريف الإستخلاص :
62	V-1-3- الإستخلاص صلب - سائل :
62	V-2-3- تحضير المستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا (جيزة1/جيزة2):
63	V-4- التقدير الكمي بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية :
63	V-1-4- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية :
64	V-2-4- التقدير الكمي للفينولات الكلية :
66	V-5- تقدير الفعالية المضادة للأكسدة :
66	V-1-5- الاختبار الكيميائي لمضادات الأكسدة :
67	V-2-5- الاختبار الكهروكيميائي لمضادات الأكسدة :
67	V-1-2-5- اختبار الفولطامتري الحلقي :
74	V-2-2-5- تقدير الفعالية المضادة لجذر الأوكسجين النشط بواسطة تقنية الفولطامتري الحلقي :
78	V-6- تقدير الفعالية التثبيطية للتآكل باستخدام الطريقة الكهروكيميائية :
79	V-1-6- الشروط التجريبية لطريقة المستعملة :
80	V-2-6- طريقة العمل :
80	V-3-6- طريقة العمل المتبعة لرسم المنحنيات :

الفصل الثاني : النتائج والمناقشة

84	VI-النتائج والمناقشة:
84	VI-1- نتائج إختبارات الكشف الأولى:
84	VI-1-1- إختبارات الكشف الأولى لبعض المواد الفعالة في نبات الكينوا :
87	VI-2- مردود الإستخلاص:
89	VI-3- التقدير الكمي للفينولات الكلية بواسطة جهاز مطيافية الأشعة UV-Visible :
91	VI-4- الفعالية المضادة للاكسدة :
91	VI-1-4- نتائج القدرة التثبيطية للجذر الحر DPPH :
95	VI-2-4- نتائج الفولطامتري الحلقي :
100	VI-3-4- نتائج الفعالية المضادة لجذر الأوكسجين النشط بواسطة تقنية الفولطامتري الحلقي :
114	VI-5- نتائج الفعالية التثبيطية للتآكل :
114	VI-1-5- منحنى الإستقطاب وتافل :
131	VI-2-5- منحنيات الممانعة الكهربائية :

132	خاتمة
132	ملاحق

مقدمة

مقدمة عامة

يعد طب الأعشاب فرع من فروع الطب المكمل أو البديل وذلك لأن النباتات الطبية تؤدي دورا هاما في حماية صحة الإنسان وتحسين حياته ، ويزداد الاهتمام بدراسة النباتات الطبية إذ تحتوي على عدد كبير جدا من المكونات الفعالة طبيا التي تعكس الإمكانات العلاجية الكبيرة لها .

ويعرف النبات الطبي على أنه النبات الذي يحتوي في عضو أو أكثر من أعضائه المختلفة على مادة كيميائية واحدة أو أكثر بتركيز منخفض أو مرتفع ، ولها القدرة الفيزيولوجية على معالجة مرض معين أو على الأقل تقلل من أعراضه .

وقد عرف العالم Dragendroff أن كل شيء من أصل نباتي فهو طبي .

حيث تحتوي بعض النباتات الطبية على مركبات كيميائية ذات فائدة و أهمية كبيرة تكون نواتج ثانوية من عمليات الأيض داخل النبات،تستخدم لأغراض ديمومة حياتها أو الحماية والدفاع ضد كائنات حية أخرى , يمكن أن تسمى بالنواتج الطبيعية أو الثانوية وغالبا ما يطلق عليها المواد الفعالة .

منذ القدم استخدمت هذه المركبات (بشكل مستخلصات خام) كعقاقير إلا أن تنقية وتشخيص العديد من هذه المواد الفعالة ذات تأثير بيولوجي، لا يزال يشغل علماء الصيدلة والكيمياء وعلوم الحياة، حيثانصب الاهتمام نحو تأثيرمستخلصات النبات الخام على عدد من السلالات البكتيرية والفطرية الممرضة، والنشاطية المضادة للأكسدة وتثبيط أو كبح عمل الجذور الحرة وغيرها،من خلال إيجاد طريقة أو نظام استخلاص محدد. يعتمد استخلاص المواد من النباتات حيث تتغير هذه الطرق بين المستخلصات على المذيبات والجزء النباتي المعد للاستخلاص .

وقبل الشروع في عمليات الاستخلاص وجب على الباحث أولا الكشف الكيميائي عن نواتج الأيض ثم الاستخلاص ثانيا ، وفي عملنا هذا لقد وقع الاختيار على نبات الكينوا بنوعيه (جيزة 1 /جيزة 2) التي تم جلب حبوبها من مزرعة البرهنة لإنتاج البذور بالأغصان والقيام بزراعتها في منطقتنا من أجل توفيرها للدراسة في هذا البحث لغنائها بالمواد الفعالة .

ويهدف هذا البحث أولا إلى التقدير الكمي لعديدات الفينول الكلية و ثانيا دراسة الفعالية المضادة للأكسدة لنبات الكينوا ومقارنة بين نوعيه (جيزة 1/ جيزة 2) بطرق كيميائية وإلكتروكيميائية ،و أخيرا دراسة فعلها التثبيطي على تآكل معدن الفولاذ الكربوني .

حيث تم تقسيم هذا العمل إلى جزئين :

الجزء الأول : الدراسة النظرية وتتضمن أربعة فصول .

الفصل الأول : عموميات حول نبات الكينوا.

الفصل الثاني : مضادات الأكسدة والجذور الحرة .

الفصل الثالث : طرق تقدير النشاط المضاد للأكسدة .

الفصل الرابع :عموميات حول التآكل .

الجزء التطبيقي:ويتضمن فصلين .

الفصل الأول : المواد والطرق .

الفصل الثاني : النتائج والمناقشة .

الجانِب

النظري للدراسة

الفصل الأول

عموميات حول نبات الكينوا

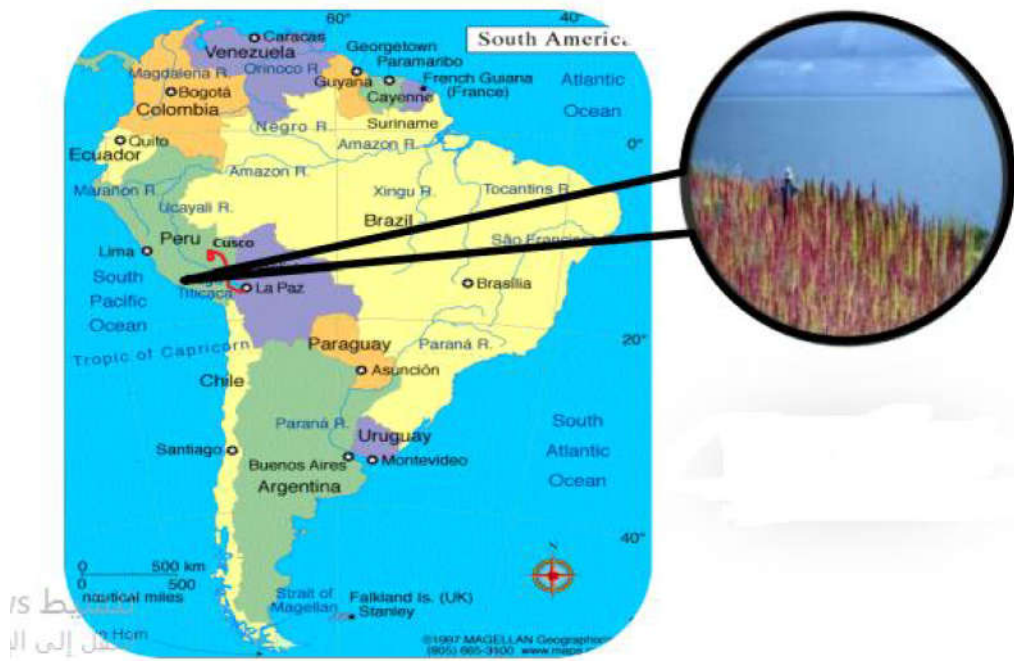
مدخل:

تعتبر جبال الأنديز في أمريكا الجنوبية الموطن الأصلي لمحصول نبات الكينوا بأصنافه المختلفة، ولقد عُرف نبات الكينوا عند قبائل الأنكا قديما بـ "أم الحبوب" لوفرتها وقيمتها الغذائية العالية حيث كانت تشكل مصدرهم الغذائي الأساسي منذ سنين طويلة، ولقد أقرت منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة (FAO) سنة 2013 السنة الدولية للكينوا [2,1]



1-I- عموميات حول نبات الكينوا:

نبات الكينوا أحد نباتات عائلة الرمرامية ، وموطنه الأصلي جبال الأنديز في أمريكا الجنوبية الشكل (1-I) ، وبدأت حاليا تنتشر زراعته في أماكن أخرى من العالم، ولقد كانت الكينوا أحد الأغذية الرئيسية لشعوب جبال الأنديز قبل عصر الأنكا ،حيث كان يتم تحميص الحبوب ثم طحنها حتى تصبح دقيقا تصنع منه أنواع مختلفة من الخبز والعجائن،بل ويتم إنتاج مشروب التشيتشا وهو المشروب التقليدي لسكان الأنديز [3] .



الشكل (1-I): الموطن الأصلي للكينوا [3] .

لقد بدأ الاهتمام بالكينوا بشكل كبير في الثمانينات، وبات لها دور ملموس في تحقيق الأمن الغذائي للأجيال الحالية وفي المستقبل أيضا، ويعتقد أن الكينوا يمكن أن تلعب دورا هاما في القضاء على الجوع وسوء التغذية والفقر وخاصة في البلدان النامية، كما تساعد منظمة الأغذية والزراعة -FAO- نشر وإنتاج هذا المحصول في كل من مصر، الجزائر، العراق، إيران، لبنان، موريتانيا، السودان واليمن. وأيضا في مواجهة نقص إنتاج الأغذية ذات النوعية الجيدة التي تكفي لإطعام سكان العالم في ظل تغير المناخ، حيث تزرع الآن في أكثر من 80 بلدا، من ضمنها فرنسا و إنجلترا و السويد و الدانمارك و هولندا و إيطاليا ، كما يجري تطوير زراعتها في كينيا و الهند والولايات المتحدة وكندا و تتبنى منظمة -FAO- الترويج لزراعة الكينوا كجزء مهما من استراتيجيتها ، لتشجيع زراعة المحاصيل التقليدية أو المنسية كوسيلة للإسهام في توفير الأمن الغذائي، و قد جاء هذا نتيجة إدراك حقيقة أن الإنتاج المتواصل للمحاصيل المهجورة و المهملة يمكن أن يساعد في معالجة التحديات التي تواجه العالم في العصر الحديث.

I-2-التوزيع الجغرافي لإنتاج الكينوا في العالم:

تنمو الكينوا بشكل طبيعي في جميع بلدان جبال الأنديز، من كولومبيا مروراً بالأرجنتين إلى جنوب تشيلي، وتعتبر الدول الرئيسية المنتجة للكينوا على مستوى العالم هي البوليفيا وبيرو والاكوادور [4]، ويمتد إنتاجها من خط عرض 5 درجات شمالاً إلى خط عرض 43 درجة جنوباً، وتمتد نطاقات توزيعها على خطوط الارتفاع من المستوى سطح البحر إلى 4000 متر فوق مستوى سطح البحر، حيث يوجد أكبر تنوع وراثي لها، في منطقة الألتبلانو (الهضاب المرتفعة) في بوليفيا والبيرو (الوثيقة 2)، وقدرة الأصناف المختلفة على النمو على ارتفاعات ومناطق مناخية مختلفة هي ما يمكنه أن يلعب دوراً كبيراً في تحسين الأمن الغذائي [5].

وقد أدت قدرة الأنواع المختلفة للكينوا على التكيف في مناطق متنوعة وأجراء تجارب في بلدان مختلفة في أفريقيا، آسيا، وأوروبا، وأمريكا الشمالية. وقد نجحت زراعتها حتى الآن في بلدان مثل الولايات المتحدة، والمغرب، وكينيا، والهند، وغيرها من الدول [6].



الشكل (I-2): التوزيع الجغرافي لإنتاج الكينوا في العالم [6].

I-3-التصنيف العلمي لنبات الكينوا:

تعتبر الكينوا نبات عشبي من أشباه الحبوب، ذات بذور صغيرة من (1.5 - 2 مم) وهي تنتمي إلى العائلة الرمرامية حسب [7]. ومنذ 2009 صُنفت من جديد حسب تصنيف الفيلوجينيتيكي (APG III) [8] في العائلة الرمرامية كما هو موضح في الجدول (I-1):

جدول (I-1): التصنيف العلمي لنبات الكينوا.

Plantae	المملكة
Magnoliophyta	القسم
Magnoliopsida	الطائفة
Caryophyllales	الرتبة
Amaranthaceae	الفصيلة
Chenodiaceae	العائلة
Chenopodium	الجنس
C.Quinoa	النوع
Chenopodium quinoa willd	الاسم العلمي

I-4- التعريف بالعائلة الرمرامية :

تعرف باسم عائلة (البنجر أو الشمندر)، اي عائلة كبيرة نسبيا من الأعشاب المعمرة وتضم حوالي 160 جنس و1400 نوع [9]. معظمها تتواجد في المناطق الجافة والمالحة في العالم. ويتضمن بعضها الأعشاب الضارة في المناطق المزروعة [10]، تتمثل في 32 جنس و66 نوع في المملكة العربية السعودية، معظم ما تضمه هذه العائلة من النباتات هي أعشاب وشجيرات لكن تضم أيضا بعض الشجيرات الطويلة وأشباه الأشجار.

I-5- الوصف العام لنبات الكينوا:

نبته الكينوا نبتة منتصبه يصل ارتفاعها ما بين 30 و300 سنتمتر، وذلك بحسب نوع الكينوا وتركيباتها الوراثية والظروف البيئية المحلية وخصوبة التربة، وتكون كينوا الوديان أطول من التي تنمو على ارتفاعات تزيد على 4000 متر فوق سطح البحر وفي المناطق الباردة، وتصل الكينوا أقصى ارتفاع لها في الأماكن المحمية الخصبة، كما تتنوع ألوانها تبعاً للتركيب الوراثي والمرحلة الفيزيولوجية [11].

❖ الجذر:

المجموع الجذري للكينوا محوري الشكل وقوي وعميق، كما أنه ليفي ومتفرع الى حد ما، وهو ما يساعدها على مقاومة الجفاف ويوفر للنبتة الثبات اللازم [12]، والجذر الرئيسي سهل التمييز عن الجذور الثانوية الكثيرة على الرغم من أن مظهره يشبه الكتلة المتشابكة الكبيرة، وأول ما ينمو عند الإنبات الجذير، الذي يستمر في النمو حتى يشكّل الجذر، وفي حالات الجفاف يمكن أن يصل عمقه الى 180 سنتيمتر، مع ظهور جذور جانبية

أيضاً. وتظهر الجذيرات أو الشعيرات الجذرية على ارتفاعات مختلفة، وتكون في بعض الحالات سهلة القصف ورفيعة للغاية. وفي حالات استثنائية قليلة تنخلع النبتة من التربة بسبب الرياح أو الرطوبة المفرطة [13]. وتتخلعفي أحيان كثيرة بسبب وزن العنقود الزهري المتفرّع، ويرتبط عمق الجذر على نحو وثيق بارتفاع النبتة، يتفاوت عمق الجذر والتفرّعات وتوزيع الجذيرات تبعاً للتركيب الوراثي، وتوجد كذلك تركيبات وراثية أكثر قدرة على تحمّل المياه الزائدة بسبب اتساع مجموعها الجذري.



الشكل (3-I): صورة فوتوغرافية للجذر لنبات الكينوا.

❖ الساق:

ساق الكينوا أسطواني الشكل عند قاعدة النبتة وزاويّ عند التفرّعات، فالأوراق متعاقبة ما يجعلها تعطي شكلاً رائعاً. أما غلط الساق فهو متفاوت [14]، وهناك تركيبات وراثية ذات تفرعات وفيرة (كينوا الوديان)، بما في ذلك قاعدة الساق (كينوا مستوى سطح البحر)، وتركيبات أخرى وحيدة الساق (كينوا المرتفعات)، وتركيبات وراثية وسيطة، ويتفاوت لون الساق من الأخضر الى الأحمر بحسب التركيب الوراثي وكثافة البذر ووفرة المغذيات، وفي أحيان كثيرة يكون مخطّطاً ذا إبطٍ مخضّب بالأحمر أو الأرجواني [15]. وللساق قشرة جُلَيْدِيْنِيَّة ولحاء صلب مندمج مع أغشية السيليلوز، ويوجد في داخله نخاع يتحلل عند النضج مخلفاً فراغاً جافاً إسفنجياً، وبالنظر الى غنى الساق بالبيكتين والسيليلوز، فانه يمكن استخدامه لصناعة اللبّ والورق إلا أن شكل النبتة يمكن أن يتغير بسبب مهاجمة الحشرات لها أو نتيجة للأضرار الميكانيكية وتأثيرات الجزّ مثل كثافة البذر والأسمدة العضوية، ويتفاوت قطر الساق تبعاً للتركيب الوراثي وقرب البذور من بعضها عند الزراعة والتسميد وظروف الجزّ، فيتراوح بين 1 و8 سنتيمتر.



الشكل (4-I): صورة فوتوغرافية لساق نبات الكينوا.

❖ الأوراق:

الأوراق متعاقبة وتتكون من عُنيق (مِعلق الورقة) ونَصل (صفيحة الورقة)، والعُنَيْقات طويلة رفيعة، ومحززة في جزئها العلوي، ويتفاوت طولها في النبتة الواحدة [16]، أما الأنصال فهي متعددة الأشكال في النبتة الواحدة، شبه معينية، مثلثة أو سنانية، منبسطة أو مموجة، سميكة تماماً، كما أنها لحيمة وطرية، ومغطاة ببُلورات أكرالات الكالسيوم، الحمراء أو الأرجوانية أو البُلورية على الوجهين. وأوراق الكينوا ماصة للرطوبة، ما يجعلها تجذب الرطوبة في الليل، وهي تتحكم جيداً بالنتج الزائد من خلال ترطيب خلايا حراسة الثغيرات، كما أنها تعكس أشعة تتجنب الضوء للحد من الإشعاعات الشمسية المباشرة وبذلك السخونة المفرطة، وحوافها مفرضه أو مسننة أو ملساء [17].

ويتفاوت عدد الأسنان بحسب التركيب الوراثي، فيتراوح بين بضعة أسنان وما قد يصل إلى 25 سنناً. كذلك يتفاوت حجم الورقة، ففي الجزء السفلي من النبتة تكون الأوراق كبيرة، شبه معينية ومثلثة، بينما تكون في الجزء العلوي صغيرة وسنانية، بازغة في كثير من الأحيان من النورة بطول لا يتجاوز 10 ملمتر وعرض 2مليمتر [17].

ويتفاوت لون الورقة بصورة كبيرة، من الأخضر إلى الأحمر مع أنساق لونية مختلفة، ويمكن أن يصل طولها حتى 15 سنتمتر وعرضها 12 سنتمتر، كذلك تحتوي الورقة على عروق مرئية وبارزة جداً تبدأ من المِعلق ويبلغ عددها بشكل عام ثلاثة عروق، وتحمل بعض التركيبات الوراثية عدداً كبيراً من الأوراق والبعض الآخر عدداً أقل، حيث تحمل كينوا الوديان في العموم كمية وفيرة من الأوراق، ما يجعلها تعدّ مصدراً جيداً لعلف الماشية، كذلك يتفاوت لون الأوراق تبعاً للتركيب الوراثي، فهي تحتوي على صبغيات حمراء وأرجوانية وصفراء مكونة من بيتالينات، هي صبغيات بيتاسيانين (حمراء- أرجوانية) وبيتازانتين (صفراء معا) [17].



الشكل (I-5): صورة فوتوغرافية لأوراق الكينوا.

❖ النّورة:

العنقود الزهري المتفرع ذو شكل نموذجي، فهو يتكون من محور مركزي وفروع ثانوية وثالثية وزيادات تسند الكُنب، وذلك بسبب طريقة ترتيب الأزهار ولأن المحور الرئيسي يكون أكثر تطوراً من المحاور الثانوية، ويمكن أن يكون العنقود مرتخياً (قطيفياً) أو مدمجاً (كُبيبيّاً)، مع وجود تشكلات وسيطة تمثل خصائص الانتقال بين المجموعتين، فيكون كُبيبيّاً عندما تشكل العناقيد الزهرية مجموعات كروية مدمجة ذات زُنيدات قصيرة متقاربة للغاية، فتعطي مظهراً مدمجاً متماسكاً، ويكون قطيفياً عندما تكون الكُنب متطاولة ويحمل المحور المركزي فروعاً ثانوية وثالثية كثيرة تحمل الأزهار ضمن عناقيد مرتخية نسبياً، وقد أعطي هذا الاسم بسبب شبهه بعناقيد أزهار جنس القطيفة [18].

وتختلف طول العنقود الزهري المتفرع تبعاً للتركيب الوراثي ونوع الكينوا ومكان نموها وخصوبة التربة، ويمكن أن يصل طوله 30 الى 80 سنتيمتر وقطره ما بين 5 الى 30 سنتيمتر، ويتراوح عدد الكُنب للعنقود الواحد ما بين 80 و 120 وعدد البذور ما بين 100 و 300، وقد تم العثور على عناقيد زهرية متفرعة كبيرة ينتج الواحد منها نحو 500 غرام من البذور [18].



الشكل (I-6): صورة فوتوغرافية لنورة نبات الكينوا.

❖ الأزهار:

تتصف أزهار الكينوا بأنها ناقصة ولاطئة، وليس لها تويجيات، وهي تشكل تويجاً يتكون من خمسة أجزاء زهرية تيبالويد وكأسية الشكل، يمكن أن تكون خُنثى وذات مدقات (أنثى) وذات أسدية، ما يشير إلّا أنها يمكن أن تكون ذاتية التلقيح أو خلطية التلقيح [19].

وللأزهار بصورة عامة بيريجونيوم كأسي محاط ببُلورات أكزالات الكالسيوم ذات اللون البلوري عموماً، لها خمس كأسيات خضراء ومجموع أعضاء تذكير نباتي ذو خمس أسدية قصيرة وانحناءات صفراء وخيوط قصيرة ومدقة ذات ميسم مركزي ريشيّ ومتشعب له فرعان إلى ثلاثة فروع مسمية، أما المبيض فهو إهليلجي علوي وحيد الحجرة [20].

وتكون الأزهار الخنثى الموجودة في الكُبة قميّة وتبرز بين المدقات، وحجم الأزهار صغير جداً يصل في أقصاه إلى 3مليمتر في حالة الأزهار الخنثى، في حين تكون المدقات أكثر صغراً، ما يجعل تناولها من أجل التهجين والجشّ أمراً صعباً.



الشكل (7-I): صورة فوتوغرافية لأزهار الكينوا.

❖ الثمرة:

ثمرة الكينوا ثمرة فقيرة تُستخرج من مبيض علوي وحيد الحجرة، وهي ذات تناظر ظهري بطني وشكلها أسطواني- عُديسي، وهي أعرض قليلاً صوب المركز، ويوجد على الجزء البطني للثمرة لطخة ناجمة عن إقحام الثمرة في الكرسي الزهري، وللثمرة بيريجونيوم يغطي البذرة تماماً ويحتوي على بذرة وحيدة متفاوتة اللون يتراوح قطرها بين 1.5 و 4 ملمتر، وتتفصل البذرة بسهولة عند النضج، ويمكن أن تبقى أحياناً ملتصقة بالحبّة، بما في ذلك عقب الدرس، ما يجعل إكثارها صعباً، وبيريجونيومغشاء ذو لون عاجي شفاف، وهو سِنخيّ البنية له طبقة من الخلايا المضلّعة- المستديرة، وجدران رقيقة ملساء، والثمرة جافة مُطبّقة في غالبية التركيبات الوراثية، تسقط بذورها على الأرض عند النضج في البرية وفي عيّات الأصناف لدى بنوك الجيرمبلازم[18].

❖ البذرة:

هي الثمرة الناضجة من دون بيريجونيوم، وهي ذات شكل عُديسي أو إهليلجي أو مخروطي أو كروي، ويتجلّى فيها ثلاثة أجزاء: الإبيسبيرم والجنين والبيريبيبرم[12]، ولالإبيسبيرم أربع طبقات: طبقة خارجية خشنة هشة ويمكن فركها بسهولة، وهي تحتوي على الصابونين الذي يعطي الحبة طعمها المرّ ويتفاوت التصاقه بالبذرة تبعاً للتركيب الوراثي، وتكون خلاياها متطاولة وجدرانها مستقيمة، أما الطبقة الثانية فهي رقيقة جداً وملتصقة ولا يمكن رؤيتها إلا عندما تكون الطبقة الخارجية شفافة، وتكون الطبقة الثالثة صفراء اللون ورقيقة وغير شفافة، والطبقة الرابعة شفافة وتتكون من طبقة وحيدة من الخلايا[15].

ويتكون الجنين من فلتتين وجذير، وهو يشكل 30% من الحجم الكلي للبذرة ويغلف البيريبيبرم مثل الحلقة، ويبلغ انحناءه 320 درجة، ولون الجنين ضارب إلى الصفرة، ويبلغ طوله 3.54 ملمتر وعرضه 0.32 ملمتر، ويمكن أن يصل طوله في بعض الحالات إلى 8.2 ملمتر، ويحتل الجنين 34% من إجمالي

حجم البذرة وكثيراً ما يكون به ثلاث فلقات، وفي مقابلة البذور الأخرى، فانه يحتوي على أعلى كمية من البروتين وهي تبلغ 35-40%، بينما يشكل البيريسبيرم من 6.3% الى 8.3% فحسب من مجموع بروتين الحبة، ويكون الجذير مخضّباً باللون البني الداكن، ويعدّ البيريسبيرم نسيج التخزين الرئيسي، فهو يتكون بصورة أساسية من حبيبات النشاء، وهو ذو لون ضارب الى البياض، ويشكل في الواقع 60% من سطح البذرة وخلاياه كبيرة تفوق خلايا الإندوسبيرم في حجمها وهي مضلّعة الشكل، ذات جدران رقيقة مستقيمة، وتحتوي على كميات كبيرة من ركام النشاء، ويتكون هذا الركام من آلاف حبيبات النشاء التي يغلب عليها الشكل السداسي، وللكينوا كذلك إندوسبيرم مكوّن من طبقات مختلفة تحيط بصورة تامة بالجنين الذي ينفصل عنه بطبقة من الهواء وقد تتصل خلايا الإندوسبيرم بالجنين على نحو مباشر بعد جفاف البذرة ليستهلكها بسرعة أثناء نموه [15].



الشكل (I-8): صورة فوتوغرافية لبذور الكينوا.

I-7-مراحل نمو نبات الكينوا:



الشكل (I-9): مخطط توضيحي يمثل مراحل نمو نبات الكينوا [21].

I-8- التقنية المستعملة في الزراعة:

I-8-1- مواعيد الزراعة (البذر):

يعتبر شهر نوفمبر بالنسبة للكينوا في مناطق زراعته الأصلية أفضل وقت لبدأ الزراعة، لكن في منطقتنا يعتبر شهر سبتمبر هو أفضل وقت لزراعته، وتزرع بكثافة نباتية قدرها 10000 - 16000 نبات في الهكتار، ويعيش في الأرض من 90 - 120 يوم ويتم الحصاد بعد ذلك [22] [27] .

I-8-2- طريقة السقي:

اما عن طريقة السقي فترتبط بطبيعة المنطقة والأمثل هو الري الموضعي غير مطلوبة لكميات كبيرة من الماء وتتردد السقي يعتمد على طبيعة التربة والمناخ، وتحتاج الكينوا من 100 الى 150 وحدة أزوت في مرحلة الإنبتا إلى ما قبل الإزهار [23] .

I-8-3- طريقة الحصاد:

فمحصول الكينوا يحصد بعد 100 إلى 120 يوم للأصناف المبكرة النضج، أما الأصناف المتوسطة النضج فتحصد بعد 150 إلى 160 يوم، وقد يحصل موعد النضج بعد 120 إلى 200 يوم بالنسبة للأصناف متأخرة النضج [24] .

I-9-4- طريقة التخزين:

لتخزين بذور الكينوا يجب توفير درجة حرارة 10م° أو أقل في مكان جاف في أكياس ملائمة للتخزين إذا كان لفترة قصيرة، أما إذا كانت لفترة أطول من سنتين أو أكثر فيجب وضعها في غرف تبريد ودرجة حرارة أقل (18- م°) في أكياس يستحسن أن تكون من مادة بوليتان ألومنيوم [22] , [23] .

I-8-5- الأمراض المحتملة لنبات الكينوا:

تتعرض يرقات العثة لنبته الكينوا في مراحلها الأولى (من ورقتين إلى ست ورقات) فتحدث فيها ثقبوب، بالإضافة إلى المن، نطاط الورق وحشرة السونة، اما الأمراض الأكثر شيوعا على الكينوا فهي البياض الزغبي والتبقع الورقي [1] .



الشكل (I-10): صورة فوتوغرافية للأمراض المحتملة لنبات الكينوا.

I-9- القيمة الغذائية وخصائص نبات الكينوا:

يبين الجدول التالي القيمة الغذائية لنبات الكينوا:

الجدول (I-2): يوضح نسب الغذائية المتواجد في الكينوا [25].

المكونات	الكمية
الكربوهيدرات	64 غرام
النشاء	54 غرام
فيتامين الريبوفلافين	0.32 مليغرام
فيتامين الثايمين	0.36 مليغرام
فيتامين (هـ)	2.4 مليغرام
الحديد	4.6 ملغرام
الزنك	3.1 ميليغرام
الفوسفور	457 مليغرام
حمض الفوليك	184 مليغرام

I-9-1- الاستخدامات:

• التغذية البشرية :

يأكل بنو البشر الحبوب، والأوراق الطرية التي يصل محتواها من البروتين 3.33 % من المادة الجافة، وفي بعض الأحيان أقل يأكلون كذلك العناقيد الزهرية المتفرعة، كما تستخدم كحبوب كاملة أو دقيق خام أو محمص أو رقائق، و يمكن تحضير السميد والمسحوق سريع الذوبان منها بطرق مختلفة [26].

• أعلاف الحيوانات :

تستخدم النبتة كلها كعلف أخضر، كما يتم استخدام مخلفات الحصاد لتغذية الأبقار والضأن والخيول والطيور الداجنة [26].

• الاستخدامات الدوائية:

تستخدم أوراق الكينوا وساقها وحبوبها لأغراض دوائية: مداواة الجروح والحد من التورم وتخفيف ألم (كآلام الأسنان) وتطهير مجرى البول، كما تستخدم في تجبير العظام ومعالجة النزيف الداخلي وكطارده للحشرات، كما يمكن استخدام الصابونين المستخلص من الكينوا المرة في الصناعات الصيدلانية، وكذلك في معالجة آثار

انخفاض مستويات الكوليسترول الشديد، و يمكن استخدام الصابونين كمضاد حيوي ولمكافحة الفطريات، وذلك كشواهد على خواصه الصيدلانية الكثيرة.

I-9-2-خصائصها:

- ✓ لها القدرة على النمو في الظروف البيئية والمناخية القاسية.
- ✓ تتحمل الملوحة وفقّر التربة.
- ✓ تتحمل درجة الحرارة ما بين 4° و 38° درجة مئوية.
- ✓ تتحمل الجفاف (لا تحتاج إلى كميات كبيرة من المياه للسقي) .
- ✓ يمكن زراعتها على ارتفاع يصل إلى 4000 م فوق سطح البحر.
- ✓ غذاء صحي غني بالبروتينات والألياف والأحماض الأساسية وقليل من السكريات.
- ✓ لها دورة زراعية قصيرة غير مكلفة ماديا في الإنتاج.
- ✓ فهي بدون غلوتين (علاج لبعض الأمراض) وهي مطلوبة في الأسواق نظرا لقيمتها الغذائية.
- ✓ أول البلدان المنتجة للكينوا هي البيرو وبوليفيا حيث يصل الانتاج العالمي إلى 7000 طن [10].

I-10-زراعة الكينوا في الجزائر:

لقد أكد الخبراء خلال ورشة حول إطلاق المشروع الإقليمي للمساعدة التقنية على انتاج الكينوا أن إدراج زراعة هذه النبتة الشبيهة بالحبوب بالجزائر يفتح أفقا كبيرة للتنمية بسبب تكيفها مع كل المناخات وتم التوضيح أن تجارب إدراج الكينوا في الجزائر ستتم على مستوى المحطات التجريبية لمؤسسات البحث والتنمية التابعة لقطاع الفلاحة، وأشارت حمادة نائب مدير مكلفة بالبحث بوزارة الفلاحة والتنمية الريفية إلى أن " الأمر يتعلق أساسا ببحث حول نموها وقدرتها الإنتاجية في مختلف المناطق الفلاحية الإيديولوجية مع الحرص على أن لا تكون هذه النبتة الجديدة مضرّة بالنسبة لباقي النباتات".

وحسب بعض المختصين فإن أهمية هذه النبتة تكمن في قدرتها على مقاومة الظروف المناخية القاسية (الجفاف وفقّر التربة والملوحة) مؤكدين على نجاعتها في مكافحة التصحر لاسيما وأنها تنمو في وسط جاف حيث يمكن ان تعطي مردودا مقبولا [29] .

بالنظر لتحملها الملوحة يمكن زراعة الكينوا في الجزائر حيث يشغل هذا النوع من النباتات مساحات واسعة من التربة لاسيما في غرب وجنوب البلاد حسب تأكيد الخبراء خلال هذه الورشة ، ان توسيع نطاق زراعة الكينوا التي دخلت إلى الجزائر منذ سنة 2014 في إطار مشروع تعاون بين وزارة الفلاحة والتنمية الريفية والصيد البحري و منظمة الأغذية و الزراعة "الفاو" التابعة لهيئة الأمم المتحدة ، من شأنه أن يوفر موارد مالية إضافية للفلاحين المحليين علاوة على المساهمة في ضمان الأمن الغذائي وتقليل من فاتورة استيراد القمح على المدى المتوسط والطويل [30].

✓ المراجع باللغة العربية :

- [1] ربيع , ق .جويل ,ب. المساعدة التقنية لتعزيز النظام الغذائي من الكينوا في الجزائر ،مصر العراق، إيران ،لبنان ،موريتانيا ،السودان، اليمن ،TCP\RAB\3403، لبنان.
- [3] عمرو سعد شمس.(2017). مقدمة عن المحصول الكينوا - المشروع الإقليمي للكينوا - مركز البحوث الزراعية - معهد البحوث الحقلية - جمهورية مصر .
- [21] زراعة الكينوا ، دليل الفلاح، وزارة الفلاحة والصيد البحري والتنمية القروية والمياه والغابات،المملكة المغربية .
- [22] آمال ،ف. تقنيات زراعة الكينوا ، المعهد التقني للتنمية الزراعية الصحراوية ، بسكرة .
- [23] معلومات من مزرعة البرهنة وإنتاج البذور بالأغنيان ITDAS، جامعة، الوادي .
- [24] أبوبكر .ع.ط، عبد الله .أ.، دراسة إستكشافية حول محصول الكينوا في مصر ، كلية الزراعة، جامعة المينا ، مصر
- [28] نجم الدين،ب . صالح،ع.دراسة بعض أصناف نبات الكينوا .
- [29] سارة،ن. (2014/01/26).الكينوا الحبوب العجيبة للقضاء على الجوع في الجزائر، جريدة الفجر ،مقالات 4،
- [30] نوال،ح.(2014/01/26).وزارة الفلاحة تقرر تجريب زراعة نبتة الكينوا في الجزائر ،جريدة المساء ،مقالات،12.

✓ المراجع باللغة الأجنبية :

- [2] International Years (<http://www.un.org/en/events/observances/years.shtml>) Nations Unies.
- [4] Matiacevich,S.B ; Castellion .M .L; Maldonado.S.B ; and Buera .M.P ; (2006). Water – dependent thermal transition in quinoa embryos .thermochimica Acta.448:117-122.
- [5]FAO ; (2013). Descripteurs pour le Quinoa et ses espèces sauvages apparentées .
- [6] FAO ;(2013) . Save and grow . Roma .Italy .Page .vii
- [7] Cronquist.K;(1981). The Families and Genera of vascular Plants .Universitat Hamburg.Germany.
- [8] Chase.M.W et Reveal.J.L; A phylogenetic classification of the land plants to accompany APG III;Bot .J.Linn .Soc ;Vol.161, octobre 2009;p:122-127.

- [9] Harborne.J.B; (1973).flavonoides in lito eduction publishing inc london phtochemistry.Ed.J.B.
- [10] Herbs .A;(1980). Consise Guide in colour. F.stary .v.Jivasek; Hamyn. London.1
- [11] Leonardus A.den Toom ; (2016). The effect of Salinity on plant growth and grain production of non-bitter varieties of chenopodium quinoa wageningen UR;25th of february.
- [12] Ganadarilles. H.(1979). Botànica. In: Tapia M.E;Gandarilles H.;Alandia S; Cardozo A; Mujica A; ortiz R; et al ; editors . la quinua y la Kaniwa: cultivos andinos . Bogotà , Colombia ; centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo (CIID); Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas (IICA); 20-44.
- [13] Pacheco A; Morlon P.(1978). Les sistemas radiculuras de les plantas de interés economico en el altiplano de purno : un estudio preliminar . proyecto de Investigacion y Mejormiento de las condiciones de desarrollo de la Agricultura del Altiplano de Puno , Peru .
- [14] Jacobsen S.E ;Stolen O .(1993).Quinoa – Morphology ; phenology and prospects for its production as anew cropin Europe .Eur.J.Agron, 2(1);19-29.
- [15] Mujica A; Izquierdo J; Marathee J .P .(2001).Origen y descripcion de la quinua .In :Mujica A ; Jacobsen S .E.Izquierdo J.Marathee J.P.y FAO, editors .Quinua (chenopodium quinoa willd) : ancestral cultivo andino ; alimento del presente y futuro .CIP.UNAP.FAO.CD.cultivos Andinos Version 1.0 Santiago .Chile .
- [16]Gallardo. M; Pardo. F; Gonzales .J.(1996) .Efecto del CINa sobre et contenido de betalainas en chenopodium quinoa willd .XXI Reuion Argentina de Fisiologia Vegetal 20-22 de marzo ; Mendeza ;Argentina ;284-285.
- [17] Gandarillas H ; (1968b) .Razas de quinua . Ministerio de Agricultura .Division de Investigaciones Agrícolas Boletin Experimental N°4 ; la Pas .Bolivia ; p :53.
- [18] Risi .C.J ;Galwey N.W(1984) .the chenopoduim graines of the Andes : Inca crops for modern agriculture .Adv .Appl.Biol ,10,145-216.
- [19] Humziker A .T.(1943) .los especios alimenticias de Amaranthus y chenopodium cultivadas por los Indinoos de America .Rev.Argent .Agron ; 30(4).297-353.

- [20]Valencia Chamorro S .A.Quinoa .In :Cabalero B.2^{ème} éd .Encyclopedia of Food Science and nutrition (vol 8) ; Amesterdam; Academic Prees 2003; 4895-4902.
- [25]Souci ,Fachmann, Kraut : la composition des aliments .Tableurs des valeurs nutritives ; 7^{ème} édution ; 2008 . Med Pham Scientific Publishers / Taylor & Francis ; ISBN 978-3-8047-5038-8 .
- [26] Camen .D ; (2008). Diversité génétique et reponse aux contraintes du climat : une étude de cas à partir de la biologie des population de quinoa (chenopodium quinoa willd) de Bolivie , thèse de docteur ; faceulte universitaire des sciences Agrononiques de gembloux ; p :157 .
- [27] FAO;(2011). Quinoa an ancient cropto contribute to world food secrity .

الفصل الثاني

عديد اتالفيينولو الفعالية المضادة للاكسدة

مدخل

المنتجات الطبيعية هي مركبات عضوية من أصل طبيعي ، فهي مواد أنتجتها الكائنات الحية ، و أكثر هذه المكونات أهمية هي تلك التي تؤدي دورا في تفاعلات داخل النباتات ، و التي يتم فصلها من النباتات ، و الكائنات الحية الدقيقة [1] وهي تصنف الى قسمين:

القسم الأول : مركبات داخلية في التفاعلات الأولية و تشير عادة إلى غالب العمليات الأيضية الأساسية (مركبات الأيض الأولى) التي ينتج عنها الأحماض الكربوكسيلية البسيطة و الأحماض الأمينية ، السكريات ، الدهون ، البروتينات [2] ، وتعتبر مركبات هذا القسم هي المواد الأولية لمركبات تؤلف في مجملها القسم الثاني .

القسم الثاني: متمثلة في مركبات الأيض الثانوي ، إذ يمكننا تصنيف هذه الأخيرة حسب تركيبها الكيميائي إلى أربع مجموعات كبيرة [3] :

✓ التربينات و مشتقاتها.

✓ المركبات الفينولية .

✓ المضادات الحيوية و الفيتامينات .

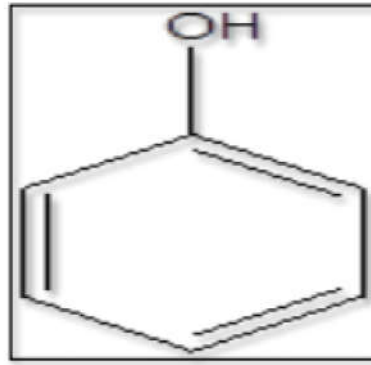
✓ القلويدات وأشباهاها [4].

و سنهتم في هذا الفصل بدراسة المركبات الفينولية .

II - 1- المركبات الفينولية:

II-1-1- تعريفها :

تمثل عديدات الفينول مركبات أو نواتج الأيضية الثانوية المتميزة باحتوائها على مجموعة أو عدة مجموعات من هيدروكسيل، متغيرة أو غير متغيرة مرتبطة بأنوية حلقية [5] ، و تشكل متعددات جزيئات متنوعة ومنتشرة الوجود ، تمتلك تركيبة كيميائية جد متنوعة حيث تم تحديد عدة الافمن الجزيئات في العديد من النباتات [5،6] ، وتعتبر مواد بلورية صلبة في درجة الحرارة العادية وتملك درجات غليان عالية بسبب وجود الروابط الهيدروجينية بين جزيئاتها [7]، تتميز بنيتها بوجود حلقة عطرية أو أكثر مرتبطة بعدة مجاميع هيدروكسيلية حرة أو مرتبطة بمجاميع أخرى مثل الأستر والإثير ، وتختلف في عدد الحلقات وعدد ونوع المجاميع المرتبطة [8] . وتعريف أكثر دقة هي عبارة عن نواتج الأيض الثانوي الحاوية على حلقة بنزين أو أكثر تحمل مجموعة هيدروكسيل حرة أو مرتبطة بوظيفة أخرى، تكونت حلقاتها من حمض الشيكيميك او متعددة الاسيتات [9].



Phénole simple

الشكل (II-1): مركب فينولي بسيط .

II-1-2- مصادر المركبات الفينولية:

ان للمركبات الفينولية انتشار واسع في المملكة النباتية وتعتبر كنواتج ثانوية لعملية التركيب الضوئي، وتعد الفواكه أحد أغنى المصادر لهذه المركبات فضلا عن كون هذه المركبات مصدرا غذائيا فان لها تأثيرات فزيولوجية عديدة [10]، تتمركز الاجزاء الهوائية خاصة الأزهار والأوراق وذلك بشكل ايتروزيادات تنوب في الماء تتمركز في حوصلة الخلية وتتواجد بصورة أقل في الخضر والحبوب و أوراق الشاي [11].

II-1-3- أقسام المركبات الفينولية:

يضم قسم مركبات الفينولية حوالي 8000 مركب مقسمة إلى عدة أصناف منها مدونة في الجدول التالي :

الجدول (1-II): أصناف المركبات الفينولية وبعض مصادرها [12، 13].

الهيكل الأساسي	الصنف	أمثلة	بعض المصادر
C_6	الفينولات البسيطة	الكاتشيول	في عديد الأنواع
$C_6 - C_1$	أحماض البنزويك	بارا-هيدروكسو بنزويك	الفراولة
$C_6 - C_3$	أحماض السيناميك الكومارينات	حمض الكافيك حمض الفريوليك سكوبوليتين	البطاطا، التفاح الليمون
$C_6 - C_4$	النافثوكينون	جغلون	الجوز
$C_6 - C_2 - C_6$	الستلبيينات	ريسفيراتول	الكروم
$C_6 - C_3 - C_6$	الفلافونويدات الإيزوفلافونويدات	كاتشين النارنجينين ديديزين	الفواكه الحمراء الخضر، التفاح، العنب، السوجا
$(C_6 - C_3)_n$	اللينين		أنوية الفواكه

توجد العديد من التصنيفات التي قسمت المركبات الفينولية الى مجموعات، فقد صنفها العالم (داكوستا) (2003) حسب البنية إلى عدة أقسام أهمها : الأحماض الفينولية ، الفلافونويدات، التانينات ، الستلبيينات، اللينين، الصابونيات [14] ، أما العالمان (هاربورني) و (سيموندس) (1964) فصنفها حسب إنتشارها وتعقيدها إلى عائلة المركبات الفينولية قليلة الإنتشار (الفينولات البسيطة)، واسعة الإنتشار (الأحماض الفينولية، الفلافونيدات، الكومارينات) و المركبات الفينولية النباتية المتواجدة في الطبيعة على صور بوليمرات (التانينات و اللينين) [15].

4-1-II- أهمية المركبات الفينولية:

يكن دور الفينولات في مراقبة نمو و تطور النباتات بطريقة مباشرة أو غير مباشرة ،و ذلك بتشكيلها معقدات مع هرمون النمو [16، 17]، وقد لوحظ أيضا أن الفينولات تلعب دورا هاما في وقاية النباتات من الأمراض التي تسببها البكتيريا و الفطريات ، فهي مبيدات للحشرات أو مضادات حيوية ، و بعض النباتات تفرز مركبات فينولية على مستوى الأوراق و الجذور كمواد سامة ضد نمو النباتات المتطفلة [18].

و من الأدوار المعروفة أيضا للفينولات هي الحماية و الوقاية من الأشعة ضد البنفسجية [19]، كما أن لديها خصائص مضادة للفطريات و مضادة للجراثيم [20] .

II-1-5- الفعالية المضادة للأكسدة للمركبات الفينولية:

تمتلك المركبات الفينولية خصائص مضادة للأكسدة قادرة على كنس الجذور الحرة الناجمة عن (التدخين ، التلوث)، حيث أن حماية القلب و الأوعية الدموية بالمركبات الفينولية أصبحت الأكثر رسوخا. يتم إمتصاص المركبات الفينولية من خلال حاجز المعوي و من ثم الوصول الى الأنسجة المستهدفة ، حيث يمكن أن تؤدي إلى وقاية الجسم من تعرضه للأكسدة، و الأمراض المختلفة مثل أمراض القلب و السرطان و أمراض الأعصاب [21] .

II-1-6- خصائص المركبات الفينولية :

من المعروف أن لكل مركب كيميائي خصائص المميّزة التي تعطيه أهمية خاصة بين جميع المركبات الأخرى ، ومن هنا يمكن تلخيص الخواص الكيميائية والفيزيائية للمجاميع الفينولية أو متعدّدات الفينول فيما يلي :

- مركبات لها درجة غليان عالية بسبب إحتوائها على روابط هيدروجينية بين جزيئتها.
- تتأكسد بفعل الهواء والضوء كجميع منتجات الأيض الثانوي الأخرى.
- تمتلك الأحماض الفينولية درجة حامضية أعلى من الكحولات الأليفاتية هذا ما يجعلها تتفاعل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم وتتحول إلى أيونات الفينوكسيد بينما لا يؤثر هيدروكسيد الصوديوم في الكحول.
- تتميز متعدّدات الفينول اللاسكريدية بكونها محبة للدهون ،تستخرج بواسطة مذيبات متوسطة القطبية .
- تتميز متعدّدات الفينول السكرية بكونها أكثر قطبية تذوب في الماء والكحولات ،وتستخلص حراريا بإستعمال الأسيتون أو الكحول بتخفيفه جزئيا بالماء (2/5%) وهذا لنزع الكلوروفيل من المستخلص أما تنقية المستخلص فيكون بواسطة طريقة الإستخلاص سائل/سائل بإستعمال مذيب الأسيتات إيثيل
- لتنقية الفينولات تستعمل عدة طرق أبرزها تقنية الفصل الكروماتوغرافي [22] .

II-2- مضادات الأكسدة:

II-2-1-تعريفها:

يطلق مصطلح مضادات الأكسدة على كل مادة أو مركب له فعالية ضد الأضرار التأكسدية ، يعمل على تأخير أو الوقاية من فعل الجذور الحرة [23]، حيث تعمل مضادات الأكسدة على الحماية بعدة طرق ، إما بالتنشيط أو منع انتشارها [24]، وتوجد مضادات الأكسدة في جسم الكائنات الحية على صورة إنزيمات أو مرافقات إنزيمية أو مركبات تحتوي على عنصر الكبريت المختزل مثل الجلوتاثيون[25]كما توجد مضادات الأكسدة بصورة طبيعية في الخضروات والحبوب ومعظم النباتات الطبية، وقد زاد الاهتمام بمضادات الأكسدة في السنوات الأخيرة بسبب قدرتها على تحصين الجسم ضد غزو الجراثيم و القضاء عليه ، ووقاية الجسم من أمراض العصر الشائعة[26] .

إن مضادات الأكسدة هي مركبات إما ترتبط بالجذور الحرة فتعمل على تقويضها لتستقر وتمنع بذلك التأثير الضار الذي تلحقه بالجسم [27]، إذ تعتبر نظاما دفاعيا ضد الضغط التي تسببه ذرات الأوكسجين الشاردة لحماية خلايا الجسم، وإما لأنها تمنع تكوين الجذور الحرة أو أن تصلح الضرر الناتج عنها أي هي عبارة عن مواد مانحة لذرات الهيدروجين إنها تتحد مع الجذر وتحوله إلى مركب مستقر كما هو موضح في المعادلة التالية:



والدور الأساسي لمضادات الأكسدة هو كسر سلسلة التفاعلات الجذرية الناتجة من الأكسدة وتستطيع أن تعدل أو تصلح الإلتلاف الذي تسببه الجذور الحرة .

II-2-2- مصادر مضادات الأكسدة:

لا شك أن جميع الأغذية النباتية من الخضروات و الثمار والفواكه و معظم الأعشاب الطبية تحتوي على نوع أو أكثر من مضادات الأكسدة ، و قد تشترك عدة مضادات الأكسدة أخرى بمهمة واحدة و لا يخفى على أحد أن كل شعب عرف بفطرته تارة وخبرته تارة أخرى عددا من مضادات الأكسدة التي تتميز بقدرتها على تقوية الجسم و حفظ الشباب و الوقاية من الأمراض [27].

• مضادات أكسدة طبيعية:

تحمل العضوية أنظمة دفاعية جد فعالة و تنقسم الى نوعين : مضادات الأكسدة الأنزيمية، هذه المواد المضادة للأكسدة يمكن إستخدامها في العلاج أو محاولة الوقاية لمنع الأكسدة ، ومن مضادات الأكسدة التي يمكن أن تكون في متناول غذائنا اليومي مثل: الفيتامينات من أصل البيتاكاروتين و فيتامين ج ومن المعادن الزنك و السيلينيوم [28] .

• مضادات الأكسدة المصنعة:

تعتبر هذه الأخيرة عنصر أساسي يجب اضافته للأطعمة المعلبة للتقليل من عدم صلاحيتها الى أقصى حد وذلك لتأكيدها قبل غير هامة:

✓ بوتيل هيدروكسانيزول.

✓ بوتيل هيدروكسي تولوين.

✓ غاليت بروبيل.

✓ تترابوتيل هيدروكينون .

هذه المركبات واسعة الاستعمال في الصناعة الغذائية، لأنها فعالة و قليلة التكلفة بالمقارنة مع مضادات الأكسدة الطبيعية و الغير سامة، ولكن لها أضرار جانبية على المدى البعيد لذلك تم التخلي عنها في دول الاتحاد الأوربي مؤخرا [29].

II-3-2-أهمية مضادات الأكسدة:

كلما زادت الجذور الحرة فان قدرتها على إختراق غشاء الخلية و نفاذها للدخول يكون أكبر و هنا يكون الضرر الذي تلحقه هذه الشوارد أكبر و تصل الى الميتوكوندري و الكروموزومات و أهم مكونات الخلية و تدمرها و بالرغم أن الخلية لديها حماية ذاتية و خط دفاعي لإفراز مضادات الأكسدة الذاتية و لكن زيادة الجذور تضعف تلك القدرة من مضادات الأكسدة الذاتية و الأنزيمات التي تفرزها الخلايا و هنا تبرز أهمية مضادات الأكسدة [30].

II-3-الجذور الحرة:

II-3-1- تعريف الجذور الحرة :

تعرف الجذور الحرة بأنها أنواع كيميائية (ذرات أو جزيئات) تملك إلكترون أو أكثر حر في المدار الخارجي ، وجود هذه إلكترونات تجعل هذه الأنواع غير مستقرة وأكثر لذا تسعى لإكمال هذا النقص بهجومها على مركبات بها ذرات تملك كما من الإلكترونات [31] . تنتج الخلايا المؤكسدات النشطة بتركيز ضعيفة خلال العمليات الأيضية فكثير من التفاعلات البيولوجية تقوم بأكسدة مواد التفاعل التي يكون فيها الأكسجين الجزيئي هو المستقبل النهائي للإلكترونات ،الذي يدخل في تشكيل الأنواع الأكسجينية النشطة التي يمكن أن تكون جذرية أو غير جذرية [32]

II-3-2-مصادر الجذور الحرة:

تتكون الجذور الحرة في جسم الإنسان من مصادر داخلية وخارجية و تتمثل في [34,33]

الجدول (II-2): مصادر الجذور الحرة.

داخلية	خارجية
عمليات الأكسدة	التعرض للإشعاع
التنفس	التلوث
نقص المناعة	التدخين
الأمراض والالتهابات	الأدوية

II-3-3-أضرار الجذور الحرة:

- الضرر الواقع على البروتينات والذي يؤدي إلى فقدان طبيعة هذه البروتينات ومن ثم وظيفتها أو تحول طبيعتها إلى أشكال جديدة تؤدي إلى أمراض المناعة الذاتية [35].

- الضرر الواقع على الدهون أو الأكسدة الفوقية للدهون وهي أخطر الأضرار، ويشتمل على زيادة سيولة الجدران الخلوية وتطفر الحمض النووي وما يتبعه من موت الخلايا أو أمراض المناعة أو السرطان [36].
- تثبيط السلسلة التنفسية للميتوكوندري .
- تثبيط العديد من الإنزيمات مثل إنزيم الصوديوم - البوتاسيوم- انيياز على جدران الخلايا.
- زيادة نشاط الإنزيمات المصاحبة لإجهاد الأكسدة [37].

✓ المراجع باللغة العربية :

[1] العابد ،إ. دراسة الفعالية المضادة للبكتريا والمضادة للأكسدة لمستخلص القلويدات الخام لنبات الظمران *Trayanum nudatum* ،مذكرة تخرج لنيل شهادة ماجستير، تخصص كيمياء عضوية تطبيقية ،جامعة قاصدي مرباح ، ورقلة ،2009.

[2] محمد أكبر ، م. المنصور ، ن.حاتم ، ع.ن.تأثير بعض المستخلصات المذيبات العضوية ومستخلصات المركبات الثانوية على الأداء الحياتي لحشرة الذبابة المنزلية ،مجلة أبحاث البصرة (العمليات) العدد37،الجزء 2، 2011.

[11] زمالي ،ج. دراسة فيتوكيميائية وبيولوجية لنبته الصحراوية *Solanum Nigrum* ،رسالة مقدمة لنيل شهادة ماجستير في الكيمياء ،تخصص تحضير عضوي وفيتوكيمياء ،جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة ،2007.

[15] بن عشورة ،ص .الفعالية المضادة للأكسدة للزيوت الطيارة والمركبات الفينولية ل (*Deverra scoparia*) ،مذكرة تخرج لنيل شهادة ماجستير في الهندسة الكيميائية ،تخصص التحضير العضوي والفيتوكيميائية ،جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة ،2007 .

[22] عمراني ،أ. دور فيتامين E,C والمستخلص البوتانولي لنباتي *Suaveolens* و *Rhantherium* و *C.Sphaerocrphala.L* في الوقاية من التسسم المحرض بدواء *Sodium Valporte* لدي الفئران الحوامل دراسة *In vivo* و *In vitro* ،رسالة مقدمة لنيل شهادة دكتورا العلوم في بيولوجيا وفسيلوجيا خلية الحيوان ،جامعة قسنطينة 1 ،2013 .

[27] ريذة ،أ.أبو سمره، الجذور الحرة جملة مضادات الأكسدة وداء إلتهاب المفاصل الرثياني،جامعة دمشق ،المجلد(15) العدد(2) ،1999 .

[28] ربيعي ،ع ك . المساهمة في دراسة الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلصات بروبوليس جنوب الجزائر بالطرق الكيميائية والكهروكيميائية ،مذكرة تخرج لنيل شهادة ماجستير ،تخصص كيمياء تحليلية ومراقبة المحيط ،جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة ،2010.

[29] فرحات ،س. دراسة مقارنة فعالية المواد المضادة لأكسدة للبروبوليس لمناطق مختلفة في الجزائر حسب الخريطة المناخية بالطرق الكيميائية والكهروكيميائية ،مذكرة لنيل شهادة ماستر أكاديمي ،جامعة الوادي.

[30] ربيعي ،ع ك. تقدير المحتوي الفينولي والفعالية المضادة للأكسدة لمنتجات النحل في الجزائر بالطرق الكهروكيميائية ،مذكرة دكتوراه ،جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة ،2016.

✓ المراجع باللغة الأجنبية:

[3] J . Brumeton ,Pharmacognosie , Desciême édition , Tec – Doc, Paris.

[4] Belkhirie , cours de pharmacognosie – PG.de chimie organique et phytochimie , universite Mentoui , constantine. 2006.

[5]J.L. Guignard,L. Cosson, M.Henry , Alirégé de phytochimie. Masson, p 138-154(1985).

- [6] G. Richter, Métabolisme des végétaux, physiologie et biochimie. Presses, polytechnique et universitaire Romandes, p 328- 339.1993.
- [7]L. Salah Eddine,"Etude phytochimique et activité biologique d'extrait de des feuille de Phoenix dactylifera Ldans la région du sud d'Algérie (la région d'Oud Souf)",Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en science, Université Mohamed Khider, Biskra .2014.
- [8]] C. Manach, A .Scalbert, C. Morand, C. Remesy, L. Jimenez, Polyphenols: Food source and bioavailability. American Journal of Clinical Nutrition , p 727-747 . 2004.
- [9] B. Jean, pharmacognosie phytochimie plantes médicinales, 3eme edition Technique.et Documentation, paris .1999.
- [10] A. Hoggui ," Etude de l'activité antibactérienne de quelque plante sahariennes", Mémoire de Magister, Université de Ouargla, p4,5,8,16,19,23,24,34,36,37,39.2008.
- [12]Harborne J.B. biochemisty of phenolic compounds, academic press, london and newyork.
- [13]Wilfred V; Ralph N; Purdue University. phenolic compound biochemistry, Published by Springer.
- [14]Saliha D. A, etude quantitative des composes phenoliques des extraits de trois varietes de dattes (phoenix dactylifera l.) et evaluation in vitro de leur activite biologique, Mémoire Pour l'obtention de diplôme de Magister en Biologie , Université El-Hadj Lakhdar – Batna .2010.
- [16]ALIBERT, G., RANJEVA, R., BOUDET, M.A. Organisation subcellulaire des voies de synthèse des composés phénoliques. Physiol. Veg. 15 : 279-301. 1977.
- [17] BENHAMMOU N., Activité antioxydante des extraits des composes phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien. Thèse doctorat. Université Aboubakr Belkaïd.Tlemcen. 2012. P:174 .

- [18]HARKAT H., Hétérocycles oxygénés et composés aromatiques de *Frankenia thymifolia* Desf. : formation d'hétérocycles oxygénés et isolement de substances naturelles. Thèse de doctorat. Université El Hadj Lakhder Batna. 2008 . P :222
- [19]KANOUN K., Contribution à l'étude phytochimique et activité antioxydante des extraits de *Myrtus communis* L. (Rayhane) de la région de Tlemcen (Honaine). Mémoire En vue de l'obtention du Diplôme de Magister. Université Aboubekr Belkaid Tlemcen. 2011 . P:118.
- [20]NITSCH, J.P., NITSCH, C. Synergistes naturels des auxinex et des giberellines. Bull. Soc. Fr. 26: 2237-2240. Cité par BENHAMMOU N., 2012 - Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien. Thèse doctorat. Université Aboubakr Belkaïd.Tlemcen. 1961. 174 p.
- [21]Jean B., pharmacognosie phytochimie plantes médicinales, 3eme edition Technique.et Documentation, paris (1999).
- [23]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
- [24]MIQUEL J. Can antioxidant diet supplementation protect against age-related mitochondrial damage Ann N Y Acad Sci. 959: 508-516.2002.
- [25]KITTERINGHAM N.R. POWELL H. CLEMENT Y.N. DODD C.C. TETTEY J.N. PIRMOHAMED M. SMITH D.A. MCLELLAN L.I. and KEVIN PARK B. 2000- Hepatocellular response to chemical stress in CD-1 mice: induction of early genes and gamma-glutamyl cysteine synthetase, Hepatology.
- [26]PIETTA P. Flavonoids as Antioxidants. Journal of Natural Products.63(7). 1035-1042. 2000.

- [33]Yakhlef G., Etude de l'activité biologique des extraits de feuilles de thymus vulgarisl.et laurusnobilisl. Mémoire de Magister. Université Hadj Lakhdar Batna. 2010.
- [34]Poulose S, Harris E, Patil B, citrus limonoids induce apoptos is in humaine neuroplastoma cells and have radical scarenging activity, J Nut Val,135,pp:870- 879, 2005.
- [35]NEGRE-SALVAYRE A. COATRIEUX C. INGUENEAU C. SALVAYRE R . 2008- Advanced lipid peroxidation end products in oxidative damage to proteins. potential role in diseases and therapeutic prospects for the inhibitors. Br J Pharmacol. 153.PP: 6-20.
- [36]Avoseh O . Oyedeji O. Rungqu P. Nkeh-Chungag B. Oyedeji A . Cymbopogon Species; Ethnopharmacology , Phytochemistry and the Pharmacological Importance. Journal molecules .Vol. 20 : 7438-7453.2015 .
- [37] MF. Ramadan, LW. Kroh and JT .Moersel Radical scavenging activity of black cumin (L.Nigella sativa), coriander (L.Coriandrum sativum) and niger (abyssinica Cass.Guizotia) crude seed oils and oil fractions. J Agric Food Chem 51: 6961-6969.2003.

الفصل الثالث

طرق تقدير النشاط المضاد للأكسدة

مدخل

على مدى العقود الماضية اقترحت العديد من الطرق التي تهدف إلى تحديد مستوى النشاط المضاد للأكسدة، منها ما كانت تعتمد على كواشف كيميائية أو تجهيزات و نظم آلية، فقد نشرت العديد من الدراسات التي تتناول هذا الميدان حيث اعتمد فيها طرق كيميائية و كهروكيميائية لتحديد النشاط المضاد للأكسدة، هذه الطرق مبنية على القياس المباشر أو الغير مباشر لسرعة التفاعل و نسبته.

هناك ثلاث أنواع رئيسية لأساليب قياس النشاط المضاد للأكسدة و هي قياس:

✓ الأكسجين المستهلك.

✓ المادة المتأكسدة الناتجة.

✓ امتصاص الجذور الحرة أو ارتباطها [1].

الطرق الكهروكيميائية تعتمد على القياسات أعلاه، و قد إرتفع في العقد الأخير إستعمالها و أصبحت تعادل أو تفوق الطرق الطيفية المعروفة [2،3].

ولتقدير هذا النشاط سوف نتطرق في فصلنا هذا إلى الطرق الإلكترونية كيميائية كبديل من ذلك الفولتاميتري الحلقي الذي يمتاز بالسرعة، وقلّة التكلفة، والدقة [4].

وتتلخص أسس دراسة التحليل الفولتاميتري في معرفة تقنية الفولتاميتري المستعملة، ومعرفة الخصائص الكهروكيميائية للمواد المدروسة [5].

III-1- الطرق الكهروكيميائية لتقدير الفعالية مضادات الأكسدة :

فكرة التحليل الكهروكيميائي لمضادات الأكسدة اقترحت بعد إعادة النظر جذريا في الطرق الطيفية المعتمدة في تقدير مضادات الأكسدة على المستويات الكمية أو الفاعلية للمواضيع المدروسة، هذا الطرح الجديد وضعت له أسس نظرية جديدة فيها برهان لطرائق و آليات تأثير مضادات الأكسدة و تم ذلك من خلال وضع علاقات رياضية جديدة لحساب العوامل الحركية للعمليات التي تجري على الأقطاب [6]، و وضعت أيضا مقاربات جديدة لمعالجة الإشارة التحليلية الناتجة .

الحلول المبتكرة التي اقترحت في هذا المجال تحقق منها على المستويين النظري والعملي، وهو تقدم لا يمكن إنكاره في التحليل الكهروكيميائي لمضادات الأكسدة، تم هذا لوضع الأسس المستقبلية لأبتكار جهاز يمكنه تحديد كمية و فعالية المواد المضادة للأكسدة سواء كانت مركبات معزولة أو مزيج معقد.

الطرق الكهروكيميائية في معظمها تعتمد على خصائص المادة المدروسة و سلوكها على الأقطاب الصلبة. يعتبر قطب الكربون الزجاجي من أكثر الأقطاب شيوعا في تطبيقات دراسة النشاط المضاد للأكسدة [7] و ذلك نظرا لخصائصه الفيزيائية و حساسيته للمركبات المضادة للأكسدة ، مع ذلكالكثير من الباحثين درسوا أنواع كثيرة منالأقطاب المعدلة و أستعملوها في الكشف و تقدير مضادات الأكسدة منها : أقطاب الكربون المطبوعة [8] ، أقطاب الكربون المعجونة بالبارفين [9] أو السلكون المطعمة بمواد عضوية و غير العضوية [10] .

III-2-العوامل التي ساهمت في ظهور هذه التقنية :

هناك العديد من العوامل التي عجلت بطرح الطرق الكهروكيميائية كبديل لتقدير الفعالية المضادة للأكسدة منها ما يتعلق بالسليبيات والنقائص التي واجهت إستخدام الطرق الطيفية ، ومنها مايتعلق بالمزايا التي تتمتع بها الطرق الكهروكيميائية التحليلية [11].

III-3-المواد التي يمكن دراستها كهروكيميائية:

- ✓ المنتجات الغذائية .
- ✓ المنتجات المستخدمة في المستحضرات التجميل.
- ✓ المنتجات الصيدلانية.
- ✓ المستخلصات النباتية و المواد المضافة للنشطة بيولوجيا.
- ✓ المواد البيولوجية مثل مصل الدم البشري و الحيواني[12].

III-4-مزايا الطرق الكهروكيميائية التحليلية:

تتميز الطرق الكهروكيميائية بالعديد من المزايا و الجوانب الإيجابية التي جعلتها تنصدر طرق التحليل الكيميائي سواء الكيفي أو الكمي و تكون طرق مقترحة كبديل للطرق الطيفية لتقدير فعالية مضادات الأكسدة نعدد أهمها فيما يلي: [5]

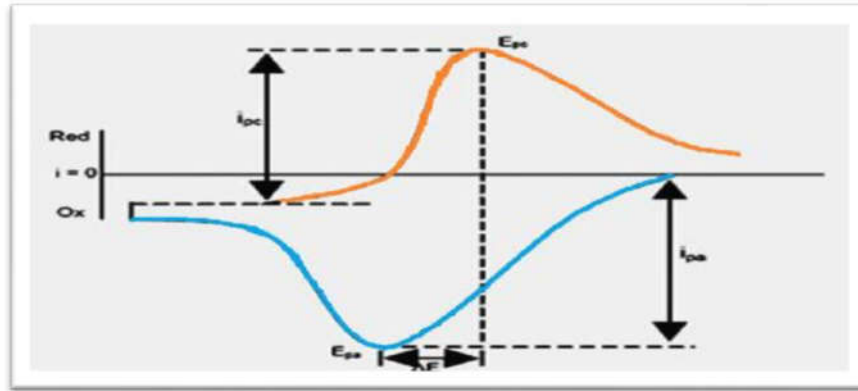
- ✓ تعتبر من أدق طرق التحليل.
- ✓ الطريقة التي يمكنها تحليل أي مادة و مهما كانت طبيعتها و في أي وسط مختار(مائي/ضوئي) (حمضي/قاعدي).
- ✓ معظم العمليات الكيميائية والحيوية بما في ذلك عملية الإرجاع، تتم وفق آليات كهروكيميائية.
- ✓ إنها لا تتطلب الإ كمية محدودة من المادة المدروسة.
- ✓ أنها تسمح لنا بدراسة تأثير العديد من العوامل على نشاط مضادات الأكسدة :كدرجة الحموضة، طبيعة الالكترونوليت و المذيبات وغيرها.
- ✓ أنها طريقة لا تتطلب كواشف أو مواد كيميائية ماعدا الالكترونوليت المساعد.
- ✓ يمكن بهذه الطريقة تقييم النشاط المضاد للأكسدة في وسط ذو قيم PH مختلفة.
- ✓ طريقة تتميز بحساسية عالية، وإنخفاض تكاليفها.
- ✓ طريقة تتيح إمكانيات كبيرة للبحث في مجالات لا حصر لها مثل الكيمياء و البيولوجيا و الطب، خاصة و أنها تظهر تأثيرات الأدوية و مضادات الأكسدة.

III-5- الطرق الكهروكيميائية المستعملة :

III-5-1-الفولطامتري الحلقي :

تعد طريقة الفولطامتري الحلقية من طرق التحليل الكهروكيميائي ، وفيها تقاس منحنيات التيار- الجهد التي تتم على قطب صلب ساكن مثل البلاتين [13] ، وتسمح هذه الطريقة بتحديد الشروط التي ينجز فيها تفاعل الأكسدة و الإرجاع و كذا تقدير درجة عكسية الجملة (أكسدة-إرجاع) ، كما تسمح أحيانا بتحديد آلية التفاعل عند الإلكتروود خاصة عندما تشترك بتفاعلات كيميائية في نقل الإلكترونات فآلية إما أن تكون إلكتروكيميائي- إلكتروكيميائي EE، إلكتروكيميائي- كيميائي- إلكتروكيميائي ECE ، إلكتروكيميائي - كيميائي EC، ويظهر المخطط الفولطامتري على هيئة قمم مصعدية و مهبطية متعكسة تقريبا و التي تمثل عمليتي الأكسدة والإرجاع [14].

وتعتبر الطريقة الفولطامتري واحدة من أكثر الوسائل الحديثة المستخدمة لقياس نشاط مضادات الأكسدة و الشكل العام لمنحنيات الفولطامتري الحلقي موضحة في الشكل(III-1) [15] :



الشكل (III-1): المنحنى العام للفولطامتري الحلقي .

حيث:

I_{pc} ، I_{pa} تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية .

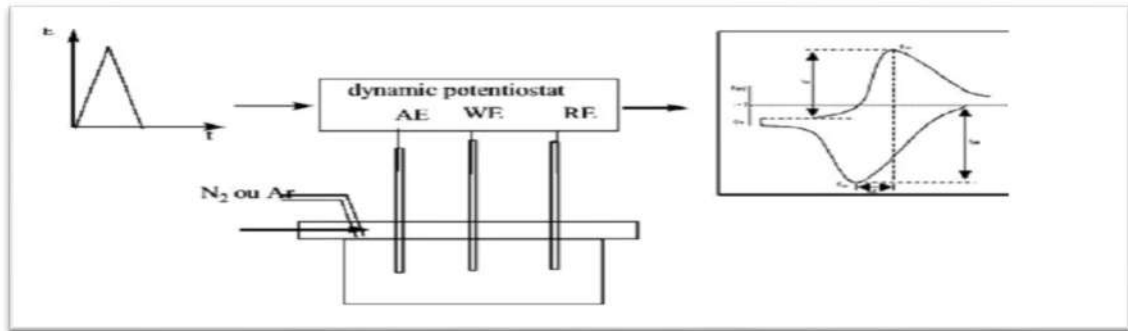
E_{pc} ، E_{pa} كمونات النتوءات المصعدية والمهبطية .

ΔE_p التغيرات في الكمونات بين E_{pc} ، E_{pa} .

III-1-5-1- الأجهزة المستعملة في الفولطامتري الحلقي :

تتم دراسة السلوك الكهروكيميائي داخل خلية زجاجية مزدوجة الجدار غطاؤها يحتوي على خمس ثقوب ، ثلاثة منها تسمح بدخول (إلكترود العمل، إلكترود المرجع ، إلكترود المساعد)، أما الثقبان الآخران فأحدهما يسمح بتزويد الوسط بالأزوت الذي يعمل على طرد الأكسجين و يمكن أن يكون نشط كهربائيا [14]، و الثقب الآخر لإضافة المواد . و الشكل (III-2) يوضح ذلك:

- **إلكترود العمل :** هو عبارة عن أسطوانة من الكربون الزجاجي أو إسطوانة من البلاتين ، وهو الذي تتم فيه عمليات الأكسدة و الإرجاع .
- **إلكترود المرجع:** هو عبارة عن إلكترود من الكالمال المشبع ب KCL.
- **إلكترود المساعد :** هو عبارة عن إلكترود مصنوع من البلاتين يضمن مرور التيار الكهربائي .



الشكل (III-2): الخلية المستعملة في فولطامتري الحلقي.

III-1-5-2- الخصائص المميزة لمختلف الأنظمة في الفولطامتري الحلقي :

حسب نوع الانتقال الإلكتروني في التفاعل الكهروكيميائي نميز إثنان من أنظمة جمل التحول [16] :

- التحول الشحني السريع (نظام عكوس)
 - التحول الشحني البطيء (نظام غير عكوس)
- من الواضح أن هناك حالة وسطية تدعى بنظام نصف عكوس (نصف سريع)

❖ التحول الشحني السريع (نظام عكوس)

في هذه الحالة الأنواع الكيميائية التي حدثت لها الأكسدة خلال المسح ذهابا يتم إرجاعها في الاتجاه العكسي [17]، و يكون الفرق في الكمون بين الكمونات لقمم النتؤات مستقل عن سرعة المسح، و بذلك يكون النظام سريع و عكوس ، و أهم القيم المميزة لهذا النظام هي :

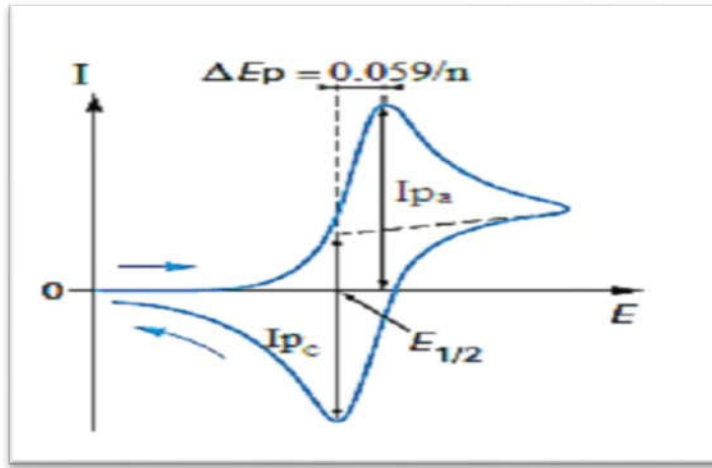
✓ الفرق في الجهد بين النتؤات الأكسدة و الإرجاع عند درجة حرارة 25° تعطى بالعلاقة التالية

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n}$$

✓ النسبة بين شدة التيار المصعدي و شدة التيار المهبطي هي :

$$\left[\frac{I_a}{I_c} \right] = 1$$

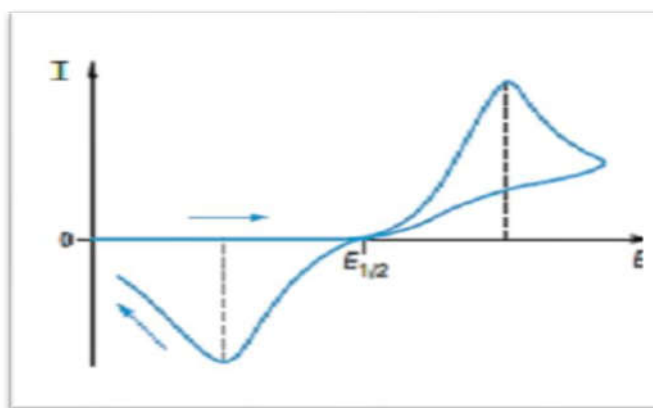
و يتم تمثيل الفولتاموغرام لهذه الحالة كمايلي:



الشكل (III-3): منحني فولتاممري الحلقي لنظام السريع (عكوس).

❖ التحول الشحني البسيط (نظام عكوس):

يكون فيها ΔE_p كبير ($\Delta E_p > 0.059 / n$) وتتغير بتغير سرعة المسح وهو يتم فيها أيضاً أكسدة وإرجاع العناصر الكيميائية لنتحصل بذلك على نظام عكوس وبطيء [18] كما هو موضح في الشكل (III-4) :



الشكل (III-4): منحني الفولطامتري الحلقي لنظام بطيء

III-5-1-3 مجالات استخدام تقنيات الفولطامتري الحلقي :

التقنيات الفولطامترية متعددة الاستخدامات في مختلف مجالات البحث العلمي و خاصة في مجال الكيمياء الكهربائية و تفاعلاتها و من إستخداماتها [19،20]:

- ✓ البحث عن المواد المقاومة للصدأ (التآكل يكون نتيجة لسلسلة من التفاعلات الكهربائية و الكيميائية).
- ✓ إنتاج أنواع جديدة من البطاريات التي يمكنها تخزين كميات كبيرة من الطاقة .
- ✓ التحليل الكمي لآثار المعادن مثل الذهب من أكسدة و إرجاع هذه المواد الكيميائية .
- ✓ إستخدمت مؤخرا في تقدير فعالية المواد المضادة للأكسدة، وذلك لما تملكه هذه الأخيرة من أهمية بالغة في المجال الحيوي.

III-5-2- إختبارات جذر الأوكسجين النشط بواسطة تقنية الفولطامتري الحلقي:

نشاط جذر الأوكسجين الحر، مع أن هذه الطريقة تعتمد على قياس القدرة المضادة لألكسدة ، لكنها بقيت مثل ما سبق ذكره من الطرق تعتمد على مقارنة تيار الأكسدة لجذر الأوكسجين الحر، من سلبيات هاته الطريقة انها تعتمد على تراكيز معلومة من مركب قياسي معروف [21] بقدرته المضادة لألكسدة مثل: ترولكس، حمض الأسكوربيك، حمض الغاليك.....

كل الطرق و التقنيات المذكورة أعلاه لها العديد من العيوب و السلبيات، نذكر منها على سبيل المثال لا الحصر أن قيم القدرة المضادة لألكسدة المتحصل عليها لا تتطابق و تختلف من طريقة الى أخرى تبعا لمصدر و نوع الجذور الحرة و طريقة القياس، هذا ما دفعنا الى الإعتماد على طريقة كهروكيميائية مبدأها مدي إستهلاك المادة المضادة لألكسدة لجذور الأوكسجين الحر الناتج من إرجاع جزيئات الأوكسجين، هذه الطريقة لا تحتاج الى مركبات قياسية، فهي تعتمد على نسبة الأوكسجين المستهلك.

جذور الأوكسجين الحرة يتم إنتاجها كهروكيميائيا عن طريق إرجاع جزيئة الاوكسجين على سطح قطب الكربون الزجاجي في ثنائي الميثيل السولفاويد (DMSO) و بوجود ملح $[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$.

✓ المراجع باللغة العربية :

- [11] عبد الكريم.ر، تقدير المحتوي الفينولي والفعالية المضادة للأكسدة لمنتجات النحل في الجزائر بالطرق الكيميائية، رسالة دكتورا ،تخصص كيمياء،جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة، 2016 .
- [12] محمد الأخضر.ب، المساهمة في دراسة القدرة المضادة للأكسدة لبروبوليس جنوب الجزائر بالطرق الكيميائية و الكهروكيميائية، رسالة دكتورا ،تخصص كيمياء ،جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة
- [13] زينب.غ، دراسة تحليلية للبيدات وفينولات ومكونات أخرى لبعض أصناف نخيل التمر المحلية، رسالة دكتوراه،جامعة قاصدي مرباح ، ورقلة ، 2015 ص40. 106. 113. 120.
- [14] سهيلة .ل، تحضير ودراسة الكتروكيميائية وبنوية للأمينات (فيروسينيل مثيل أمين- 2 -3 و4 - نتروبنزين)، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2008 ،ص24-30 .
- [16] إيمان .ب، Détermination de quelques paramètres électrochimique de trois amides، ferrocenique تحديد بعض الثوابت الكهروكيميائية لثلاث أميدات فيروسينية ،مذكرة ماستر ،تخصص كيمياء عضوية ،جامعة الوادي ،2015 .

✓ المراجع باللغة الأجنبية:

- [1]Yashin, Y. I., Nemzer, B. V., Ryzhnev, V. Y., Yashin, A. Y., Chernousova, N. I., & Fedina, P. A. (2010). Creation of a databank for content of antioxidants in food products by an amperometric method. *Molecules*, 15(10), 7450-7466.
- [2] Prior, R. L., Wu, X., & Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(10), 4290-4302
- [3] Milardović, S., Iveković, D., & Grabarić, B. S. (2006). A novel amperometric method for antioxidant activity determination using DPPH free radical. *Bioelectrochemistry*, 68(2), 175-180.
- [4] Bukman, L., Martins, A. C., Barizão, É. O., Visentainer, J. V., & de Cinque Almeida, V. (2013). DPPH assay adapted to the FIA system for the determination of the antioxidant capacity of wines: optimization of the conditions using the response surface methodology. *Food Analytical Methods*, 6(5), 1424-1432
- [5] Galato, D., Ckless, K., Susin, M. F., Giacomelli, C., Ribeiro-do-Valle, R. M., & Spinelli, A. (2001). Antioxidant capacity of phenolic and related compounds:

correlation among electrochemical, visible spectroscopy methods and structure–antioxidant activity. Redox Report, 6(4), 243-250

[6] Tur'yan, Y. I., Gorenbein, P., & Kohen, R. (2004). Theory of the oxygen voltammetric electroreduction process in the presence of an antioxidant for estimation of antioxidant activity. Journal of Electroanalytical Chemistry, 571(2), 183-188

[7] Blasco, A. J., González, M. C., & Escarpa, A. (2004). Electrochemical approach for discriminating and measuring predominant flavonoids and phenolic acids using differential pulse voltammetry: towards an electrochemical index of natural antioxidants. Analytica Chimica Acta, 511(1), 71-81.

[8] Bordonaba, J. G., & Terry, L. A. (2012). Electrochemical behaviour of polyphenol rich fruit juices using disposable screen-printed carbon electrodes: Towards a rapid sensor for antioxidant capacity and individual antioxidants. Talanta, P 90, 38-45.

[9] Wang, J., Musameh, M., & Mo, J. W. (2006). Acid stability of carbon paste enzyme electrodes. Analytical chemistry, 78(19), 7044-7047.

[10] Souza, L. P., Calegari, F., Zarbin, A. J., Marcolino-Júnior, L. H., & Bergamini, M. F. (2011). Voltammetric determination of the antioxidant capacity in wine samples using a carbon nanotube modified electrode. Journal of agricultural and food chemistry, 59(14), 7620-7625.

[15] N.MOUATS.Etude électrochimique des dérivés de l'acide 2-Nitrophenyl sulfonyl Acétique. Mémoire de Magister. Skikda : Université De 20 Aout 1955, 2010, P 20.

[17] Mohamed khaled Bechki, Etude du comportement électrochimique de 1(ferrocenyl)ethanol et nitrophenyleferrocenes, Mémoire de Magister, université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012

[18] A.J. Bard, L.R. Faulkner. « Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, 2nd ed ». John Wiley and Sons, New York, 2001.

- [19] J. C. Vire, J. M. Kauffmann and G. J. Patriarche, J. Pharm. Biomed. Anal, 7, 1323
- [20] R. Kalvoda and M. Kopanica, Pure Appl. Ch,61,97(1987).
- [21] Le Bourvellec, C., Hauchard, D., Darchen, A., Burgot, J. L., & Abasq, M. L. (2008). Validation of a new method using the reactivity of electrogenerated superoxide radical in the antioxidant capacity determination of flavonoids. Talanta, 75(4), 1098-1103

الفصل الرابع

عموميات حول التآكل

مدخل

التآكل لم يعرف بهذا اللفظ من قبل فقد استخدمت كلمة الصدأ للتعبير عن التغيرات التي يتعرض لها المعدن ، فهو إتلاف المعدن الذي يؤدي إلى تغير صفاتة الفيزيائية. فالتآكل وعدم ثبات و إستقرار المعادن في حالتها النقية [1]، صاحب هذا الأخير مشكلة العصر فهو يسبب العديد من الخسائر المادية التي تؤثر على الإقتصاد هذا ما جعل جميع دول العالم تسعى للحد من الظاهرة التي تصيب المعدات المعدنية و منها الحديدية و ذلك بتطوير أساليب الحماية ومنها إستعمال المثبطات الصناعية و معظمها عضوية محضرة، وقد تم إكتشاف طريقة أخرى وهي إستخدام المستخلصات النباتية كمثبطات وهذا لغناها بالمواد العضوية [2]، و أقتصر علينا في هذا البحث على دراسة الأثر التثبيطي للتآكل للمستخلص الإثنولي لنبات الكينوا بنوعيه (جيزة 1، جيزة 2) وذلك باتباع :

✓ طريقة تافل

IV-1-1-عموميات حول التآكل:

IV-1-1-1-تعريف التآكل:

عرف التآكل بأنه عملية إتلاف المعدن الذي يحدث بسبب تفاعل كيميائي أو إلكتروكيميائي وهذا في وسط غازي أو مائي [2].

ويمكن القول أيضا أن التآكل هو تفاعل غير عكوس في الشروط العادية الحادث على السطح الفاصل بين المعدن والوسط المحيط به ، ولقد أعطي للتآكل عدة مفاهيم تتعلق بنوعية المادة وطبيعتها الفيزيائية والكيميائية فهو:

- ✓ تدمير المعدن عن طريق التفاعل الكيميائي أو الإلكتروكيميائي.
- ✓ المعدن تحت تأثير حث أو فعل كيميائي [2].
- ✓ هو إنتاج بقايا المواد (عموما المعادن) بسبب التفاعل مع المحيط.
- ✓ فقدان المادة لخصائصها الفيزيائية والكيميائية الناتجة عن تفاعله الكيميائي وله عدة مظاهر [3] :
- تحول الفولاذ إلى صدأ.
- تأثر سطح السبيكة بمرور تيار غازي ساخن عليه.
- مظاهر شبه تشقق بوجود النشادر [5,4]

IV-1-2-أنواع التآكل:

يفرق بعض العلماء بين التآكل و الصدأ و يميزون في التعريف بينهما على إعتبار الأول مجرد تفاعل أو تغير كيميائي ينشأ عن الكهرباء، ويقوم على أساس تحرك ذرات المعدن من مهبط إلى آخر، في حين أن الثاني مجرد عملية كيميائية بحتة تركز على أساس إتحاد ذرات الأكسجين مع ذرات الحديد ليتكون عنهما أوكسيد أو ما يسمى بالصدأ [4].

و في الواقع يمكننا إعادة جميع حوادث تلف المعادن، أو ما نطلق عليه عامة التآكل إلى ثلاث أليات أساسية:

- ✓ الأولى : التآكل الناتج عن الإصابة الكيميائية المباشرة.
- ✓ الثانية : التآكل الناتج عن الإصابة الكهروكيميائية .
- ✓ الثالثة:التآكل الناتج عن البكتريا [5].

❖ التآكل الكيميائي:

ينتج عن الإصابة الكيميائية المباشرة، تشمل هذه جميع أنواع التآكل التي يلاحظ فيها إنسياب تيار خلال الفلز لمسافة محسوسة، إلا أن هذا تعريف لا ينفي إشتراك القوى الكهربائية و لو بجزء بسيط في الإصابات الكيميائية المباشرة كما هو الأمر في جميع التفاعلات الكيميائية ، فالشيء المميز لهذه الآلية للتآكل هو أنه ليس هناك مرور تيار ملحوظ بصورة واضحة [6].

❖ التآكل الكهروكيميائي :

بالرغم من أن الهواء هو أكثر الأوساط شيوعاً، إلا أن المحاليل المائية المتضمنة المياه الطبيعية، الرطوبة الجوية و مياه الأمطار هي الأوساط الأكثر ارتباطاً بمشاكل التآكل بسبب قابلية التوصيل الأيونية للوسط المحيط، التآكل يكون بفعل التفاعلات الكهروكيميائية متأثراً بعوامل عديدة كجهد القطب الكهربي و حموضة الوسط، هذه العوامل الترموديناميكية تحدد في أيه شروط تكون التفاعلات كهروكيميائية، و في أي اتجاه يمكن أن تستمر ، و هو التآكل الأكثر تكراراً أو خطورة للمعادن، إذ يشكل أكثر من 90% من مشاكل هذا النوع في صناعة النفط ، وفيه يتم تلف سطح الفلز تحت تأثير التيارات الكهربائية التي تنشأ عن وجود إلكترودين يفصل بين منطقتين في الفلز منطقة القطب الكهربائي الموجب ومنطقة القطب الكهربائي السالب [7] .

❖ التآكل البيولوجي :

هذا النوع من التآكل ناتج عن النشاط الحيوي لبعض الكائنات الدقيقة في وسط خالي من الأوكسجين وذلك في وجود الحرارة والرطوبة، تستعمل هذه الكائنات المعدن كوسط مغذي أو وسط لإفراز نواتج تفسد وتتلصص المعدن [8].

IV-1-3- أشكال التآكل :

إن تأثير التآكل في سطح المعدن يتخذ أشكالاً مختلفة ، و ذلك يعتمد على طبيعة هذا التآكل و حالة و ظروف الوسط التي تؤدي إلى حصوله ، وأبرز هذه الأشكال موضحة كالتالي :

IV-1-3-1- التآكل المنتظم :

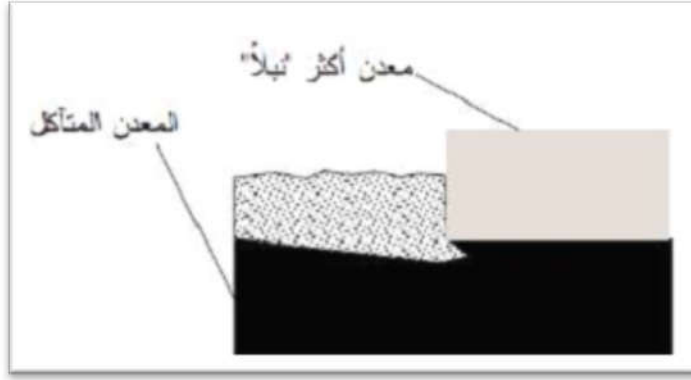
يسمى أيضاً بالتآكل العام ، وهو أكثر الأنواع شيوعاً، وفيه يتم حصول التآكل على جميع أجزاء المعدن بنفس المعدل ، وأشهر مثال على هذا النوع هو تآكل الحديد في المحاليل الحمضية [9].



الشكل (IV-1): صورة التآكل المنتظم .

IV-2-3-1- التآكل الغلفاني أوثنائي المعدن :

يحدث بسبب وجود معدنيين مختلفين في طبيعتهما في سبيكة واحدة مما يولد فرقاً في الجهد [10] .



الشكل (2-IV): رسم تخطيطي للتآكل الغلفاني (ثنائي المعدن) .

3-3-1-IV- التآكل الإجهادي (تآكل الشقوق الإجهادي):

هو عبارة عن ظاهرة تشقق المعادن ، لا يمكن رؤيتهما بالعدسة ويمكن ان تصبح مرئية بالترشيح أو بجزيئات مغناطيسية[11].



الشكل(3-IV):صورة التآكل الإجهادي (تآكل الشقوق).

4-3-1-IV- تآكل بين الحبيبات :

يعرف التآكل بين الحبيبات بأنه هجوم موضعي أو محلي عند أو بالقرب من حدود الحبيبة مصحوبا بتآكل نسبي ضعيف في الحبيبات نفسها ، وينتج هذا التآكل بسبب وجود شوائب عند حدود الحبيبة، و أيضا إلى إرتفاع و إنخفاض نسبة أحد عناصر السبيكة [12].



الشكل(4- IV): صورة للتآكل بين الحبيبات.

IV-1-3-5- التآكل الإختياري أو الفصل الإنتقائي :

هو عملية أكسدة مركبات دون المركبات الأخرى المتواجدة و المكونة لمزيج على سطح معين منشأ بذلك بنية معدنية مسامية [13].



الشكل (IV-5): صورة للتآكل الإختياري (الإنتقائي).

IV-1-3-6- التآكل بالتعرية :

يعرف التآكل بالتعرية بأنه الزيادة في معدل التآكل النسبي بين الوسط التآكلي و سطح المعدن ومن أهم الأوساط التآكلية التي تسبب التآكل بالتعرية، الغازات أو المحاليل أو المواد العضوية أو المعادن المنصهرة [14] ، والتآكل بالتعرية نوعان مختلفان وهما :

✓ التآكل التجويفي

✓ التآكل التفتتي.



الشكل (IV-6): صورة التآكل بالتعرية.

IV-1-3-7- التآكل الشقي أو التصدي:

في هذا النوع من التآكل التلف الحاصل لهذا المعدن سببه تغلغل الهيدروجين الذري إلى داخل المعدن ويتسبب في حدوث تصدعات وشقوق في المعدن مما يفقده خصائصه الميكانيكية [15].



الشكل (IV-7): صورة للتآكل التصدي.

IV-1-3-8- التآكل الموضعي:

هذا النوع من التآكل يحدث في مواضع معينة من المعدن ويتسبب في نقص ضئيل في وزن المعدن، ويمكنه إحداث ثقب أو كسور في المعدن وهو الأكثر إنتشارا وسببه عدم تجانس في بنية المعدن أو في الوسط المحيط بالمعدن [16].



الشكل (IV-8): صورة التآكل الموضعي.

IV-1-4-العوامل المؤثرة على التآكل:

- ✓ تأثير ال pH.
- ✓ تأثير الأملاح الذائبة.
- ✓ تأثير درجة الحرارة والضغط.
- ✓ تأثير الغازات المنحلة.
- ✓ تأثير سرعة التدفق [17].

IV-2- المثبطات:

IV-2-1- تعريف المثبط:

مثبط التآكل هو عبارة عن مادة كيميائية إذا أضيفت إلى الأوساط الآكلة بكميات ضعيفة جدا تقلل من سرعة التآكل [18].

ويمكن تعريف المثبط على أنه كل مادة تضاف بكمية قليلة جدا تقدر ب 1 ppm إلى 1000 ppm في واحد لتر إلى الوسط الآكل لغرض خفض أو إزالة التأثير التآكلي لهذا الوسط , دون إحداث أي تغيير في خصائص المعدن أو الوسط أو نتائج التفاعل [19].

كما تعطى علاقة مردود التنشيط في هذه الحالة بالعلاقة التالية [20]:

$$R\% = \frac{(V_0 - V)}{V_0} \times 100$$

V_0 : سرعة التآكل في غياب المثبط .

V : سرعة التآكل في وجود المثبط .

IV-2-2- تصنيف المثبطات:

إن آليات طرق عمل المثبطات متنوعة، لكن غالبا ما يصعب أن نخصص آلية عمل واحدة للمثبط لأنها يمكن أن تتغير حسب الشروط العملية لذا يصعب تصنيفها [21]، إلا أنه يمكن تمييزها على النحو التالي :

- حسب الطبيعة الكهروكيميائية الجزئية .
- حسب آلية التفاعل.
- حسب الطبيعة الكيميائية وتركيبها.
- حسب وسط إستعمالها [22] .

IV-2-3- المبادئ الأساسية للمثبطات:

- التقليل من سرعة التآكل.
- يجب أن يكون مستقر مع المركبات الموجودة في الوسط المحيط خاصة مع الأكسيد.
- يجب أن يكون المثبط مستقر مع درجات الحرارة المستعملة.
- يجب ان يكون فعالا عند التراكيز الضئيلة.
- يجب أن لا يكون المانع (المثبط) ملوث [24,23]

IV-2-4- العوامل المؤثرة على عمل المثبطات:

- ✓ درجة الحرارة :عموما يتأثر إمتزاز المثبطات بدرجة الحرارة بحيث يقل بزيادة درجة الحرارة .
- ✓ تركيز المثبطات.
- ✓ النسبة مابين حجم المثبط / سطح المعدن .
- ✓ دليل شوارد الهيدروجين pHمثال الكرومات تكون كمثبط فعال في pH=3 [25].

IV-2-5- موانع إستعمال المثبطات:

- لا تضاف المثبطات إلى كل الأنظمة التآكلية ، إنها قد تؤدي إلى تلوث الوسط والمحيط .
- معظم أنواع المثبطات تكون سامة ، لذا فهي لا تستخدم في الوسط الخاص بتحضير المواد الغذائية أو المنتجات ذات العلاقة بصحة الإنسان [26] .
- نستعمل المثبطات بصورة رئيسية في الأنظمة المغلقة ، وذلك بسبب تلويثها للوسط لفترات طويلة.
- تفقد المثبطات تأثيرها بسرعة عند زيادة التركيز الوسط المحيط وزيادة درجة الحرارة [27] .

IV-3- الدراسة الترموديناميكية للتآكل :

IV-3-1- شروط حدوث التآكل:

الشرط الأساسي لحدوث هذه الظاهرة هو أن يخضع المعدن لمايلي:

جهد الإلتزان الكاثودي (E_c) يكون أكبر من جهد الإلتزان الأنودي (E_a) أي ($E_a < E_c$) و العكس غير صحيح [10].

IV-3-2- التوازن الإلكتروليتي :

يكون التفاعل ممكن الحدوث عندما يصاحبه إنخفاض في قيمة الطاقة الحرة ، أو عندما يكون مقدار التغير في الطاقة الحرة المصاحب له سالبا ، وبالنسبة للتفاعل الإلكتروليتي يمكن التعبير عن مقدار التغير في الطاقة الحرة كما توضحه العلاقة (IV-1)[28]:

$$\Delta G = - nFE \dots\dots\dots (IV-1)$$

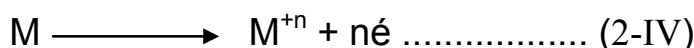
n : عدد الإلكترونات المتبادلة .

F : ثابت فارادي (F=96485 c/mol) .

E : فرق الجهد في الخلية .

IV-3-3- المراحل المحددة لتفاعلات التآكل :

في معظم حالات التآكل ، التفاعل الأنودي يكون عبارة عن أكسدة للمعدن إلى أيوناته وفقا للمعادلة الموضحة بالعلاقة (IV-2):



وأثناء تآكل المعدن فإن هناك العديد من التفاعلات الأنودية يمكنها أن تحدث بصفة آنية ويمكن التنبؤ بها ، وعليه فإنه ومن الناحية الحركية يمكن مراقبة تفاعل التآكل من خلال ثلاث حركات تفاعلية وهي: [29]

- ✓ حركية تفاعلات الانتقال الأنودي والكاثودي على السطح الفاصل معدن-إلكتروليت .
- ✓ سرعة إنتقال المادة المؤكسدة أو النواتج.
- ✓ خصائص الشريط الحامي.

إذا فالتآكل عموما يلاحظ بطريقة أنودية.

IV-3-4- علاقة نرنست :

المقصود بها كمون الإتزان الترموديناميكي الذي يعرف بالكمون الناتج عن غمس المعدن M في محلول يحتوي على أيونات هذا المعدن M^{+n} ويعطي هذا الكمون حسب علاقة نرنست كما يلي [30]:

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln ([OX]/[Red]) \dots\dots\dots (IV-3)$$

E° : الكمون النظامي .

R : ثابت الغازات المثالية .

T : درجة الحرارة المطلقة .

F : ثابت فارادي (96500 كولون).

n : عدد الإلكترونات المتبادلة .

[OX]/[Red] : تركيز المؤكسد على تركيز المرجع .

من أهم العوامل التي تؤثر على الكمون الترموديناميكي pH الوسط .

مجموع المنحنيات لعنصر التي هي عبارة عن تغيرات الكمون E بدلالة pH المحلول تدعي بمنحنيات بوربي [31] .

IV-3-5- حساب سرعة التآكل :

❖ قانون تافل:

الإستقطابية :

الإستقطابية هو التغير بين كمون الإلكتروود في وجود التيار والكمون في غياب التيار ويعبر عنها بالعلاقة التالية [32] :

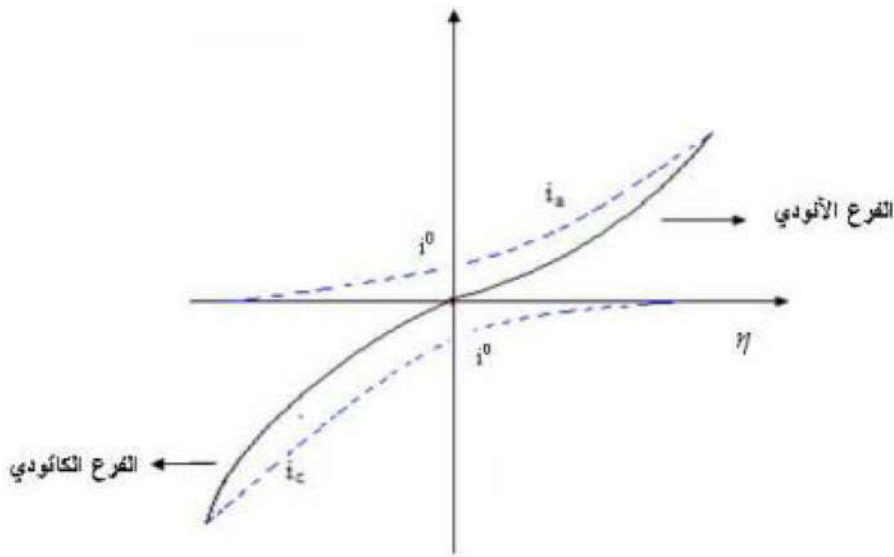
$$\pi = \dots\dots\dots (4-IV) E - E_{i=0}$$

ويعرف فرق الجهد η على أنه :

$$\eta = E - E_{eq} \dots\dots\dots (5-IV)$$

منحنى الإستقطابية :

دراسة سرعة التفاعل الإلكتروكيميائي بتغيرات التيار بدلالة الكمون ، هذه التغيرات تعطي منحنى $E=f(i)$ أو $i=f(E)$ ، وهي منحنيات الإستقطابية للتفاعل ، ويعطي الشكل (9-IV) منحنى الإستقطابية $i=f(E)$.



الشكل (9-IV) : منحنى الإستقطابية .

معاملات تافل:

وضع العالم Tafel معاملين أنودي وكاثودي هما:

- معامل تافل الأنودي : $B_a = RT / \alpha nF$.

- معامل تافل الكاثودي : $B_c = RT / (1-\alpha)nF$.

مستقيمات تافل:

من أجل تحديد الثوابت الحركية B_c و B_a ، i_0 تجريبيا ، نستعمل لوغاريتم كثافة التيار لأنها توضح العلاقة الخطية بين لوغاريتم كثافة التيار (i) وفرق الجهد (η)، ويمكن تقسيمه إلى مجالين هما [31] :

• مجال تافل الأنودي ويوافق $(\eta / B_a) \gg 1$.

• مجال تافل الكاثودي ويوافق $(\eta / B_a) \ll 1$ |

بتعويض معاملات تافل في معادلة بيتلار-فولمار مع إعتبار أن تركيز المتفاعلات والنواتج متساوي فإن المعادلة تصبح بالشكل التالي :

$$i = i_a = i_0 \exp(\eta / B_a) - i_0 \exp(-\eta / B_c) \dots\dots\dots (5-IV)$$

✓ الجانب الأنودي لمنحنى تافل:

بإهمال الجانب الكاثودي تأخذ عبارة كثافة التيار الشكل التالي :

$$i = i_a = i_0 \exp(\eta / B_a) \dots\dots\dots (6-IV)$$

بإدخال لوغاريتم نجد أن عبارة مستقيم تافل الأنودي

$$\eta = a_a + b_a \log i \dots\dots\dots (7-IV)$$

حيث أن a_a و b_a ثوابت تافلا لأنودية .

$$a_a = -2.303 B_a \log i_0$$

$$b_a = 2.303 B_a$$

✓ الجانب الكاثودي لمنحنى تافل:

بإهمال الجانب الأنودي تأخذ عبارة كثافة التيار الشكل التالي [30] :

$$i = i_a = - i_0 \exp(-\eta / B_c) \dots\dots\dots (8-IV)$$

بإدخال لوغاريتم نجد أن عبارة مستقيم تافل الكاثودي

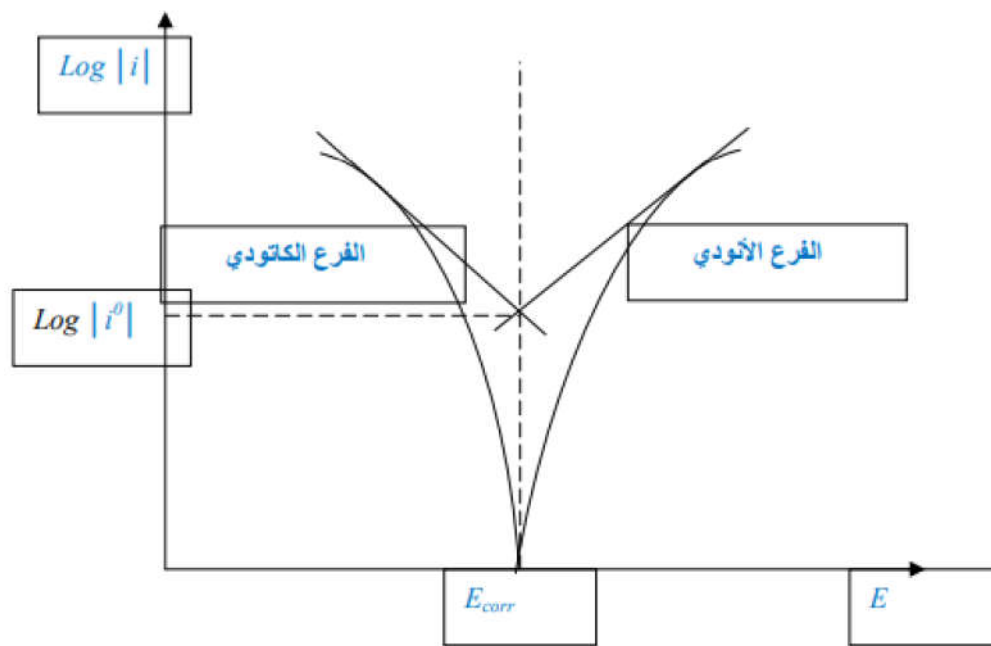
$$\eta = a_c + b_c \log i \dots\dots\dots (9-IV)$$

حيث أن a_c و b_c ثوابت تافل الكاثودية

$$a_c = -2.303 B_c \log i$$

$$b_c = 2.303 B_c$$

تصف معادلات تافل (3-IV) و (4-IV) الحدود الأنودية والكاثودية لمعادلة بيتلار- فولمار من المنحنى نستطيع تحديد كمون بداية التآكل [30]، [32].



الشكل (10-IV) : منحني تافل .

✓ المراجع باللغة العربية :

- [1] ع. شلش، تآكل المعادن، دار المعرفة، 1980، ص 4.
- [2] عبد القادر . ب م ،دراسة الفعالية التثبيطية للتآكل لبعض مستخلصات الأعشاب الصحراوية ،مذكرة ماجستير في الكيمياء ،(2007).
- [6] عادل .ب ، دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية و الأزوتية ، مذكرة ماجستير ، جامعة قاصدي مرباح ، ورقلة ، 2008 م ، ص 38 - 42 .
- [7] خالد . م ، دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و 5 بمجموعة ألكيل ، مذكرة ماجستير ، جامعة قاصدي مرباح ، ورقلة ، 2005 ، ص 8 - 23 .
- [8] س. شيجي ، دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الفلافوني لنبات *Euphorbia Guyoniana* على تآكل الفولاذ في وسط حامضي ، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ، ورقلة 2009 ، ص 2 .
- [9] إبراهيم .س م، هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له ،دار الرتب الجامعية ،ص 91- 93 .
- [10] نموسة .ت ي، دراسة فعالية النباتات الصحراوية كمثبطات للتآكل في أوساط مائية ، مذكرة ماجستير ، 2007، ص 15- 28 و 21- 35 .
- [11] د.محمد خلف .ق خ، محمد أحمد .ع ج ش، التآكل أسبابه أنواعه وطرق الحماية منه ،جامعة بغداد ، 1988، ص 21- 54.
- [12] محمد أحمد .م خ، التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز ،دار الكتب العلمية ، 2006 .
- [20] عمر .ب، دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية و الأزوتية ،مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة ، 2008 .
- [21] أمينة .ب،مساهمة في الدراسة الفيتو كيميائية وتقدم الفعالية المضادة للتآكل والبكتيريا لمستخلص نبات (*Traganum nodatum*)،مذكرة ماستر.جامعة ورقلة ،2013.
- [22] د. خالد .ش ،دراسة سلوك تآكل الفولاذ الكربوني في الأوساط المائية ،مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية المجلد الثامن والعشرون- العدد الأول 2012-.
- [23] عمر .ب م، دراسة الفعالية التثبيطية للتآكل لبعض مستخلصات الاعشاب الصحراوية ،مذكرة ماجستير ، جامعة ورقلة ، 2007 .
- [26] د . عمر ب ع ه ، "التآكل و السيطرة عليه"،الكيمياء الكهربائية ، الفصل 18.
- [29] زكريا .غ، المساهمة في تحضير بعض المشتقات - 4 أريل ، -2 ثنائي الثينول -3- ثيون و 4-أريل 1-، 2- ثنائي الثينول 3- ،دراسة فعالية تثبيط لتآكل الفولاذ الكربوني 52X في الأوساط الحمضي ومائي صناعي ،مذكرة ماجستير في الكيمياء ، جامعة ورقلة ، 2000، ص 20-46

✓ المراجع باللغة الأجنبية :

- [13] Y. BERGER , «Corrosion et inhibition des puits et collectes » , 1981. Edition Technip - Paris , p1 , 4 -10 , 59 -61 , 72 -73.
- [14] D.Laudolt ;traitè des matériaux corrosion et chimie des surfaces des métaux ,vol 12,Press polytechniques et Universitaires Romandes , 1993 p496.
- [15] P.Sarrazin ,A.Gailerie et J.Fouletier, Mécanismes de la corrsion sèche (une approche cinétique),2000,Ed .EDP Sciences, Paris.
- [16] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, 1999, Ed. Dunod, Paris, 65-171.
- [17] T.Sehli et F.Missoum , d'ingénieure d'état en chimie industrielle, université d'orane, 1996, P 10-15.
- [18] B. Mezhoud , Des inhibiteurs conter la corrosion des aciers, thèses Magister . university algerienne . (2011).
- [19] Y.BERGER, «Corrosion et inhibition des puits et collectes», Edition Technip – Paris, 1981.
- [24] ASM Handbook Volume13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection ASM International, 2003.
- [25] Brett Ma , Gomez A.R. I. , Martins J.P.S. , corrosion science , 1994 , 915-923.
- [27] M. P. Couget, Corrosion et inhibiteur des puits et collectes, Edition Tecnnip, France, 1981.
- [28]K.DEHAK; Extraction et analyse des flavonoïdes contenus dans la plante Retama.retam de la région de ourgla, mémoire magister dans la chimie organique Universte de Ouargla, mars 2001, P(22-25).
- [30] C.Rochaix ; Electrochimie – thermodynamique – Cinetique . Ed . Nathan .1996. p184 .
- [31] A .Hache , la corrosion des Métaux , Presses , Universitaires de France . 1966.
- [32] J Lamoureux ; Ed BE AUCHE MINTEE , Précis de corrosion , Quédec , 1994

الجانِب

التطبيقي

الفصل الاول

المواد والطرق

V- المواد والطرق :
V-1-الأجهزة والمواد المستعملة :
V-1-1-الأجهزة :

الجدول (V- 1):الأجهزة المستعملة.

الأجهزة
جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية Sprctrophotometer UV Vis (shimadzu 1800) and a quartz voltammetric cell
جهاز التبخير الدوراني Rotavapeur BUCHI Heating bath R-210
جهاز PGZ 301 POTENTIOSTAT TYPE VOLTALAP 230V
ميزان إلكتروني حساس
فرن Etuve
آلة طحن كهربائي
جهاز التسخين
جهاز الطرد المركزي (Sigma) Centrifuge

V-2-1-الأدوات :

الجدول V(-2): الأدوات المستعملة.

الأدوات
بيشر
قمع الترشيح
مخبار مدرج
حقنة سعتها (1مل)
أنابيب اختبار
خلية الكوارتز
حامل أنابيب اختبار
خلية إلكتروكيميائية
ورق ألومنيوم
Pipet paster
مضخة
Micropipette
أوراق الترشيح
القدم القنوية
قطعة قماش
أوراق كاشط
مصاصة
قمع

V-1-3-المحاليل :

الجدول (V-3): المحاليل المستعملة.

المحاليل
H ₂ O ماء مقطر نقي جدا
إيثانول (96%) CH ₃ - CH ₂ - OH
كاشف واقتنر
حمض الخل
كلوريد الحديد الثلاثي FeCl ₃
حمض الكبريت H ₂ SO ₄
محلول فهلنج
كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃ 7,5%
حمض الأسكوربيك Mw= 176,12 g/mol 99% C ₆ H ₈ O ₆
فوسفات ثنائي البوتاسيوم المميعة K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O Mw=228,23g/mol
فوسفات أحادي البوتاسيوم Mw=136,09g/mol KH ₂ PO ₄
DMSO 99,9%
[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₄ NBF ₄ 99%
حمض الغاليك 99% C ₇ H ₆ O ₅ Mw=170,12 g/mol
كاشف فولن
DPPH (99%)
ميثانول (96%) CH ₃ -OH
حمض الكلور 0.1 M
الأسيتون

V-2-طريقة العمل :

V-2-1- جمع العينات :

بعد الحصول على بذور نبات الكينوا بنوعيه (جيزة 1 وجيزة 2) من مزرعة البرهنة لإنتاج البذور بالأغفيان بالوادي ، حيث تمت زراعة النبتتين بمنطقة الوادي وذلك في شهر سبتمبر ، و تم جمع العينات لنبات الكينوا بصنفيها (جيزة 1 وجيزة 2) في مرحلة الإزهار وذلك يوم 28/12/2018 صباحا ، بمنطقة الوادي حيث تم إستخدام الجزء الهوائي (أوراق ، أزهار ، الساق ، البذور ...) ، ولقد تم تجفيف العينات بواسطة قطعة قماش أبيض في مكان مهوى بعيد عن أشعة الشمس و الرطوبة مع التقليب من حين لآخر لمدة أسبوعين أو أكثر لحين التأكد من جفاف العينات تماما ، ثم قمنا بطحن العينات بواسطة آلة طحن كهربائي للحصول على مسحوق وتحفظ داخل علب في مكان بارد وجاف لحين الإستعمال لاحقا في العمل أنظر الملحق رقم (01) .

V-2-2-الكشف الأولي للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا :

• القلويدات :

1مل من المستخلص + قطرات من كاشف وينر ، ظهور راسب بني محمر دليل على وجود القلويدات [1] .

• الغليكوزيدات :

1 مل من المستخلص + 0.4 مل من الخل +قطرة منكلوريد الحديد الثلاثي +0.2 مل حمض الكبريت ،ظهور حلقة بنية دليل على وجود الغليكوزيدات .

• الفلافونيدات :

1 مل من المستخلص +قطرات من كلوريد الحديد الثلاثي ، ظهور اللون الأخضر أو الأسود دليل على وجود الفلافونيدات .

• الكربوهيدرات (السكريات المرجعية) :

1 مل من المستخلص + قطرات من محلول فهلنج مع التسخين ، ظهور راسب احمر ياجوري دليل على وجود الكربوهيدرات [1] .

• التانينات :

1مل من المستخلص + 2 مل من ماء مقطر + قطرات من كلوريد الحديد الثلاثي ، ظهور اللون الأخضر أو الأزرق دليل على وجود التانينات [1] .

• الصابونيات :

250ميكرو لترمن المستخلص +1مل من الماء المقطر مع التحريك ،ظهور رغوة دليل على وجود الصابونيات أنظر للملحق رقم [1](02).

V-3-تعريف الإستخلاص :

هي تقنية تعمل على فصل مختلف الأنواع الكيميائية المتواجدة في الطور الأول الذي يمكن أن يكون سائل أو صلب ، و إنتقالها إلى الطور الثاني عادة ما يكون سائل مثل :المذيبات ، إذا كانت المادة المراد فصلها سائلة يطبق عليها الإستخلاص سائل - سائل ، أما إذا كانت المادة صلبة يطبق عليها الإستخلاص صلب - سائل ، ولهذا الأخير عدة أشكال ترتبط بعدة عوامل منها درجة الحرارة ، الضغط ،وكيفية إستعمال المذيب [2].

V-3-1- الإستخلاص صلب - سائل :

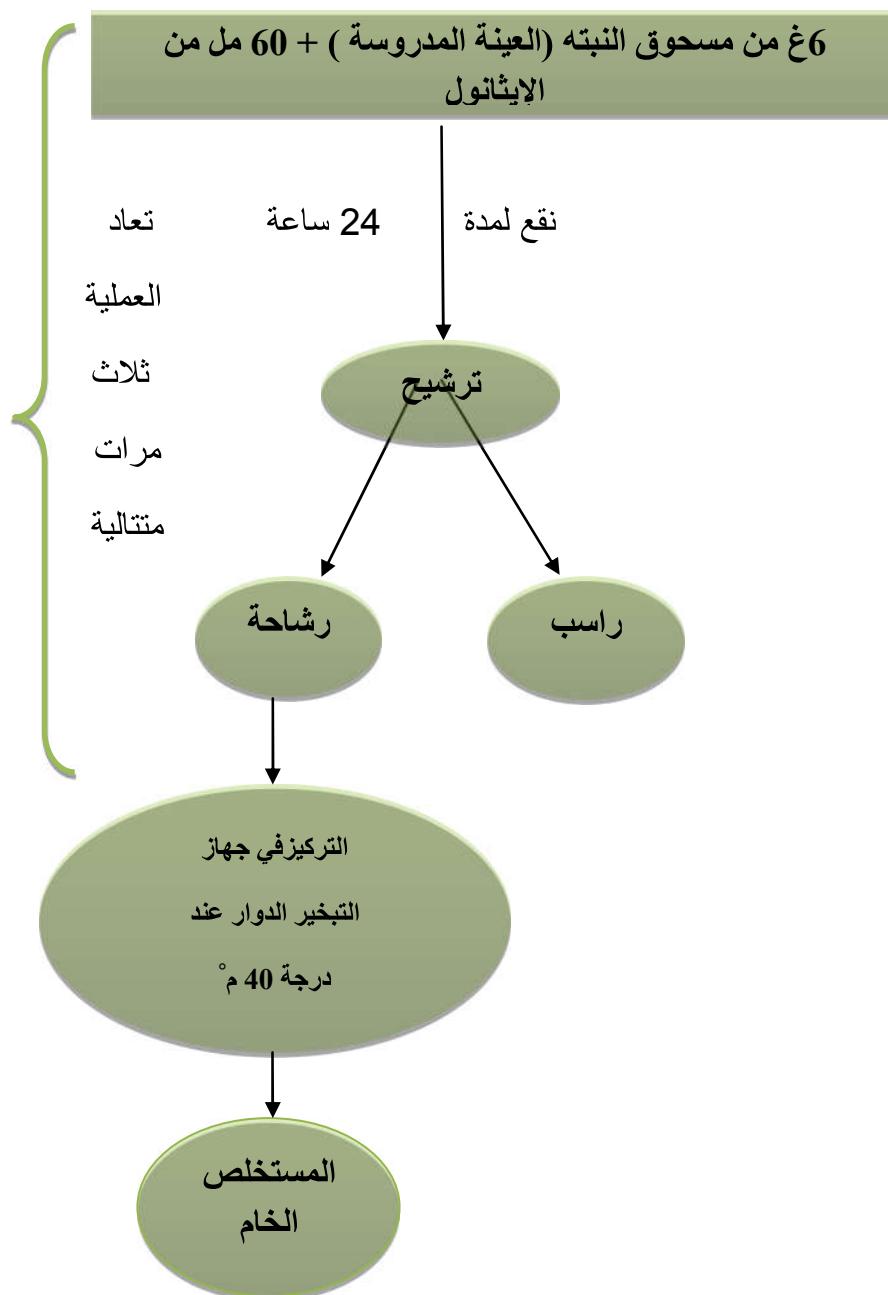
الإستخلاص على البارد (النقع) :

تعتمد هذه الطريقة على وضع المادة داخل إناء يحتوي على كمية محددة من المذيب ، بحيث يكون حجم المذيب المستعمل يغطي المادة الجافة بنسبة تقريبية قدرها (المذاب 1 / المذيب3) في الشروط العادية (ضغط ودرجة حرارة الغرفة) مع التحريك من حين لآخر ، تترك مدة 24 ساعة خلالها يتم إنتقال المركبات المراد فصلها من المادة الجافة إلى المذيب تتبعها عملية الترشيح وتستعمل عملية النقع للمواد التي تتأثر و تتفكك بالحرارة .

V-3-2- تحضير المستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا (جيزة1/جيزة2):

نأخذ وزنا قدره 6غ من العينة المراد دراستها على حدى (الأوراق، الأزهار، البذور، الساق) لنبات الكينوا (جيزة1/ جيزة2) التي قمنا بطحنها سابقا ، ثم نقوم بنقعها في حجم قدره 60مل من الإيثانول وتركه لمدة 24 ساعة تحت تأثير درجة حرارة المخبر ، مع التحريك من حين لآخر ، وبعدها نقوم بعملية الترشيح ونقوم بتكرير العملية ثلاث مرات متتالية من أجل الحصول على أكبر كمية ممكنة من المستخلص ، وبعد الحصول على الرشاحات تعرض لعملية التبخير بإستعمال جهاز التبخير الدوار عند درجة حرارة 40° للتخلص من المذيب المتواجد في المستخلص والحصول على المستخلص الخام الجاف ، ووضعه في قارورات عاتمة اللون تفاديا لتفاعل المستخلص النباتي مع الضوء والإحتفاظ به لحين الإستخدام ، أنظر الملحق رقم (03).

المخطط التالي : يوضح مراحل المتبعة لتحضير المستخلص الخام من العينات النباتية المختلفة لنبات الكينوا (الشكل (1-V)):



الشكل (1-V) : طريقة الحصول على المستخلص الخام .

4-V-التقدير الكمي بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية :

1-4-V-مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية :

هي طريقة تحليلية كمية تتضمن قياس الإمتصاص أو الكثافة البصرية لمادة كيميائية معينة في المحلول كلما كان زاد تركيزها كلما تمتص الضوء في حدود التناسب المنصوص عليه في قانون بير لامبير ، يتم

تحديد الكثافة البصرية للمحاليل بواسطة مقياس الطيف الضوئي الذي يتم معايرته مسبقا على طول موجة الإمتصاص للأنواع الكيميائية التي سيتم دراستها ، عندما يمر ضوء الكثافة I_0 عبر محلول يتم إمتصاص جزء منها بواسطة المذاب (S) ، وبالتالي فإن كثافة I للضوء المرسل هي أقل من I_0 يتم تعريف إمتصاص المحلول على النحو التالي [3] :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

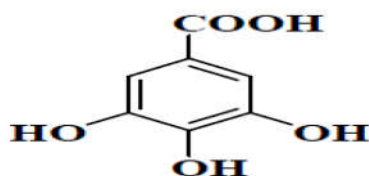
I_0 : شدة الضوء الوارد .

I : شدة الضوء الصادر .

يتكون هذا الجهاز من قسمين هما المصدر الضوئي لأي طول موجي محدد ومقياس الكثافة الضوئية ، حيث يتم وضع العينة المراد قياس إمتصاصيتها داخل أنبوب يسمح بمرور الضوء ، وبالتالي فإن كمية الضوء المار خلال العينة يعبر عنه الإمتصاصية ، ويكون مجال طولها الموجي محصور بين 400 - 800 نانومتر [3]

V-4-2- التقدير الكمي للفينولات الكلية :

نقدر كمية الفينولات الكلية باستخدام الطريقة اللونية باستخدام كاشف فولن ، ويتكون هذا الكاشف من حمض الفوسفوتنغنستنيك ($H_3PW_{12}O_{40}$) وحمض الفوسفوموليبيديك ($H_3PMo_{12}O_{40}$) والذي يرجع في وجود المركبات الفينولية إلى أكاسيد التنغنستن والموليبدن ($H_8O_{23}/ Mo_{12}O_3$) ذات اللون الأزرق، وتعود شدة اللون إلى كمية المركبات الفينولية الموجودة ، بحيث نستعمل حمض الغاليك فينول مرجعي وصيغة الكيميائية موضحة في الشكل التالي [3] :



الشكل (V-2) : صيغة حمض الغاليك .

❖ المنحني القياسي لحمض الغاليك :

نقوم بتحضير محاليل ممددة لحمض الغاليك ذو تراكيز مختلفة محصورة بين [0.3/0.03] ملغ /مل، نضيف 0.5 مل من كاشف الفولين المخفف (الممدد 10 مرات) ونضيف أيضا 2 مل من محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3 بتركيز 7.5% لكل 100 ميكرو لتر من التراكيز المحضرة ونمزجها جيدا ثم نتركها في الظلام لمدة تقدر بنصف ساعة.

تتم بعد ذلك مباشرة قراءة الإمتصاصية لكل تركيز بجهاز UV-VIS عند طول موجي يقدر ب $\lambda = 760$ نانومتر.

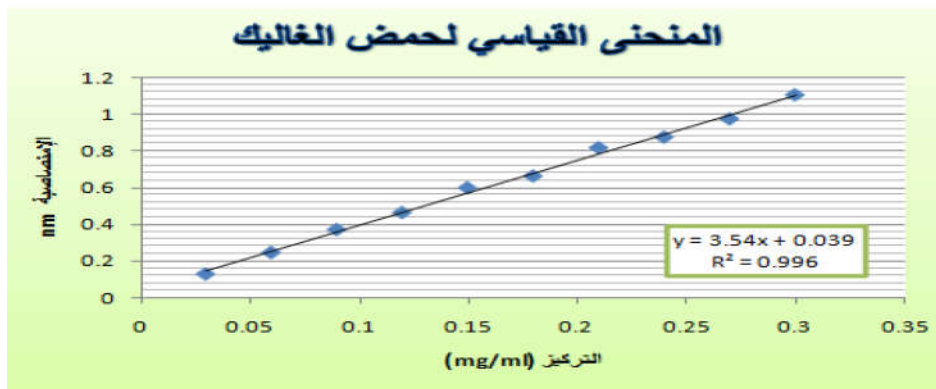
الجدول (4-V) : جدول يمثل قيم الإمتصاصية لحمض الغاليك.

التركيز (ملغ/مل)	الإمتصاصية (نانومتر)
0.03	0.128
0.06	0.245
0.09	0.370
0.12	0.463
0.15	0.598
0.18	0.662
0.21	0.816
0.24	0.874
0.27	0.973
0.30	1.104

نتحصل على المنحنى القياسي لحمض الغاليك برسم تغير الإمتصاصية الضوئية بدلالة التركيز $Abs = f$ (c) ، كما هو موضح في الشكل (3-V) ، تعامل المحاليل المحضرة لعينات نبات الكينوا بصنفيها (جيزة 1 / جيزة 2) بنفس معاملة حمض الغاليك وبعد الحصول على قيم الإمتصاصية الضوئية لهذه المحاليل تستخدم المعادلة التالية في حساب كمية الفينولات الكلية :

$$Y = 3.54X + 0.039$$

عامل الترابط يقدر ب $R^2 = 0.996$



الشكل (3 - V) : المنحنى القياسي لحمض الغاليك .

• تحضير العينات :

نأخذ 100 ميكرو لتر من المستخلص المحضر ذو تركيز قدره 3 ملغ /مل ، ونضيف له 500 ميكرو لتر من كاشف الفولين ونتركه حوالي 5 دقائق في الظلام ثم نضيف على ذلك 2 مل من محلول كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) ، ونتركه لمدة نصف ساعة في الظلام فنتحصل على اللون الأزرق ، ثم نقوم بقراءة الإمتصاصية لهذه المحاليل عند طول موجى يقدر ب $\lambda = 760$ نانومتر، وتعاد العملية ثلاث مرات متتالية بالنسبة لكل عينة موجودة أنظر الملحق رقم (04) [3] .

5-V- تقدير الفعالية المضادة للأكسدة :

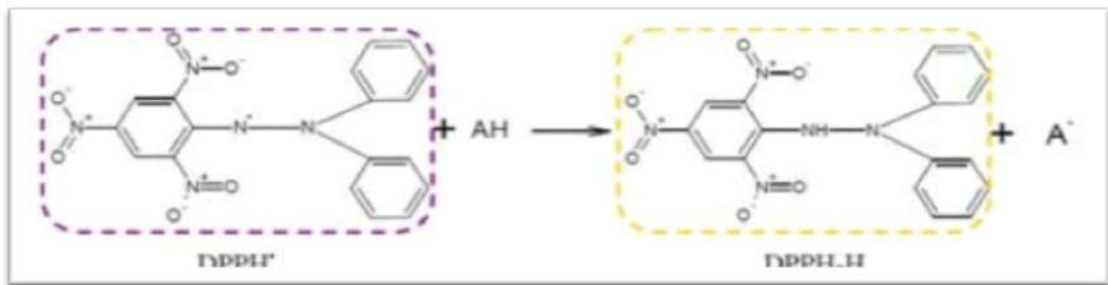
وهي قياس لقدرة المستخلص أو المركب لتثبيط الجذر الحر أو توقيف عملية الأكسدة، وتقدر الفعالية المضادة للأكسدة بعدة طرق منها كيميائية والإلكتروكيميائية .

وفي هذه الدراسة تم إختيار إختبار DPPH كطريقة طيفية كيميائية ، و الفولطامتري الحلقي وتثبيط الجذر الحر O_2 كطريقة كهروكيميائية .

1-5-V- الإختبار الكيميائي لمضادات الأكسدة :

❖ إختبار DPPH :

يسمح هذا الإختبار بتقييم قدرة المستخلصات على أسر وإلتقاط الجذور الحرة بالطريقة اللونية، وذلك بإستعمال الجذر الحر الثابت نسبيا $\text{DPPH}^\bullet$ الذي يعتبر من أهم الإختبارات المستعملة مع المستخلصات النباتية وفي هذا الإختبار مضادات الأكسدة تقوم بإرجاع الجذر الحر $\text{DPPH}^\bullet$ ذو اللون البنفسجي إلى مركب ذو لون أصفر حيث تكون شدة اللون متناسبة عكسيا مع قدرة مضادات الأكسدة في إعطاء البروتونات [4] .



الشكل (4-V): يمثل آلية تثبيط العامل المضاد للأكسدة مع الجذر الحر الثابت $\text{DPPH}^\bullet$.

وتحسب نسبة التثبيط المئوية وفق العلاقة التالية :

$$I\% = [(A_0 - A_i) / A_0] \times 100$$

حيث :

A_0 : الإمتصاصية الضوئية للمحلول الخالي من العينة .

A_i : الإمتصاصية الضوئية للمحلول مضاف إليه العينة.

وبعد رسم المنحنى نحسب قيمة IC_{50} (تركيز المحلول لتثبيط 50% من جذر DPPH) يجدر الإشارة إلى أن قيمة IC_{50} تتناسب عكسا مع الفعالية المضادة للأكسدة.

• تحضير الكاشف :

يتم تحضير محلول DPPH بإذابة 2 ملغ من ثنائي فينيل هيدرازيل (DPPH) في 50 مل من الميثانول فنتحصل على محلول بنفسجي داكن اللون .

• تحضير العينات :

نحضر عدة تراكيز مختلفة من المستخلصات المخففة في الإيثانول ونأخذ من كل تركيز 375 ميكرو لتر ونضيف له 750 ميكرو لتر من DPPH ، نجانس المحلول ونتركه لمدة 30 دقيقة في الظلام وبعدها تتم القراءة عند طول موجي $\lambda_{max}=517$ نانومتر انظر للملحق رقم (05).

V-5-2- الإختبار الكهروكيميائي لمضادات الأكسدة :

هذا العمل أنجز بمخبر ترقية وتثمين الموارد الصحراوية بجامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي .

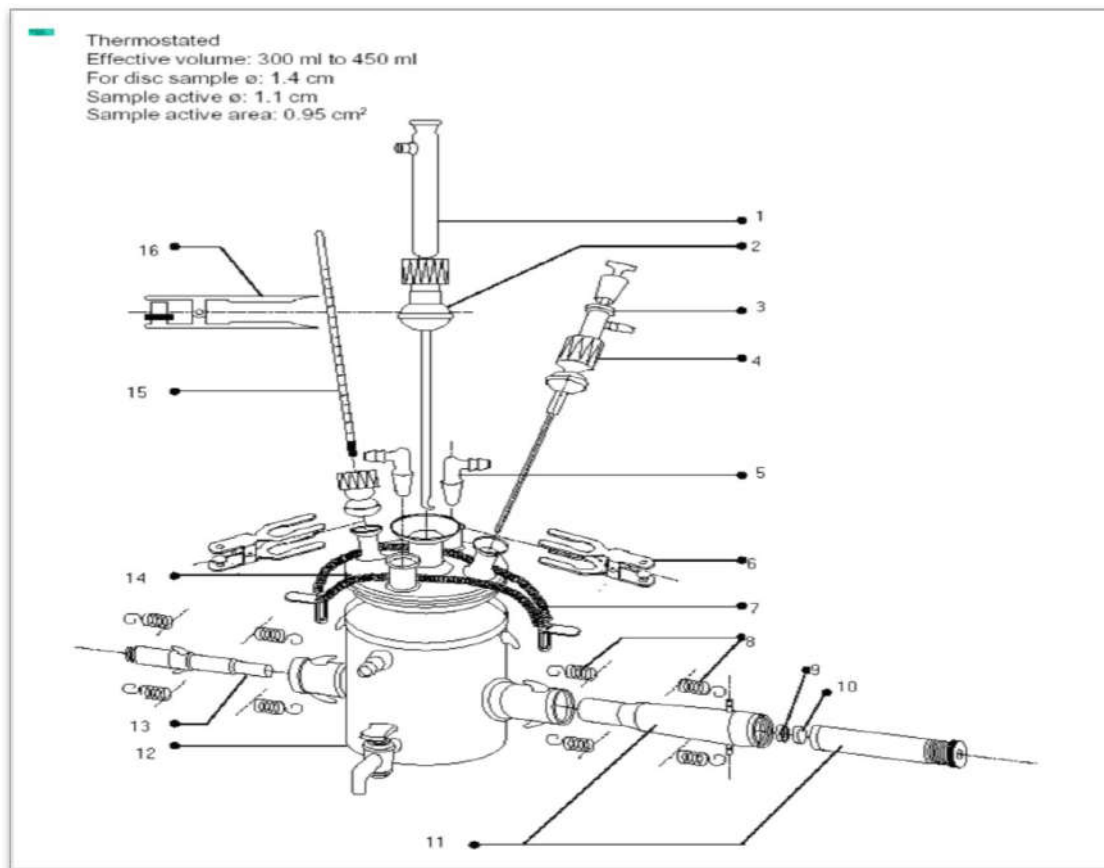
وفي هذا الجزء سوف نتطرق إلى إختبارين هما الفولطامتري الحلقي وتثبيط الجذر الحر $O^{\cdot-}_2$.

V-5-2-1- إختبار الفولطامتري الحلقي :

قصد دراسة وتحديد الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات الكحولية لنبات الكينوا بنوعيه (جيزة 1 ،جيزة 2)، أجريت على هذه الأخيرة تقنيات الفولطامتري الحلقي بإستعمال جهاز (PGZ 301 POTENTIOSTAT TYPE VOLTALAP 40, 230V) حيث تتم معالجة المعطيات بواسطة برنامج VOLTA MASTER 4 ويكون الجهاز المستعمل متصل بخلية زجاجية بها غطاء يحتوي على خمس ثقوب ،ثلاث تسمح بدخول المساري (العمل ،المرجعي ،المساعد) والرابع يتيح دخول وتزويد الوسط داخل الخلية بالأزوت وبدوره يعمل على نزع غاز الأكسجين الذي بدوره يكون نشط كهروكيميائيا ، والثقب الخامس خاص بالإضافة المواد [3] .

✓ الخلية الكهروكيميائية :

الشكل (5-V) يمثل رسم توضيحي للخلية المستعملة :



الشكل (5-V): رسم تخطيطي للخلية الكهروكيميائية .

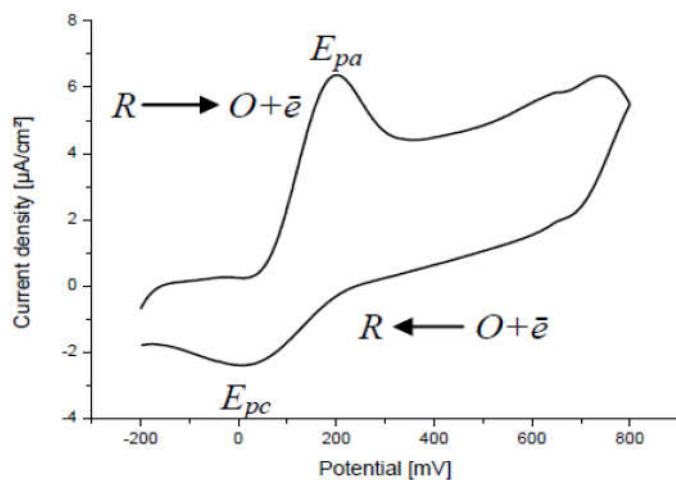
- | | | |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 01- الإلكترود المرجعي | 02- أنبوب شعري | 03- سدادة |
| 04- مدخل للأزوت | 05- فتحات لإدخال المحلول | 06- ملاقط |
| 07- نابض لتنشيط غطاء الخلية | 08- نابض لتنشيط الإلكترود | 09- إلكترود العمل |
| 10- مثبت لإلكترود العمل | 11- جسم لتنشيط لإلكترود العمل | |
| 12- إسطوانة تحوي المحلول | 13- إلكترود المساعد | 14- غطاء |
| 15- محرار | 16- ملقط لتنشيط المحرار | |

✓ الإلكترودات المستعملة :

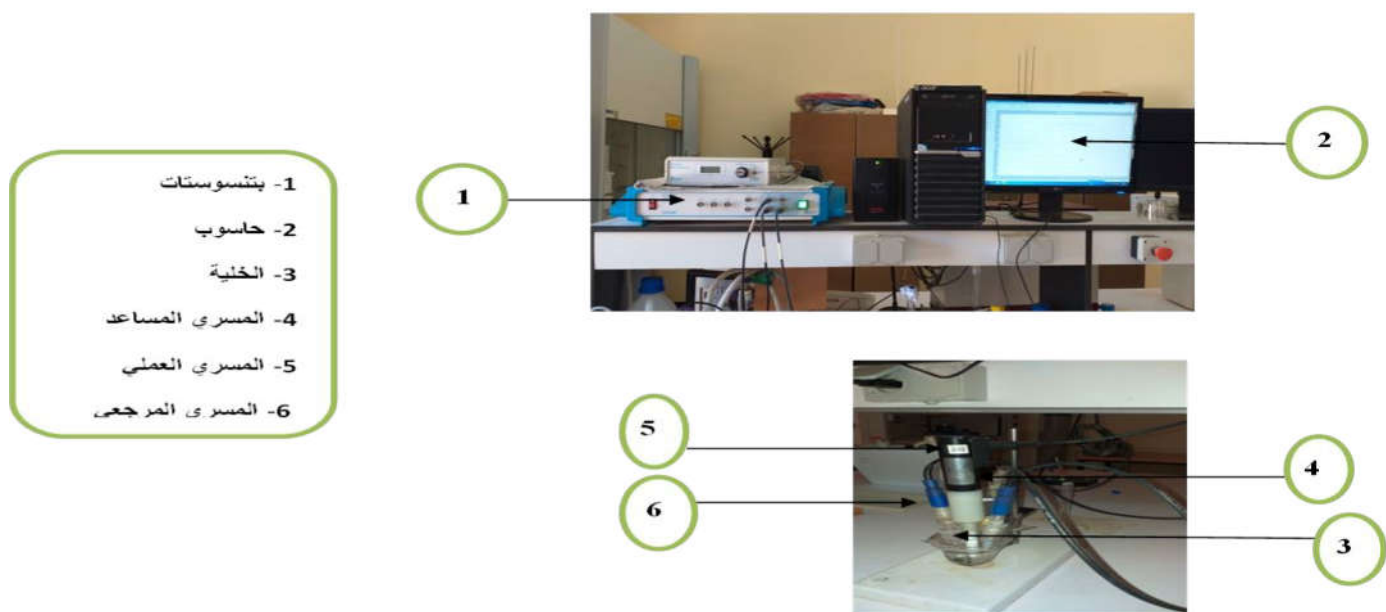
قطب العمل : هو إلكترود الذي يتم عليه تفاعلات الأكسدة والإرجاع ،وهو عبارة عن أسطوانة من الكربون الزجاجي ($\varnothing = 3$ مم).

القطب المرجعي : هو إلكترود الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيوم (ECS).

القطب المساعد: له وظيفة وحيدة عبارة عن سلك من البلاتين ($\emptyset = 1\text{mm}$).
المنحنى المتحصل عليه (التي هي مميزة للمحلول الكهروكيميائي) حيث تستخدم لتحديد وإستخراج طبيعة وتركيز العناصر المؤكسدة أو المرجعات المتواجدة.



الشكل (6-V): فولتاموغرام الحلقي نموذجي لعملية عكسية بسيطة للحد من الأكسدة والإرجاع.
حيث E_{pa} ، E_{pc} تمثل كمونات الأكسدة والإرجاع.
التركيب التجريبي للفولطامتري الحلقي والأجهزة المستعملة متمثلة في الشكل (7-V):



الشكل (7-V): التركيب التجريبي للجهاز المستعمل.

إن النتائج المتحصل عليها من المنحنى الفولطامتري الحلقي للعينات المدروسة يتم مقارنتها بعامل آخر إضافي هو حمض الأسكوربيك، حيث يلعب دور المركب القياسي الذي يفضلته أغلب الباحثين والذي يمكن إستخراج الكمية المكافئة .

بعد معرفة أسس الطرق الفولطامتريّة الحلقية والخصائص الكهروكيميائية للمواد المدروسة نباشر عملية تقدير الفعالية المضادة للأكسدة، وهذا بأخذ حمض الأسكوربيك كمركب قياسي.

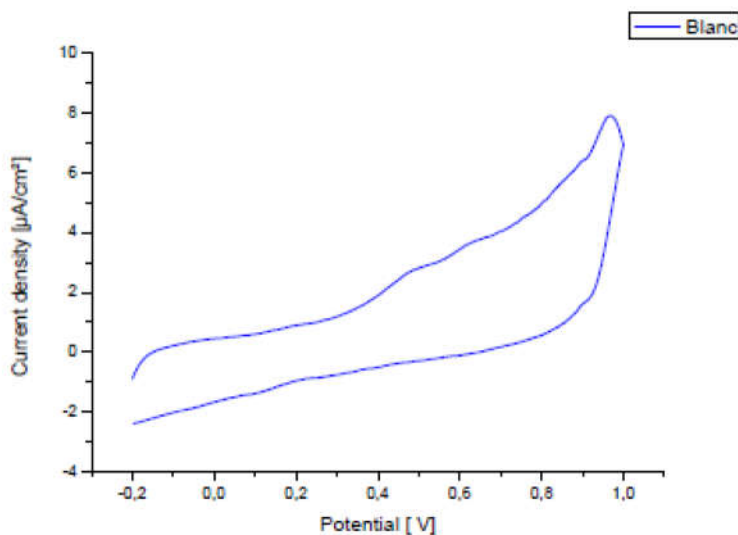
✓ خطوات العمل :

قبل الشروع في العمل لابد من تحضير مسري العمل يعتبر مسري العمل الركيزة الأساسية للدراسة الكهروكيميائية حيث تتم على سطحه عملية الأكسدة والإرجاع، لذا وجب التأكد من خلو السطح من أي مادة تعمل على إعاقة عمليتنا الأكسدة والإرجاع، كوجود أكاسيد أو مادة مرجعية أو دهون من هنا كانت أهمية معالجة السطح وتنظيفه قبل أي عملية قياس .

معالجة السطح وتنظيفه تتم فيزيائيا بإستعمال أوراق كربيد السيلكون (4000) وكيميائيا بإستعمال الأسيتون لإزالة الدهون والماء لإزالة الأملاح كما يجفف السطح من الماء لانه يؤثر في القياسات، ويتم التأكد من نظافة السطح كهروكيميائيا .

❖ المذيب المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية :

يتكون المذيب من محلول موقفي متكون من $(K_2HPO_4 \cdot 3H_2O)$ و (KH_2PO_4) ذات حموضة مساوية $pH=7.12$.



الشكل (8-V): فولتاموغرام الحلقي للالكتروليت $(KH_2PO_4 / K_2HPO_4 \cdot 3H_2O)$.

❖ الكهروليت المساعد :

من أجل الحصول على وسط ناقل للكهرباء ،نضيف أملاح خاصة يصعب أكسدة شواردها السالبة وإرجاع شواردها الموجبة ،حيث إستعملنا (KCL) ذات تركيز 0.1M كمادة كهروليتيّة ، وتم الإختبار على أساس الخصائص التالية :

- ذوبانيته كبيرة في المذيبات المدروسة لضمان ناقلية كهربائية جيدة .
 - يجب أن يكون تركيزه أكبر ب 50 إلى 100 مرة من تركيز المواد الكهروفعالة المدروسة .
 - يجب أن يكون محايد كيميائيا عند درجة حرارة ثابتة .
 - مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد يجب أن يكون واسعا قدر الإمكان .
- قبل المباشرة بالدراسة ، قمنا بتحديد مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد مع المذيب على المسري الكربون الزجاجي ،حيث حدد المجال من (-1400 إلى 0mv/ECS) في الجهة المهبطية ، و المجال من (0 إلى -1400mv/ECS) في الجهة المصعدية .سرعة المسح تساوي 100mv/sec.

❖ رسم المنحني القياسي لحمض الأسكوربيك :

يتم تحضير تركيز معلوم من حمض الأسكوربيك (6.667 ملغ/مل) ، وكذلك تحضير الخلية الكهروكيميائية التي تحتوي على وسط موقى ذو pH=7.12 وكهروليت مساعد KCl .
 بإستخدام حقنة ذات سعة 1 مل تتم إضافة حمض الأسكوربيك المحضر تدريجيا بحجوم مختلفة من 0.1 مل إلى 1 مل ، حيث يتغير التركيز في الخلية عن كل إضافة ، نقوم برسم المنحنيات الفولطامتريّة الحلقية لكل إضافة وفق الشروط السابقة وموضحة في الشكل (V-9):
 وتتم عملية حساب التراكيز في الخلية كتالي :

$$C_i V_i = C_f V_f$$

$$C_f = 0.0508 \text{ g/l} \quad C_f = \frac{6.667 \times 0.1}{13.1} \text{ : بتطبيق عددي} \quad C_f = \frac{C_i \cdot V_i}{V_f}$$

حيث :

C_f : التركيز الكلي في الخلية .

C_i : تركيز العينة المضافة .

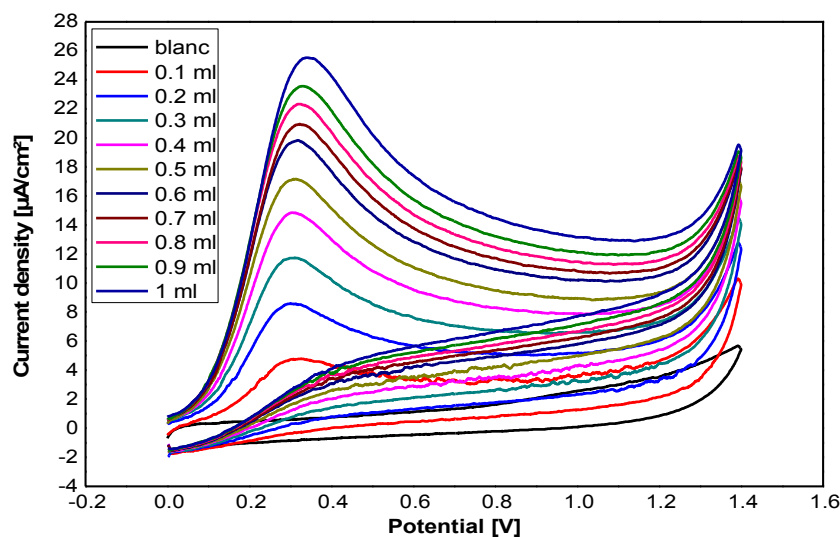
V_f : الحجم الكلي في الخلية .

V_i : حجم العينة المضافة .

وبنفس الطريقة تتم عملية حساب التركيز بالنسبة لكل حجم مضاف كما هو موضح في الجدول التالي :

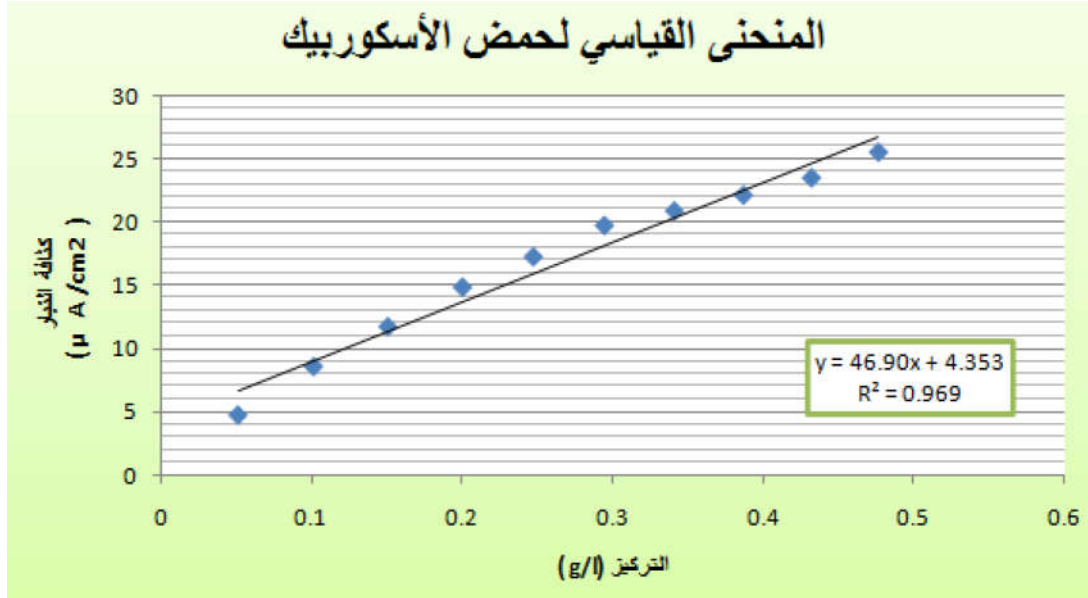
الجدول (5-V): يمثل التراكيز المختلفة لحمض الأسكوربيك وكثافة التيار الموافقة له .

الحجم (مل)	التركيز (غ/ل)	كثافة التيار الأنودي ($I(\mu A/cm^2)$)
0.1	0.0508	4.475434975
0.2	0.10101	8.58773223
0.3	0.15038	11.74844518
0.4	0.19901	14.8761427
0.5	0.24692	17.2795636
0.6	0.29413	19.7589207
0.7	0.34064	20.9127101
0.8	0.38649	22.1512828
0.9	0.43167	23.522597
1	0.47621	25.5514597



الشكل (9-V) : المنحنيات الفولطامترية الحلقية للتراكيز (0.1 - 1 مل) لحمض الأسكوربيك.

بعد رسم المنحنيات الفولطامترية الحلقية للتراكيز ،نقوم بإيجاد كثافة التيار عند قمم (النتوء) الموجة المصعدية (تفاعل غير عكوس) لكل منحنى حتي نتحصل على المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك برسم كثافة التيار بدلالة التركيز $I = f(C)$ كما هو موضح في الشكل (10-V):



الشكل (10-V):المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك .

المعادلة المتحصل عليها من المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك هي كالتالي :

$$Y = 46.90 X + 4.353$$

حيث أن Y تمثل قيمة كثافة التيار الأنودي و X تمثل قيمة التركيز القياسي ب g/l .
عن طريق التعويض في كل مرة بقيمة كثافة التيار الأنودي لكل عينة في المعادلة المتحصل عليها من المنحنى القياسي أعلاه نتحصل على قيمة التركيز المكافئ C_{eq} بالنسبة لحمض الأسكوربيك ب g/l .
نقوم بحساب تركيز العينة المدروسة قبل الحقن في الخلية بالعلاقة التالية :

$$m' \text{ extrait} = C_1(g/ml) = \frac{m_{\text{extrait}}}{V_{\text{extrait}}} V_{\text{inj}} \cdot C_1$$

حيث C_1 هو تركيز المستخلص الخام لكل عينة بعد التبخير المذيب بجهاز التبخير الدوار ووحدته (ملغ /مل) .
من أجل كل حجم من العينة المضافة داخل الخلية (V_{inj}) نقوم بحساب الكتلة الموافقة ($m' \text{ extrait}$)
الحجم الكلي في الخلية الإلكتروليتية :

$$V_t = V_{\text{electrolyte}} + V_{\text{inj}}$$

تركيز العينة الجديد في الخلية يعبر عنه كما يلي :

$$C'(g/ml) = \frac{m'_{\text{extrait}}}{V_t}$$

نعبر على العلاقة التالية لمضادات الاكسدة الكلية AAT كالتالي [3]:

$$AAT(mg/g) = \frac{C_{eq}(\frac{g}{l})}{C'(g/ml)}$$

بنفس الطريقة وتحت نفس الشروط السابقة التي تعاملنا بها مع حمض الأسكوربيك نعامل مستخلصات نبات الكينوا بنوعيه (جيزة 1، جيزة 2) ، ونرسم المنحنيات الفولطامتري الحلقي بحيث نضع كمية محددة من المستخلص ذو تركيز (16 ملغ /مل) لكل العينات ، ثم نستنتج شدة التيار المصعدية التي تم مساوتها بعلاقة المنحنى القياسي للحمض فنحصل على التركيز المكافئ بالنسبة لحمض الأسكوربيك لكل عينة .

V-2-2-5-2- تقدير الفعالية المضادة لجذر الأوكسجين النشط بواسطة تقنية الفولطامتري الحلقي:

التقنية الفولطامتري الحلقية أستخدمت لإنتاج الاوكسجين النشط (O_2^-) وذلك بإرجاع جزيئات الأوكسجين المذاب في محلول DMSO خلال طبقة الإنتشار على مسرى الكربون الزجاجي ، حيث يكتسب الأوكسجين إلكترون فيصبح جذر (O_2^-) .

وجود جذر (O_2^-) سهل الكشف عنه بواسطة التيار المصعدي المقاس على نفس المسرى خلال المسح العكسي ، نعلم أن إرجاع (O_2) هو تفاعل عكوس كما نعلم أيضا أن الجذر (O_2^-) جذر مستقر في الوسط الغير مانح للبروتونات (aprotique) وهي الأوساط العضوية وبالتالي فتعتبر هذه الطريقة من أسهل الطرق لتوليد جذر (O_2^-) بدون أن نحتاج إلى أنظمة أنزيمية من أجل دراسة تفاعلاته مع الجزيئات [5].

عموما يرجع النشاط المضاد للأكسدة للمستخلصات المدروسة إلى قدرتها لمنح هيدروجين أو إلكترون ، فمن خلال الدراسة الكهروكيميائية للمستخلصات في الوسط العضوي (DMSO) تعتبر معطي جيد للإلكترونات إضافة إلى كونها غير نشطة في مجال كمون إرجاع الأكسجين لكي لا يحدث أي تداخل أو تعقيد يحول دون تفسير النتائج .

❖ طريقة العمل :

نقوم بتحضير مسرى العمل بنفس الخطوات المتبعة في الفولطامتري الحلقي على الترتيب من أجل الحصول على دقة في النتائج والمنحنيات

• الإلكتروليت المساعد :

نضع كتلة قدرها 180 ملغ من ملح ($[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$) ، في خلية العمل مع DMSO لنحصل على تركيز قدره 0.045M من ($[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$) ، ونقوم بعملية الرج لمدة 5 دقائق وذلك لمجانسة المحلول .

• شروط الدراسة الكهروكيميائية :

- المجال من (-1600 إلى 0mv/ECS) في الجهة المهبطية ، و المجال من (0 إلى -1600mv/ECS) في الجهة المصعدية .
- سرعة المسح تقدر ب 100 mv/sec في النظام المغلق .
- تشبع الخلية بالأوكسجين فائق النقاوة عن طريق الفوران لمدة من 10 إلى 15 دقيقة .

❖ دراسة السلوك الكهروكيميائي لحمض الأسكوربيك:

نزن 1 ملغ من حمض الأسكوربيك ونذيبه في حجم 2 مل من DMSO نتحصل على محلول تركيزه 0.5 ملغ / مل .

باستخدام حقنة بحجم 1 مل تتم إضافة محلول حمض الأسكوربيك المحضر تدريجيا بحجوم مختلفة من 0.1 مل إلى 1 مل بحيث يتغير التركيز في الخلية عند كل إضافة ونرسم المنحنيات الفولطامتري الحلقي الخاصة بكل إضافة عند نفس شروط الدراسة ونقوم بعملية حساب التركيز في الخلية بنفس الخطوات في الفولطامتري الحلقي .

الجدول (6-V):يمثل تراكيز حمض الأسكوربيك لمختلف الإضافات في الخلية للحمض .

الحجم المضاف (مل)	التركيز في الخلية (ملغ/مل)
0.1	0.0041
0.12	0.00495
0.14	0.005766
0.16	0.006578
0.18	0.007389
0.2	0.00819
0.22	0.0090016

❖ تحضير العينات :

نقوم تحضير محاليل من المستخلصات نبات الكينوا بصنفيها (جيزة 1 /جيزة 2)، ذات تركيز 10 ملغ/مل ، وذلك من خلال وزن كتلة قدرها 20 ملغ وإذابتها في 2 مل من DMSO ،نقوم بالتحريك من اجل تجانس المحلول ، وبعد ذلك نقوم بنفس الخطوات بملأ حقنة 1 مل بالمحلول المحضر، ووضعها في فتحة الخلية الإلكتروليتية للمباشرة بالعمل ، نقوم بإضافة كل مرة 0.1 مل إلى 2 مل بفترات متعاقبة حتى نفاذ

الكمية كاملا ، ونقوم بقراءة كل إضافة نقوم بها داخل الخلية مع رسم المنحنى الفولتاموغرام الموافق لكل إضافة .

❖ دراسة التداخل O_2 - مضاد الأكسدة :

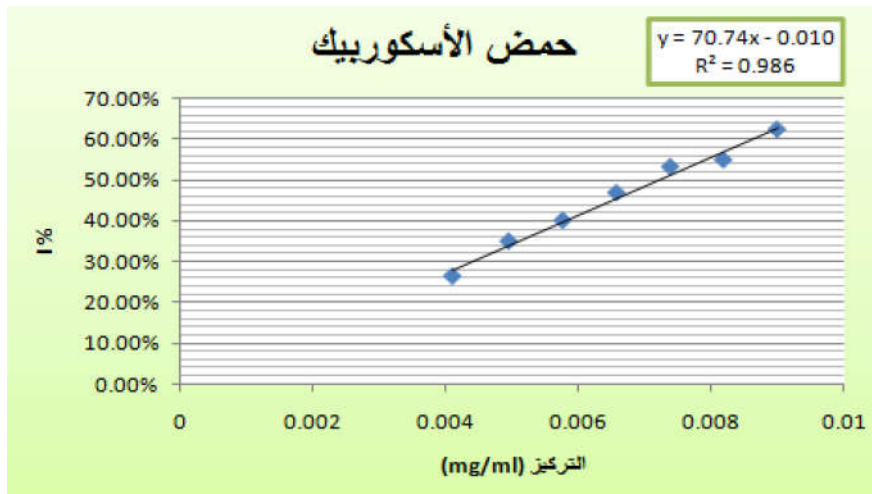
يعتمد هذا الاختبار على تثبيط الجذور الحرة بوجود المستخلصات المدروسة ، مع العلم أن الجذر ($O_2^{\cdot-}$) مستقر نسبيا يتفاعل مع الجزيئات مضادة للجذور ليتحول إلى (O_2) مع نقصان شدة التيار بزيادة التركيز عند كمون الزوج ($O_2^{\cdot-}/O_2$) عند $[-1.6 ; 0 \text{ V }]$ ، يمكن من خلال هذا الاختبار زيادة على القدرة لحساب النسبة المئوية لتثبيط الجذور الحرة ($(O_2^{\cdot-}) \%$) والمقارنة مدى فعالية هذه المركبات القياسية حساب بعض المعاملات مثل معامل الانتشار [6] .

حيث :

$$(O_2^{\cdot-}) \% = (I_{pa}^0 - I_{pa}^s) / I_{pa}^0 \times 100$$

I_{pa}^0 : تيار نتوء الأنودي لأكسدة الأكسجين بدون مستخلص العينة .

I_{pa}^s : تيار نتوء الأنودي لأكسدة الأكسجين بوجود مستخلص العينة .



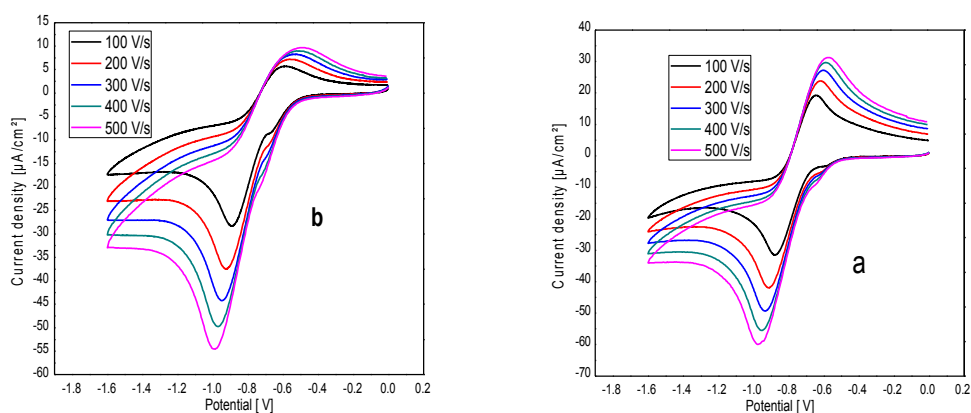
الشكل (11-V) :منحنى نسبة تثبيط الجذر الأوكسجيني النشط بدلالة التركيز للمركب القياسي حمض الأسكوربيك .

وباستعمال علاقة المنحنى المستخرج الموضح في الشكل (11-V) نقوم بحساب IC_{50} لتثبيط 50% من الجذر الأوكسجيني النشط من طرف المركب القياسي المستخدم في الدراسة ، وقدرت قيمة ب (0.007209 ملغ / مل) وبنفس الخطوات المتبعة سابقا تطبق نفس الخطوات على جميع المستخلصات الإيثانولية المختلفة لنبات الكينوا (جيزة 1 / جيزة 2).

❖ معامل الانتشار :

من أجل معرفة السلوك الكهروكيميائي وحركية جذر الأوكسجين النشط بمفرده يتم رسم الفولتاموغرام للمحلول المشبع بالأوكسجين قبل إضافة المادة المدروسة ونأخذ التيار المصعدي (I_{pa}) كتيار الأكسدة (O_2^-) [5].

(I_{pa}) يتعلق مباشرة بالتركيز (O_2^-) على سطح المسرى وعند سرعة مسح مختلفة . ولمعرفة مدى تأثير المركب المضاد للأكسدة على حركية و السلوك الكهروكيميائي على الأوكسجين النشط ، يتم رسم الفولتاموغرام لإرجاع O_2 في وجود 0.22 مل من حمض الأسكوربيك موضح في الشكل التالي (12-V) .



الشكل (12-V): فولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأوكسجين (a) وفولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأوكسجين في وجود 2.2 مل من حمض الأسكوربيك (b) المذابين في DMSO و 0.045M من $[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$ بسرعات مسح مختلفة .

حيث تمثل علاقة التيار ل (Randels) كالتالي :

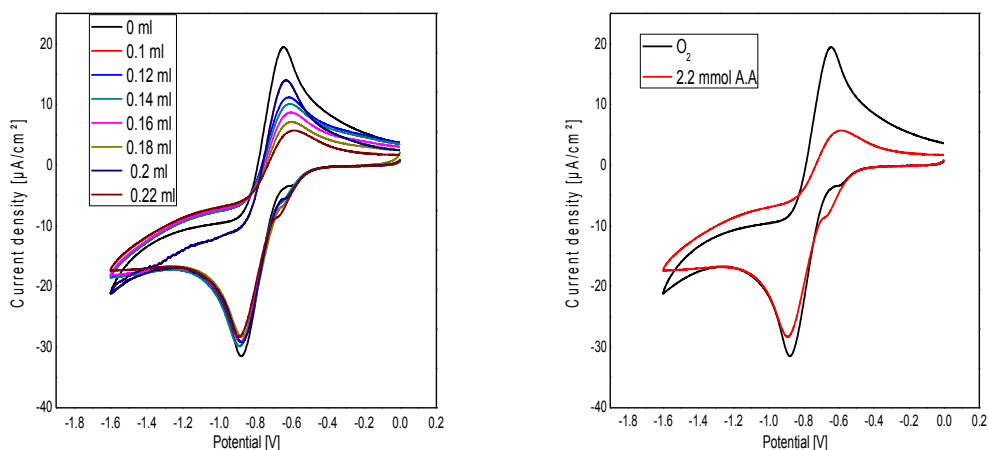
$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} V^{1/2} C$$

حيث :

I_p : شدة التيار (A) ، n : عدد الإلكترونات المتبادلة ، A : مساحة سطح الكترود العمل (cm^2) ، D : معامل الانتشار (cm^2/s) ، v : سرعة المسح (v/s) ، C : تركيز العينة المدروسة (mol/cm^3) .

❖ معامل الترابط :

عند إضافة 0.22 مل من حمض الأسكوربيك المذاب في DMSO داخل خلية مشبعة بالأكسجين والمحتوي على الكهروليت المساعد $([CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4)$ ، يرسم الفولتاموغرام لإرجاع (O_2) في وجود مضاد الأكسدة القياسي (حمض الأسكوربيك) ، ليتم تقدير فعالية المضادة للأكسدة للمركب القياسي بعد تفاعله مع (O_2^-) وحساب كل من معامل وثابت الترابط للمركب القياسي مع الجذر (O_2) [5] .



الشكل (13-V): فولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأوكسجين في وجود تراكيز متزايدة من حمض الأسكوربيك في DMSO و $([CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4)$ سرعة المسح 100mv/s.

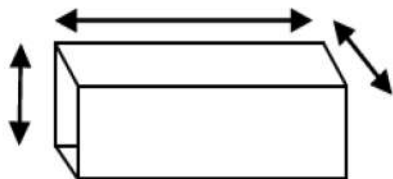
V-6-تقدير الفعالية التثبيطية للتآكل باستخدام الطريقة الكهروكيميائية :

هناك العديد من الطرق التي تمكننا من دراسة ظاهرة تثبيط التآكل وتوضيحها ،في هذا البحث قمنا بدراسة الفعالية التثبيطية ضد التآكل لمعدن الفولاذ الكربوني بواسطة المستخلصات النباتية، ومن بين هذه الطرق : طريقة منحنيات تافل تمكننا هذه الطريقة من تحديد فعالية مثبط ما وذلك من خلال تعيين تيار التآكل (في وجود المثبط وغيابه) بتغير جهد إلكتروود العمل ، ثم قياس كثافة التيار المار فيه وكل هذا برسم منحنيات الإستقطابية ومنحنيات تافل , وطريقة الممانعة تمكننا من تعيين فعالية مثبط ما وذلك بتحديد المقاومة الإنتقالية بوجود المثبط وغيابه وكذلك معرفة سعة الطبقة المضاعفة المتشكلة على سطح المعدن وكل هذا برسم منحنى نيكوست [7].

ولقد تم تحديد فعالية المثبطات للمستخلصات الإيثانولية من نبات الكينوا(جيزة1/ جيزة2) على سلوك المعدن المدروس بواسطة الطريقة الكهروكيميائية .

V-6-1- الشروط التجريبية لطريقة المستعملة :

- ❖ الوسط الأكال : يحدث على أساس التفاعلات التي تجري بين المعدن والوسط المحيط به ، ولهذا قمنا بدراسة تأثير سلوك الفولاذ الكربوني في الوسط HCl ذات تركيز 0.1M .
- ❖ الفولاذ الكربوني : قطعة الفولاذ الكربوني المستعملة في الدراسة ذات شكل متوازي مستطيلات وتقدر مساحة السطح المستعمل في الدراسة ($S = 0.36 \text{ cm}^2$) .



الشكل (V-14): صورة لقطعة الفولاذ الكربوني المستعملة .

❖ الأدوات المستعملة :

- ✓ جهاز Potentiostat من نوع PGZ301 : متصل بجهاز حاسوب يحتوي على برنامج Voltamaster4 نستطيع من خلاله الحصول على منحنيات التالية :
- منحنى الاستقرار الخاص تافل $E = f(t)$.
- منحنى الإستقطاب الخاص تافل $i = f(E)$.
- منحنى تافل : $\log i = f(t)$.
- منحنى الاستقرار الخاص بالممانعة $E = f(t)$.
- منحنى الممانعة $Z_i = f(Z_r)$.

✓ الإلكترود المستعمل:

الإلكترود المساعد ، الإلكترود المرجعي

إلكترود العمل : قمنا بتحقيق التركيب التجريبي التالي لإلكترود العمل المتمثل في الشكل التالي :



الشكل (V-15): صورة فوتوغرافية لإلكترود العمل المستعمل .

V-6-2-طريقة العمل :

قبل الشروع في العمل التجريبي لابد من المرور بالمراحل التالية :

✓ إختيار سرعة المسح:

سرعة المسح المثلي هي 30 mV/min وهي تسمح بالحصول على منحنيات دقيقة وواضحة .

✓ مدة غمر العينة (المعدن) :

نختار 20 دقيقة كمدة كافية لنتحصل على إستقرار مرضى للجهد الحر وهو الجهد إلكتروود العمل بالنسبة للإلكتروود المرجعي .

✓ تحضير العينة (المعدن):

تقطيع العينة في الظروف الباردة .

صقل سطح العينة يدويا تحت تدفق الماء بواسطة أوراق الكشط ذات الأرقام التالية: (1200,800,600,400,200).

✓ المجال المختار :

تم إعتماد المجال [-1000; 0 mv] ، في رسم المنحنيات وذلك على أساس :
مدي تحمل الإلكتروود المرجعي للتيار خاصة بدون مثبط ، التيار في هذا المجال يمر بالصفر، إختيار المجال يرجع لفعالية الزوج (مؤكسد ومرجع) .

✓ تحضير المحلول :

نزن كتلة قدرها 8 ملغ من المستخلص الكحولي الخام لنبات الكينوا بصنفها (جيزة1/جيزة2) وإذابتها في 4 مل من الماء المقطر لنتحصل على تركيز قدره 2000ppm ، وبإستعمال التخفيف نتحصل على تركيز جديد يقدر ب 1400ppm ، في هذا العمل سنقوم بدراسة تأثير ثلاث محاليل على تآكل المعدن الفولاذ الكربوني بالنسبة لكل المستخلصات النباتية على الترتيب التالي :

المحلول الأول : نأخذ فيه 25 مل من HCl تركيز 0.1M فقط .

المحلول الثاني : نأخذ فيه 25 مل من HCl تركيز 0.1M + 1 مل من المستخلص (المثبط) ذو تركيز 2000ppm .

المحلول الثالث : نأخذ فيه 25 مل من HCl تركيز 0.1M + 1 مل من المستخلص (المثبط) ذو تركيز 1400ppm .

V-6-3- طريقة العمل المتبعة لرسم المنحنيات :

بعد تحضير العينات ، وتحقيق التركيب التجريبي للدراسة المعتمدة نضبط الشروط السابقة على برنامج Voltamaster4 في جهاز الحاسوب ، ثم نسكب المحلول الأول في الخلية مع تركيب قطب العمل في الحامل ، ثم نضغط على مفتاح البدء مباشرة ، حينها تنطلق التجربة ، ويبدأ الجهاز برسم منحنى الإستقرارية $E = f(t)$

، ثم بعد ذلك يرسم منحنى الإستقطابية $i = f(E)$ ، ومن ثمة نحصل على منحنى تافل $(\log i = f(E))$ ، الذي يمدنا بعدة قيم مهمة وهي :

- الجهد التيار يساوي بالصفري $E(i=0)$.
- مقاومة الإستقطابية R_p .
- تيار التآكل i_{corr} .
- ميل المماس الأنودي للمنحنى B_a .
- ميل المماس للفرع الكاثودي للمنحنى B_c .
- معامل الارتباط C_r وقيمته تتراوح بين الصفر والواحد .
- سرعة التآكل V_{corr} .

أما عند إجراء تجربة الممانعة فإننا نغمر الإلكترود في المحلول الإلكتروليتي لمدة 5 دقائق ، ثم نضغط على مفتاح البدء مباشرة ، ويبدأ الجهاز برسم منحنى نيكوست $(Z_{Im} = f(Z_{Re}))$.

✓ المراجع باللغة العربية :

- [1] على صادق م، الدليمي م ع، ساعور ك ي، الكشف عن المركبات الكيميائية والتنقية الجزئية للقلويدات في المستخلصات (ثمار و أوراق وجذور) نبات عنب الذيب (*Solanum nigrum*) ،كلية العلوم ،جامعة بغداد ،الجامعة العراقية للعلوم ،العدد 3 ، 2009 ،ص334-333.
- [2] حمادة ج ، تقنيات الفصل الفيزيوكيميائية ، 2018 ،ص20.
- [5] همامي ه ، تصنيع تشخيص تقدير الفعالية البيولوجية فعالية المضادة للطفرات لبعض مشتقات N-فيروسينيل ميثيل نتروانيلين، أطروحة دكتورا في كهروكيمياء تحليلية ومحيط ،جامعة الشهيد حمه لخضر ، الوادي ،2017 .
- [6] بالفارم أ، المساهمة في دراسة القدرة المضادة للأكسدة للبروبوليس جنوب الجزائر بالطرق الكيميائية والكهروكيميائية ، أطروحة دكتورا في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة ، 2016 .
- [7] بن منين ع ،دراسة الفعالية التثبيطية للتآكل لبعض مستخلصات الأعشاب الصحراوية، مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ،2017 ،ص 15/11/14/53 .
- ✓ المراجع باللغة الأجنبية :

- [3] Boubekri .Ch, Etude de l'activité antioxydante des polyphenols extraits de *Solanum melongena* par des techniques electrochimiques Thèse doctorat en sciences . Biskra : université Mouhamed khider , 2014.
- [4]Rebiai,A et Lanez,T. Chemical composition and antioxidant activity of APLS MELLIFERA BEE POLLEN from northwest Algeria. Journal of Fundamental and Applied Sciences, 2012.

الفصل الثاني

النتائج والمناقشة

VI-النتائج والمناقشة:

1-VI-نتائج إختبارات الكشف الأولى:

1-1-VI-إختبارات الكشف الأولى لبعض المواد الفعالة في نبات الكينوا :

إختبارات الكشف الأولى عن المركبات الفعالة في النبات المدروس تتمثل من خلال تفاعلات نوعية ، مما يؤدي إلى تشكل راسب أو تغير اللون بواسطة الكواشف النوعية المختلفة الخاصة بكل عائلة من المركبات الفعالة ، ولقد كانت نتائج إختبارات الكشف النوعية للمواد الفعالة في نوعي نبات الكينوا لمختلف أجزاء النبات كالآتي :

✓ ملاحظة :

(-) غياب المادة الفعالة .

(+) وجود المادة الفعالة .

(++) غني بالمادة الفعالة .

(+++ غني جدا بالمادة الفعالة.

جدول(1-VI) :نتائج الكشف الأولى للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا (جيزة 1/جيزة 2) في الأزهار .

مستخلص الأزهار (جيزة 2)	مستخلص الأزهار (جيزة 1)	
+	+	القلويدات (Wagner)
+	+	الجليكوزيدات
+	++	الفلافونويدات
+	+	الكربوهيدرات
+	++	التانينات
+	++	الصابونينات

• تفسير النتائج :

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ ظهور كل من القلويدات،الجليكوزيدات، الكربوهيدرات، الفلافونويدات، التانينات و الصابونينات في مستخلص الأزهار (جيزة1/ جيزة2)، ولكن كل من الفلافونويدات، التانينات و الصابونينات تتواجد بصفة اكبر في مستخلص الأزهار(جيزة1) مقارنة بالصنف الثاني.

جدول (2-VI): نتائج الكشف الأولي للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا (جيزة 1/جيزة 2) في الأوراق.

مستخلص الأوراق (جيزة 2)	مستخلص الأوراق (جيزة 1)	
+	+	القلويدات (Wagner)
+	+	الجليكوزيدات
+++	+++	الفلافونويدات
+	+	الكربوهيدرات
++	+++	التانينات
+	++	الصابونينات

• تفسير النتائج:

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ ظهور كل من القلويدات والجليكوزيدات والكربوهيدرات والفلافونويدات، التانينات والصابونينات في كل من المستخلص الإيثانولي للأوراق في النوعين (جيزة 1/جيزة 2) من نبات الكينوا، إلا أنه مستخلص الأوراق بالنسبة للنبتين كان أكثر غنى بالفلافونويدات والتانينات. تركيز الصابونينات في النوع جيزة 1 كان أكثر.

جدول (3-VI): نتائج الكشف الأولي للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا (جيزة 1/جيزة 2) في البذور.

مستخلص البذور (جيزة 2)	مستخلص البذور (جيزة 1)	
++	++	القلويدات (Wagner)
+	+	الجليكوزيدات
+	-	الفلافونويدات
+	+	الكربوهيدرات
-	-	التانينات
-	-	الصابونينات

• تفسير النتائج :

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ ظهور كل من القلويدات والجليكوزيدات والكربوهيدرات في كلا المستخلصين الإيثانولي للبذور (جيزة 1 وجيزة 2)، وظهور الفلافونويدات في المستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2) وغيابها في المستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 1)، وغياب كل من التانينات والصابونينات في كل من المستخلص الإيثانولي للبذور لكل من جيزة 1 وجيزة 2.

جدول (4-VI): نتائج الكشف الأولي للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا (جيزة 1/جيزة 2) في الساق .

مستخلص الساق (جيزة 2)	مستخلص الساق (جيزة 1)	
++	++	القلويدات (Wagner)
+	+	الجليكوزيدات
-	+	الفلافونويدات
+	+	الكربوهيدرات
-	+	التانينات
+	++	الصابونينات

• تفسير النتائج :

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ ظهور كل من القلويدات والجليكوزيدات و الكربوهيدرات و الصابونينات في المستخلص الإيثانولي للساق في كلا النوعين (جيزة 1 وجيزة 2) ، ونلاحظ أيضا غياب كل من الفلافونويدات والتانينات في المستخلص الإيثانولي للصنف جيزة 2.

جدول (5-VI): نتائج الكشف الأولي للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا (جيزة 1/جيزة 2) في الجذور .

مستخلص الجذور (جيزة 2)	مستخلص الجذور (جيزة 1)	
++	++	القلويدات (Wagner)
+	+	الجليكوزيدات
+	-	الفلافونويدات
+	+	الكربوهيدرات
+	-	التانينات
+	+	الصابونينات

• تفسير النتائج :

من خلال النتائج المتحصل عليها في الكشف الكيميائي نلاحظ ظهور القلويدات والجليكوزيدات والكربوهيدرات والصابونينات في المستخلص الإيثانولي للساق في العينات النباتية بنوعيهما (جيزة 1 وجيزة 2)

، ونلاحظ أيضا غياب كل من الفلافونويدات والتانينات في المستخلص الإيثانولي للساق (جيزة 1) وظهورها في المستخلص الإيثانولي للساق (جيزة 2).

نتيجة :

من خلال النتائج المتحصل عليها في الجداول السابقة للكشف الكيميائي الأولى ، نلاحظ إختلاف في النتائج، وذلك راجع الي إختلاف في تركيبة العينات النباتية من حيث المحتوي من حيث نوع النبات و الجزء المكون له (أوراق، ساق، بذور، أزهار و جذور) ، و من حيث طبيعة المركبات الكيميائية المتواجدة في نبات الكينوا (جيزة 1/ جيزة 2) و مدى تركيزها.

VI-2-مردودالإستخلاص:

- ✓ المستخلص الإيثانولي لبذور نبات الكينوا جيزة 1 (A).
- ✓ المستخلص الإيثانولي لأوراق نبات الكينوا جيزة 1 (B).
- ✓ المستخلص الإيثانولي لأزهار نبات الكينوا جيزة 1 (C).
- ✓ المستخلص الإيثانولي لساق نبات الكينوا جيزة 1 (D).
- ✓ المستخلص الإيثانولي لبذور نبات الكينوا جيزة 2 (A').
- ✓ المستخلص الإيثانولي لأوراق نبات الكينوا جيزة 2 (B').
- ✓ المستخلص الإيثانولي لأزهار نبات الكينوا جيزة 2 (C').
- ✓ المستخلص الإيثانولي لساق نبات الكينوا جيزة 2 (D').

$$R\% = (m_f / m_i) \times 100$$

R% : المردود .

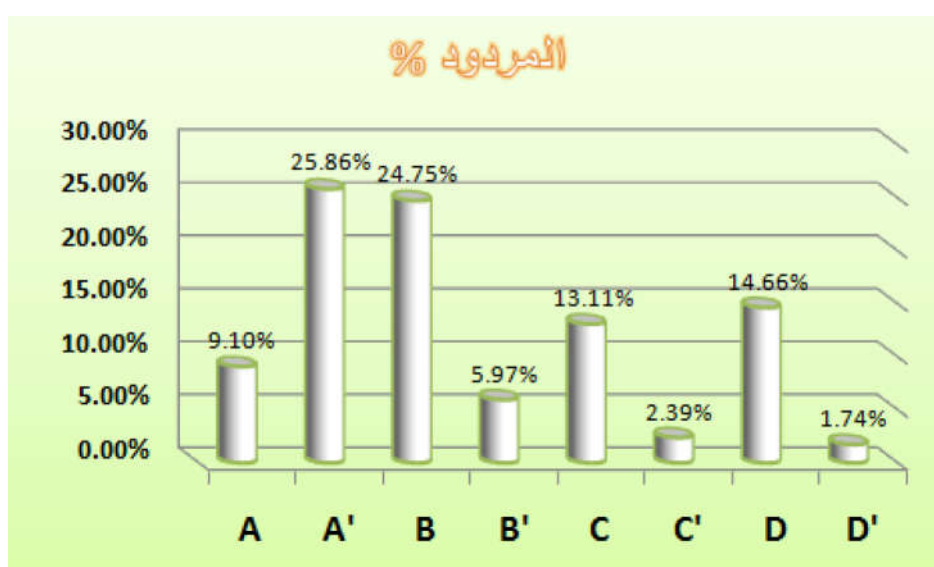
m_f: كتلة المستخلص الجاف .

m_i: كتلة العينة النباتية قبل الإستخلاص.

بعد عملية الإستخلاص نتحصل على قيم المردودالتالية :

جدول (6-VI) : قيم مردود الإستخلاص .

العينة	(g) m_i	(g) m_f	R %
A	6	0,5462	9,103
B	6	1,4853	24,755
C	6	0,7867	13,11
D	6	0,8800	14,66
A'	6	1,5521	25,86
B'	6	0.3578	5.97
C'	6	0.1436	2.39
D'	6	0.1044	1.74



الشكل (1-VI): مردود الإستخلاص لكل العينات المدروسة .

• تفسير النتائج :

من خلال النتائج الموضحة في الجدول نجد أن أكبر مردود كان في المستخلص الإيثانولي لبذور الكينوا نوع جيزة 2 قدر ب (25.86%)، متبوعاً بالمستخلص الإيثانولي للأوراق الكينوا نوع جيزة 1 قدر ب (24.75%)، وأقل مردود كان في المستخلص الإيثانولي للأزهار الكينوا نوع جيزة 2 (2.39%) متبوعاً بالمستخلص الإيثانولي لساق الكينوا نوع جيزة 2 قدر ب (1.74%) ، أما باقي العينات فكانت النسب متوسطة ومحصورة بين أكبر قمية وأقل قيمة لمردود الإستخلاص لمختلف العينات.

والإختلاف في قيم مردود الإستخلاص المتحصل عليها والموضحة في الجدول أعلاه راجع إلى الإختلاف في طبيعة وتركيبية المركبات الفعالة الموجودة في النبات المدروس.

VI-3- التقدير الكمي للفينولات الكلية بواسطة جهاز مطيافية الأشعة UV-Visible :

الجدول التالي (VI-7) يمثل قيم الإمتصاصية الضوئية للمحاليل المحضرة بالنسبة لكل مستخلص:

الجدول (VI-7): قيم الإمتصاصية للتراكيز المحضرة للنوع (جيزة 1) لنبات الكينوا .

العينة	الأوراق (جيزة 1)	الأزهار (جيزة 1)	الساق (جيزة 1)	البذور (جيزة 1)
التركيز (mg/ml)	3	3	3	3
الامتصاصية (nm)	0.578	0.690	0.499	0.566

الجدول (VI-8): قيم الإمتصاصية للتراكيز المحضرة للنوع (جيزة 2) لنبات الكينوا .

العينة	الأوراق (جيزة 2)	الأزهار (جيزة 2)	الساق (جيزة 2)	البذور (جيزة 2)
التركيز (mg/ml)	3	3	3	3
الامتصاصية (nm)	0.855	0.862	0.517	0.338

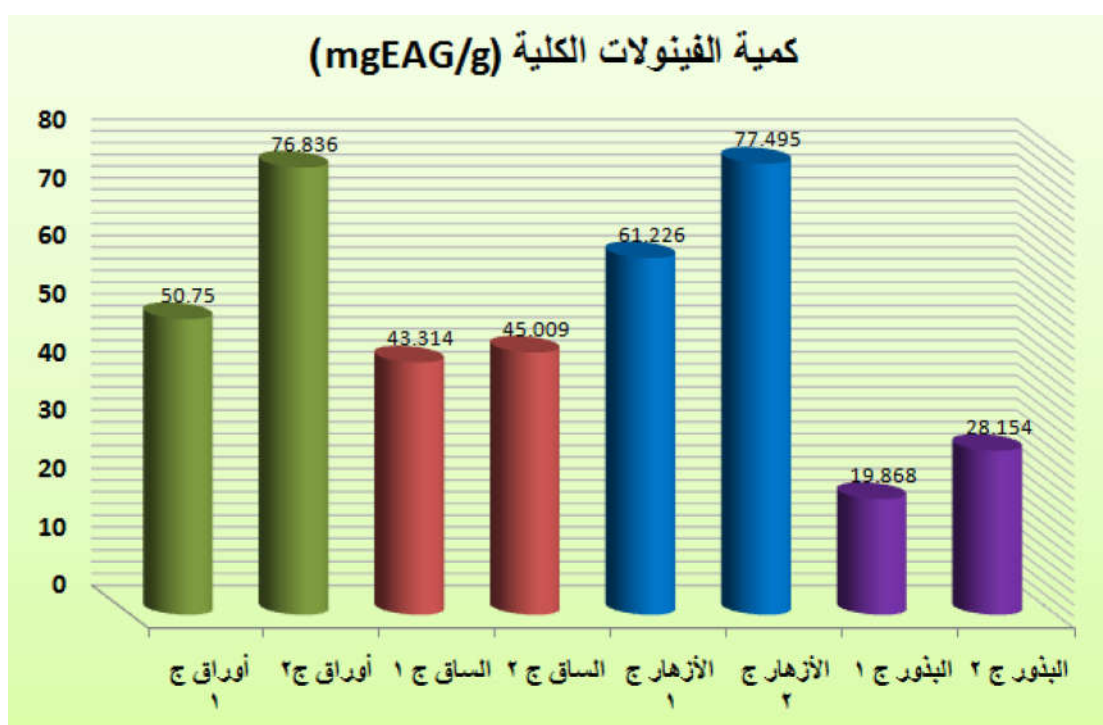
بعد التحصل على قيم الإمتصاصية للتراكيز المحضرة وبحسابات رياضية وباستخدام علاقة المنحنى القياسي لحمض الغاليك نتحصل على تركيز أو كمية الفينولات الكلية الموجودة في المستخلصات الكحولية لنبات الكينوا (جيزة 1، جيزة 2) ،حيث يمكننا حساب كمية المكافئة ل 1 غ من المستخلص معبر عنها ب ملغ للمكافئ الغرامى لحمض الغاليك على غرام من العينة (mgEAG/g) .

$$Y = 3.54X + 0.039$$

النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول التالي :

الجدول (9-VI): يمثل كميات الفينولات الكلية في مستخلصات الكينوا (جيزة 1، جيزة 2) .

كمية الفينولات الكلية (mg EAG/ g)	العينة
61.226 ± 0.0714	الأزهار (جيزة 1)
43.314 ± 0.084	الساق (جيزة 1)
19.868 ± 0.3305	البذور (جيزة 1)
50.75 ± 0.1212	الأوراق (جيزة 1)
77.485 ± 0.045	الأزهار (جيزة 2)
45.009 ± 0.1884	الساق (جيزة 2)
28.154 ± 0.2385	البذور (جيزة 2)
76.836 ± 0.2027	الأوراق (جيزة 2)



الشكل (2-VI): كمية الفينولات الكلية بالملغ مكافئ لحمض الغاليك/غ من المستخلص (mgEAG/g).

• تفسير النتائج :

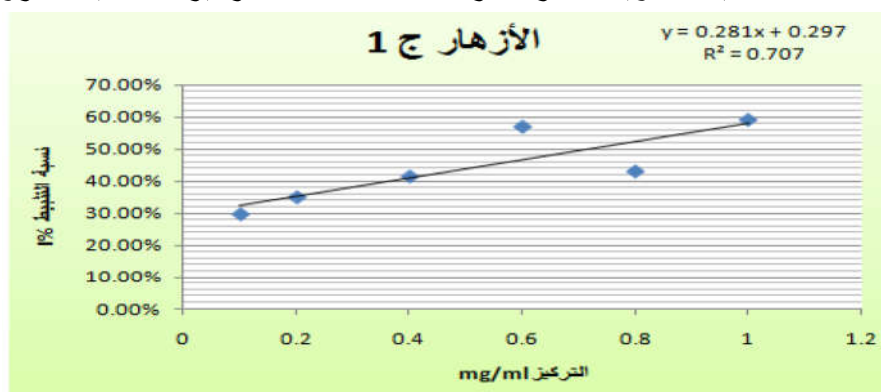
من خلال النتائج الموضحة في الشكل (2-VI) والتي تمثل التقدير الكمي للفينولات الكلية المتواجدة في المستخلصات، حيث يتوضح لنا بأن أكبر كمية للفينولات الكلية متواجدة في كل من الازهار و الأوراق في النوع (جيزة 2) ويقدر على التوالي ب (76.836 ± 0.2027) و (61.226 ± 0.0714) بالملغ مكافئ لحمض الغاليك/غ من المستخلص.

أما أقل كمية متواجدة في البذور (جيزة 2) (28.154 ± 0.2385) ملغ مكافئ /غ من العينة متبوعة ب (جيزة 1) (19.868 ± 0.3305) ملغ مكافئ /غ من العينة ، وهذا الاختلاف في قيم كميات الفينولات الكلية راجع إلى تركيبة كل عينة والكمية المتواجدة فيها .

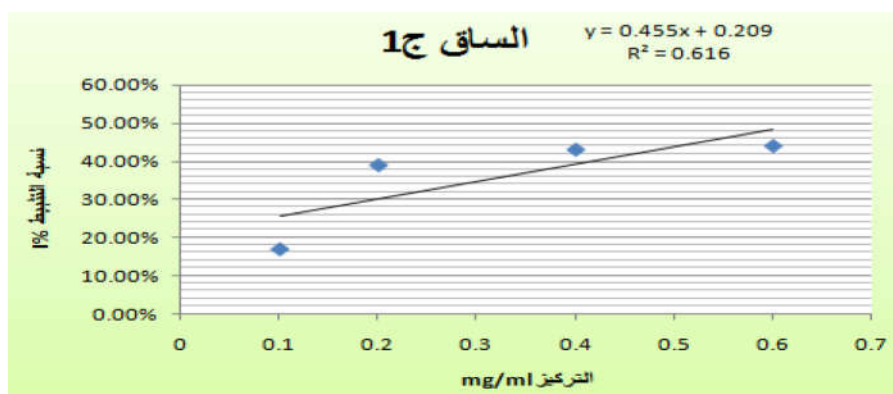
4-VI - الفعالية المضادة للاكسدة :

1-4-VI- نتائج القدرة التثبيطية للجذر الحر DPPH:

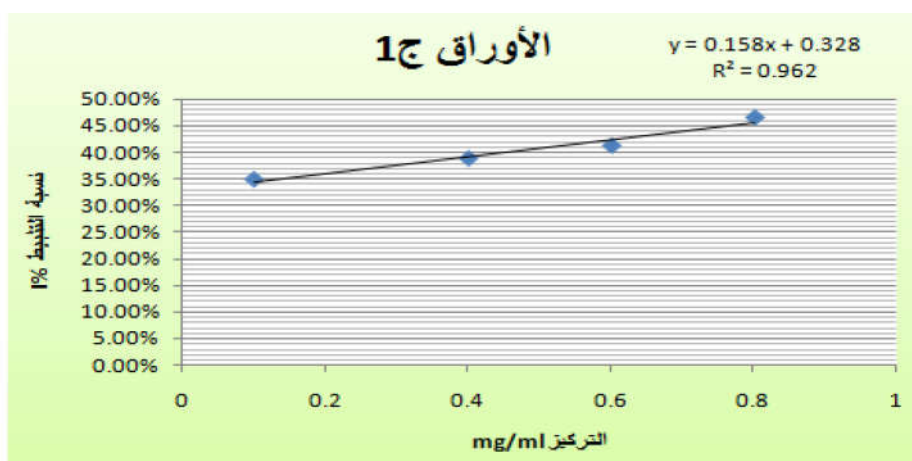
من خلال المنحنيات التي تمثل منحنيات النشاطية للعينات المدروسة في تثبيط الجذر الحر DPPH والتي من خلالها تحسب قيمة IC_{50} للعينات علما أن القيمة الأقل له تعني القدرة التثبيطية الأفضل. المنحنيات التالية تمثل نسبة التثبيط المئوية للجذر الحر DPPH بدلالة التركيز لكل عينة مدروسة :



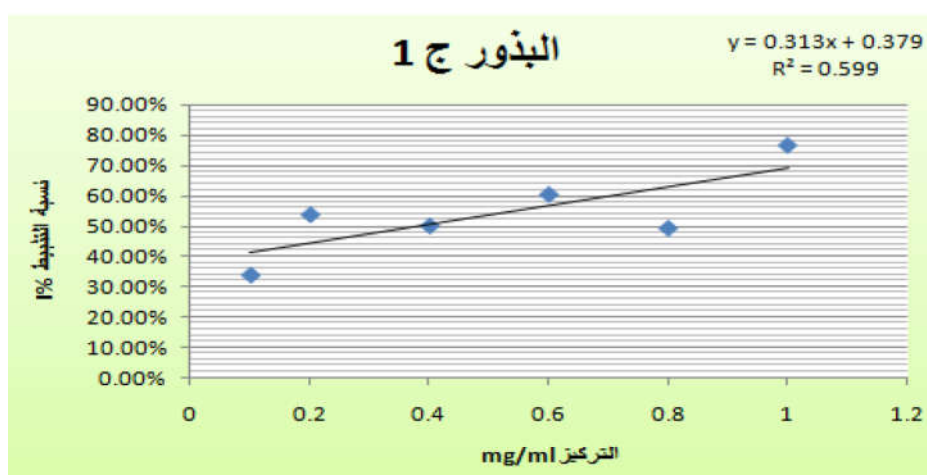
الشكل (3-VI):منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للأزهار (جيزة1).



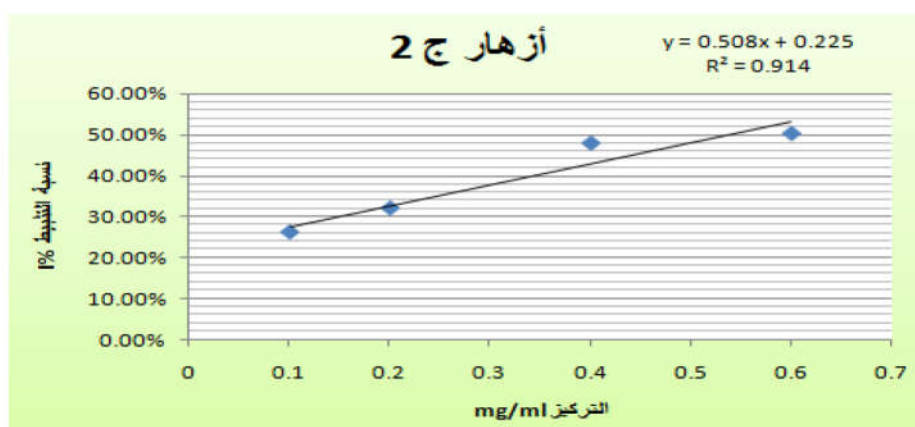
الشكل (4-VI):منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للساق (جيزة 1) .



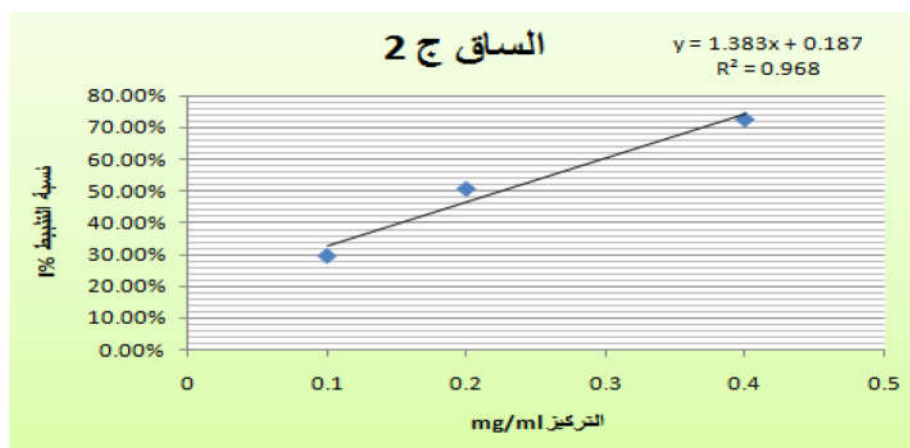
الشكل (5-VI): منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للأوراق (جيزة 1).



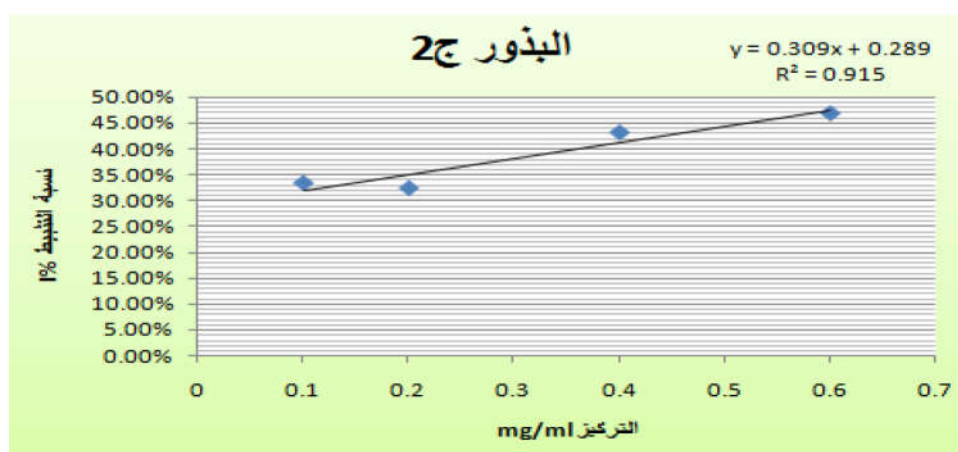
الشكل (6-VI): منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للبذور (جيزة 1).



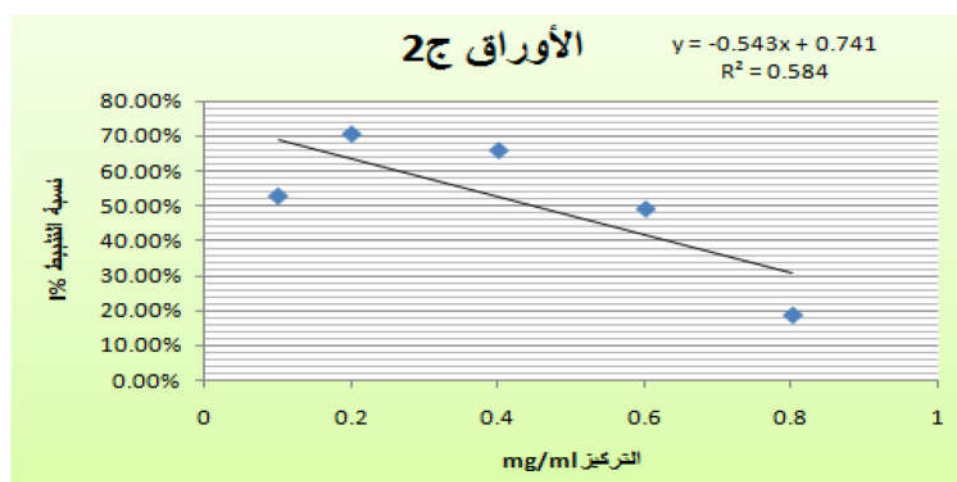
الشكل (7-VI): منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للأزهار (جيزة 2).



الشكل (8-VI): منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للساق (جيزة 2).



الشكل (9-VI): منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز البذور (جيزة 2).

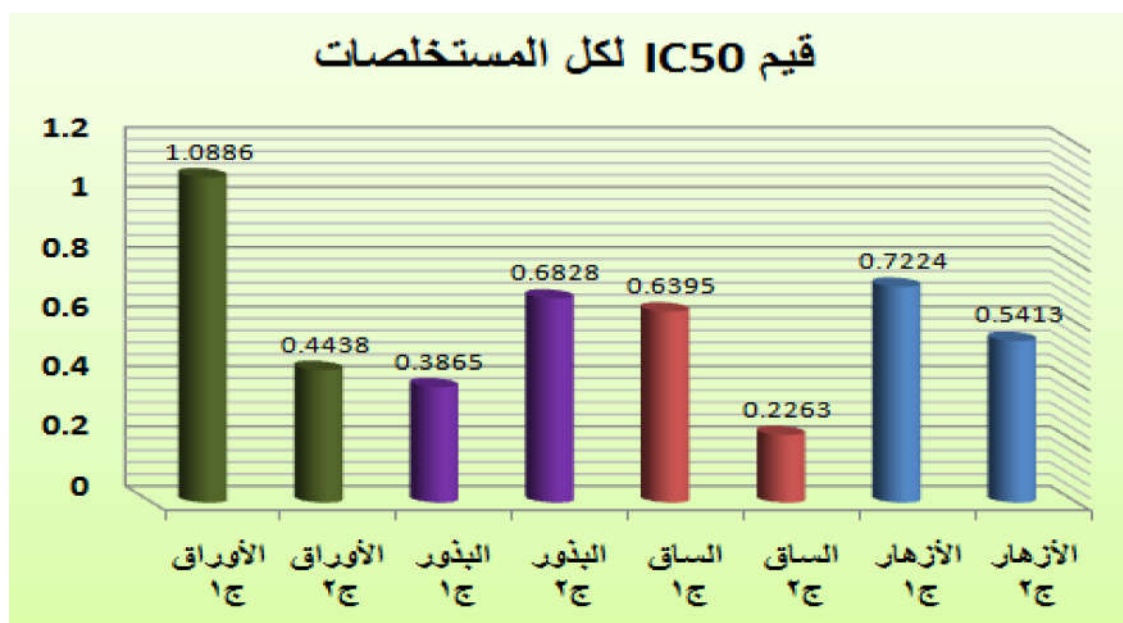


الشكل (10-VI): منحنى تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للأوراق (جيزة 2).

بعد القيام برسم منحنيات التثبيط للجذر الحر DPPH بدلالة التركيز للعينات المدروسة والعلاقات المستخرجة من المنحنيات تمكنا من حساب IC_{50} ، والنتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول (10-VI):
الجدول (10-VI): يمثل قيم IC_{50} لكل المستخلصات نبات الكينوا (جيزة 1 / جيزة 2).

العينه	IC_{50} (mg/ml)
الأزهار (جيزة 1)	0.7224
الساق (جيزة 1)	0.6395
البذور (جيزة 1)	0.3865
الأوراق (جيزة 1)	1.0886
الأزهار (جيزة 2)	0.5413
الساق (جيزة 2)	0.2263
البذور (جيزة 2)	0.6828
الأوراق (جيزة 2)	0.4438

المخطط التالي يوضح قيم IC_{50} لكل المستخلصات الكحولية لنبات الكينوا (جيزة 1 / جيزة 2):



الشكل (11-VI): مقارنة قيم IC_{50} لكل المستخلصات.

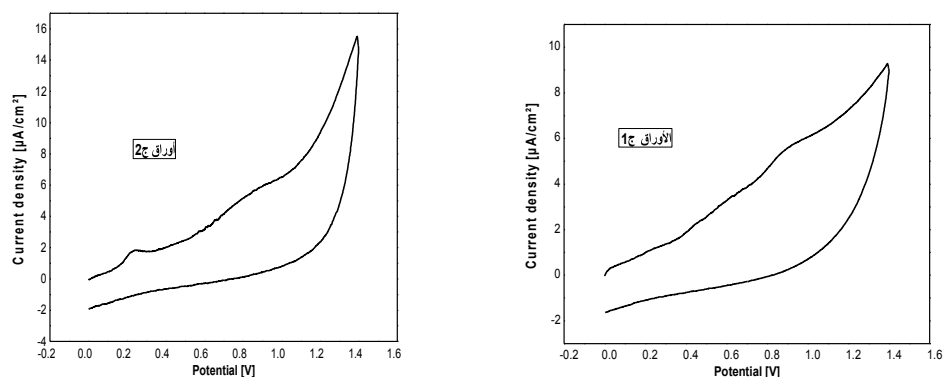
• تفسير النتائج :

أظهرت المستخلصات الكحولية لنبات الكينوا (جيزة 1 /جيزة 2)القدرة على إعطاء الهيدروجين حيث أبدت هذه الأخيرة قدرة على إقتناص الجذر DPPH من خلال قيمة IC_{50} ، والذي يمثل التركيز المثبط ل 50% من DPPH ، والقيمة الأقل تعني الفعالية المضادة للأكسدة الأكبر للعينة ، ومن خلال نتائج الفعالية المضادة للأكسدة تبين لنا أن المستخلص الإيثانولي للأوراق ج 2 أعطي نشاط مضاد للأكسدة أكبر من المستخلص الإيثانولي للأوراق في النوع الأول ولقد كان ضعف النشاط في الصنف 2 حيث قدرت قيمة IC_{50} للأوراق ج1(1.0886ملغ /مل) وقيمتها في النوع الثاني قدرت ب (0.4438ملغ /مل)، وفي البذور ج1 قدرت ب (0.3865ملغ /مل) حيث أعطت نشاط أكبر من البذور ج2 حيث قيمته تقدر ب (0.6828ملغ/مل) ، وأما المستخلص الإيثانولي للساق فالنشاط المضاد للأكسدة أكبر في النوع الثاني مقارنة بالأول وقيمتها علي التوالي (0.2263ملغ /مل) (0.6395ملغ /مل)، أما بالنسبة للمستخلص الإيثانولي للأزهار كان النشاط المضاد للأكسدة للصنفين بالنسبة للنوع الأول و الثاني على التوالي (0.7224 ملغ /مل) (0.5413ملغ /مل). وهذا الاختلاف في قيم النشاط المضاد للأكسدة للمستخلصات راجع إلى نسب تواجد المركبات الفعالة التي لها القابلية على إقتناص الجذور الحرة والعمل كمضادات أكسدة ،وتعد المركبات الفينولية من أبرز مضادات الأكسدة الطبيعية التي تشمل الفلافونيدات ،التانينات ،الكاروتينات والأحماض الفينولية المتواجدة على مستوى النبات.

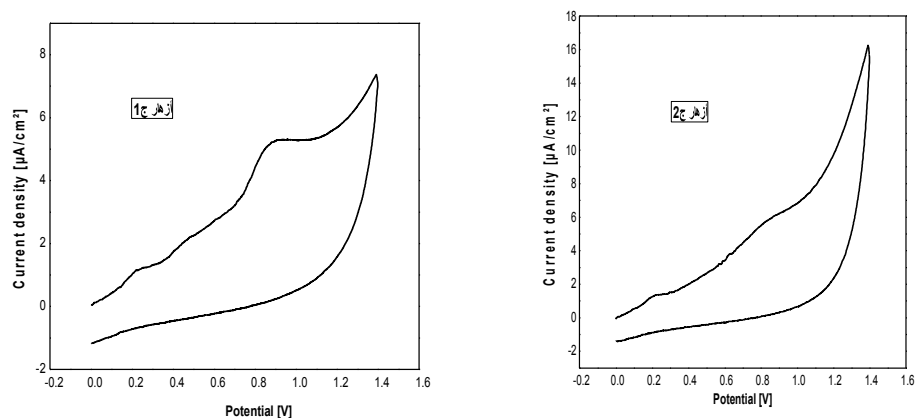
VI-4-2-نتائج الفولطامتري الحلقي :

من خلال المنحنيات المتحصل عليها في الفولطامتري الحلقي و القيام بقراءة قيم النتؤ الأنودية المصعدية I_{pa} من أجل حساب قيم المضادة للأكسدة الكلية AAT:

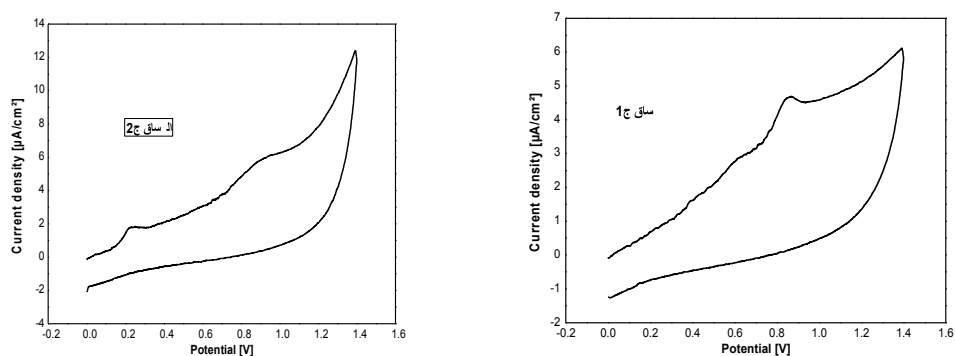
• المنحنيات الفولطامتريّة الحلقيّة للعينات المدروسة لنبات الكينوا (جيزة1/جيزة2) :



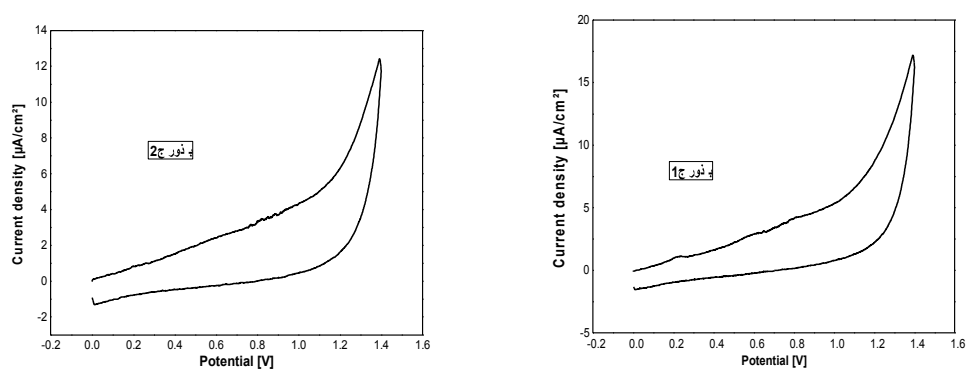
الشكل (VI-12): الفولطاموغرام الحلقي لمستخلصات الأوراق (جيزة 1 / جيزة 2).



الشكل (13-VI): الفولطاموغرام الحلقي لمستخلصات الأزهار (جيزة 2 / جيزة 1).



الشكل (14-VI): الفولطاموغرام الحلقي لمستخلصات الساق (جيزة 1 / جيزة 2).



الشكل (15-VI): الفولطاموغرام الحلقي لمستخلصات البذور (جيزة 1 / جيزة 2).

بعد القيام بعملية رسم المنحنيات الفولطامتريّة الحلقية للعينات المختلفة، وإستخراج قيم النتوءات الأنودية المصعدية وبعد القيام بعدة عمليات رياضية مختلفة، نتحصل في الأخير على قيم الفعاليات المضادة للأكسدة الكلية AAT للمستخلصات الكحولية لنبات الكينوا بصنفها جيزة 1 وجيزة 2، المتمثلة في الجدول التالي :

الجدول (11-VI): يمثل مختلف قيم الفعاليات المضادة للأكسدة الكلية AAT للعينات.

العينّة	AAT (mg/g)
الأزهار (جيزة 1)	4.24379
الساق (جيزة 1)	1.6567
البذور (جيزة 1)	0.48995
الأوراق (جيزة 1)	6.34690
الأزهار (جيزة 2)	6.06768
الساق (جيزة 2)	8.43467
البذور (جيزة 2)	/
الأوراق (جيزة 2)	4.60205



الشكل (16-VI): مقارنة نتائج مضادات الأكسدة الكلية AAT للعينات المختلفة .

• تفسير النتائج :

من خلال النتائج المتحصل عليها في الفولتامترية الحلقية لمختلف المستخلصات الكحولية لنبات الكينوا (جيزة 1 /جيزة2) ، لاحظنا إختلاف في النتائج،حيث بلغت الفعالية المضادة للأكسدة قيمتها القصوي (8.43467 mg/g) في المستخلص الساق (جيزة 2) وتليها الأوراق (جيزة 1) بقيمة (6.3469mg/g)، أما بالنسبة لكل من الأزهار والأوراق في النوع (جيزة 2) و قدرت قيمة الكميات ب (6.06768mg/g) (4.60205 mg/g) على الترتيب ،بينما كانت (4.24379 mg/g) للأزهار (جيزة1) ،و كانت قيمتها في الساق (جيزة1) (1.6567 mg/g) ،وتمثلت أقل قيمة في المستخلص البذور في النوع (جيزة 1) (0.48995mg/g). أما مستخلص البذور في النوع (جيزة 2) لم يلاحظ وجود فعالية مضادة للأكسدة حيث كانت النتيجة سلبية بالرغم من احتوائها على المواد الفعالة.

إن السبب في إختلاف النتائج المتحصل عليها في النشاط المضاد للأكسدة الكلي AAT للعينات المدروسة هو الإختلاف في تركيز المواد الفعالة المتواجدة فيها وإختلاف طبيعتها.

• المعايير الإلكتروليتية للمنحنيات الفولتامترية الحلقية للعينات المدروسة :

البيانات الإلكتروليتية للعينات المدروسة المستخرجة من المنحنى الفولتامترية الحلقية متمثلة في الجداول التالية :

الجدول (12-VI):البيانات الإلكتروليتية للمستخلص الإيثانولي للساق (جيزة 1).

التركيز (mg/ml)	I_{Pa} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pa} (V)	I_{Pc} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pc} (V)	$\frac{E_{Pa} - E_{Pc}}{2}$	$ E_{Pa} - E_{Pc} $
15	4.686	0.8617	/	/	0.43085	0.8617

الجدول (13-VI):البيانات الإلكتروليتية للمستخلص الإيثانولي للساق (جيزة2).

التركيز (mg/ml)	I_{Pa} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pa} (V)	I_{Pc} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pc} (V)	$\frac{E_{Pa} - E_{Pc}}{2}$	$ E_{Pa} - E_{Pc} $
15	6.048	0.9551	/	/	0.47755	0.9551

الجدول (14-VI): البيانات الإلكتروكيميائية للمستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة 1).

التركيز (mg/ml)	I_{Pa} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pa} (V)	I_{Pc} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pc} (V)	$\frac{E_{pa} - E_{pc}}{2}$	$ E_{pa} - E_{pc} $
15	5.628	0.915	/	/	0.4575	0.915

الجدول (15-VI): البيانات الإلكتروكيميائية للمستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة 2).

التركيز (mg/ml)	I_{Pa} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pa} (V)	I_{Pc} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pc} (V)	$\frac{E_{pa} - E_{pc}}{2}$	$ E_{pa} - E_{pc} $
15	5.278	0.8313	/	/	0.41565	0.8313

الجدول (16-VI): البيانات الإلكتروكيميائية للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة 1).

التركيز (mg/ml)	I_{Pa} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pa} (V)	I_{Pc} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pc} (V)	$\frac{E_{pa} - E_{pc}}{2}$	$ E_{pa} - E_{pc} $
15	5.206	0.8985	/	/	0.44925	0.8985

الجدول (17-VI): البيانات الإلكتروكيميائية للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة 2).

التركيز (mg/ml)	I_{Pa} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pa} (V)	I_{Pc} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pc} (V)	$\frac{E_{pa} - E_{pc}}{2}$	$ E_{pa} - E_{pc} $
15	5.715	0.8349	/	/	0.41745	0.8349

الجدول (18-VI): البيانات الإلكتروكيميائية للمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 1).

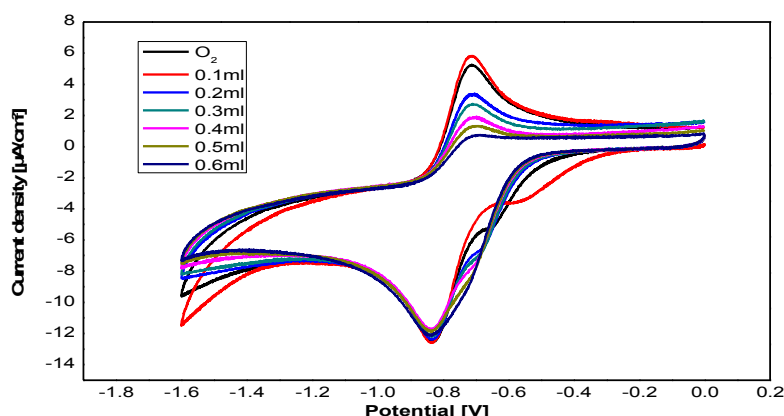
التركيز (mg/ml)	I_{Pa} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pa} (V)	I_{Pc} ($\mu A/cm^2$)	E_{Pc} (V)	$\frac{E_{pa} - E_{pc}}{2}$	$ E_{pa} - E_{pc} $
15	4.451	0.8844	/	/	0.4422	0.8844

تمثل قيم كثافة التيار الأنودي والكاثودي عمليات الأكسدة والإرجاع للمركبات الفينولية الموجودة في المستخلصات الإيثانولية المختلفة لنبات الكينوا بنوعيهما جيزة 1 وجيزة 2 التي تمت دراستها بالفولتامترية الحلقية.

VI-4-3- نتائج الفعالية المضادة لجذر الأوكسجين النشط بواسطة تقنية الفولطامتري الحلقي:

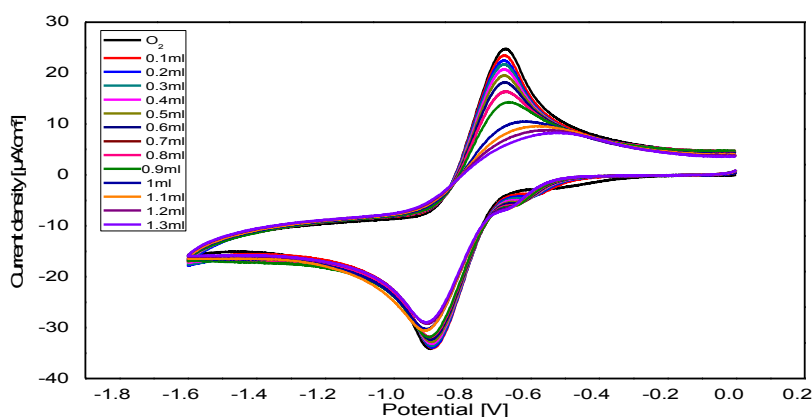
VI-4-3-1- نتائج قدرة الفعالية المضادة للأوكسدة $(O_2^{\cdot-})$:

بعد إتباع وتوفير الشروط الأساسية لهذه الدراسة تحصلنا على المنحنيات الناتجة عن تثبيط الجذر الأوكسجيني النشط بواسطة المستخلصات النباتية وهي كالتالي :



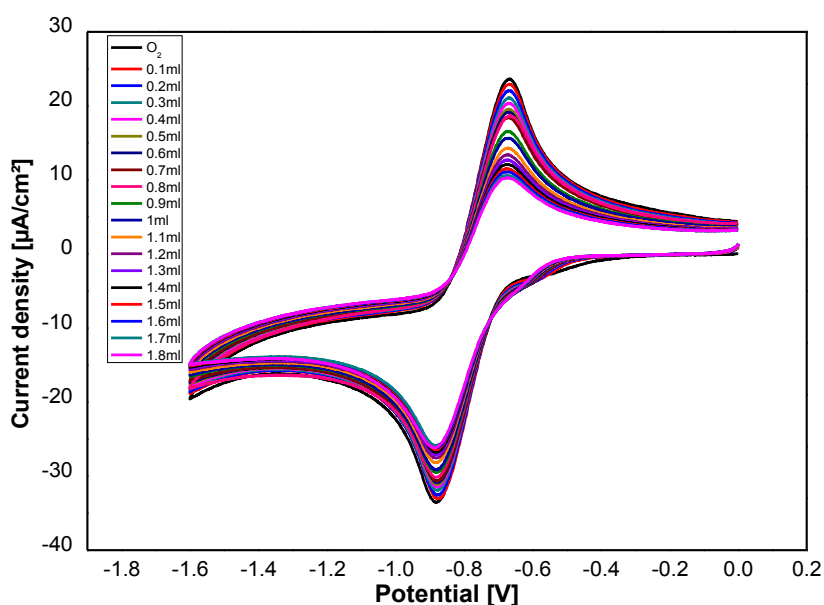
الشكل (VI-17): فولتاموغرام تغيرات كمية الأوكسجين على قطب الكربون الزجاجي في

0.045M/DMSO من $[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$ بإضافة (0.22 ← 0.1ml) من المستخلص الإيثانولي للساق (جيزة 1) بسرعة مسح 100mv/s.

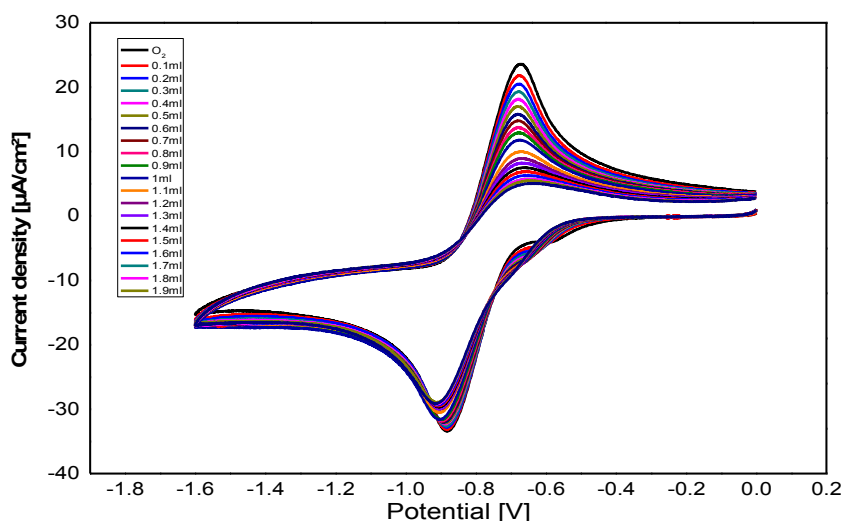


الشكل (VI-18): فولتاموغرام تغيرات كمية الأوكسجين على قطب الكربون الزجاجي في

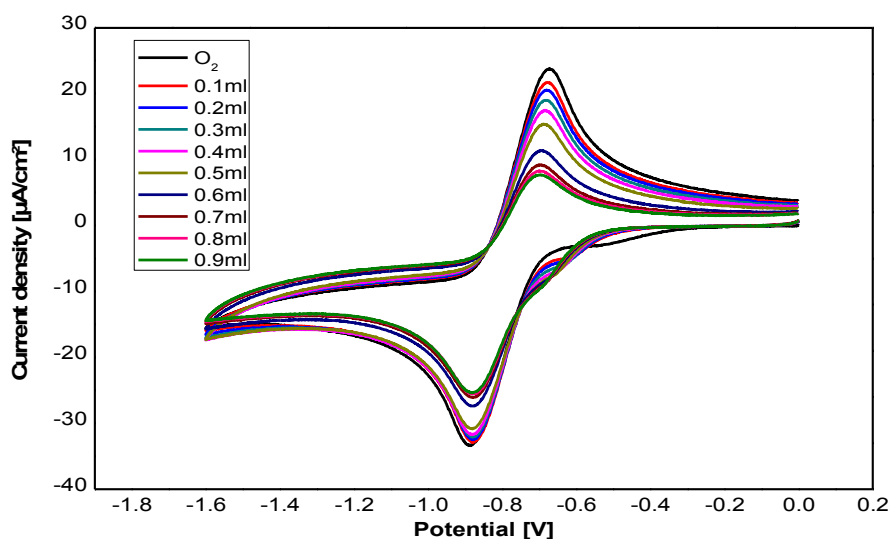
0.045M/DMSO من $[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$ بإضافة (1.3 ← 0.1ml) من المستخلص الإيثانولي للساق (جيزة 2) بسرعة مسح 100mv/s.



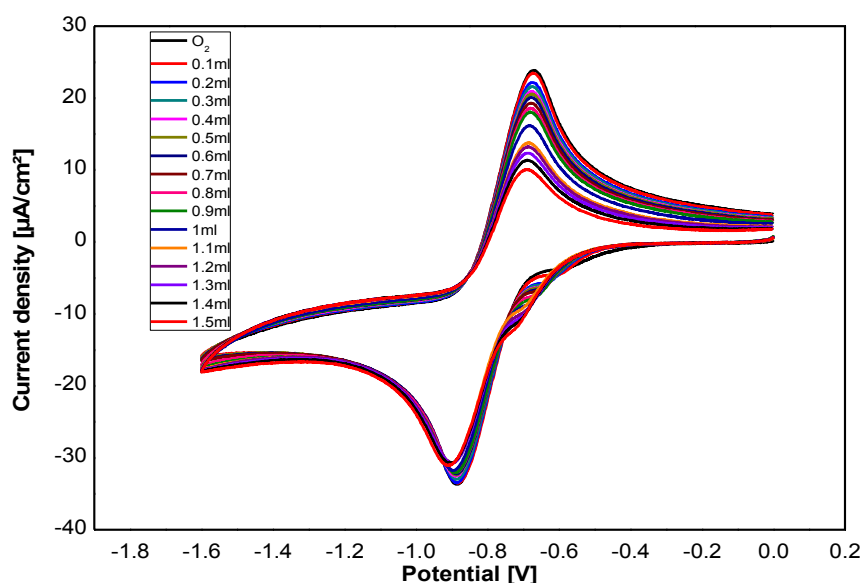
الشكل (19-VI): فولتاموغرام تغيرات كمية الأوكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NBF}_4]$ بإضافة (1.8 ← 0.1ml) من المستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة 1) بسرعة مسح 100mv/s.



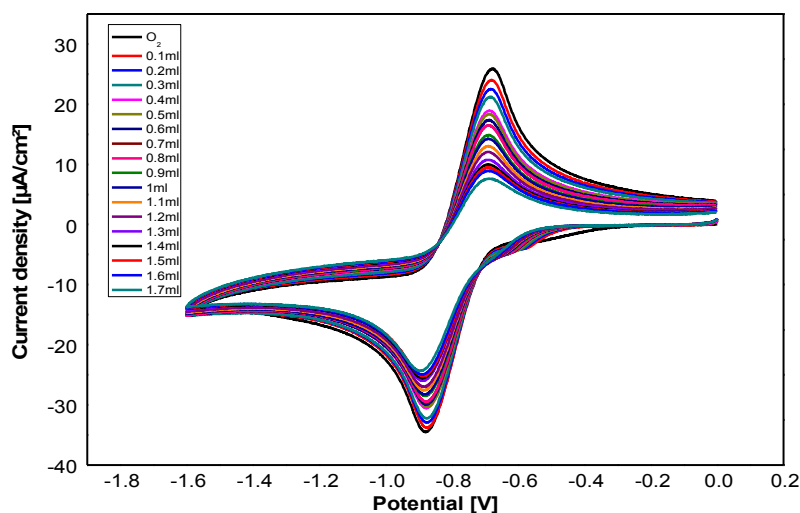
الشكل (20-VI): فولتاموغرام تغيرات كمية الأوكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NBF}_4]$ بإضافة (1.9 ← 0.1ml) من المستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة 2) بسرعة مسح 100mv/s.



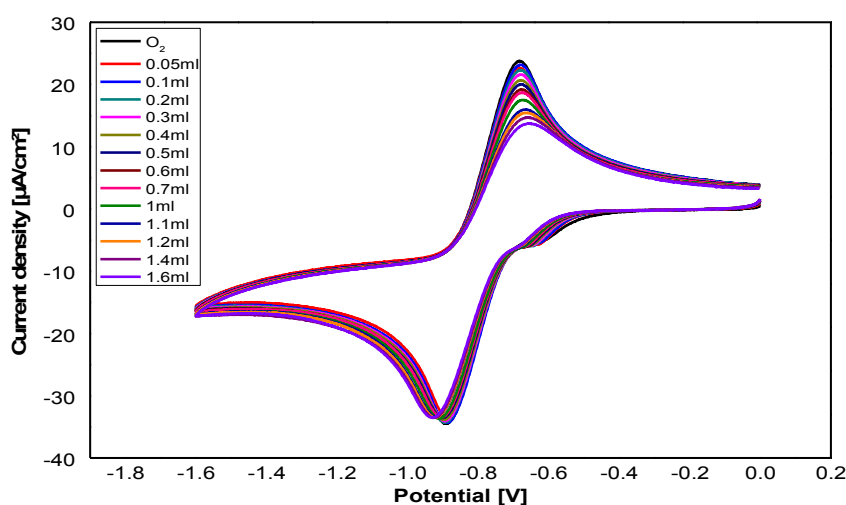
الشكل (21-VI): فولتاموغرام تغيرات كمية الأوكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$ بإضافة (0.1ml ← 0.9) من المستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة 1) بسرعة مسح 100mv/s.



الشكل (22-VI): فولتاموغرام تغيرات كمية الأوكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$ بإضافة (0.1ml ← 1.5) من المستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة 2) بسرعة مسح 100mv/s.



الشكل (23-VI): فولتاموغرام تغيرات كمية الأوكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$ بإضافة (0.1ml ← 1.7) من المستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 1) بسرعة مسح 100mv/s.



الشكل (24-VI): فولتاموغرام تغيرات كمية الأوكسجين على قطب الكربون الزجاجي في 0.045M/DMSO من $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$ بإضافة (0.05ml ← 1.6) من المستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2) بسرعة مسح 100mv/s.

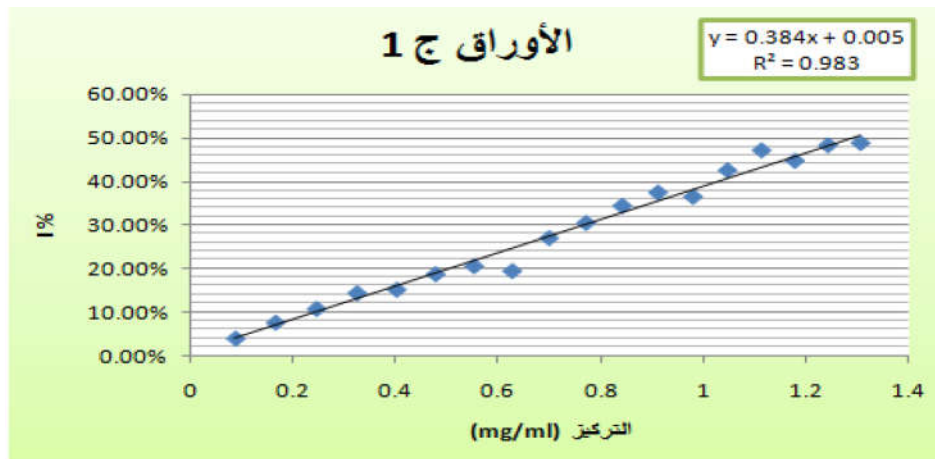
بعد التحصل على المنحنيات الفولطامترية الحلقية لتنشيط الجذر الأوكسجيني النشط نقوم بحساب IC_{50} نسبة التنشيط % (O_2^-) لكل العينات المدروسة وفق القانون التالي :

$$(\text{O}_2^-) \% = (I_{\text{pa}}^0 - I_{\text{pa}}^s) / I_{\text{pa}}^0 \times 100$$

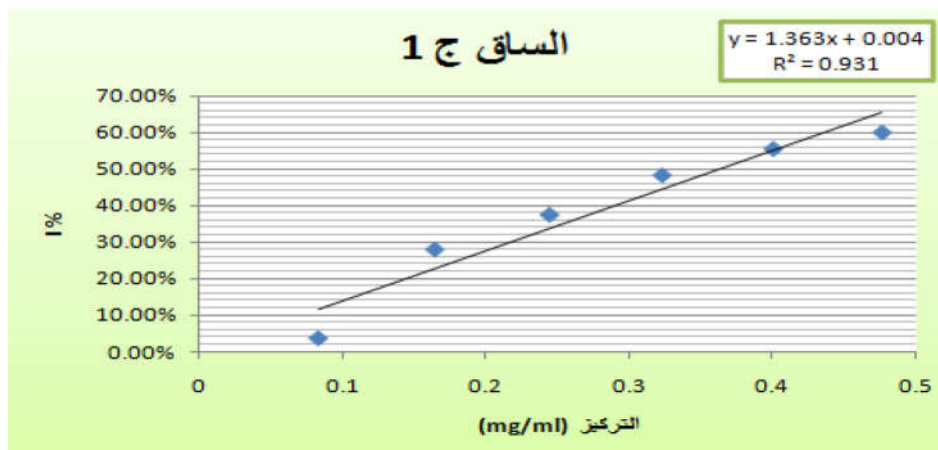
I_{pa}^0 : تيار نتؤ الأنودي لأكسدة الأوكسجين بدون مستخلص العينة .

I_{pa}^s : تيار نتؤ الأنودي لأكسدة الأوكسجين بوجود مستخلص العينة.

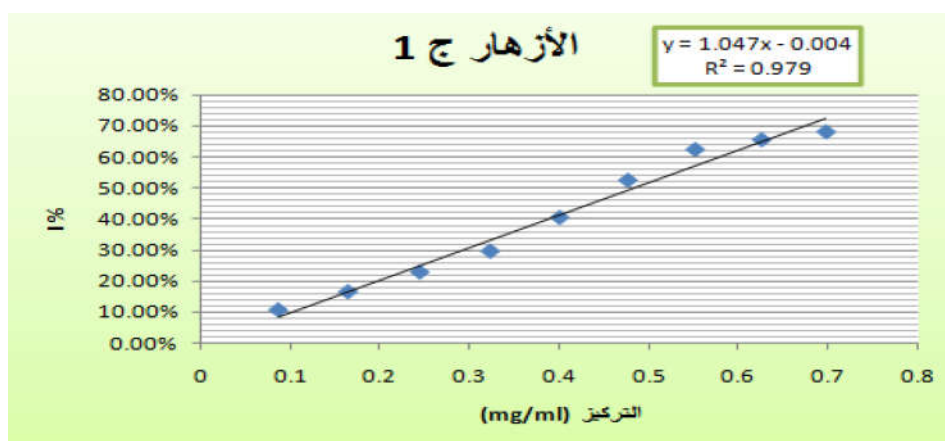
وبعد القيام بحسابات وعمليات رياضية نتحصل على مختلف النتائج لنسب تثبيط الجذر الأوكسجيني النشط ، حيث نقوم برسم منحنى نسبة تثبيط الأوكسجين (O_2^-) بدلالة التركيز الجديد المتحصل عليه عن كل إضافة .



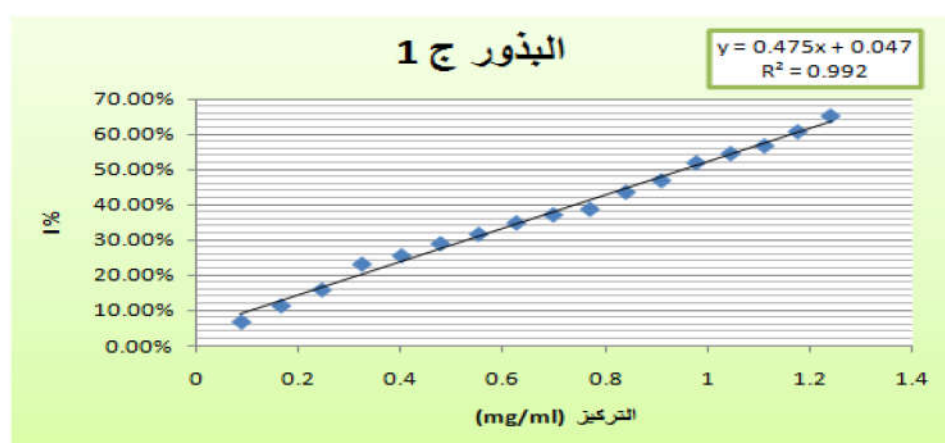
الشكل (25-VI): منحنى نسبة تثبيط الجذر الأوكسجيني النشط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة 1).



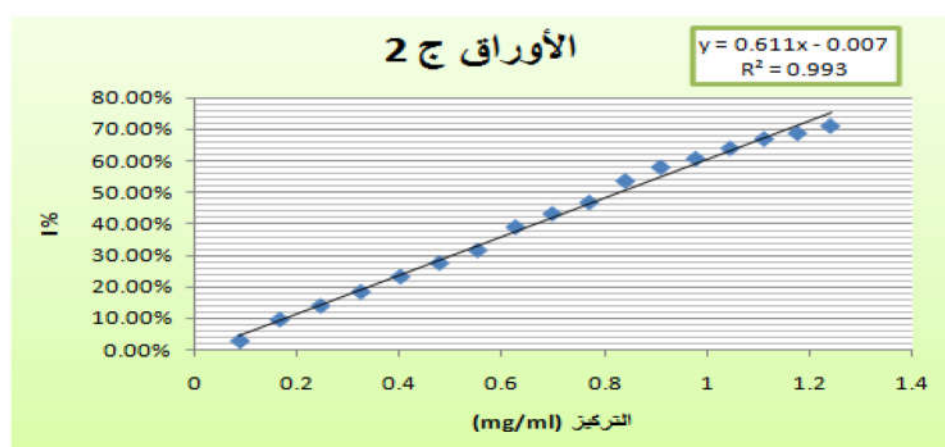
الشكل (26-VI): منحنى نسبة تثبيط الجذر الأوكسجيني النشط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للساق (جيزة 1).



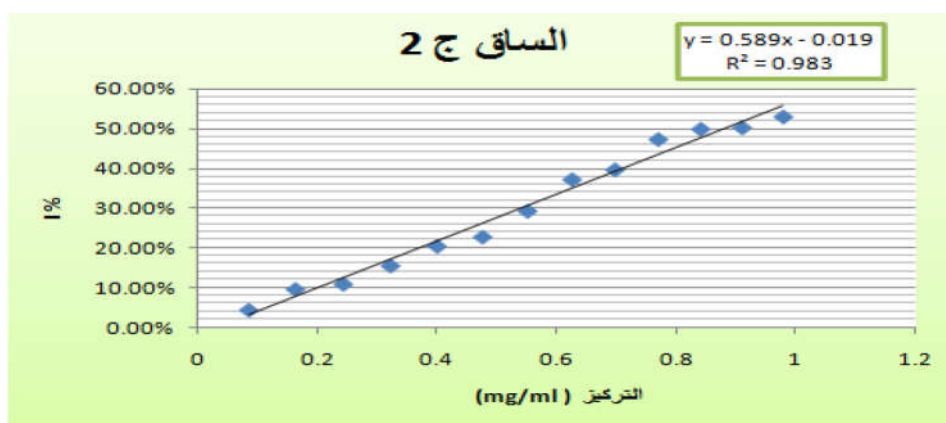
الشكل (27-VI): منحنى نسبة تثبيط الجذر الأوكسجيني النشط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة 1).



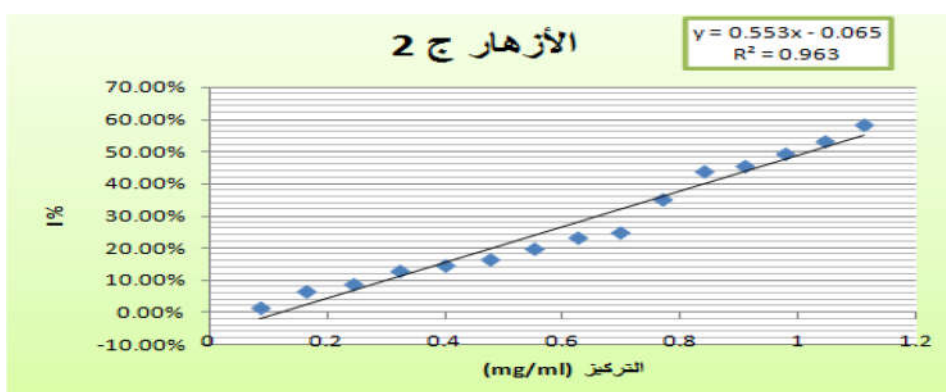
الشكل (28-VI): منحنى نسبة تثبيط الجذر الأوكسجيني النشط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 1).



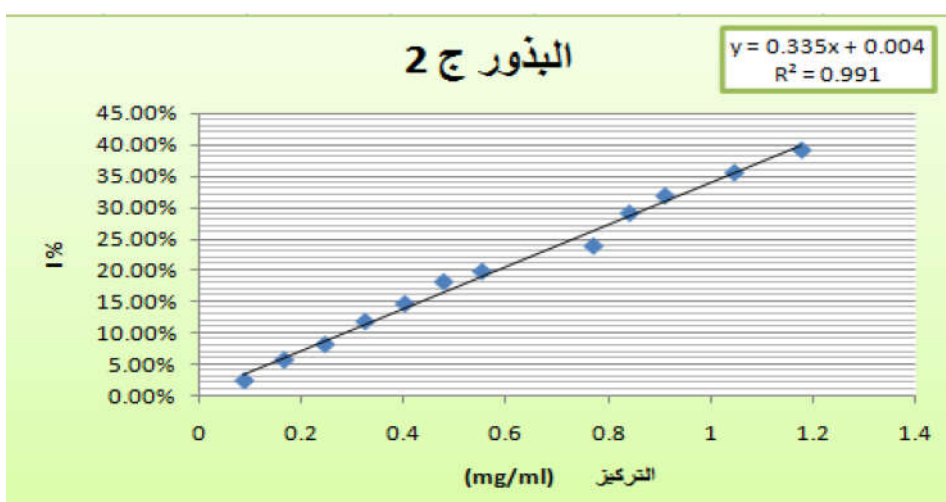
الشكل (29-VI): منحنى نسبة تثبيط الجذر الأوكسجيني النشط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة 2).



الشكل (30-VI): منحنى نسبة تثبيط الجذر الأوكسجيني النشط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للساق (جيزة 2).



الشكل (31-VI): منحنى نسبة تثبيط الجذر الأوكسجيني النشط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة 2).



الشكل (32-VI): منحنى نسبة تثبيط الجذر الأوكسجيني النشط بدلالة التركيز للمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2).

بعد القيام برسم منحنيات نسبة التثبيط للجذر الأوكسجيني النشط بدلالة التركيز لكل العينات لنبات الكينوا بنوعيهما ، نقوم بإستخدام علاقات المنحنيات المتحصل عليها، حيث نقوم بحساب قيمة IC_{50} لتثبيط 50% من الجذر الأوكسجيني النشط في الخلية من طرف المستخلصات الكحولية لنبات الكينوا (جيزة1/جيزة2) .

الجدول التالي يمثل قيم IC_{50} لمختلف العينات المدروسة :

الجدول (19-VI): يمثل قيم IC_{50} لمختلف العينات المدروسة.

العينه	IC_{50} (mg/ml)
الأزهار (جيزة1)	0.481375
الساق (جيزة1)	0.363903
البذور (جيزة 1)	0.953684
الأوراق (جيزة 1)	1.28906
الأزهار (جيزة2)	1.021699
الساق (جيزة2)	0.88115
البذور (جيزة 2)	1.480597
الأوراق (جيزة 2)	0.82978



الشكل (34-VI): يمثل قيم IC_{50} لتثبيط الجذر الأوكسجيني النشط لمختلف العينات.

• تفسير النتائج :

من خلال النتائج المتحصل عليها لفعالية المستخلصات الإيثانولية لنبات الكينوا بنوعيه (جيزة 2 /جيزة 1) في تثبيط الجذر الأكسجيني النشط، نلاحظ أن أقصى قيمة له تمثلت في البذور (جيزة 2) وقدرت بـ (1.480597mg/ml) وتليها الأوراق في الصنف الأول (1.28906 mg/ml) ، وأما بالنسبة للأزهار (جيزة 2) والبذور (جيزة 1) قدرت بـ (1.021699mg/ml) (0.953684mg/ml) على الترتيب ، وتمثلت بقيم متوسطة في كل من الأوراق والساق في الصنف (جيزة 2) (0.82978mg/ml) (0.88115mg/ml)، وبأقل قيمة في كل من الأزهار والساق (جيزة 1) (0.481375mg/ml) (0.363903mg/ml) على الترتيب ، ومنه نستنتج أن كلما نقصت قيمة IC_{50} زادت الفعالية المثبطة للجذر الأكسجيني النشط.

رغم الفروق في الفعالية التثبيطية للجذر الأوكسجيني النشط إلا أن النتائج المتحصل عليها تظهر جليا بأنها قيم معتبرة، ويرجع سبب هذا الاختلاف في القيم إلى تركيز و طبيعة المواد الفعالة فينبات الكينوا التي تثبط نشاط الجذر الأكسجيني.

VI-4-3-2- حساب نسبة ثابت الترابط (K_{Red}/K_{Ox}):

إن الإنخفاض في قيمة نتوء تيار الإرجاع للأوكسجين (O_2/O_2^-) في وجود المضاد التأكسدي (المركبات القياسية والمستخلصات المحضرة) يسمح لنا بحساب ثابت الترابط ، ويمكن إستغلال هذه القيمة لتحديد نوعية التفاعل الحاصل بين الجذر ومضاد الأكسدة.

إن التغير في نتوء التيار إلى قيمة أكثر سلبية على أن الأوكسجين سهل التأكسد في وجود المضاد التأكسدي وسبب ذلك أن إرجاع الأوكسجين من الشكل (O_2^-) يحتاج إلى جهد كبير مقارنة بالمضاد التأكسدي في شكله المتأكسد.

الجدول التالي يمثل قيم البيانات الكهروكيميائية للزوج (O_2/O_2^-) في الحالة الحرة والمرتبطة مع المركبات القياسية والمستخلصات المحضرة :

الجدول (20-VI): قيم (K_{ox}/ K_{Red}) الناتجة عن تداخل الجذر (O_2) مع حمض الأسكوربيك والمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2) .

المركب	$I_{pa}(\mu A)$	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$E^0 (V)$	$\Delta E^0 (V)$	$\Delta I_{pa} \%$	K_{Red}/ K_{Ox}
O_2	19.32	-0.6426	-0.8847	-0.764	/	/	/
$O_2 - AA$	5.595	-0.5966	-0.8915	-0.744	-0.020	71.040	0.466
O_2	23.22	-0.6805	-0.9095	-0.795	/	/	/
$O_2 - \text{graine J2}$	18.01	-0.671	-0.9158	-0.793	-0.002	22.438	0.939

• تفسير النتائج:

تشير قيم النسبة (K_{ox}/ K_{Red}) المتحصل عليها أن الشكل المرجع للأوكسجين (O_2) يتفاعل مع المستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2) أكثر من الشكل المؤكسد للأوكسجين (O_2) بـ 0.939 مرة ، بينما الشكل المؤكسد للأوكسجين (O_2) يتفاعل مع حمض الأسكوربيك أكثر من الشكل المرجع للأوكسجين (O_2) بـ 0.466 مرة.

VI-3-3-4- حساب ثابت الترابط K والطاقة الحرة ΔG :

إن الإضافات المتتالية لتراكيز المضاد التأكسدي (مركبات قياسية و المستخلصات المحضرة)المذابة في DMSO المشبعة بالأوكسجين التجاري والكهروليت المساعد تبين أن هناك إنخفاض واضح في نتوء التيار مقارنة بالنتوء الابتدائي .

إن النقص الكبير في قيمة التيار يمكن أن يفسر بالإنخفاض في تركيز الجذر فوق الأوكسجين الحر وتشكل مركب ($O_2^- - OA$) في كل الحالات (مركبات قياسية ومستخلصات)الذي يسبب في إبطاء إنتشار جذر الأوكسجين الحر وذلك لزيادة الوزن الجزيئي .

النقص التدريجي في قيمة التيار للزوج (O_2/O_2^-) المرفوق بزيادة في تركيز المضاد التأكسدي يمكن إستخدامه لتحديد ثابت الترابط K.

الجدول (21-VI): يمثل قيم $\text{Log } i / (i_0 - i)$ و $\text{Log } (1/[C])$ لحمض الأسكوربيك والمستخلص الإيثانولي البذور (جيزة 2) .

المركب	C(mg/ml)	Log (1/[C])	i(μA)	Log i/(i ₀ -i)
حمض الأسكوربيك	0.0	/	19.32	/
	0.0041	2.854	13.9	0.4090
	0.005766	2.239	9.996	0.0302
	0.007389	2.131	7.004	-0.2451
	0.0090016	2.046	5.905	-0.3564
مستخلص البذور (جيزة 2)	0.0	/	23.22	/
	0.0826	1.083	22.98	1.9811
	0.3225	0.491	22.98	1.9811
	0.769	0.114	17.13	0.4491
	1.0447	-0.019	14.48	0.2193

الجدول (22-VI): قيم ثابت الترابط K والطاقة الحرة للترابط ΔG الناتجة عن تداخل الجذر (O_2^-) ومضاد الأكسدة .

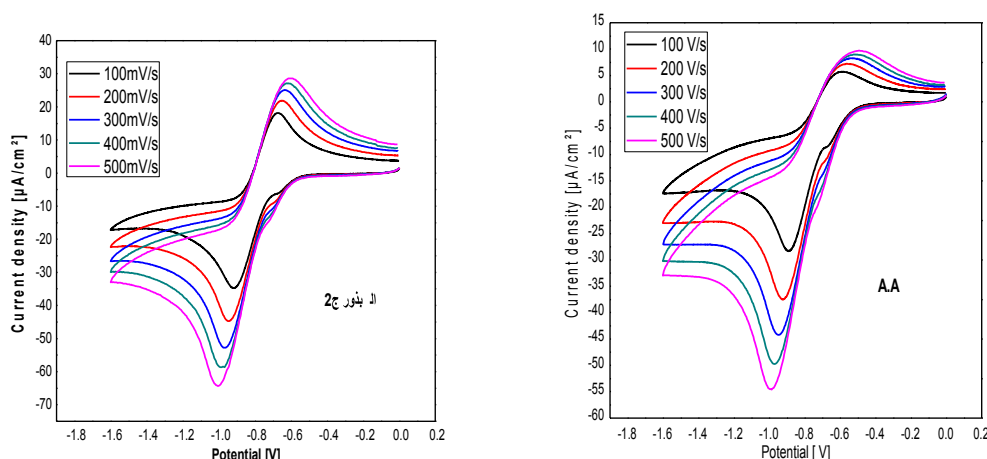
المركب	المعادلة	R ²	K(l .mol ⁻¹)	$\Delta G(KJ.mol^{-1})$
O ₂ - AA	y = 70.74 x - 0.010	0.986	228.074	-13.462
O ₂ - graine J2	y = 0.335 x + 0.004	0.991	0.343	-0.079

• تفسير النتائج:

من خلال المنحنيات الفولطامتريّة الحلقية لإرجاع الأوكسجين في وجود تراكيز متزايدة من حمض الأسكوربيك و المستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2). نستطيع حساب قيمة الطاقة الحرة للترابط لكل من حمض الأسكوربيك والمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2) وقيمها على التوالي ($-13.462 \text{ KJ.mol}^{-1}$) و ($-0.079 \text{ KJ.mol}^{-1}$) .

VI-4-3-4- حساب معامل الانتشار :

السلوك الكهروكيميائي للجزر الأوكسجيني الحر (O_2^-) والمرتبطة بالمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2) والمركب القياسي حمض الأسكوربيك عند مختلف سرعات المسح (100-500 mV/s) مبينة في الشكل التالي :



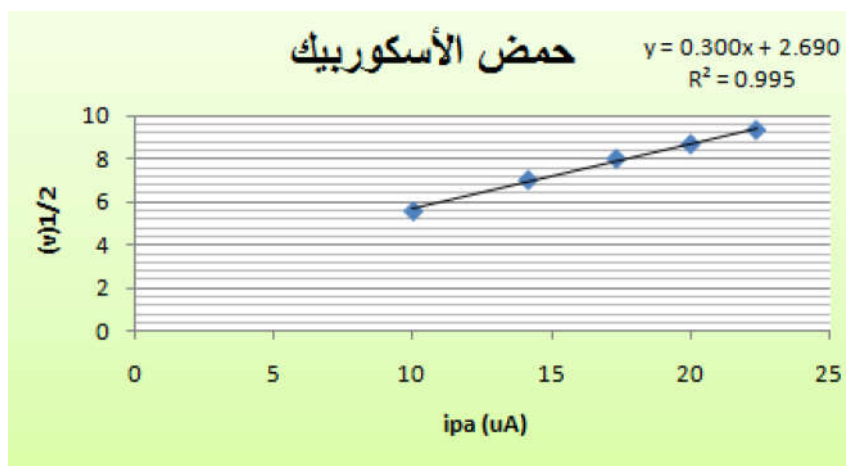
الشكل (35-VI): المنحنيات الفولتامترية الحلقية بإستعمال قطب الكربون الزجاجي المشبع بالأوكسجين DMSO و 0.045M من $[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$ وفي مختلف سرعات المسح (100 إلى 500 mV/s) ل: 0.22ml من حمض الأسكوربيك (AA) ، 1ml من البذور (جيزة 2).

من خلال المنحنيات الفولتامترية الحلقية تبين أن النظام مستقر وعكوس وهو لا يتأثر في مختلف سرعات المسح ويفسر ذلك بعملية الإرجاع للزوج (O_2/O_2^-).
تم تحديد معامل الانتشار في حالة الجزر (O_2^-) حر وهو مرتبط بالمضاد الأكسدة (حمض الأسكوربيك ، مستخلص البذور (جيزة 2)) بإستخدام معادلة Randles .
الجدول التالي يمثل قيم كثافة التيار لمستخلص البذور (جيزة 2) و المركب القياسي حمض الأسكوربيك الموافقة للسرعات المسح المختلفة .

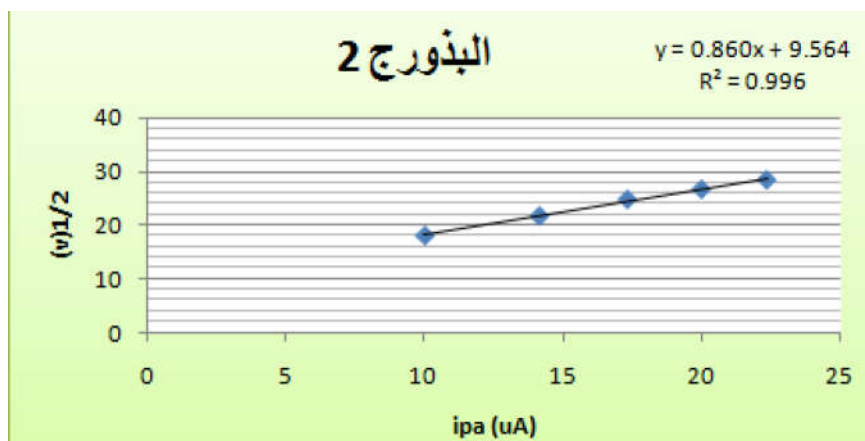
الجدول (23-VI): قيم كثافة التيار لحمض الأسكوريك والبذور (جيزة 2) الموافقة لسرعات مختلفة .

المركب	v (mV/s)	$\sqrt{v}$	$i(\mu A)$
حمض الأسكوريك	100	10	5.595
	200	14.142	7.03
	300	17.32	8.005
	400	20	8.677
	500	22.36	9.333
المستخلص الإيثانولي للبنور (جيزة 2)	100	10	18.01
	200	14.142	21.72
	300	17.32	24.86
	400	20	26.78
	500	22.36	28.56

لتحديد قيم معامل الانتشار نقوم برسم قيم كثافة التيار بدلالة جذر سرعة المسح .



الشكل (36-VI): منحنى الخطي ل ip_a بدلالة $\sqrt{v}$ للاوكسجين المشبع DMSO و 0.045M من $[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$ لحمض الأسكوريك لمختلف سرعات المسح (100 إلى 500).



الشكل (37-VI): منحنى الخطي ل ip_a بدلالة $\sqrt{v}$ للاوكسجين المشبع DMSO و 0.045M من $([CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4)$ لمستخلص البذور (جيزة 2) لمختلف سرعات المسح (100mv/s إلى 500). حيث تشير العلاقة الخطية للمنحنى $ip_a = f(\sqrt{v})$ أن ظاهرة الإنتشار هي المسؤولة حركيا عن عملية الإرجاع ، ومن خلال العلاقات المستخرجة من المنحنيات نستطيع حساب معامل الإنتشار إنطلاقا من علاقة Randles والقيم المتحصل عليها في الجدول التالي :

الجدول (24-VI): قيم معامل الإنتشار لحمض الأسكوربيك والمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2).

المركب	المعادلات	R^2	$D(cm^2 / s)$
O ₂ – AA	$Y=0.300X+2.690$	0.995	2.9536×10^{-14}
O ₂ – graine J2	$Y= 0.860X+9.564$	0.996	6.0479×10^{-12}

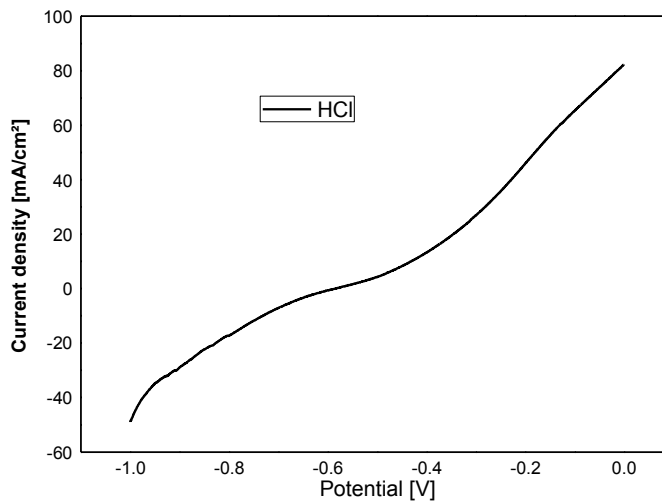
• تفسير النتائج :

من خلال النتائج المتحصل عليها في الجدول (25-VI) نلاحظ أن المستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 2) له أكبر قيمة من حيث معامل الإنتشار وقدر ب $(6.0479 \times 10^{-12} cm^2 / s)$ ، أما بالنسبة لحمض الأسكوربيك فقد كانت قيمة معامل الإنتشار ب $(2.9536 \times 10^{-14} cm^2 / s)$ ، وهذا التفاوت من حيث قيم معامل الإنتشار يرجع إلى الارتباط إلى الوزن الجزيئي للمركب مضاد الأكسدة المستعمل قيد الدراسة .

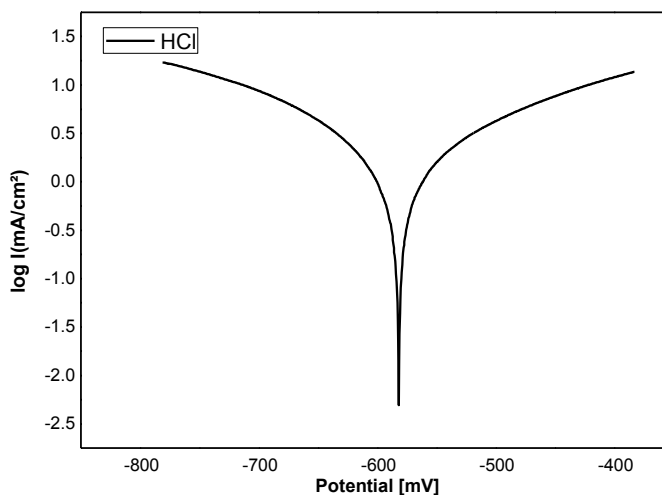
5-VI- نتائج الفعالية التثبيطية للتآكل :

5-VI-1- منحنى الإستقطاب وتأفل:

أولاً: في غياب المثبط

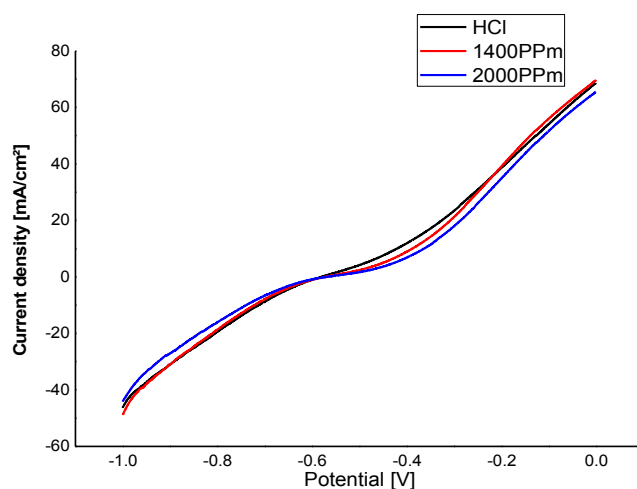


الشكل (38-VI): منحنى الإستقطاب $i=f(E)$ للفولاذ الكربوني في غياب المثبط في وسط آكل HCL)
(0.1M.

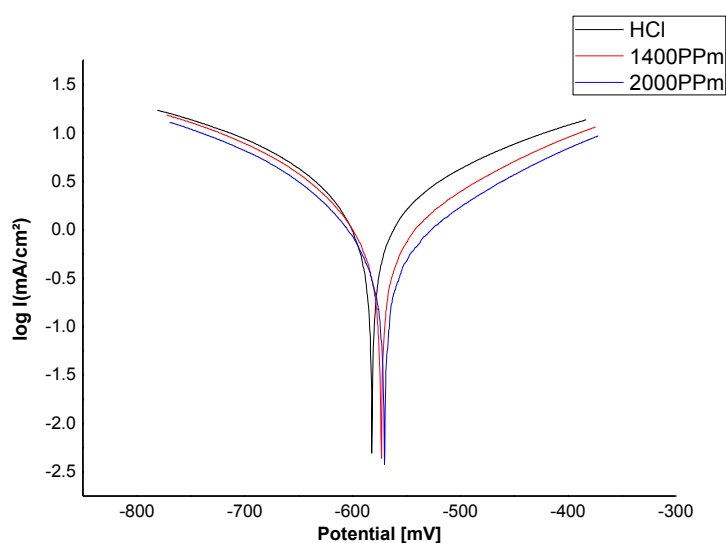


الشكل (39-VI): منحنى تأفل للفولاذ الكربوني في غياب المثبط في وسط آكل (0.1M HCL).

ثانياً: في وجود المثبط
✓ الأوراق (جيزة 2):



الشكل (40-VI): منحنى الإستقطاب $i=f(E)$ للأوراق (جيزة 2) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و 0.1M HCL.



الشكل (41-VI): منحنىات تافل $\log i=f(E)$ للأوراق (جيزة 2) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و 0.1M HCL.

تحصلنا على بيانات كهروكيميائية مهمة للتآكل من منحنيات تافل الخاصة بالمشبط (الأوراق جيزة 2) والموضحة في الجدول التالي :

جدول (25-VI): نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة 2).

العينة	التركيز Ppm	$E(i=0)$ (mv)	R_p (ohm.cm ²)	I_{corr} (mA/cm ²)	Ba (mV)	Bc(mV)	Cof	Vcorri (mm/y)	R%
الأوراق (جيزة 2)	0	-581.7	20.30	3.7758	352.1	-300	1	44.16	/
	1400	-568.7	49.90	2.3226	311.5	-253.5	1	27.16	38.496%
	2000	-568.9	43.75	1.4634	235	-191.1	1	17.14	61.186%

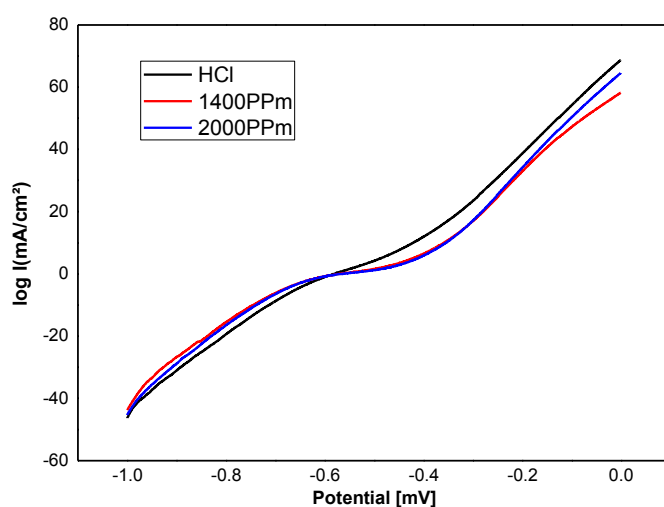
• تفسير النتائج :

من خلال معطيات الجدول أعلاه نلاحظ أن التثبيط معدوم عند التركيز 0ppm ومرد ذلك غياب المشبط في الوسط الآكال ، وأخذ في التزايد بزيادة نسبة المشبط إلى أن بلغت أقصى نسبة له عند تركيز (2000ppm) أين بلغت نسبته (61.186%) ، ثم أخذ المردود في التناقص بنقصان تركيز المشبط وقدرة نسبته (38.496%) عند تركيز (1400ppm).

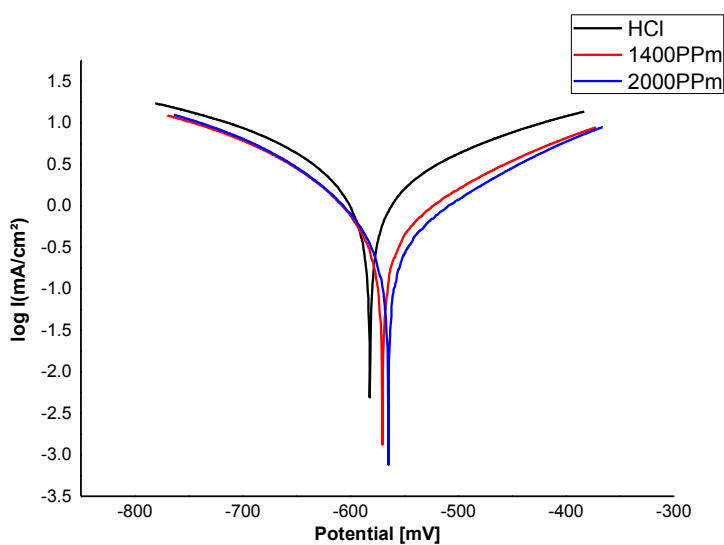
ونلاحظ أيضا أن عند زيادة التركيز لمستخلص الأوراق (جيزة 2)، المستعمل كمثبط في الدراسة تتناقص في سرعة التآكل مقارنة مع سرعة التآكل في غياب المشبط حيث بلغت قيمته (44.16 mm/y) أما عند تركيز قدره (1400ppm) قدرة سرعة التآكل ب (27.16 mm/y) وعند زيادة التركيز بالنسبة للمثبط بلغت سرعة التفاعل أدنى قيمة له وقدرة ب (17.14 mm/y) .

ومنه نفسر هذه الظاهرة أن هناك وجود قوى ترابط بين المستخلص النباتي و سطح المعدن عند كل إضافة .

✓ الأوراق (جيزة 1):



الشكل (42-VI): منحنى الإستقطاب $i=f(E)$ للأوراق (جيزة 1) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCL 0.1M).



الشكل (43-VI): منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للأوراق (جيزة 1) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCL) 0.1M.

الجدول التالي يمثل بيانات الكهروكيميائية المهمة للتآكل من منحنيات تافل الخاصة بالمشبط (الأوراق جيزة 1):

جدول (26-VI): نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للأوراق (جيزة 1).

العينة	التركيز Ppm	$E(i=0)$ (mv)	R_p (ohm.cm ²)	I_{corr} (mA/cm ²)	B_a (mV)	B_c (mV)	Cof	V_{corri} (mm/y)	R%
الأوراق (جيزة 1)	0	-581.7	20.30	3.7758	352.1	-300	1	44.16	/
	1400	-573.2	32.73	1.8876	252	-205	1	22.07	50.022%
	2000	-570.1	46.13	1.9988	289.9	-243.2	1	23.37	48.075%

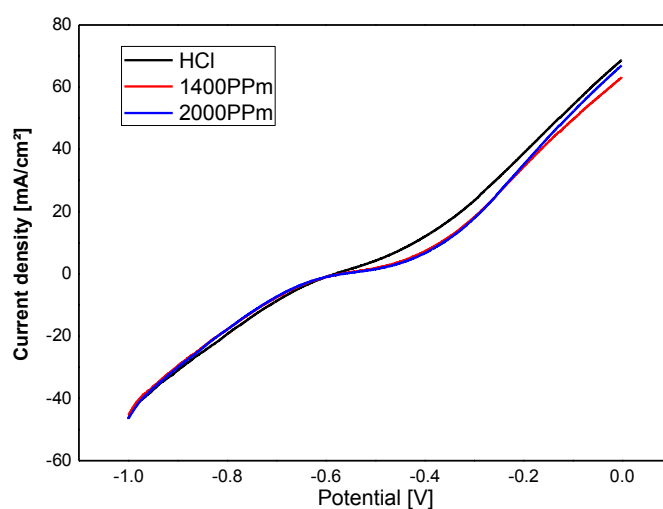
• تفسير النتائج:

من خلال البيانات الكهروكيميائية المتمثلة في الجدول أعلاه نلاحظ أن التثبيط معدوم عند التركيز 0ppm ومرد ذلك غياب المشبط في الوسط الآكال ، وأخذ في النقصان بزيادة نسبة المشبط إلى أن بلغت أدنى نسبة له عند تركيز (2000 ppm) أين بلغت نسبته (48.075%) ، ثم أخذ المردود في التزايد بنقصان تركيز المشبط وقدرة نسبته (50.022%) عند تركيز (1400ppm).

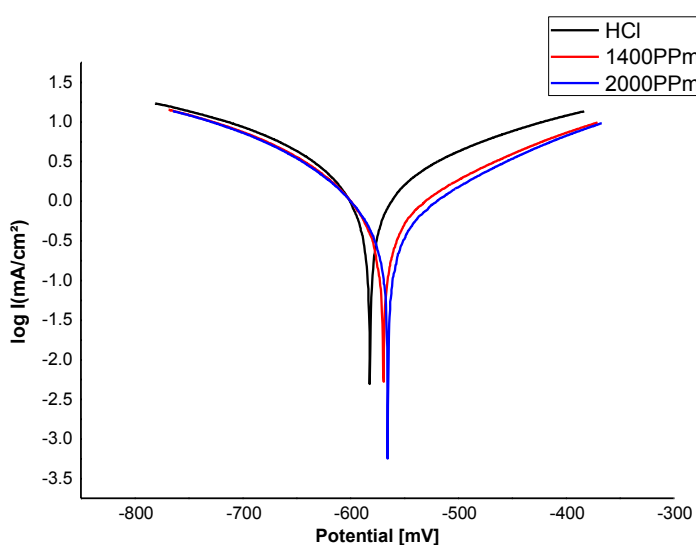
ونلاحظ أيضا أن عند زيادة التركيز لمستخلص الأوراق (جيزة 1)، المستعمل كمثبط في الدراسة تتناقص في سرعة التآكل مقارنة مع سرعة التآكل في غياب المشبط حيث بلغت قيمته (44.16 mm/y) أما عند تركيز قدره (1400ppm) قدرة سرعة التآكل ب (22.07 mm/y) وعند زيادة التركيز بالنسبة للمثبط بلغت سرعة التفاعل أكبر قيمة له من التركيز الأول وقدرة ب (23.37 mm/y) .

ومنه نفس هذه الظاهرة أن هناك وجود قوى ترابط بين المستخلص النباتي و سطح المعدن عند كل إضافة .

✓ الأزهار (جيزة 1):



الشكل (44-VI): منحنى الإستقطاب $i=f(E)$ للأزهار (جيزة 1) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCL0.1M).



الشكل (45-VI): منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للأزهار (جيزة 1) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCL)0.1M.

البيانات الكهروكيميائية المهمة للتآكل من منحنيات تافل الخاصة بالمشبط (الأزهار جيزة 1) متمثلة في الجدول التالي:

جدول (27-VI): نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة 1).

العينة	التركيز Ppm	$E(i=0)$ (mv)	R_p (ohm.cm ²)	I_{corr} (mA/cm ²)	B_a (mV)	B_c (mV)	C_{of}	V_{corri} (mm/y)	$R\%$
الأزهار (جيزة 1)	0	-581.7	20.30	3.7758	352.1	-300	1	44.16	/
	1400	-569.2	37.98	2.3319	308.0	-249.7	1	27.27	38.247%
	2000	-565	44.52	1.5679	248.5	-201.7	1	18.33	58.492%

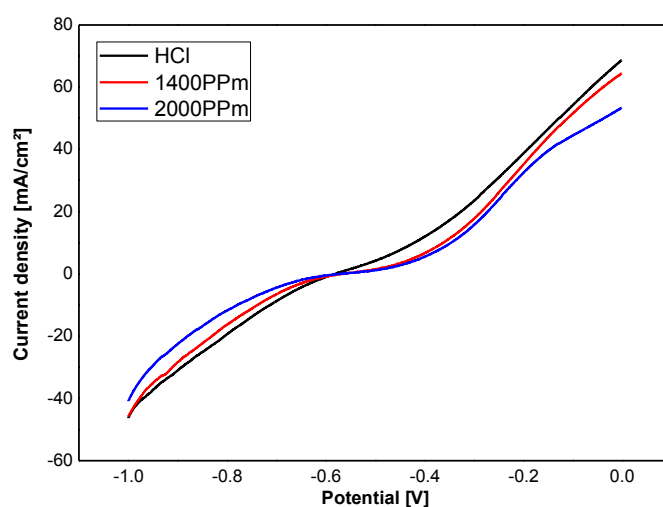
• تفسير النتائج :

من خلال معطيات الجدول أعلاه نلاحظ أن التثبيط معدوم عند التركيز 0ppm ومرد ذلك غياب المشبط في الوسط الآكال ، وأخذ في التزايد بزيادة نسبة المشبط إلى أن بلغت أقصى نسبة له عند تركيز (2000 ppm) أين بلغت نسبته (58.492%)، ثم أخذ المردود في التناقص بنقصان تركيز المشبط وقدرة نسبته (38.247%) عند تركيز (1400ppm).

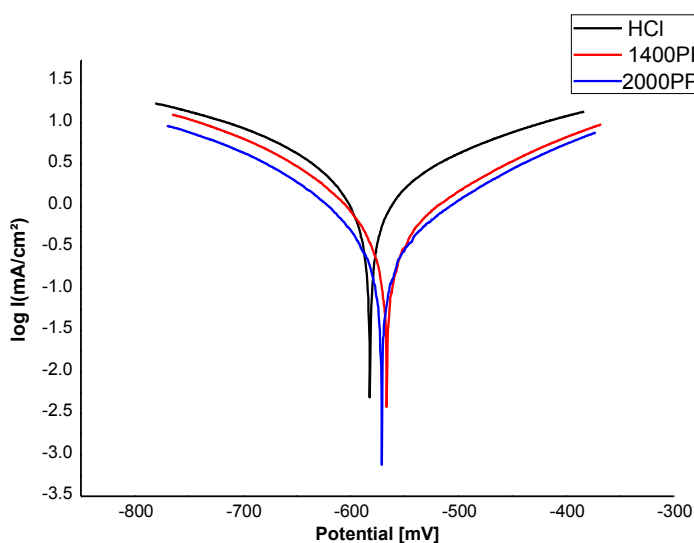
ونلاحظ أيضا أن عند زيادة التركيز لمستخلص الأزهار (جيزة 1)، المستعمل كمثبط في الدراسة تتناقص في سرعة التآكل مقارنة مع سرعة التآكل في غياب المشبط حيث بلغت قيمته (44.16 mm/y) أما عند تركيز قدره (1400ppm) قدرة سرعة التآكل ب (27.27 mm/y) وعند زيادة التركيز بالنسبة للمثبط بلغت سرعة التفاعل أدنى قيمة له وقدرة ب (18.33 mm/y) .

ومنه نفس هذه الظاهرة أن هناك وجود قوى ترابط بين المستخلص النباتي و سطح المعدن عند كل إضافة .

✓ الأزهار (جيزة 2):



الشكل (46-VI): منحنى الإستقطاب $i=f(E)$ للأزهار (جيزة 2) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCL 0.1M).



الشكل (47-VI): منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للأزهار (جيزة 2) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCL 0.1M).

البيانات الكهروكيميائية المهمة للتآكل من منحنيات تافل الخاصة بالمشبط (الأزهار جيزة 2) متمثلة في الجدول التالي:

جدول (28-VI): نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للأزهار (جيزة 2).

العينة	التركيز Ppm	$E(i=0)$ (mv)	R_p (ohm.cm ²)	I_{corr} (mA/cm ²)	B_a (mV)	B_c (mV)	C_{of}	V_{corri} (mm/y)	$R\%$
الأزهار (جيزة 2)	0	-581.7	20.30	3.7758	352.1	-300	1	44.16	/
	1400	-566	49.65	1.8897	276	-239.4	1	22.10	49.954%
	2000	-570.9	73.71	1.2177	245.4	-222.9	1	14.24	67.753%

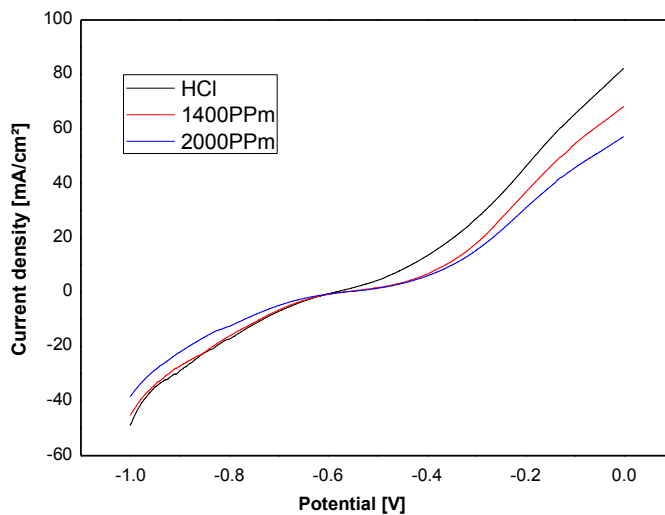
• تفسير النتائج:

من خلال معطيات الجدول أعلاه نلاحظ أن التثبيط معدوم عند التركيز 0ppm ومرد ذلك غياب المشبط في الوسط الآكال ، وأخذ في التزايد بزيادة نسبة المشبط إلى أن بلغت أقصى نسبة له عند تركيز (2000 ppm) أين بلغت نسبته (67.753%) ، ثم أخذ المردود في التناقص بنقصان تركيز المشبط وقدره نسبته (49.954%) عند تركيز (1400ppm).

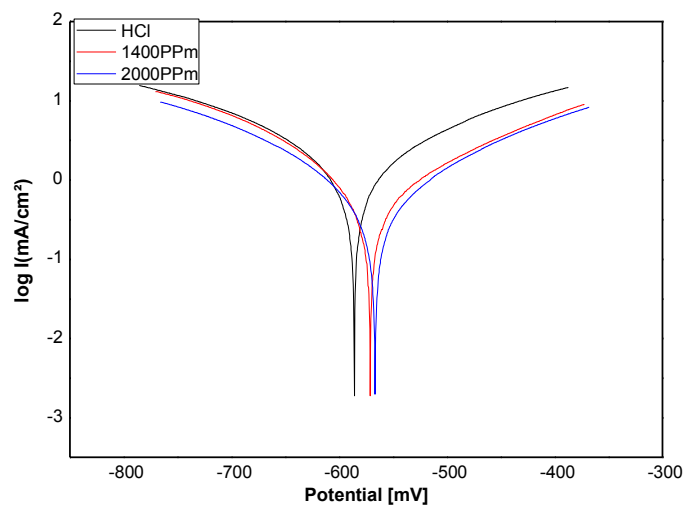
ونلاحظ أيضا أن عند زيادة التركيز لمستخلص الأزهار (جيزة 2)، المستعمل كمثبط في الدراسة تتناقص في سرعة التآكل مقارنة مع سرعة التآكل في غياب المشبط حيث بلغت قيمته (44.16 mm/y) أما عند تركيز قدره (1400ppm) قدرة سرعة التآكل ب (22.10 mm/y) وعند زيادة التركيز بالنسبة للمثبط بلغت سرعة التفاعل أدنى قيمة له وقدره ب (14.24 mm/y) .

ومنه نفسر هذه الظاهرة أن هناك وجود قوى ترابط بين المستخلص النباتي و سطح المعدن عند كل إضافة .

✓ الساق (جيزة 1):



الشكل (48-VI): منحنى الإستقطاب $i=f(E)$ للساق (جيزة 1) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCl) 0.1M.



الشكل (49-VI): منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للساق (جيزة 1) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCl) 0.1M.

تحصلنا على بيانات كهروكيميائية مهمة للتآكل من منحنيات تافل الخاصة بالمثبط (الساق جيزة 1) والموضحة في الجدول التالي :

جدول (29-VI): نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للساق (جيزة 1).

العينة	التركيز Ppm	$E(i=0)$ (mv)	R_p (ohm.cm ²)	I_{corr} (mA/cm ²)	B_a (mV)	$B_c(mV)$	Cof	V_{corri} (mm/y)	R%
الساق (جيزة 1)	0	-586.1	23.00	2.9837	285.1	-275.9	1	34.89	/
	1400	-571.2	44.35	1.4673	247.6	-198.0	1	17.16	50.816%
	2000	-566.8	53.42	1.4105	256.3	-236.4	1	16.49	52.737%

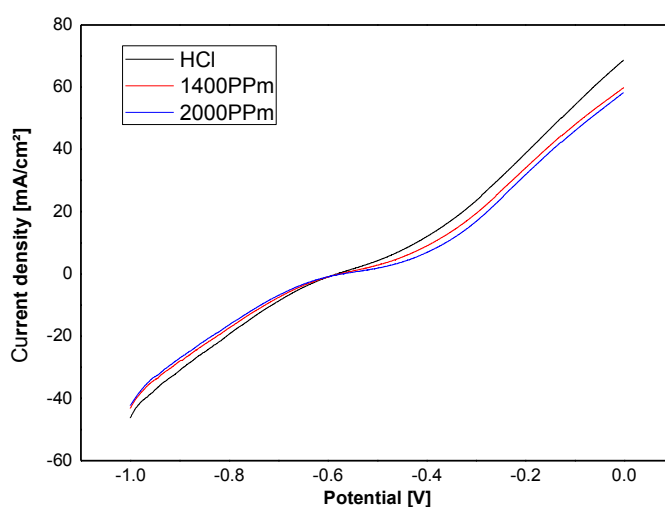
• تفسير النتائج :

من خلال معطيات الجدول أعلاه نلاحظ أن التثبيط معدوم عند التركيز 0ppm ومرد ذلك غياب المثبط في الوسط الآكال ، وأخذ في التزايد بزيادة نسبة المثبط إلى أن بلغت أقصى نسبة له عند تركيز (2000 ppm) أين بلغت نسبته (52.737%)، ثم أخذ المردود في التناقص وهنا التناقص كان بصورة ضعيفة وذلك بنقصان تركيز المثبط وقدرة نسبته (50.816%) عند تركيز (1400ppm).

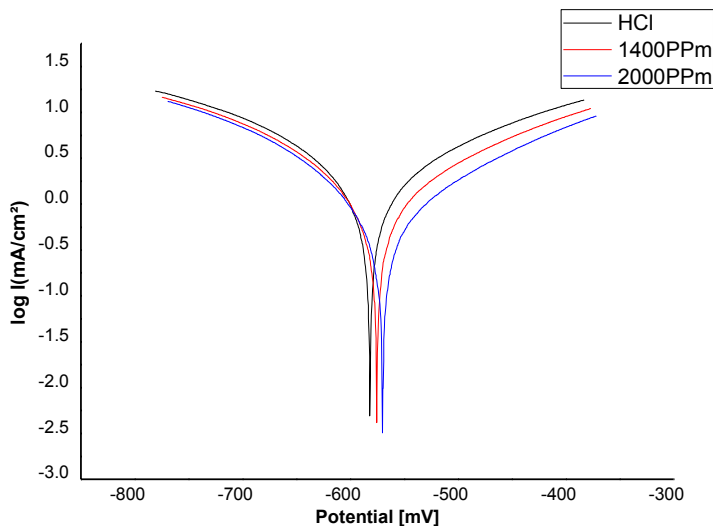
ونلاحظ أيضا أن عند زيادة التركيز لمستخلص للساق (جيزة 1)، المستعمل كمثبط في الدراسة تناقص في سرعة التآكل مقارنة مع سرعة التآكل في غياب المثبط حيث بلغت قيمته (34.89 mm/y) أما عند تركيز قدره (1400ppm) قدرة سرعة التآكل ب (17.16mm/y) وعند زيادة التركيز بالنسبة للمثبط بلغت سرعة التفاعل أدنى قيمة له وقدرة ب (16.49 mm/y).

ومنه نفس هذه الظاهرة أن هناك وجود قوى ترابط بين المستخلص النباتي وسطح المعدن عند كل إضافة .

✓ الساق (جيزة 2):



الشكل (50-VI): منحنى الإستقطاب $i=f(E)$ للساق (جيزة 2) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCl)0.1M.



الشكل (51-VI): منحنيات تافل $\log i=f(E)$ للساق (جيزة 2) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCl)0.1M.

البيانات الكهروكيميائية المهمة للتآكل من منحنيات تافل الخاصة بالمثبط (الساق جيزة2) متمثلة في الجدول التالي:

جدول (29-VI): نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للساق (جيزة2).

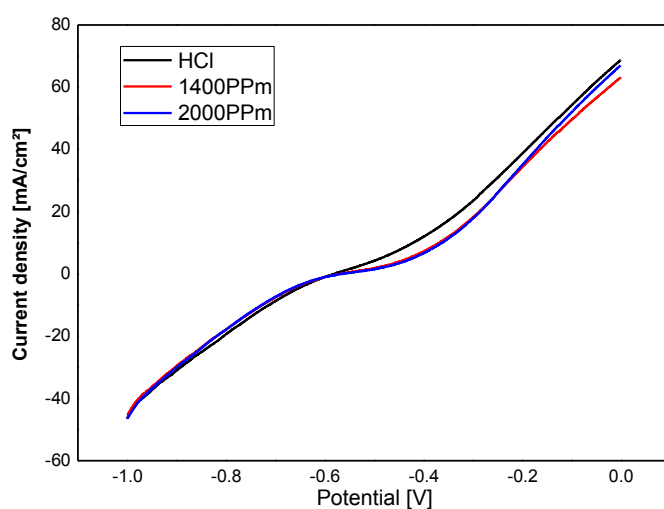
العينة	التركيز Ppm	$E(i=0)$ (mv)	R_p (ohm.cm ²)	i_{corr} (mA/cm ²)	B_a (mV)	$B_c(mV)$	Cof	V_{corri} (mm/y)	R%
الساق (جيزة2)	0	-581.7	20.30	3.7758	352.1	-300	1	44.16	/
	1400	-575.3	27.78	3.1998	359.6	-301.5	1	37.42	15.262%
	2000	-569.8	39.52	1.8931	285.7	-229.7	1	22.14	49.864%

• تفسير النتائج :

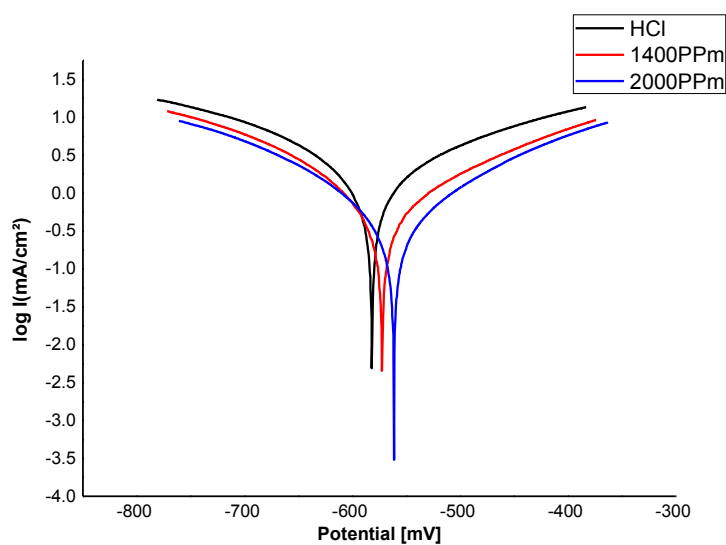
من خلال البيانات الكهروكيميائية المتمثلة في الجدول أعلاه نلاحظ أن التثبيط معدوم عند التركيز 0ppm ومرد ذلك غياب المثبط في الوسط الأكال، وأخذ في التزايد بزيادة نسبة المثبط إلى أن بلغت أقصى نسبة له عند تركيز (2000 ppm) أين بلغت نسبته (49.864%)، ثم أخذ المردود في التناقص وهنا التناقص كان بصورة ضعيفة وذلك بنقصان تركيز المثبط وقدرة نسبته (15.262%) عند تركيز (1400ppm). ونلاحظ أيضا أن عند زيادة التركيز لمستخلص للساق (جيزة2)، المستعمل كمثبط في الدراسة تناقص في سرعة التآكل مقارنة مع سرعة التآكل في غياب المثبط حيث بلغت قيمته (mm/y44.16) أما عند تركيز قدره (1400ppm) قدرة سرعة التآكل ب (37.42mm/y) وعند زيادة التركيز بالنسبة للمثبط بلغت سرعة التفاعل أدنى قيمة له وقدرة ب (22.14mm/y).

ومنه نفس هذه الظاهرة أن هناك وجود قوى ترابط بين المستخلص النباتي و سطح المعدن عند كل إضافة .

✓ البذور (جيزة 1):



الشكل (52-VI): منحنى الإستقطاب $i=f(E)$ البذور (جيزة 1) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و HCl (0.1M).



الشكل (53-VI): منحنيات تافل $\log i=f(E)$ البذور (جيزة 1) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و HCl (0.1M).

البيانات الكهروكيميائية المهمة للتآكل من منحنيات تافل الخاصة بالمثبط (البذور جيزة 1) متمثلة في الجدول التالي :

جدول (30-VI): نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة 1).

العينة	التركيز Ppm	$E(i=0)$ (mv)	R_p (ohm.cm ²)	I_{corr} (mA/cm ²)	B_a (mV)	$B_c(mV)$	C_{of}	V_{corri} (mm/y)	R%
البذور (جيزة 1)	0	-581.7	20.30	3.7758	352.1	-300	1	44.16	/
	1400	-572.4	42.23	1.6497	262.0	-223.8	1	19.29	56.317%
	2000	-561.3	58.74	1.4943	258.5	-255.0	1	17.47	60.507%

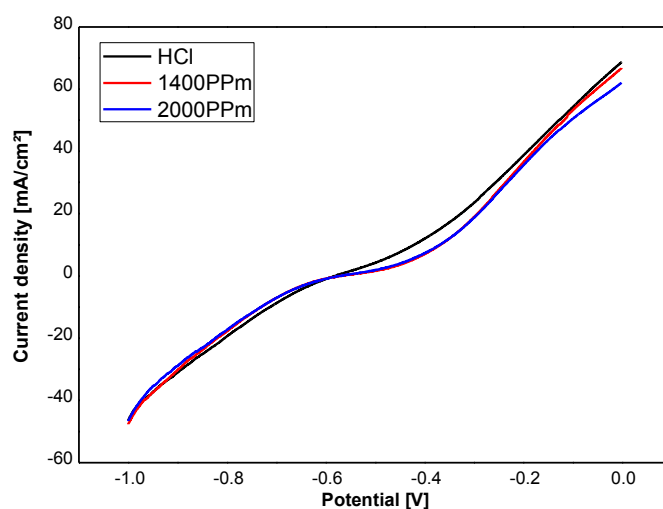
• تفسير النتائج :

من خلال معطيات الجدول أعلاه نلاحظ أن التثبيط معدوم عند التركيز 0ppm ومرد ذلك غياب المثبط في الوسط الآكال ، وأخذ في التزايد بزيادة نسبة المثبط إلى أن بلغت أقصى نسبة له عند تركيز (2000 ppm) أين بلغت نسبته (60.507%) ، ثم أخذ المردود في التناقص وذلك بنقصان تركيز المثبط وقدره نسبته (56.317%) عند تركيز (1400ppm).

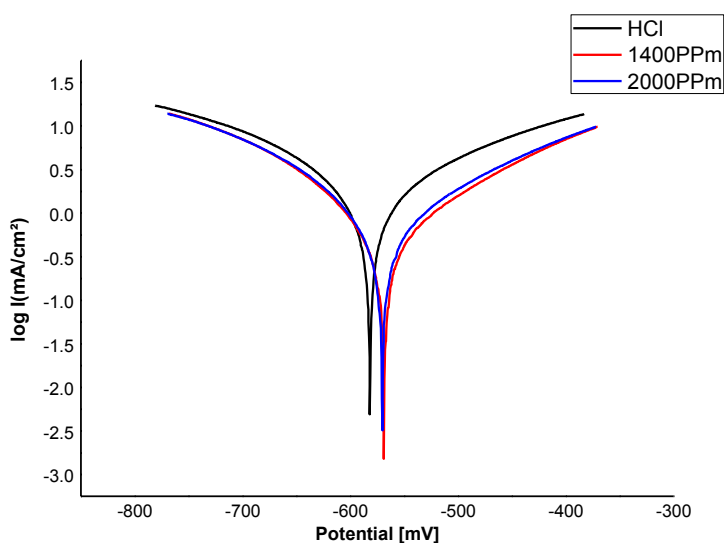
ونلاحظ أيضا أن عند زيادة التركيز لمستخلص البذور (جيزة 1)، المستعمل كمثبط في الدراسة تناقص في سرعة التآكل مقارنة مع سرعة التآكل في غياب المثبط حيث بلغت قيمته (44.16mm/y) أما عند تركيز قدره (1400ppm) قدرة سرعة التآكل ب (19.29mm/y) وعند زيادة التركيز بالنسبة للمثبط بلغت سرعة التفاعل أدنى قيمة له وقدره ب (17.47 mm/y) و نلاحظ أيضا أن هناك تقارب في سرعة التآكل بالنسبة لكل من التراكيز المحضرة إنطلاقا من المستخلصات .

ومنه نفس هذه الظاهرة أن هناك وجود قوى ترابط بين المستخلص النباتي و سطح المعدن عند كل إضافة .

✓ البذور (جيزة 2):



الشكل (54-VI): منحنى الإستقطاب $i=f(E)$ البذور (جيزة 2) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCl 0.1M).



الشكل (55-VI): منحنيات تافل $\log i=f(E)$ البذور (جيزة 2) بتركيز 1400ppm و 2000ppm و (HCL) 0.1M.

البيانات الكهروكيميائية المهمة للتآكل من منحنيات تافل الخاصة بالمثبط (البذور جيزة2) متمثلة في الجدول التالي :

جدول (31-VI): نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنى تافل للمستخلص الإيثانولي للبذور (جيزة2).

العينة	التركيز Ppm	$E(i=0)$ (mv)	R_p (ohm.cm ²)	i_{corr} (mA/cm ²)	Ba (mV)	Bc(mV)	Cof	Vcorri (mm/y)	R%
البذور (جيزة2)	0	-581.7	20.30	3.7758	352.1	-300	1	44.16	/
	1400	-568.5	45.80	1.5175	242.5	-197.5	1	17.74	59.827%
	2000	-570.4	39.73	1.8017	267	-216.9	1	21.07	52.287%

• تفسير النتائج :

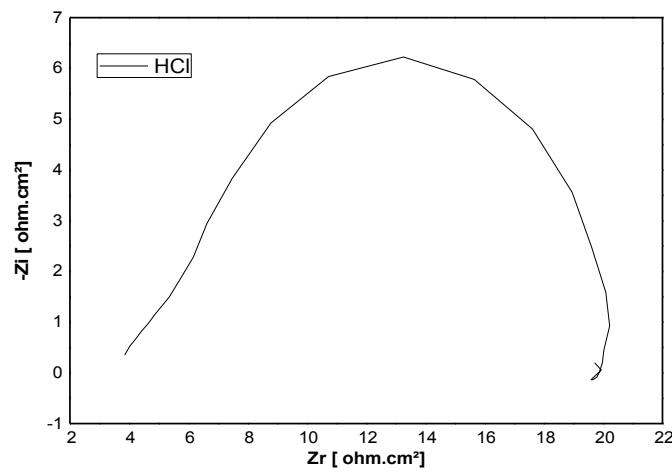
من خلال معطيات الجدول أعلاه نلاحظ أن التثبيط معدوم عند التركيز 0ppm ومرد ذلك غياب المثبط في الوسط الآكال ، وأخذ في النقصان بزيادة نسبة المثبط إلى أن بلغت أقصى نسبة له عند تركيز (1400 ppm) أين بلغت نسبته (59.827%) ، ثم أخذ المردود في التناقص وذلك بزيادة تركيز المثبط وقدرة نسبته (52.287%) عند تركيز (2000ppm).

ونلاحظ أيضا أن عند زيادة التركيز لمستخلص البذور (جيزة1)، المستعمل كمثبط في الدراسة تتناقص في سرعة التآكل مقارنة مع سرعة التآكل في غياب المثبط حيث بلغت قيمته (mm/y44.16) أما عند تركيز قدره (1400ppm) قدرة سرعة التآكل ب (17.74mm/y) وعند زيادة التركيز بالنسبة للمثبط بلغت سرعة التفاعل أدنى قيمة له وقدرة ب (21.07 mm/y) و نلاحظ أيضا أن هناك تقارب في سرعة التآكل بالنسبة لكل من التراكيز المحضرة إنطلاقا من المستخلصات .

ومنه نفس هذه الظاهرة أن هناك وجود قوى ترابط بين المستخلص النباتي و سطح المعدن عند كل إضافة .

2-5-VI- منحنيات الممانعة الكهربائية :

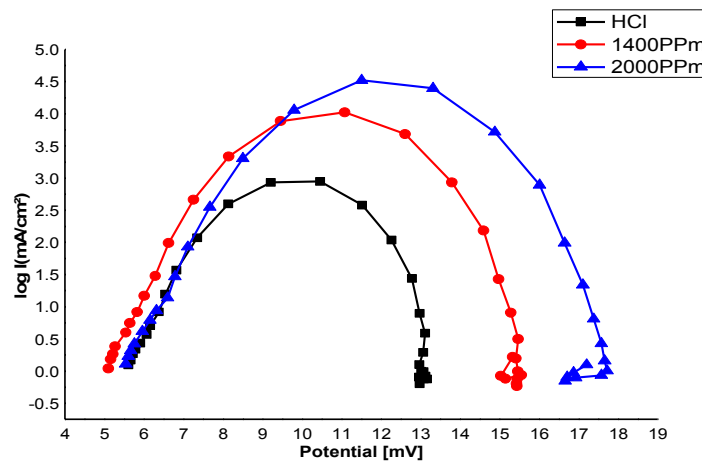
أولاً: في غياب المثبط



الشكل (56-VI): منحنى الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في غياب المثبط في وسط آكال 0.1M (HCL).

ثانياً : في وجود المثبط

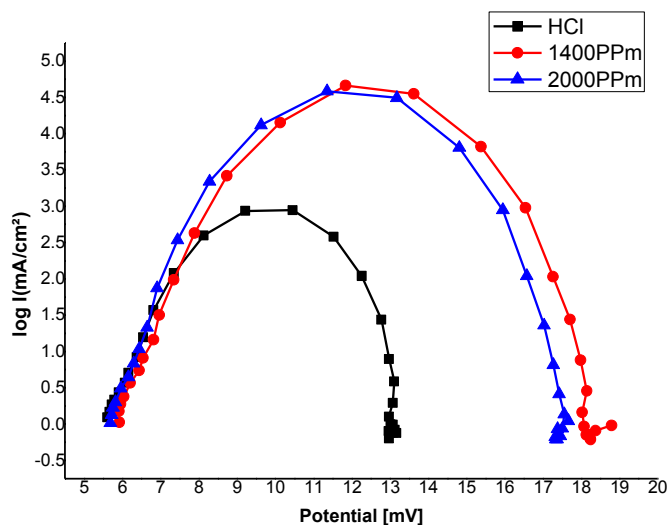
✓ الأوراق (جيزة1)



الشكل (57-VI): منحنى الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (الأوراق جيزة1) في وسط آكال

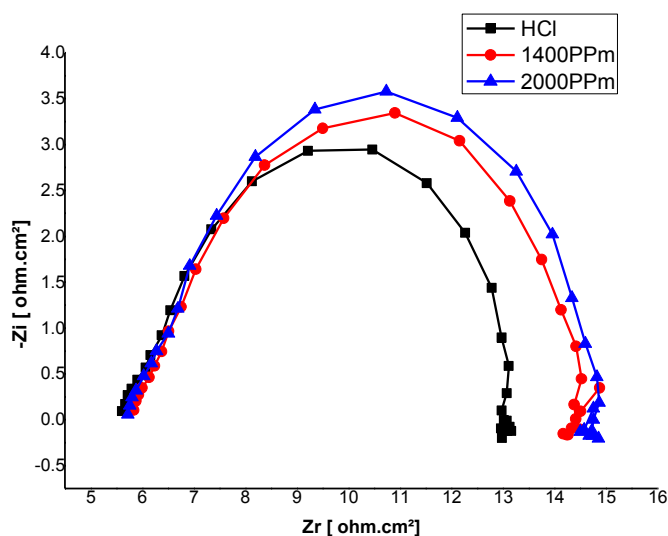
0.1M (HCL).

✓ الأوراق (جيزة 2)



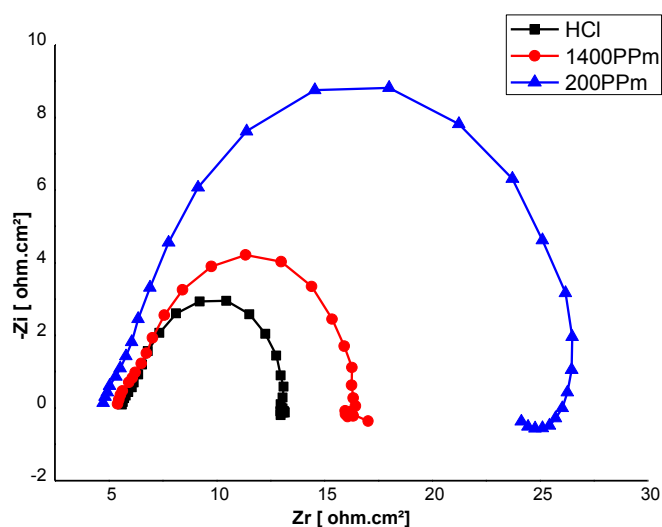
الشكل (58-VI): منحني الممانعة نيكوست للفلوآذ الكربوني في وجود المثبط (الأوراق جيزة 2) في وسط آكال 0.1M (HCL).

✓ الأزهار (جيزة 1)



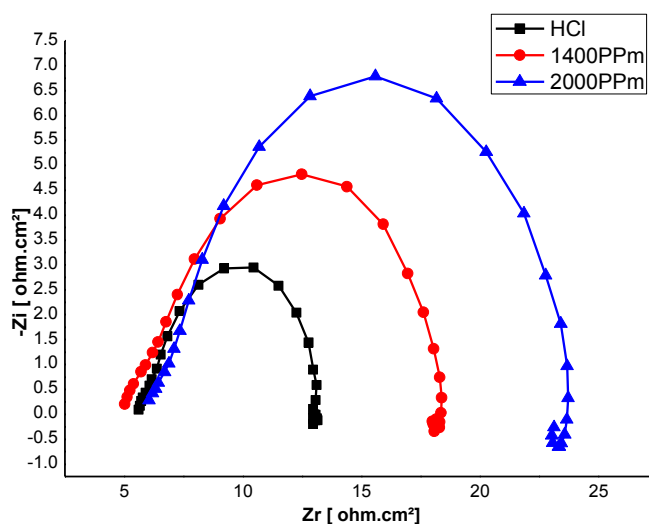
الشكل (59-VI): منحني الممانعة نيكوست للفلوآذ الكربوني في وجود المثبط (الأزهار جيزة 1) في وسط آكال 0.1M (HCL).

✓ الأزهار (جيزة 2)



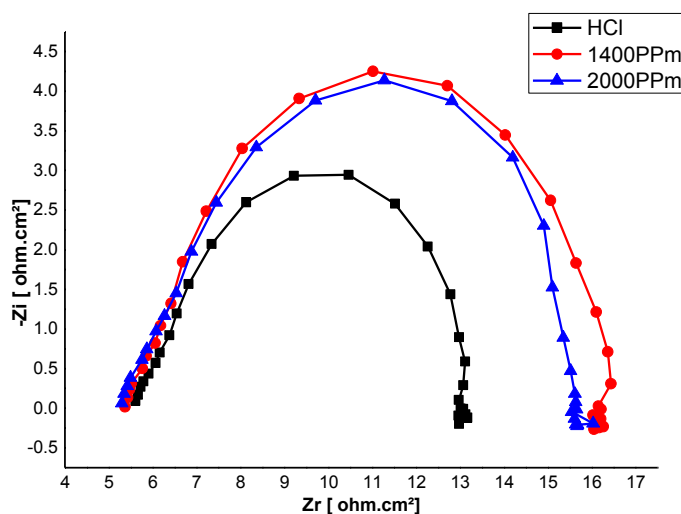
الشكل (60-VI): منحني الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (الأزهار جيزة 2) في وسط آكال 0.1M (HCL).

✓ البذور (جيزة 1)



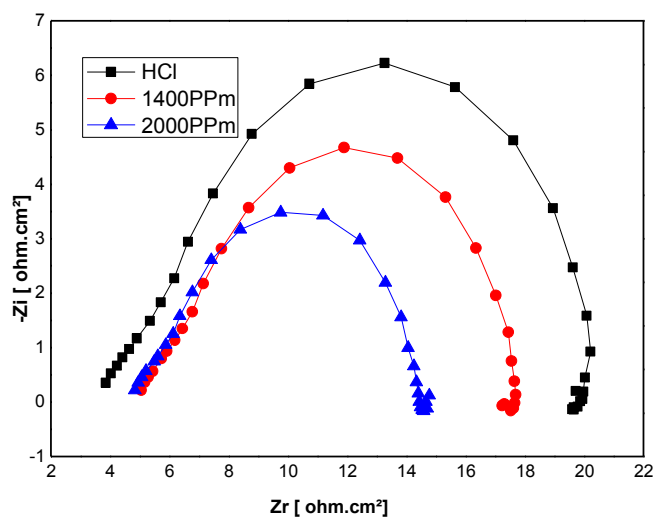
الشكل (61-VI): منحني الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (البذور جيزة 1) في وسط آكال 0.1M (HCL).

✓ البذور (جيزة 2)



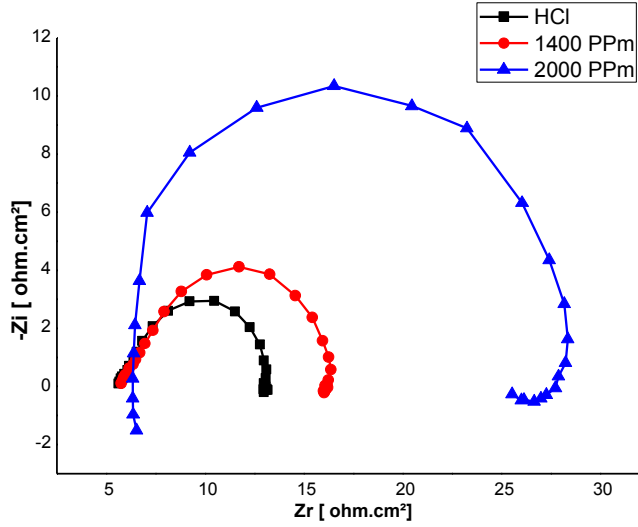
الشكل (62-VI): منحني الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (للبنور جيزة 2) في وسط أكال (HCL)0.1M.

✓ الساق (جيزة 1)



الشكل (63-VI): منحني الممانعة نيكوست للفولاذ الكربوني في وجود المثبط (للساق جيزة 1) في وسط أكال (HCL)0.1M.

✓ الساق (جيزة 2)



الشكل (64-VI): منحنى الممانعة نيكوست للفلولاذ الكربوني في وجود المثبط (للساق جيزة 2) في وسط آكال (HCL)0.1M.

• تفسير النتائج:

من خلال منحنيات الممانعة نلاحظ أن الممانعة تزيد كلما أضيف المثبط وتزيد بزيادة التركيز والعكس صحيح ، أما السعة فزيادتها ما هو إلا تفسير لنقص الطبقة الحامية المتشكلة فوق السطح.

خاتمة

ملاحق

الخاتمة

تحتوي النباتات الطبية بجميع أنواعها على مركبات طبيعية فعالة تختلف من حيث التركيبة الفاعلية ، وتعتبر المركبات العديدة الفينول من مضادات الأكسدة الطبيعية لأنها لها القدرة على تثبيط الجذور الحرة. من خلال هذه الدراسة أردنا أن نثمين نبات الكينوا الذي عرف في الأونة الأخيرة اهتماما لخصائصه العلاجية و الغذائية.

تمحورت دراستنا هذه حول نوعين من نبات الكينوا و هما الجيزة(1) و الجيزة(2). أما بالنسبة للأجزاء المدروسة لكل عينة فقد تمثلت في : الأزهار، البذور، الأوراق، الجذور قمنا بدراستها فقط في اختبار الكشف الأولي عن المركبات الفعالة. قمنا بإجراء مقارنة من حيث المحتوى الفينولي في كل عينة من جهة ومن جهة أخرى، دراسة الفعالية المضادة للأكسدة بالطريقة الكيميائية (من خلال تثبيث الجذر الحر DPPH و طريقة إلكتروكيميائية من خلال تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بتقنية الفولطا أمبيرومترية الحلقية. كمرحلة أولى ، بعد إجراء إختبارات الكشف الأولي لبعض المواد الفعالة جميع العينات المدروسة أظهرت النتائج إختلاف في تركيبة أجزاء النبتتين من حيث المحتوى و الكيميائية. بعد نقع كل عينة في الإثانول و إجراء عملية الإستخلاص قمنا بحساب المردود كل المستخلصات الإثانولية كل واحد على حدى فكانت أكبر قيمة بالنسبة للمستخلص الإثانولي بذور الجيزة(2) 25.86% و أقل مردود كان بالنسبة لساق الجيز(2) 1.74%.

وبعد تحضير كل المستخلصات الإيثانولية الجافة لكل عينة ساق ، أوراق، بذور، أزهار بالنسبة لنبتتين الجيزة 1 و الجيزة 2 تم تقدير الكمية الفينولات الكلية اعتمادا على طريقة Singleton-Rossif بواسطة اختبار فولن، حيث بلغت أكثر كمية في المستخلص الإيثانولي لأزهار الجيزة 2 (77.485 ± 0.045) (mgEAG/g) متبوعة ب المستخلص الإثانولي لأوراق ج2 (76.836 ± 0.2027) (mgEAG/g) . و أقل قيمة سجلت بالنسبة للمستخلص الإثانولي بذور ج2 و بذور ج1 على الترتيب (28.154 ± 0.2385) (mgEAG/g) و (19.868 ± 0.3305) (mgEAG/g) . كل عينات المستخلصات الإثانولية الخامة أثبتت غناها بعديدات الفينول و لكن بكميات متفاوتة.

بعد ذلك انتقلنا لدراسة الفعالية المضادة للأكسدة لجميع المستخلصات الإيثانولية بواسطة الطريقة الكيميائية التي تمثلت في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة من خلال تقنية الفولطمترية الحلقي و كذا دراسة قدرتها على تثبيط الجذر الحر للأكسجين النشط ($O_2^{\bullet}$) بالنسبة لنتائج اختبار تثبيط الجذر الحر DPPH، أظهرت المستخلصات لنوعي نبات الكيميائية فعالية مضادة للأكسدة من خلال حساب قيم IC_{50} الذي يمثل تثبيط 50%

من DPPH، وكانت أكبر فعالية مضادة للأكسدة بالنسبة لمستخلص الساق ج2 (0.2263 ملغ/مل) و أقل فعالية مضادة للأكسدة بالنسبة لمستخلص الأوراق ج1 (1.0886 ملغ/مل).

لقد أظهرت نتائج تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بالطريقة الإلكتروكيميائية أن أعلى قيمة تعود لمستخلص الإيثانولي لساق ج2 (8.4347 ملغ/غ) و أقل قيمة تعود لمستخلص البذور ج1 (0.4899 ملغ/غ) أما مستخلص البذور ج1 فلم يعطي نتيجة إيجابية و ذلك يعود إلى تركيز و كمية المركبات الفعالة في المستخلص .

اعتمادا على النتائج المتحصل عليها في دراسة قدرة مستخلصات نوعي نبات الكينوا بأجزائها المختلفة على تثبيط الجذر الإيوني في O_2 النشاط بعدمقارنتها بحمض الأسكوربيك الذي يعتبر مركب قياسي ذو فعالية مضادة للأكسدة عالية وبعد حساب قيمة IC_{50} اتضح أن الساق لنبات ج1 يملك قدرة تثبيطية عالية اتجاه الجذر الأيوني O_2 (0.3639 ملغ/مل) بعد حمض الأسكوربيك و أن أقل فعالية تعود إلى بذور ج2 . حيث كانت قيمة IC_{50} تساوي (1.4806 ملغ/مل).

لقد أمكننا هذه الدراسة من حساب ثابت الترابط، و الطاقة الحرة و معامل الارتباط أخيرا لدراسة الفعالية التثبيطية لجميع المستخلصات ضد التآكل، تمت الدراسة على معدن الفولاذ الكربوني في وسط حمضي (HCl) في غياب أو بوجود المثبط الذي يتمثل في المستخلص الإيثانولي.

قمنا بدراسة كل من منحنيات الاستقطاب، وتافل ومنحنيات الممانعة عند التراكيز 0 PPm، 1400 PPm و 2000 PPm كل النتائج كانت إيجابية و أظهرت وجود فعالية تثبيطية ضد التآكل لكل المستخلصات تزيد بزيادة التركيز.

إن جميع النتائج كانت إيجابية سواء من خلال المحتوى البوليفينولي أو من خلال فعالية المستخلصات الإيثانولية لجميع أجزاء النباتين مع التفاوت الملاحظ يرجع سبب ذلك إلى طبيعة مضادات الأكسدة التي تحويها المستخلصات مثل: صيغة المركب، مدى فعاليته وتركيزه.

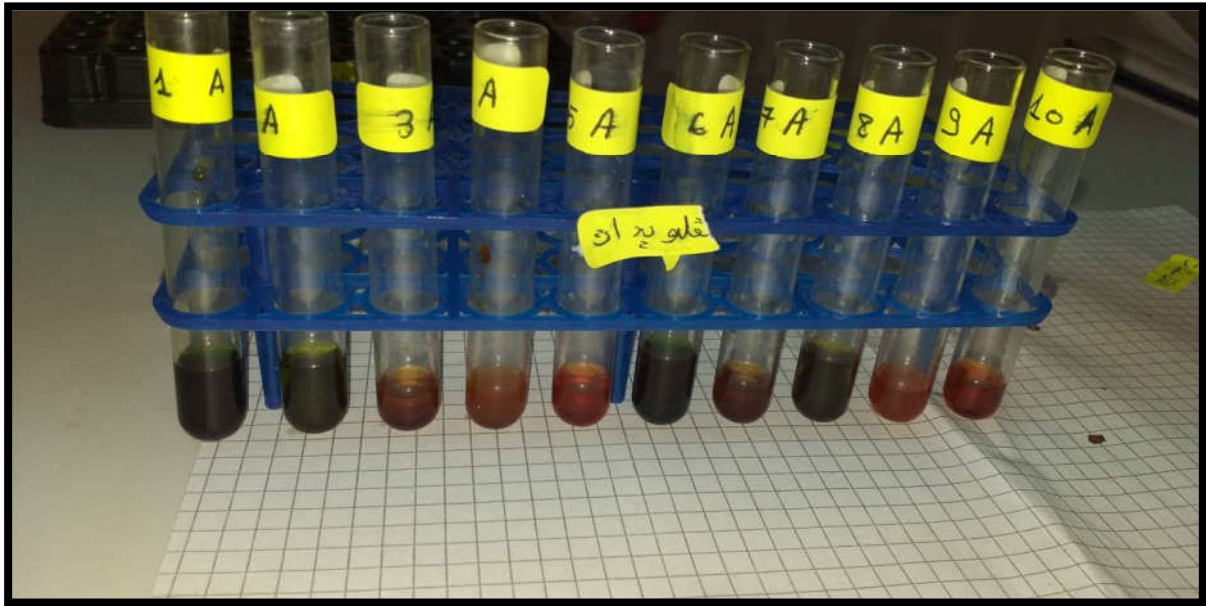
الملاحق

الملحق رقم (01): العينة النباتية مطحونة .



الملحق رقم (02): اختبارات الكشف الأولي للمستخلص الإيثانولي لنبات الكينوا .

• القلويدات:



الملاحق

• الفلافونيدات:



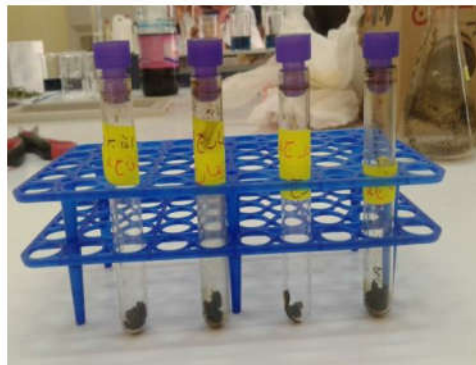
• التانينات:



• الصابونيات:



الملحق رقم (03): طريقة الاستخلاص والحصول على المستخلص الخام .



الملاحق

الملحق رقم (04): اختبار الفينولات الكلية .



الملحق رقم (05): اختبار DPPH .



الملحق رقم (06): جهاز UV-VIS.



الملحق رقم (07): ميزان حساس.



الملحق رقم (08): جهاز الطرد المركزي .



الملحق رقم (09): جهاز التبخير الدوار .



الملخص:

يرتكز عمل البحث هذا حول دراسة فعالية المستخلصات الإيثانولية لمختلف أجزاء (أوراق، ساق، أزهار وبذور) لنوعين من نبات الكينوا، وهما جيزة 1 وجيزة 2 التي تمت زراعتها بمنطقة الصحرافية. تم الكشف الأولي عن مركبات الأيض الثانوي، في جميع الأجزاء النباتية المدروسة بواسطة المتفاعلات الكيميائية، حيث أن جميع النتائج كانت إيجابية وظهرت مدى الاختلاف في تركيبة كل من الأوراق، الساق، الأزهار والبذور من حيث المحتوى و من حيث الكمية. تم تقدير مردود المستخلصات الإيثانولية فكانت أكبر قيمة بالنسبة لمستخلص البذور جيزة 2 (25,86%) وأقل مردود بالنسبة لمستخلص الساق جيزة 2. كما قمن بالتقدير الكمي للفينولات الكلية في جميع العينات بواسطة اختبار فولن حتى نتمكن من المقارنة بين النباتين من حيث المحتوى حيث أن كل عينات المستخلصات أثبتت غناها بعديدات الفينول لكن بكميات متفاوتة، وقد بلغت أكبر قيمة بالنسبة للمستخلص الإيثانولي للأزهار في النبتة جيزة 2 ($74,485 \pm 0,045 \text{ mgEAG/g}$).

أما بالنسبة لتقدير الفعالية المضادة للأكسدة فقد قمنا باتتباع الاختبارات الكيميائية (DPPH) والإلكتروكيميائية (تقنية الفولتامترية الحلقية وقدرة تثبيط الجذر الحر للأكسجين النشط). كل النتائج كانت إيجابية، حيث كانت أكبر فعالية مثبتة لجذر DPPH في مستخلص الساق لنبات جيزة 2 ($0,2263 \text{ mg/ml}$) و بالنسبة للطريقة الإلكترونية كيميائية كانت أكبر فعالية بالنسبة الساق لنبات جيزة 2 ($8,4347 \text{ mg/g}$) و أكبر قدرة تثبيطية لجذر الأكسجين النشط تعود لمستخلص الساق لنبات جيزة 1 ($0,3639 \text{ mg/ml}$).

إن دراسة الفعالية التثبيطية لجميع المستخلصات ضد التآكل كانت على الفولاذ الكربوني في وسط حمضي في وجود و غياب المثبط المتمثل في المستخلصات الإيثانولية للعينات، قمنا بدراسة كل من منحنيات الاستقطاب، منحنيات تافل و منحنيات الممانعة عند التراكيز 0 ppm ، 1400 ppm و 2000 ppm ، كل النتائج كانت إيجابية.

الكلمات المفتاحية: نبات الكينوا، جيزة 1، جيزة 2، فينولات كلية، الاستخلاص، الفعالية المضادة للأكسدة، الفعالية التثبيطية ضد التآكل

Résumé

Ce travail de recherche se base sur l'étude de l'effet des extraits éthanoliques des différentes parties (feuilles, branches, fleurs et graines) de deux variétés de la plante Quinoa, qui sont *jiza1* et *jiza2*, qui ont été cultivées dans notre région saharienne. Les tests préliminaires sur les métabolites secondaires ont été réalisés sur toutes les parties de la plante étudiées en utilisant les réactifs chimiques, d'où tous les résultats ont été positifs et ont montrés la différence dans la composition des feuilles, branches, fleurs et graines concernant leurs présence et leurs quantités. Le rendement des extraits éthanoliques a été estimé dont la plus grande valeur revient à l'extrait des graines de la variété *jiza 2* (25,86%) et la plus petite valeur revient à l'extrait des branches de *jiza 2*. La quantification des polyphénols totaux a été réalisé pour tous les échantillons en utilisant le test de folin afin de comparer entre la composition des deux plantes d'où tous les échantillons des extraits ont montrés leurs richesses en polyphénols mais en quantités différentes, la plus grande valeur revient à l'extrait éthanoliques des fleurs de la plante *jiza 2* ($74,485 \pm 0,045$ mgEAG/g).

Concernant l'estimation de l'activité antioxydante en a suivi les tests chimiques (DPPH) et électrochimiques (technique de la voltétrie cyclique et la capacité d'inhibition du radical libre de l'oxygène actif). Tous les résultats ont été significatifs, d'où la plus grande valeur de l'effet inhibiteur du radical DPPH revient à l'extrait des branches de la plante *jiza 2* (0,2263 mg/ml) et pour la méthode électrochimique la plus grande valeur revient à l'extrait des branches de la plante *jiza 2* (8,4347 mg/g) et le plus grand effet inhibiteur du radical d(oxygène actif revient à l'extrait des branches de la plante *jiza 1* (0,3639 mg/ml).

L'étude de l'activité inhibitrice de tous les extraits contre la corrosion a été sur l'acier au carbone dans un milieu acide en présence et en absence de l'inhibiteur qui est présenté par les extraits éthanoliques des échantillons. On a fait l'étude des courbes de polatisation, les courbes de Tafel et les courbes d'impédance pour les concentrations 0 ppm, 1400 ppm et 2000 ppm, tous les résultats ont été significatifs.

Mots clés: Quinoa, *jiza1*, *jiza2*, polyphénols totaux, extraction, activité antioxydants, activité inhibitrice contre la corrosion.