



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء



رقم الترتيب:

الرقم التسلسلي:

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

إعداد الطالبة: فورو ايمان

بعنوان:

Methanolic Extracts Contents And Fatty Acid Composition of Pistachio (Pistacia veraL) Grown in El-oued

نوقشت يوم: 2018/06/10

أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ مساعد أ	نموسة يحي التجاني
ممتحنا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ مساعد ب	زواري احمد رشيدة
ممتحنا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ محاضر ب	كراسع عائشة
مؤطرا ومقررا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ محاضر أ	احمادي رضا

الموسم الجامعي : 2018/2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الهدايا

اهدي هذا العمل المتواضع إلى

كل من كانت ولا تزال دعوتها تملأ الكون نورا وبيضاء

لي طريق الحياة صاحبة القلب الكبير الذي ينبض حبا و

حنانا أمي الحنونة إلى من دفع بي من عرج العلم

والمعرفة وكافح من أجل تربيتي وتعليمي أبي العزيز

إلى إخوتي وأخواتي كل باسمه إلى كل أصدقاء

الدراسة إلى من علمني حرفا فصرت له عبدا أساتذتي

الكرام وإلى كل وقفه بجانبتي خلال مسيرتي الدراسة و

كان لي خيرا سندا إلى كل من ساعدني من قريب و

بعيد.

فورو ايمان

شكر و عرفان

أتوجه بالشكر إلى الله تبارك و تعالی الذي سير لي إتمام هذا البحث فالفضل والشكر كله لله أولا و آخرنا ظاهرا و باطنا.

أتقدم بالشكر إلى الأستاذ أحمدادي رضا على قبولي و تحمله أعباء الإشراف على هذا العمل، كما أتقدم بالشكر الكبير إلى الأستاذ نموسي التيجاني يحيى على نصائحه لي وعلى انفاقه الكثير من وقته في المخبر رغم كثرة الأعمال لديه وحرصه الدائم لإتمام هذا العمل في أحسن صورة وأتم وجه .

كما أتقدم بالشكر إلى الأساتذ المناقشين وإلى مدير المخبر العائز التهامي كما أشكر مهندس المخبر.

كما نتوجه بأعمق و أسمى عبارات الشكر والعرفان إلى كل الأصدقاء الذين لم يبخلوا علينا بنصائحهم في هذا العمل كما نتقدم بالشكر الجزاء إلى تقنيي المخبر بكلية العلوم الدقيقة والتكنولوجيا إلى كافة الأساتذة وإلى عمال إدارة جامعة الشهيد حمه لخضر .
ونسأل الله عزوجل النجاح والتوفيق.

الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة نوع من أجود أنواع الفستق (الفستق الأطلسي) ، المزروع في منطقة وادي سوف، قمنا بعملية استخلاص الزيت من بذور الفستق وقشوره وتعيين مردود زيتيه حيث تراوحت نسبة زيت البذور %57.03 أما نسبة زيت القشور فكانت %6.51 بالإضافة إلى قياس الثوابت الكيميائية والفيزيائية حيث أعطت نتائج متقاربة مع المعايير المرجعية مما يؤكد جودته العالية. أظهرت نتائج التقدير الكمي للمركبات الفينولية من المستخلص الميثانولي أن المحتوى الفينولي للبذور أكثر من القشور، وكمية الفلافونويدات في القشور أكبر في البذور، بالإضافة إلى تحديد الفعالية المضادة للأكسدة بواسطة اختبارات TAC، DPPH والطريقة الكهروكيميائية حيث تبين أن جميع المستخلصات لها فعالية مضادة للأكسدة وتراوحت قيم IC_{50} بين (0.08-0.092) mg/ml. أعطت نتائج التحليل بواسطة كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء أن عينتي الفستق المدروستين تحتوي على المركبات الفينولية والفلافونويدات بنسب متفاوتة.

الكلمات المفتاحية: الفستق، المستخلص الميثانولي TAC، DPPH والطريقة الكهروكيميائية

Abstract

In this work, we studied some of the best pistachios in El-Oued area. We extracted the oil from pistachios and seeds and set its oil yield. The seed oil was 57.03% and the oil was 6.51% The measurement of chemical and physical constants, which gave results close to the reference standards, which confirms its high quality.

The results of the quantitative estimation of phenolic compounds from methanolic extract showed that the phenolic content of the seeds was higher than the crusts, the amount of flavonoids in the crusts was greater in the seeds, in addition to the antioxidant efficacy by the DPPH·TAC and electrochemical methods. IC₅₀ values ranged between (0,087-0.092.)mg /ml.

The results of the analysis by high-performance liquid chromatography showed that the studied pistachio samples contained phenolic compounds and flavonoids at varying rates.

Keywords: pistachio, methane, DPPH, TAC and electrochemical method.

الفهارس

فهرس العناوين	
I	إهداء
II	شكر و عرفان
III	الملخص
IV	Abstract
V	فهرس العناوين
IX	قائمة الأشكال
X	قائمة الجداول
XI	قائمة الرموز والمختصرات
أ	مقدمة
الجزء النظري الفصل الأول عموميات حول الفستق وزيته	
1	I-1 - 1- من حيث الوضعية وطبيعة النمو
1	I-1 - 1-1 - وصف شجرة الفستق
1	I-1 - 1-2- الأزهار
1	I-1 - 1-3- الأزهار المذكرة
1	I-1 - 1-4- الأزهار المؤنثة
2	I-1 - 1-5- البراعم
2	I-1 - 1-6- الثمار
2	I-2- أنواع الفستق
2	I-3 - تصنيف أنواع أشجار الفستق
2	I-4 - مراحل نمو أشجار الفستق
2	I-4 - 1- شجرة الفستق
3	I-4 - 1-1- مراحل شجرة الفستق
3	I-5 - المحتوى الكيميائي للفستق
4	I-6 - فوائد واستعمالات الفستق
4	I-6 - 1 - الأهمية في التغذية

4	I-6-1-2- الأهمية الطبية
4	I-6-1-3- الأهمية الاقتصادية
5	I-7- التصنيف العلمي
5	I-8- زيت الفستق
5	I-8-2- الثوابت الفيزيوكيميائية لزيت الفستق
6	I-8-3- التركيب الكيميائي لزيت الفستق
الفصل الثاني الليبيدات و الأحماض	
7	II-1- الليبيدات
7	II-2- الأحماض الدهنية
8	II-1-2- فصل الأحماض الدهنية
8	II-3- تصنيف الأحماض الدهنية
10	II-4- تحضير الأحماض الدهنية
10	II-5- أحماض أوميغا
12	II-6- تقدير الثوابت الفيزيائية والكيميائية
12	II-6-1- الثوابت الفيزيائية
12	II-6-1-1- الكثافة النوعية (الوزن النوعي)
12	II-6-1-2- قرينة الأنكسار
12	II-6-2- الثوابت الكيميائية
12	II-6-2-1- رقم الحامض
13	II-6-2-2- رقم التصبن
13	II-6-2-3- رقم الاستر
الفصل الثالث الفينولات ومضاداتها للأكسدة	
14	III-1- تعريف المركبات الفينولية
14	III-1-1-1- الأحماض الفينولية
14	III-1-1-2- أقسام المركبات الفينولية

15	III-2- تعريف الفلافونويدات
16	III - 2- 1 - خواص الفلافونويدات
16	III- 2- 1- 1- تقسيم الفلافونويدات
16	III- 2- 1- 2- طريقة تقدير الفلافونويدات
16	III- 3- تعريف الجذور الحرة
16	III- 3- 2- طرق تفاعلات الجذور الحرة
16	III- 3- 2- 1- التبادل الالكتروني
17	III- 3- 2- 2- تفاعلات تفكك الجذور الحرة
17	III- 3- 2- 3- تفاعلات محطلة للجذور الحرة
17	III- 4- تعريف مضادات الأوكسدة
17	III- 4- 1- تصنيف مضادات الأوكسدة
17	III- 4- 1- 1- مضادات الأوكسدة الطبيعية
18	III- 4- 1- 2- مضادات الأوكسدة المصنعة
18	III- 5- تقدير الفعالية المضادة للأوكسدة
18	III- 5- 1- طريقة عمل اختبار DPPH
الفصل الرابع	
حساب وقياس الثوابت الفيزيائية والكيميائية	
19	IV- 1- الأجهزة والأدوات المستعملة
19	IV- 1- 1- الأجهزة والأدوات
19	IV- 2- العينة المدروسة
19	IV- 2- 1- تاريخ جني وجمع العينة
20	IV- 3- طريقة العمل
20	IV- 3- 1- تحضير العينات
20	IV- 3- 2- النسبة المئوية الوزنية للبذور
21	IV- 4- التحليل الكيفي والكمي لمحتوى بذور وقشور الفستق
21	IV- 4- 1- استخلاص الزيت
21	IV- 4- 1- 1- تحديد مردود الزيت

23	IV-5- حساب الثوابت الفيزيائية والكيميائية لزيت الفستق
23	IV-5-1- قيس رقم التصبن
23	IV-5-2- قياس رقم الحامض
23	IV-5-3- قياس قرينة الانكسار
23	IV-5-4- قياس الكثافة النوعية
23	IV-5-5- تقدير رقم الأستر
الفصل الخامس	
التحليل الكمي والكيفي للمركبات الفينولية	
25	V-1- التحليل الكمي والكيفي للمركبات الفينولية
25	V-1-1- استخلاص المركبات الفينولية
26	V-2- تقدير كمية الفينولات الكلية والفلافونويدات
28	V-2-2- تقدير الكمي للمركبات الفلافونويدات
30	V-3- تقدير الفعالية المضادة للأكسدة
30	V-3-1- اختبار DPPH لمستخلصات الفينولية
32	V-4- اختبار إجمالي فعالية مضادات الأكسدة الكلية TAC لاستعمال موليبيدات الأمونيوم
33	V-4-1- تقدير إجمالي فعالية مضادات الأكسدة للعينتين (B ₄ , B ₃)
33	V-5- تحليل المستخلصين بواسطة جهاز كروماتوغرافيا السائل عالية الأداء HPHC
34	V-5-1- نتائج التقدير الكيفي والكمي لمتعدد الفينول بواسطة كروماتوغرافيا عالية الأداء HPHC
34	V-5-1-1- نتائج ومناقشة التقدير الكيفي والكمي لمتعدد الفينول بواسطة كروماتوغرافيا عالية الأداء HPHC
35	V-5-1-2- التقدير الكيفي لمتعدد الفينول
38	V-6- دراسة السلوك الكهروكيميائي لمستخلصات والمركبات الفينولية
38	V-6-1- الألكتروليت المساعد
38	V-6-2- رسم المنحنيات الفولتامترية لبعض المركبات القياسية للعينتين
44	الخاتمة
45	قائمة المصادر والمراجع
49	الملاحق

قائمة الأشكال

- 11 الشكل رقم (1-II) التركيبة الكيميائية لأحد أهم أحماض أميجا3 (حمض الفالينوليك) .
- 11 الشكل رقم (2- II) التركيبة الكيميائية لأحد أهم أحماض أميجا6 (حمض لنيوليك) .
- 11 الشكل رقم (3-II) التركيبة الكيميائية لأحد أهم أحماض أميجا9 (حمض الأوليك) .
- 15 الشكل رقم (4-III) الوحدة الأساسية للفلافونويدات .
- 18 الشكل رقم (5-III) يوضح آلية عمل تثبيط العامل المضاد للأكسدة DPPH للجذور الحرة.
- 21 الشكل رقم (6-IV) مخطط يمثل نسبة القشور الخارجية والبذور والقشور الخشبية .
- 22 الشكل رقم (7-IV) يوضح مقارنة نسبة مردود الزيت في العينتين.
- 26 الشكل رقم (8-V) مخطط يمثل نسبة المردود المستخلص الميثانولي للعينتين.
- 27 الشكل رقم (9-V) يمثل المنحنى القياسي لحمض الغاليك.
- 28 الشكل رقم (10-V) يوضح منحنى القياسي للروتين.
- 30 الشكل رقم (11-V) مخطط يوضح المقارنة بين كمية الفينولات والفلافونويدات في المستخلص الميثانولي.
- 31 الشكل رقم (12-V) يمثل منحنى اختبار DPPH للمستخلص الميثانولي للعيينة B₄
- 31 الشكل رقم (13-V) يمثل منحنى اختبار DPPH للمستخلص الميثانولي للعيينة B₃
- 33 الشكل رقم (14-V) يمثل منحنى القياسي للحمض الأسكوربيك.
- 36 الشكل رقم (15-V) يوضح زمن تأخير المركبات الفينولية لعيينة B₃
- 37 الشكل رقم (16-V) يوضح زمن تأخير المركبات الفينولية لعيينة B₄
- 38 الشكل رقم (17-V) المنحنى الفولتامترية الحلقي موقى (pH=4)، درجة الحرارة 25°C.
- 39 الشكل رقم (18-V) المنحنى الفولتامترية الحلقي لحمض الغاليك (pH=4)، درجة الحرارة 25°C.
- 39 الشكل رقم (19-V) المنحنى الفولتامترية الحلقي لحمض الروتين (pH=4)، درجة الحرارة 25°C.
- 39 الشكل رقم (20-V) المنحنى القياسي لحمض الغاليك والمستخلص بطريقة فولتامترية.
- 39 الشكل رقم (21-V) المنحنى القياسي لحمض الروتين والمستخلص بطريقة فولتامترية.
- 40 الشكل رقم (22-V) المنحنى الفولتامترية الحلقي للعيينة B₄ في وسط موقى (pH=4)، درجة الحرارة 25°C.
- 41 الشكل رقم (23-V) المنحنى الفولتامترية الحلقي للعيينة B₃ في وسط موقى (pH=4)، درجة الحرارة 25°C.
- 41 الشكل رقم (24-V) المنحنى الفولتامترية الحلقي التطابقي للعينتين موقى (pH=4)، درجة الحرارة 25°C.

قائمة الجداول

- 3 الجدول رقم (1-I) كيف نميز الأشجار المذكرة عن المؤنثة.
- 4 الجدول رقم (2-I) مكونات بذور الفستق الكيميائية.
- 5 الجدول رقم (3-I) يمثل التصنيف العلمي للفستق.
- 6 الجدول رقم (4-I) يوضح أهم مواصفات زيت الفستق.
- 6 الجدول رقم (5-I) يوضح أهم الأحماض الدهنية الموجودة في زيت الفستق .
- 9 الجدول رقم (6-II) أحماض دهنية مشبعة وغير مشبعة.
- 9 الجدول رقم (7-II) أحماض دهنية ثنائية عدم التشبع وعديدة عدم التشبع
- 10 الجدول رقم (8-II) أحماض دهنية هيدروكسيلية وأحماض دهنية حلقية
- 20 الجدول رقم (9-IV) يمثل نسبة البذرة إلى ثمرة
- 22 الجدول رقم (10-IV) يمثل نسبة مورود زيت العينتين.
- 24 الجدول رقم (11-IV) يوضح الثوابت الفيزيائية والكيميائية لزيت العينتين
- 25 الجدول رقم (12-V) يوضح مردود الاستخلاص للمستخلص الميثانولي للعينتين المدروستين.
- 26 الجدول رقم (13-V) يمثل نتائج امتصاصية بدلالة التركيز لحمض الغاليك.
- 27 الجدول رقم (14-V) يوضح كمية العينة الفينولات الكلية في المستخلصين.
- 28 الجدول رقم (15-V) يمثل قيم امتصاصية للروتين بدلالة التركيز.
- 29 الجدول رقم (16-V) يوضح التقدير الكمي للفلافونويدات الكلية في المستخلصين.
- 30 الجدول رقم (17-V) يمثل نسبة التثبيط المئوية والامتصاصية للعينة B₃.
- 31 الجدول رقم (18-V) يمثل نسبة التثبيط المئوية والامتصاصية للعينة B₄
- 32 الجدول رقم (19-V) يمثل نتائج للمستخلصات الفينولية IC₅₀.
- 32 الجدول رقم (20-V) يمثل قراءات الامتصاصية للمنحنى القياسي التجريبي لحمض الأسكوربيك.
- 33 الجدول رقم (21-V) تقدير مضادات الأكسدة الكلية (TAC) باستعمال موليبيدات الأمونيوم .
- 34 الجدول رقم (22-V) يوضح كمية كل مركب فينولي ناتج بوحد $\mu\text{g}/\text{mg}$.
- 42 الجدول رقم (23-V) العوامل الكهروكيميائية للعينتين المدروستين.
- 42 الجدول رقم (24-V) كمية مضادات الأكسدة للعينتين المدروستين.

قائمة الرموز و الاختصارات

- ALA: حمض ألفا لينولينيك .
- EPA: حمض ايكوسابنتاينويك .
- DHA: حمض دو كوساهكساينويك .
- LA: حمض لينولييك .
- DLA: حمض دايو هو مو جاما لينولينيك .
- AA: حمض أراكيدونيك .
- OA: حمض الأوليك .
- AA: حمض الأسكوربيك .
- AG: حمض الغاليك .
- CHL: كلوروجينيك .
- AV: حمض الفانيليك .
- CA: كافيين .
- VN: فانيلين .
- P-CO: باراكومارين .
- RU: روتين .
- NR: نرجينين :
- QR: كريستين .
- d_t^{20} : الكثافة عند 20°م
- d_4^t : الكثافة عند درجة حرارة المخبر .
- θ : درجة حرارة المخبر .
- E: الكمون الكهربائي .
- I: التيار الكهربائي .

مقدمة عامة

مقدمة

منذ القدم استخدم الإنسان النباتات للتداوي لما تحتويه من مواد وخصائص فعالة تقضي على الكثير من مسببات الأمراض ومازال البحث العلمي متواصل في هذا الإطار في دراسة محتوى الكيمياء للنباتات و الأشجار المتواجدة على وجه الأرض [1]، كما تحتل بلادنا على العديد من الأنواع والنباتات الطبية ومن بين هذه الأنواع شجرة الفستق التي تعد من الأشجار المثمرة والمعمرة طويلا وهذا النوع من الأشجار ينتمي للجنس البطم إلى العائلة البطمية [2]، ويضم 11 نوعا، حيث تنتشر زراعته في منطقة آسيا الوسطى و دول حوض البحر المتوسط. وقد حضيا هذا النوع من الزراعة في بلادنا اهتماما كبيرا في الأونة الأخيرة بزراعته وتكييفه مع الظروف الطبيعية. لأنه يتأقلم مع الظروف الطبيعية الجافة وشبه جافة.

كما أن زراعة الفستق لها دورا أساسيا في التغذية والاقتصاد، ولتأمين هذا المنتج وتصنيف جودته ارتأينا القيام بدراسة تحليلية كيفية وكمية لمحتواه .

تتضمن الدراسة استخلاص الزيت من ثمار و قشور الفستق وتحديد بنيته، تعيين الثوابت والخصائص الفيزيائية ثم تحديد تركيب الزيوت. من الأحماض الدهنية. وتم دراسته في جزئين العملي والنظري:

الجزء النظري: يتضمن ثلاث فصول

الفصل الأول: عموميات حول الفستق من حيث التعريف، التصنيف، الأنواع والأهمية والتركيب الكيميائي. تعريف الزيت ومحتواه الكيميائي.

الفصل الثاني: دراسة الليبيدات من حيث التعريف، التقسيم، الأهمية، الأحماض الدهنية.

الفصل الثالث: دراسة الفينولات والفلافونويدات ومضادات الأكسدة .

الجزء العملي: تتضمن فصلين

الفصل الرابع: استخلاص زيت من بذور الفستق ودراسة الثوابت الكيميائية والفيزيائية وحساب المردود للزيت المستخلص.

الفصل الخامس: التقدير الكمي والكيفي للفينولات والفلافونويدات بواسطة الكروماتوغرافيا السائلة ، دراسة مضادات الأكسدة، وطرق الكهروكيمياء.

وفي الأخير اختتمنا المذكرة بخاتمة .

الجانب النظري

الفصل الأول

عموميات حول الفستق وزيته

مدخل

ينتمي الجنس *pistachai* إلى العائلة البطمية *anacardiscer* ويضم 11 نوعا تتوزع على أربع

مجموعات وفق الاختلاف بالصفات الشكلية للأوراق والثمار.

إذ يعتبر موطنه أصلى إيران وشمال افريقية، وعلى الرغم من دلالة التسمية العلمية أصوله تعود إلى

الهضبة الإيرانية، كما يعتبر غرب آسيا الموطن الأصلي للفستق الحقيقي [2].

ويعتمد على التوزع البري له من سورية إلى القوقاز و أفغانستان، حيث تجمعات صافية على ارتفاع

1000م. إضافة إلى انتشار النوع *Patlantic* بشكل مترافق مع النوع *pkhinjuk* في كل من الجزائر

ودول المغرب العربي و في جزر كناري في اسبانيا [3].

I-1-1- الدراسة النظرية للنبته الفستق

I-1-1- من حيث الوضعية وطبيعة النمو

I-1-1-1- وصف شجرة الفستق

شجرة متساقطة الأوراق ارتفاعها من عشرة إلى عشرون متراً غصانها قائمة، لون ساقها من بني إلى

رمادي، أوراقها مركبة من ثمانية إلى إحدى عشر وريقة ذات جناح صغير، وهي رمحية متطاولة ذات نهاية

مدورة قائمة ولامعة على السطح الأعلى وباهتة على السطح السفلي ملساء، أما العنقود ثمري فهو طويل

قائم، لون الثمار قبل النضج أحمر قرمزي يتحول إلى أخضر مزرق، ويتحمل قلة الأمطار والجفاف [4] [5].

I-2-1-1- الإزهار

عنقودي كثير التفرع أحادي الجنس ثنائي المسكن، إما مذكرة أو مؤنثة، وهناك أشجار تحمل إزهارا

مذكرة فقط وأخرى تحمل أزهارا مؤنثة فقط. والأزهار المذكرة تتشكل على شكل نورات مخروطية، أما

المؤنثة تتكون على شكل نورات عنقودية [5][6].

I-3-1-1- الأزهار المذكرة

نورات صغيرة تتكون من خمس وريقات صغيرة حمراء، أوراقها متكونة من ثلاثة إلى خمسة، أسدية

مذكرة ملتحمة عند القاعدة، أكياس الطلع متطاولة، وحببات الطلع كروية ذات سطح خشن [7].

I-4-1-1- الأزهار المؤنثة

صغيرة تتكون من ثلاثة إلى خمسة وريقات أكبر من الوريقات المذكرة، أيضا خالية من التويجات،

المبيض لونه أخضر محمر فيه بويضتين تخصب واحدة منهما فقط [5].

I-1-1-5- البراعم

البراعم الزهرية في الفستق يتم تحويلها إلى حالة خضرية إلى زهرية لتنتفتح لهذا تبدو الإزهار وكأنها محمولة في نورات .

I-1-1-6- الثمار

عبارة عن لوزة خضراء تحيط بها قشرة رقيقة متجه إلى احمرار، ويحيط بها أيضا غلاف خشبي ، كما إن الثمرة عبارة عن نواة ذات شقين ينفتحان عند النضج، ويحيط بهذه النواة غلاف أخريختلف لونه عند النضج من الأحمر الغامق إلى الزهري الأصفر الفاقع وذلك حسب الأصناف. (الملحق 1)[6].

I-2- أنواع الفستق

1- الفستق الحلبي. P.Ver. [3].

2- الفستق الفلسطيني P.Pales [7].

3- الفستق الأطلسي P.Atlantica [3].

4 - الفستق العدسي P.Lentisicuss [7].

5 - الفستق الحبة الخضراء P.Khinjuk [7].

6 - الفستق التريبتيني P.Terbebthus [8].

I-3- تصنيف أنواع أشجار الفستق

يصنف الفستق من حيث الطبيعة وطبيعة النمو كمايلي:

- مجموعة النوع المذكرة :وتنقسم إلى عدة أنواع وهذا حسب شكلها وعدد أوراقها، بحيث لا تتعدى إحدى عشر ورقة [3].

- مجموعة النوع المؤنثة:وهي مجموعة أوراقها من سبع إلى تسعة وريقات[3].

- مجموعة النوع ثنائية الجنس:تحتوي على تسع وريقات ونواراتها زهرية مؤنثة ومذكرة[3].

I-4- مراحل النمو شجرة الفستق

I-4-1- شجرة الفستق

تبدأ حياة شجرة الفستق من بذرة.حيث تنمو بعد زراعتها بمدة تتراوح بين خمس عشرة إلى عشرين يوما.ويبدأ الإنبات عندما تصل درجة حرارة التربة ما بين خمس عشرة إلى ثمانية عشرة درجة مئوية، حيث يخرج الجذير أولا ومن ثما البرعم.وتكون الناتجة مذكرة أو مؤنثة،فيتم تطعيمها إما بطعم مذكر أو بطعم مؤنث.تدخل الشجرة طور الإثمار خلال مدة ما بين خمس سنوات إلى ثمانية سنوات.أما بالنسبة لعمر الشجرة خمس عشرة إلى عشرون سنة يبلغ إنتاجها من (15-20)kg.أما الفوق ثلاثون سنة فيصل إنتاجها إلى 35kgكمعدل يقل أو يزيد حسب الصنف والظروف المحيطة بالشجرة [8].

الجدول رقم (I-1) كيف نميز الأشجار المذكرة عن المؤنثة [8].

الأشجار المذكرة	الأشجار المؤنثة
الأذراع قائمة إلى الأعلى	الأذراع غير قائمة إلى الأعلى
لا يوجد عناقيد	وجود عناقيد
برعم واحد	أكثر من برعم واحد
قشرة وساق الأغصان ملساء محمرة	قشرة وساق الأغصان مائلة للبنى
أغصان قوية	أغصان ضعيفة
أوراق وريقات حجم صغيرة	أوراق مركبة حجم كبير
براعم زهرية على شكل نواراة متجه نحو الأعلى	براعم زهرية مغزلية صغيرة

I - 1-1-4- مراحل شجرة الفستق

تبدأ من بدء عقد الثمار وهي المرحلة تتميز بالنمو السريع و تستمر حتى منتصف شهر ماي [8]. ثم مرحلة تكوين الغلاف الخشبي وهي مرحلة النمو البطئ وسبب لتكون القشرة الخارجية الخشبية وتستمر حتى شهر جويلية. ثم فترة امتلاء الثمار باللب، وهي فترة من منتصف جويلية وحتى نهاية جويلية. ثم تليها مرحلة النضج الكامل وتستمر حتى نهاية شهر أوت ومنتصف شهر سبتمبر [5].

I - 5- المحتوى الكيميائي للفستق

ينتمي الفستق إلى مجموعة المكسرات، إذا تحتوي بدوره على نسبة مرتفعة من الدهون 70% و مواد بروتينية ونشاء وألياف وفيتامينات مثل: فيتامين، B1، B2، A، والفسفور والنحاس والحديد والماء و الكالسيوم والمغنزيوم [9]. كما تحتوي القشرة الخارجية للثمرة على مواد قابضة ذات رائحة عطرية. وتوضح المكونات في الجدول التالي: [7].

الجدول رقم (I-2) مكونات بذور الفستق الكيميائية [4].

النسبة المئوية %	المكون
43.54	الدهون
14.0	كالمسيوم
78.1	السليولوز
9.22	بروتين
59.0	فوسفور
18.0	مغنزيوم
18.7	سكر
38.3	رماد

I-6- فوائده واستعمالات الفستق

I-6-1- الأهمية في التغذية

تكمّل الأهمية الغذائية لثمار الفستق باحتوائها على نسبة مرتفعة من الدسم الزيوت نسبة متوسطة من البروتين تتراوح من 15% إلى 11% وسكريات 4% بالإضافة للأملاح المعدنية كالمسيوم والحديد [7].

I-6-1-2- الأهمية الطبية

الفستق غني بالزيوت الدهنية غير مشبعة وهي أساسية في تغذية الدماغ ووظائفه من حفظ وتركيز وذاكرة ومنع للنسيان وينشط الدورة الدموية في الدماغ فيمنع الجلطات والرعاش. كما يولد الطاقة في الجسم بسبب نسبة الزيوت المرتفعة التي يحتوي عليها [7]. ينشط الدورة الدموية في الكلى ويحسن وظائف الكلى يقوي الأسنان ويشد اللثة يعالج أمراض الجهاز التنفسي وخاصة السعال وأمراض الربو. يخفض من مستوى السكر في الدم عند مرضى السكري [10].

I-6-1-3- الأهمية الاقتصادية

ارتفاع دخل المزارع بسبب انخفاض تكلفتها. ارتفاع المستمر لأسعار ثمارها الجيدة النوعية. يعد البروتين والأملاح المعدنية والفيتامينات مصدر للطاقة. تعد بذور ثمار الفستق الطازجة مصدرا جيدا لاستخراج الزيت الذي يضاهي زيت الزيتون جودة ونوعية وفائدة [7].

I-7: التصنيف العلمي

صنف الباحثون والعلماء الفستق الأطلسي علميا ومن حيث النوع والمملكة والجنس كالتالي: [11-16] الجدول رقم (I-3) يمثل التصنيف العلمي للفستق [15، 16].

المرتبة	التصنيف
النطاق	حقيقيات النوى
المملكة	النباتات
الشعبة	مستورات البذور
الرتبة	صابونيات
الفصيلة	البطمية
الأسرة	البطمية
الجنس	بطم

I-8- زيت الفستق

I-8-1- تعريف

يتم استخلاصه من ثمار الفستق إذ يتميز بلون أصفر ذو الرائحة العطرة والنكهة اللطيفة، حيث تتميز مكوناته باللزوجة والرطوبة [2].

I-8-2- الثوابت الفيزيوكيميائية لزيت الفستق

هناك العديد من الخصائص الفيزيوكيميائية تسمى الثوابت للزيوت و الدهون [14]. والتي تربط الزيوت والدهون بنوع وخصائص تركيبها الكيميائي وخاصة نوعية الأحماض الدهنية التي تدخل في تشكيلها أساسا من الدهون الثلاثية (ثلاثية الغليسريد) من حيث طول السلسلة ودرجة الكربونية ودرجة التشبع [5]. ويمكن تلخيصها في الجدول التالية: [1]

الجدول رقم (4-I) يوضح أهم مواصفات زيت الفستق [2]

المواصفات	القيمة
نسبة الحموضة	2.1-17.3
قرينة التصبن	193.3 - 193.5
رقم اليودي	88.9 - 85.5
قرينة الانكسار	1.4631-1.4631

I-3-8- التركيب الكيميائي لزيت الفستق

يحتوي زيت الفستق على العديد من الأحماض الدهنية مشبعة وغير مشبعة الداخلة في تركيب الخلية و DNA والسيتيرستيرول الأساسي والفينولات [12]. أما التركيب الكيميائي للأحماض الدهنية في زيت الفستق فهو موضح بالجدول التالي: [8][19،18]

الجدول رقم (5- I) يوضح أهم الأحماض الدهنية الموجودة في زيت الفستق

الحمض	النسبة المئوية %
لوريك	0.0785-0.2348
ميرستيك	0.0810-0.1080
بالمتيك	10.2275-11.1050
الألمتيوليك	0.815-1.0180
ستياريك	1.1010-1.2700
الأوليك	48.9615-55.2435
لينو لينك	0.8405-0.3590
لينوليك	36.8840-30.4820
الأراكيديونيك	0.3855-0.6300

الفصل الثاني

الليبيدات والأحماض

مدخل

تتواجد الدهون والزيوت في الكائنات الحية النباتية والحيوانية بدرجة متفاوتة، ولهذه المواد أهمية استخدمها الإنسان في التغذية والصناعة [20].

II-1- الليبيدات

تعرف الليبيدات بأنها المركبات الكارهة للماء أي التي لا تذوب في الماء وتذوب في المذيبات العضوية مثل: أثير البترول، الكلوروفورم ،الخ [21،22].

➤ و من مميزاتهما

أنها لا تذوب في الماء [20]. إذ تحتوي جزيئاتها على سلاسل هيدروكربونية طويلة تتركب من أحماض ذات جزيئات ضخمة حلقة أو غير حلقة [21].
تقسم الليبيدات حسب تركيبها الكيميائي إلى:

1- الليبيدات البسيطة: [23]

- الدهون .

- الشموع .

2- الليبيدات المركبة

وهي عبارة عن ليبيدات بسيطة مرتبطة مع جزيئات غير ليبيدية مثل: ليبيدات فوسفاتية، الجليسرول، ليبيدات كربوهيدراتية [23].

3- الليبيدات المشتقة

وتشمل المواد الناتجة من التحليل المائي لليبيدات البسيطة والمركبة مثل: مشتقة من حامض الفوسفاتيدك وهو عبارة عن جليسيريد متحد مع حامض الفوسفوريك .

II-2- الأحماض الدهنية

تنتشر الدهون في جميع الكائنات الحية النباتية والحيوانية ، كما تقوم هذه المركبات بتجهيز الجسم بالطاقة [24].

وتعرف على أنها أحماض عضوية ذات سلاسل كربونية مستقيمة أو متفرعة أو حلقة وتقسيم أحماض دهنية تبعاً لعدة أسس: [25]

-درجة التشبع تقسم إلى مشبعة وغير مشبعة.

-درجة القطبية تقسم إلى أحماض دهنية غير قطبية وهذه تشمل أحماض مشبعة وغير مشبعة.

II-2-1-1- فصل الأحماض الدهنية

تعتبر طرق فصل الأحماض الدهنية من أهم الطرق تحليل و تركيب ونوعية الأحماض الدهنية ، وتوجد عدة طرق هي: [25]

II-2-1-1-1- طريقة التقطير: تعتمد طرق التقطير على الاختلاف في درجة الغليان تبعا لاختلاف طول السلسلة الكربونية.

II-2-2-2- طريقة التبلور: لفصل الأحماض الدهنية على أساس اختلاف الأحماض ومشتقاتها في درجة ذوبانها حيث تقل درجة ذوبان الأحماض بزيادة طول السلسلة الكربونية وبزيادة الأحماض غير المشبعة [25].

II-2-2-3- طريقة الفصل بمعامل التوزيع : على أساس أن الأحماض الدهنية تختلف في معامل توزيعها في مذيبات غير قابلة للامتزاج [25].

II-2-2-4- طريقة الكروماتوغرافية: تعتمد على معامل توزيع الأحماض الدهنية بين طوري الوسط الثابت والوسط المتحرك. وذلك من خلال الفصل بالعمود الكروماتوغرافي أو الورق الكروماتوغرافي أو الفصل على الطبقة الرقيقة باستخدام الادمصاص [26].

II-3- تصنيف الأحماض الدهنية**II-3-1- تصنف الأحماض الدهنية**

بكونها أحادية الكربوكسيل ذات مجاميع هيدروكربونية متصلة بها. وتتلخص هذه التصنيفات في الجداول التالية :

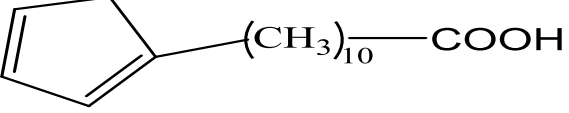

الجدول رقم (II-6) أحماض دهنية مشبعة وغير مشبعة [26-28]

الصيغة الكيميائية	عدد ذرات الكربون والروابط الثنائية	أحماض دهنية مشبعة $C_nH_{2n}O_2$
$CH_3-(CH_2)_8-COOH$	C10 :0	كابريك
$CH_3(CH_2)_{10}-COOH$	C20 :0	لوريك
$CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$	C14 :0	ميرستيك
$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	C16 :0	بالميتيك
$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	C18 :0	ستياريك
الصيغة الكيميائية	عدد ذرات الكربون و الروابط الثنائية	أحماض دهنية غير مشبعة ($C_nH_{2n-2}O_2$)
$C_{11}H_{21}-COOH$	C12 :0	لوروليك
$C_{13}H_{25}-COOH$	C14 :0	ميرستوليك
$C_{15}H_{29}-COOH$	C16 :0	بالميتوليك
$C_{17}H_{33}-COOH$	C18 :0	أوليك

الجدول رقم (II-7): أحماض دهنية ثنائية عدم التشبع و عديدة عدم التشبع

الصيغة الكيميائية	عدد ذرات الكربون	أحماض دهنية ثنائية عدم التشبع ($C_nH_{2n-4}O_2$)
$C_{17}H_{31}-COOH$	C18:2	لينوليك
الصيغة الكيميائية	عدد ذرات الكربون	أحماض دهنية عديدة عدم التشبع
$C_{17}H_{29}-COOH$	C18:3	لينولينيك
$C_{19}H_{31}-COOH$	C20:3	أراشيديك

الجدول رقم (II - 8) أحماض دهنية هيدروكربوكسيلية وأحماض دهنية حلقية

الصيغة الكيميائية	أحماض دهنية هيدروكربوكسيلية
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	سيربرونيك
الصيغة الكيميائية	أحماض دهنية حلقية
	هيدنوكاربيك
	مالفاليك

II-4-4-: تحضير الأحماض الدهنية

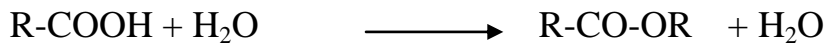
II-4-1- التحلل السائل: للدهون والزيوت والشموع بالأحماض [26].

II-4-1-1- الإنزيمات: وتعطي خليطا من الأحماض الدهنية المختلفة من دهن أو زيت أو حامض بواسطة الغليسيريدات والأنزيمات المحللة إلى الكليسرول والأحماض الدهنية .

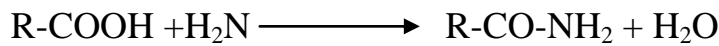
II-4-2- تفاعلات بعض الأحماض الدهنية

II-4-2-1- تفاعلات الأحماض المشبعة منها

✓ تفاعلات الأسترات مثل:



✓ تفاعلات الأميدات مثل:



II-5-5- أحماض أوميغا

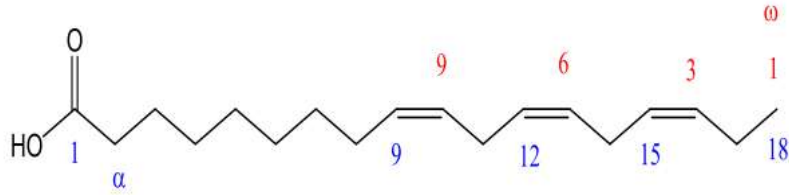
وهي أحماض معروفة باسم أوميغا (3،6،9)، عبارة عن أحماض دهنية غير مشبعة وحيدة أو عديدة عدم التشبع، تختلف فيما بينها اختلافا طفيفا من حيث عدد ذرات الكربون وعدد ومكان الروابط الموجودة في كل سلسلة منها. [28،30]

II-5-1- أوميغا 3

وهي عبارة عن مجموعة من الأحماض الدهنية الأساسية غير المشبعة، والتي لها رابطة ثنائية على ذرة الكربون الثالثة من نهاية السلسلة الكربونية أهمها :

- حمض ألفا لينولينيك (ALA).
- حمض ايبكوسابتاينويك (EPA).

- حمض دوکوساهکساینویک (DHA).

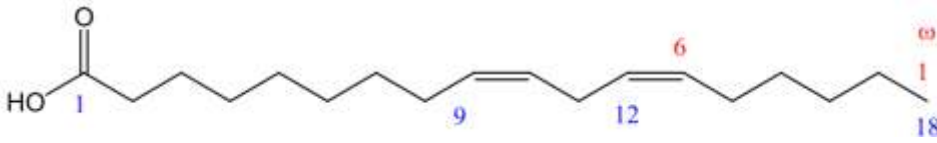


الشکل رقم (1-II) التركيبية الكيميائية لأحد أهم أحماض أوميغا-3 (حمض ألفا لينولينيك).

6-2-5-II-أوميغا

وهي عبارة عن مجموعة من الأحماض الدهنية الأساسية متعددة عدم التشبع والتي لديها رابطة ثنائية في ذرة الكربون السادسة من نهاية السلسلة، ومن أهم هذه الأحماض : [29]

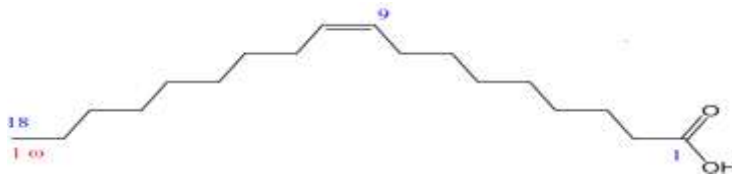
- حمض لينولينيك (LA).
- حمض جاما لينولينيك (GLA).
- حمض دايو هو جاما لينولينيك (DLA).
- حمض أراكيدونيك (AA).



الشکل رقم (2-II) التركيبية الكيميائية لأحد أهم أحماض أوميغا 6 (حمض لينولينيك).

9-3-5-II-أوميغا

وهي أحماض أوميغا 9 عبارة عن أحماض دهنية غير مشبعة، لها رابطة ثنائية على ذرة الكربون التاسعة من نهاية السلسلة الكربونية. كما تظم أوميغا 9 عائلة من الأحماض الدهنية حمض الأوليك .



الشکل رقم (3-II) التركيبية الكيميائية لأحد أهم أحماض أوميغا-9 (حمض الأوليك).

4-5-II-أهم مصادر أوميغا

تعد أهم مصادرها أوميغا 3 في الطبيعة قليلة ويأتي على رأسها كل من زيت السمك وزيت كبد الحوت، أما أهم مصادر النباتية، زيت الكتان، زيت الجوز، ومن الخضروات الورقية البقول [30]، أما أوميغا 6، البذور، المكسرات. أما أحماض أوميغا 9 فمن مصادرها المواد الغذائية التي تتمثل في زيت الزيتون والفاول السوداني والفسق.

II-6- تقدير الثوابت الفيزيائية والكيميائية

II-6-1- الثوابت الفيزيائية

II-6-1-1- الكثافة النوعية (الوزن النوعي)

تعرف بأنها النسبة بين وزن حجم 1مل من الزيت عند درجة حرارة معينة إلى وزن نفس الحجم من الماء المقطر 1مل عند نفس درجة الحرارة [31].

وفي حالة استخدام درجة حرارة أعلى من درجة الحرارة القياسية نستخدم العلاقة التالية :

$$d_4^{20} = d_4^t (\theta - 20) \times 0.00068$$

d_4^{20} : الكثافة عند 20°م.

d_4^t : الكثافة عند درجة حرارة المخبر.

θ : درجة حرارة المخبر.

0.00068: معامل تغير الكثافة عند تغيير درجة الحرارة بمقدار 1م°

II-6-1-2- قرينة الانكسار

تعتبر قرينة الانكسار من الخواص الفيزيائية الهامة، وهي تتراوح ضمن حدود معينة مميزة لكل زيت، حيث يمكن قراءة قرينة الانكسار مباشرة عند وضع عينة من السائل بين صفيحتين مصنوعتين من الزجاج. عند درجة حرارة (40 درجة مئوية) [32، 33]. وتقدر بالعلاقة التالية:

$$n_D^{20} = n_D^\theta + (\theta - 20) \times 0.0035$$

n_4^{20} : قرينة الانكسار عند 20°م.

n_4^θ : قرينة الانكسار عند درجة حرارة المخبر.

θ : درجة حرارة المخبر.

0.0035: معامل تغير قرينة الانكسار عند تغيير درجة الحرارة بمقدار 1درجة.

II-6-2- الثوابت الكيميائية

ومن أهم الثوابت الكيميائية للزيوت التي يمكن تلخيص كل صفة على النحو التالي:

II-6-2-1- رقم الحامض

عبارة عن عدد الميغرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة

في غرام واحد من الزيت [34].

ويحسب رقم الحامض بالعلاقة التالية :

$$I_A = V \times N \times 56.1 / m$$

I_A : رقم الحامض.

V : حجم محلول هيدروكسيد اللازمة للمعايرة بالمليتر.

N : عياريه محلول هيدروكسيد البوتاسيوم.

m : كتلة عينة الزيت بالغرام.

56.1: الوزن الجزيئي الهيدروكسيد .

II-2-6-2- رقم التصبن

عبارة عن ميلغرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية في غرام واحد من الزيت أو الدهون، ويحسب بالعلاقة التالية: [35]

$$I_S = (V_0 - V) \times N \times 56.1 / m$$

I_S : رقم التصبن.

V_0 : حجم كلور الهيدروجين المستعمل في تجربة المقارنة بالمليتر (بدون استعمال الزيت).

V : حجم كلور الهيدروجين بالمليتر اللازمة لتعديل المحلول الصابوني.

m : كتلة عينة الزيت بالغرام.

56.1: الوزن الجزيئي لهيدوركسيد البوتاسيوم .

II-3-2-6-3- رقم الأستر

تختلف قيمة الزيت تبعا لنوع النباتي وأعضاء مختلفة سواء كانت أوراقا، أزهارا، أو ثمارا، بعد عملية الأسترة، حيث أن الانخفاض النسبي في قيمة الأستر يدل أساسا على النقص الشديد في المواد الكحولية للزيت. الارتفاع قبل عملية الأسترة تعزي إلى زيادة الكبيرة في كمية الأسترات أو المواد الدهنية والشمعية أو كلاهما.

والزيادة في قيمة الأسترة بعد عملية الأسترة تشير إلى وجود نسبة مرتفعة من الكحولات المختلفة في

الزيت [36]. ويحسب بالعلاقة التالية :

$$I_F = I_S - I_A$$

I_E : رقم الأستر.

I_S : رقم التصبن.

I_A : رقم الحامض.

الفصل الثالث

الفينولات والمضادات الأوكسدة

III-1- تعريف المركبات الفينولية

تعتبر المركبات الفينولية أكثر انتشارا في المملكة النباتية، حيث تم التعرف على أكثر من 8000 مركب فينولي [37]، تتميز ببنيتها الأساسية بوجود حلقة عطرية أو أكثر مرتبطة بعدة مجاميع هيدروكسيلية حرة أو متصل [38]، أو مرتبطة بمجاميع أخرى مثل: الأسترواثير، ميثيل والاختلاف في عدد الحلقات ونوع الجامع المرتبطة بها يجعلها تنقسم إلى عدة مجاميع، أهمها أحماض الفينولية، الفلافونويدات [39].

III-1-1- مصادرها

III-1-1-1- الأحماض الفينولية

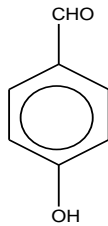
يوجد متعدد الفينول في العديد من الأطعمة ذات المصدر النباتي في الفواكه والخضروات والمشروبات (الشاي، القهوة)، الحبوب، (البذور الزيتية والبقوليا). ويمكن تقسيمها إلى: [40]

- أحماض فينولية مشتقة من حمض البنزويك ذات التركيب الأساسي C_6-C_1 ومن أمثلتها حمض الغاليك [41].
- أحماض فينولية مشتقة من حمض السيناميك ذات التركيب الأساسي C_6-C_3 ومن أمثلتها حمض الفيوريك [42].

III-1-1-2- أقسام المركبات الفينولية

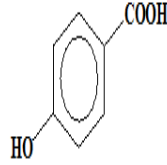
تقسم المركبات الفينولية إلى :

المركبات الفينولية النباتية قليلة الانتشار و كثيرة الإنتشار في الطبيعة على صورة بوليميرات [42،44] ومن أمثلة المركبات الفينولية قليلة الانتشار:



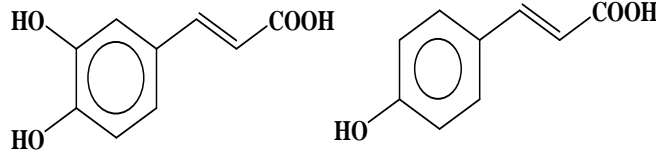
P.hydroxy

- أمثلة عن المركبات الفينولية كثيرة الانتشار مثل: أحماض البنزويك C_7 وأحماض سياتميك C_6 [44].



P.hydroxybenzoique

أمثلة للمركبات السيناميك :



cafeique

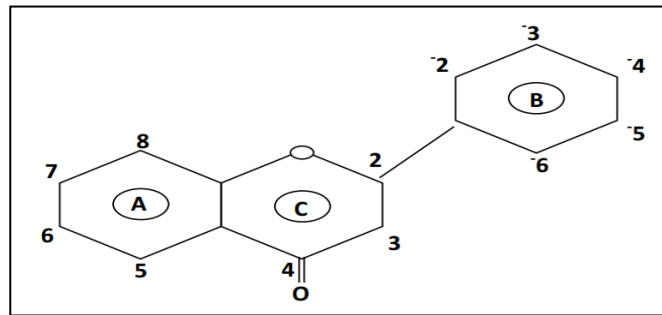
comarique

III-1-1-3- التحليل الكمي للمركبات الفينولية

تقدر كمية المركبات الفينولية الكلية باستخدام كاشف Folin-Ciocalteu في وسط قاعدي من كاشف حمض الفوسفوتنغستنيك ($H_3PW_{12}O_{40}$) وحمض فوسفوموليبيديك ($H_3PMO_{12}O_4$). والذي يرجع في وجود المركبات الفينولية إلى التنغستينوالموليبدن (W_8O_{23}) ذات اللون الأزرق [45]، وتقدر كمية الفينولات بقياس امتصاصية العينات باستخدام جهاز UV-Visible عند طول موجي $\lambda = 760 \text{ nm}$.

III-2- تعريف الفلافونويدات

يرجع تسمية في اللغة اللاتينية Flavonoid، و الفلافونويدات عبارة عن عائلة واسعة من المركبات الفينولية التي ينتجها النبات تحتوي على أكثر من 60000 نوع [39]، تملك بنية كيميائية مشتركة يتكون فيها الهيكل الكربوني من 15 ذرة ($C_6-C_3-C_6$) موزعة على حلقتين عطريتين سداسيتين (A و B) مرتبطين بحلقة غير متجانسة pyrone أو pyrane وتدعى بالحلقة C. [46]



الشكل رقم (III-4) الوحدة الأساسية للفلافونويدات [46]

III -1-2- خواص الفلافونويدات

تتصف بخواص وصفات الفينولات، فهي مركبات ذات صفة حامضية ضعيفة تذوب في القواعد، كما تتصف الفلافونويدات الحاملة لعدد أكبر من مجموعات الهيدروكسيل الحرة أو السكرية بالصفة القطبية. وبالتالي فهي تذوب في المذيبات القطبية مثل (الميثانول، الايثانول، أسيتون، الماء) [47]. أما الفلافونويدات الأقل قطبية مثل: الايزوفلافونات والفلافونات والفلافانولات والتي تحمل عددا أكبر من الميثوكسيل فإنها تذوب في الايثر والكلوروفورم .

III -1-1-2- تقسيم الفلافونويدات

تقسم الفلافونويدات إلى عدة أقسام منها [48، 51]:

- الفلافونات.
- الفولافونولات.
- الفلافانونات.
- الشالكونات .
- الايزوفلافونات.

III -1-2- 2 طريقة تقدير الفلافونويدات

يعتمد في تقدير الفلافونويدات على قدرة تكوين المعقد الأصفر بين ثلاثي كلور الألمنيوم مع مجموعة الهيدروكسيل OH الموجودة على الحلقات الفلافونويدات، المعقد الأصفر ثابت ، وذو معامل امتصاص مولي ويمتص على طول موجة $\lambda = 430\text{nm}$ [52].

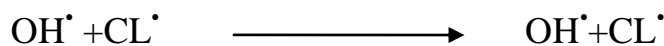
III-3- تعريف الجذور الحرة

وهي عبارة عن ذرات أو جزيئات تملك إلكترونات أو أكثر حرافي مدارها الخارجي [50]، ما يجعلها غير مستقرة. وتتفاعل بسرعة مع مركبات أخرى محاولت اقتناص من الكترولونات لتصل إلى الثبات الكيميائي [53]، وعادة ماتهاجم الجذور الحرة أقرب جزئ ثابت إليها أخذه الكترولونات [54].

III-2-3- طرق تفاعلات الجذور الحرة

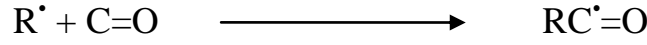
III -1-2-3- التبادل الالكتروني

يتم في هذا التفاعل انتقال إلكترون من المادة المستقرة المتواجدة بالمحيط إلى الجذر و بذلك يتكون أيون سالب مشتق من الجذر الحر و جذر حر جديد مشتق من الأيون السالب [50، 53].



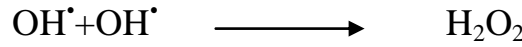
III-2-2-3-2- تفاعلات تفكك الجذور الحرة

تتفكك الجذور الحرة بصورة مختلفة معتمدة بذلك على طبيعة الجذر الحر. وكمثال على ذلك تفكك جذور الأسيل بواسطة فقدان جزيئه أول أكسيد الكربون [53].



III-2-3-3- تفاعلات محللة للجذور الحرة

إن تفاعلات الجذور الحرة مع بعضها البعض يعد من التفاعلات المهمة جدا حيث ينتهي وجود هذه الجذور بنظام ما لهذه التفاعلات مع تكوين مركبات مستقرة ويطلق على هذه التفاعلات تفاعلات الاتجاه [54].



III-4- تعريف مضادات الأكسدة

هي عناصر و مركبات موجودة بصورة طبيعية في معظم الخضروات ومعظم الأعشاب الطبية. حيث تعمل بالدرجة الأولى كمانحات للهيدروجين أو مستقبلات للجذور الحرة، ومنه فالدور الأساسي لمضادات الأكسدة هو كسر تفاعل السلسلة للأكسدة الذاتية، وذلك بالتفاعل مع جذور الهيدرو بيروكسيدات. وعليه فدورها الأساسي هو كسر سلسلة التفاعلات الجذرية الناتجة من الأكسدة [55].

III-4-1- تصنيف مضادات الأكسدة

تصنف مضادات الأكسدة من حيث مصادرها إلى طبيعية و مصنعة .

III-4-1-1- مضادات الأكسدة الطبيعية

في الحالة الفيزيولوجية فان تركيز الجذور الحرة مثل: HO^{\bullet} ، HOO^{\bullet} ، O^{\bullet} تكون مراقبة من طرف الخلايا التي تستعمل العديد من الاستراتيجيات المضادة للأكسدة وتستهلك طاقة كبيرة من أجل مراقبة مستوى تفاعلات الأكسجين، باستعمال وسائل دفاعية طبيعية ذاتية داخلية. مثل: إنزيمات، وعوامل مضادة للأكسدة مستخلصة من الغذاء (مصادر خارجية) كالفيتامين C، Q، E، حمض البوليك [51]، فتشكل مضادات الأكسدة مصيدة للجذور الحرة، و تقتبض على الالكترونات الحرة وتحولها إلى مركبات ثابتة . وعلى هذا الأساس يمكن القول إن المضادات الأكسدة مواد داخلية أو خارجية المصدر تستطيع أن تمنع ، تعدل، أو تصلح الإلتلاف الذي بنته الجذور الحرة [56].

III-4-1-2-مضادات الأكسدة المصنعة

مضادات الأكسدة المصنعة تعتبر كعنصر أساسي يجب إضافة للأطعمة المعلبة للتقليل من إتلافها إلى أقصى حد وذلك لسرعة تأكسدها منها:



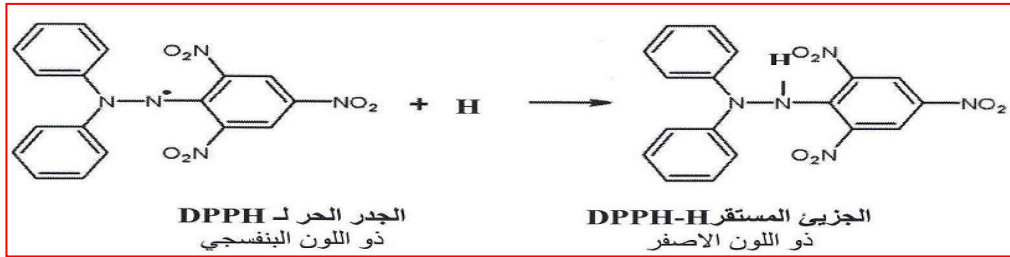
هذه المركبات واسعة الاستعمال في الصناعة الغذائية لأنها فعالية وقليلة التكلفة بالمقارنة مع مضادات الأكسدة الطبيعية كما إنها غير سامة [57].

III-5- تقدير الفعالية المضادة للأكسدة

وهي قدرة المركب لتثبيط الجذور الحرة أو توقيف عملية الأكسدة، لذتقدر الفعالية بعدة طرق منها: اختبار DPPH، وهي طريقة تثبيط بيروكسيد الهيدروجين و الجذر الهيدروكسيلي [58].

III-5-1- طريقة عمل اختبار DPPH

جذر مادة صلبة ذات لون بنفسجي مسود، يتميز بخاصية الاستقرار، يمتص في المجال المرئي طول موجة $\lambda=517\text{nm}$ [58]، DPPH مضاد للجذور الحرة يعتمد على تثبيط الجذر اعتمادا على قابلية إعطاء المركبات (مضادات الأكسدة) لذرة الهيدروجين، إذا يمكن إرجاع الجذر رلونيا باستعمال جهاز طيف اللوني اعتمادا على قياس مقدار الانخفاض في الامتصاصية، هذا الامتصاص يمكننا من معرفة قدرة المركبات من تثبيط الجذور، إذ يعتمد على تثبيط الجذر بعد مدة زمنية قدرها 30 دقيقة بتحديد معامل IC_{50} [48].



الشكل رقم (III-5) يوضح آلية عمل تثبيط العامل المضاد للأكسدة DPPH للجذور الحرة. [50]

الجانب العملي

الفصل الرابع

قياس وحساب الثوابت الفيزيائية والكيميائية لزيت

الفستق

IV-1- الأجهزة والمواد المستعملة

IV-1-1- الأجهزة والأدوات

- ميزان حساس نوع (ALS220-4N) ،بدقة (0.1mg)، صنع (KERN).
- جهاز قياس الحموضة نوع (Phm210) ، صنع (Radiometeranalytical).
- جهاز التحليل الطيفي صنع (SCHOTT Instruments Gm pH).
- جهاز قياس قرينة الانكسار نوع (Ref 106 b)، صنع (HAND - HELD).
- جهاز الكروماتوغرافيا العالية الأداء HPLC مصنعة من طرف شركة (SHIMADZU) وهي مرفقة ببرامج تشغيل (L.C solution) مبرمج في جهاز متصل بالجهاز كومبيوتر متصل بالجهاز لتسجيل منحنيات المساحة بدلالة الزمن، بالإضافة إلى عمود يتكون C18 (25cm x 46cm).

• تركيبية سوكسلي Soxhlet.

• جهاز المبخر الدوار.

• الحاضنة نوع صنع (LIB- 060M) صنع (Korea).

IV-2-1- المواد الكيميائية المستعملة

• ماء مقطر عالي النقاوة.

• محلول كربونات الصوديوم NaCO_3 (99.8%).

• كاشف الفولين (Folin-ciocalteu).

• كاشف فينول فتالين (CH_2O_4) .• ميثانول (CH_3OH) ، إنتاج (BIOVHEM CHEMOPHARMA).• هكسان $(\text{C}_6\text{H}_{12})$.• محلول ثلاثي كلوريد الألومنيوم (97%) (ALCl_3) .• محلول أسيتات الصوديوم $(\text{CH}_3\text{COONa})$.• كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) .

• محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH).

• حمض هيدروكسيد (HCl).

IV-2- العينة المدروسة

IV-1-2- تاريخ جني و جمع العينة

بعد نمو الشجرة ،تبدأ مرحلة عقد الثمار في منتصف شهر ماي، ثم مرحلة تكوين الغلاف الخشبي، وهي مرحلة النمو البطيء التي هي سبب تكون القشرة الخارجية الخشبية وتستمر هذه المرحلة حتى

منتصف شهر جويلية، ثم مرحلة النضج (فترة نضج الثمار) اذ تستمر هذه المرحلة حتى نهاية شهر أو منتصف شهر سبتمبر يتم فيه الجني أو اواخر شهر سبتمبر و بداية شهر نوفمبر. علما أن العينة جمعت من منطقة الوادي في الجنوب الشرقي من الجزائر.

IV-3- طريقة العمل

IV-3-1- تحضير العينات

بعد عملية جني وتجميع العينات نقوم بتقشير الثمار والاحتفاظ بالبذور والقشور الخارجية لأن الفستق يحتوي على قشرتان الأولى لينة وهي خارجية والثانية صلبة وهي خشبية، وللدراسة القيام بدراسة القشرة الخارجية والثمرة الفستق فقط، ويتم طحنها يدويا لغاية الحصول على حجم حبيبات متوسطة وتحتفظ إلى حين استعمالها. (الملحق 1)

IV-3-2- النسبة المئوية الوزنية للبذور

لحساب نسبة البذرة إلى الثمرة نقوم بأخذ عينة والمتمثلة في ثمار الفستق، ثم نقوم بوزنها ثم تقشيرها ونزن البذور والقشور ومن ثم نحسب النسبة المئوية بالعلاقة التالية:

$$\text{نسبة المئوية للقشور الخشبية} = \frac{\text{وزن القشور الخشبية بالغرام}}{\text{وزن العينة بالغرام}} \times 100$$

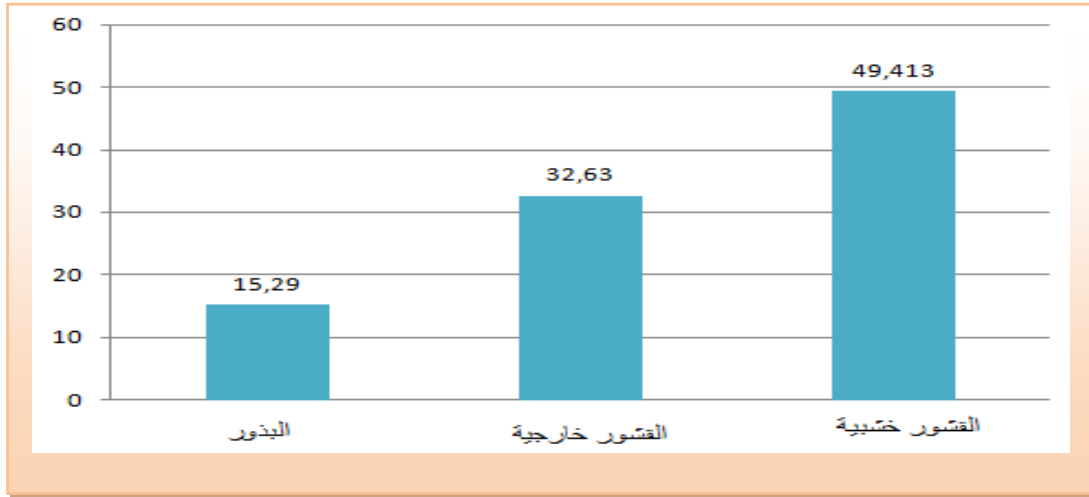
$$\text{نسبة المئوية للقشور الخشبية الخارجية} = \frac{\text{وزن القشور الخارجية بالغرام}}{\text{العينة بالغرام}} \times 100$$

$$\text{نسبة المئوية للبذور} = \frac{\text{وزن البذور}}{\text{وزن العينة بالغرام}} \times 100$$

النتائج مدونة في الجدول التالي :

الجدول رقم (IV-9) يمثل نسبة البذرة إلى ثمرة. (الملحق رقم 2)

العينة	المنطقة	الثمار بالقشور	نسبة الثمار	نسبة القشور الخارجية	نسبة القشور الخشبية
B ₁	الوادي	10	15.29	32.63	49.41



الشكل (6-IV) مخطط يمثل نسبة القشور الخارجية والبذور والقشور الخشبية

IV-4- التحليل الكيفي والكمي لمحتوى بذور و قشور الفستق

IV-4-1- استخراج الزيت

طريقة العمل

نضع 150 مل من الهكسان في دورق ،بعد وزن كتلة مضبوطة قدرها 20 غرام من العينة وتوضع في كبسولة ورقية خاصة بجهاز السوكسلي.تجرى عملية الاستخلاص لمدة سبع ساعات ،ووجود المسخن مع التأكد من جريان الماء في المبرد، حيث تتم عملية الاستخلاص بواسطة جهاز سوكسلي.

بعد عملية الاستخلاص يتم تبريد الخلاصة ،ويبخر المذيب تحت التفريغ عند درجة حرارة 40م° بواسطة جهاز التبخر الدوار فتحصل على الزيت. تقدر النسب المئوية الوزنية للزيت ثم يحفظ الزيت لحين إجراء الدراسة التحليلية. (الملحق3)

IV-4-1-1- تحديد مردود الزيت

مردود الزيت هي النسبة بين كتلة الزيت المستخلص على كتلة العينة قبل الاستخلاص وتحديد هذه النسبة بالعلاقة التالية [1]: (الملحق4).

$$R = m_e / m_{ch} \times 100$$

R: المردودية الإنتاجية للمستخلص.

m_e : تمثل كتلة الزيت المستخلص .

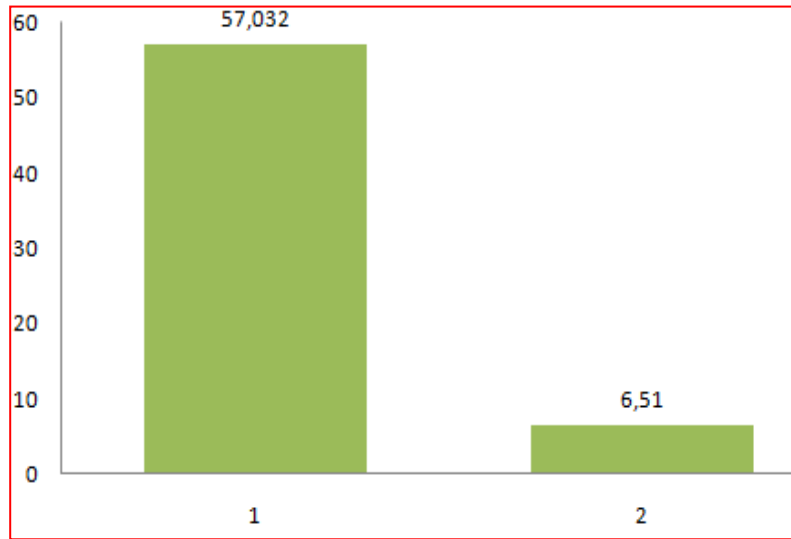
m_{ch} : تمثل كتلة العينة .

ويتم تلخيص النتائج في الجدول التالي:

الجدول رقم (IV-10) يمثل نسبة مردود زيت العينتين

العينة	مردود الزيت %
B ₁	57.032
B ₂	6.510

B₁: زيت البذور المستخلص B₂: زيت القشور المستخلص



الشكل رقم (IV-7) يوضح مقارنة نسبة مردود الزيت في العينتين

بعد استخلاص الزيت (B₂، B₁) وحساب المردود توصلنا إلى مايلي :

نسبة مردود الزيت بذور الفستق يقدر %57.032 أما نسبة مردود زيت قشور الفستق يقدر %6.510، يلاحظ أن نسبة مردود زيت البذور أعلى من نسبة زيت القشور بكثير .

IV - 5 - حساب الثوابت الفيزيائية والكيميائية لزيوت الفستق**IV - 5-1- قياس رقم التصبن**

نضع كتلة 0.2 غ من الزيت في دورق سعته 100 مل ونضيف 10 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي عيارته (0.2N). ويسخن المزيج حتى الغليان مع التكتيف لمدة 30 دقيقة. حتى تتحول قطرات الزيت إلى صابون. يتترك المزيج لمدة قصيرة ثم نضيف قطرات من كاشف فينول فتالين ونعاير المحلول الصابوني بمحلول مائي من حمض هيدروكلوريك (0.2N) HCl ثم يحسب بالعلاقة التالية:

$$I_A = V \times N \times 56.1 / m$$

IV-5-2 - قياس رقم الحامض

نضع كتلة قدرها 0.2 غرام في حوجلة مع 1 مل من الايثانول ثم نضيف قطرات من كاشف فينول فتالين ونضع المزيج في حمام مائي لمدة 10 دقائق ، ونعاير بواسطة محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) الكحولي عيارته (0.2N) حتى يتغير اللون من الشفاف إلى البنفسجي ونسجل حجم القاعدة اللازم .

IV-5-3- قياس قرينة الانكسار

بوضع قطرة من الزيت المستخلص في جهاز القياس (Rèfractomètre) حيث يمكن قراءة قرينة الانكسار مباشرة عند وضع عينة من السائل بين صفيحتين مصنوعتين من الزجاج.

IV-5-4- قياس الكثافة النوعية (الوزن النوعي)

أخذ النسبة بين وزن حجم 1 مل من الزيت عند درجة حرارة معينة إلى وزن نفس الحجم من الماء المقطر 1 مل عند نفس درجة الحرارة الغرفة.

IV-5-5 - تقدير رقم الأستر

عدد الميغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبن غرام واحد من الزيت المتعادل (أي الغليسيريدي الثلاثي) الخالي من الأحماض الدهنية. ويحسب رقم التصبن بالعلاقة التالية:

$$I_E = I_S - I_A$$

I_E : رقم الأستر

I_S : رقم التصبن

I_A : رقم الحامض.

- حساب رقم أستر: بحساب الفرق بين رقم التصبن ورقم الحامض

الجدول رقم (11-IV) يوضح الثوابت الفيزيائية والكيميائية لزيوت العينتين. [1]

دراسات سابقة [17]	B2	B1	الثوابت
2.1_17.3	8.14	11.22	I _A
193.3_193.5	168.3	196.35	I _S
197.03_189.05	160.2	185.08	I _E
1.485_1.658	1.457	1.451	n _D ²⁰
1.4613_1.4631	1.1101	0.881	d ₄ ²⁰

IV - 6- تحليل النتائج:

الزيت المتحصل عليه في العينتين مختلف من حيث اللون حيث الزيت المستخلص من بذور الفستق لونه أصفر يميل إلى اللون البني، أما الزيت المستخلص من قشور الفستق لونه يميل إلى الأسود، حيث أنه سائل في درجة حرارة الغرفة ويعود ذلك لاحتوائه على الأحماض الدهنية غير مشبعة.

ومن خلال دراستنا للثوابت الفيزيائية والكيميائية لزيت الفستق توصلنا إلى مايلي:

قيمة الحامض المتحصل عليها تتراوح ما بين (8.14-11.22) حيث أقل قيمة كانت مقدرة ب 8.11 لعينة القشور وأقصاها 11.22 لعينة البذور.

نسب التصبن كانت نتائجها مختلفة حيث عينة بذور الفستق وصلت نسبة التصبن إلى نسبة 196.35 وهي أكبر من قيمة تصبن قشور الفستق التي وصلت نسبتها إلى 168.3.

قيم قرينة الانكسار تتراوح (0.88-1.11)، وقيم الكثافة النوعية المتحصل عليها تتراوح بين (1.457 - 1.451) وهي قيم تنتمي إلى مجال الثوابت الخاصة بالزيوت النباتية وقرينة الانكسار من نتائج مدروسة سابقا .

ومنه نستنتج ما يلي :

النتائج المتحصل عليها مقارنة إلى حد ما القيم المرجعية (دراسات سابقة) الاختلاف في الكثافة النوعية بالنسبة للبذور فان نسبتها أقل نوعا ما من نتائج القيم المرجعية. عموما نقول أن الزيت له جودة عالية.

كما أن هذه الدراسة تعطي معلومات عن كمية خاصة بقابلية استعمال الدهون في مختلف المجالات لذا فإنها تسمى عوامل تحديد البنية والنوعية والأحماض الدهنية .

الفصل الخامس

التحليل الكمي والكيفي للفينولات

1-V- التحليل الكيفي والكمي للمركبات الفينولية**1-1-V- الاستخلاص المركبات الفينولية**

القيام بنفس الشروط التجريبية لاستخلاص الزيت، نقوم باستخلاص المركبات الفينولية باستعمال الميثانول كمذيب، نضع 150 مل من الميثانول في دورق، ثم نزن كتلة قدرها 20 غرام من العينة منزوعة الدهن نضعها في الكبسولة الخاصة بالسوكسلي الموضحة.



صورة توضح كبسولة جهاز السوكسليت

نجري عملية الاستخلاص لمدة (7-8) ساعات على التوالي، بعد عملية الاستخلاص نترك المزيج حتى يبرد، نبخر المذيب تحت التفريغ عند درجة حرارة 70 درجة مئوية بواسطة جهاز التبخر الدوار فنحصل على المستخلص الميثانولي، نحفظ العينة لحين استعمالها. (الملحق 4).

1-1-1-V- حساب مردود الاستخلاص

بالعلاقة التالية:

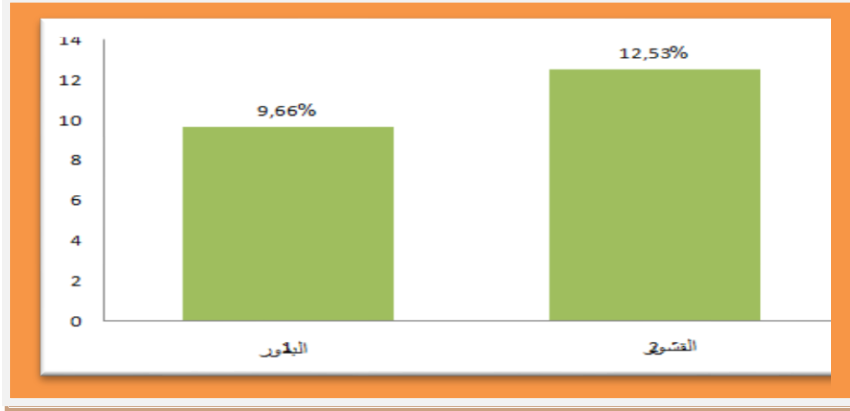
$$100X \frac{\text{كتلة العينة بعد الاستخلاص بالغمم}}{\text{كتلة العينة قبل الاستخلاص بالغمم}}$$

والنتائج مدونة في الجدول التالي:

الجدول رقم (12-V): يوضح مردود المستخلص الميثانولي للعينتين المدروستين.

المردود %	العينة
9.66	B ₃
12.53	B ₄

B₃: مستخلص الميثانولي للبذور. B₄: مستخلص الميثانولي للقشور .



الشكل (رقم 8-V) مخطط يمثل نسبة المردود المستخلص الميثانولي للعينتين

بعد الاستخلاص وحساب المردود تبين أن نسبة المردود للعينة B₄ هو % 12.53 أكثر من المردود للعينة B₃ % 6.51 ومنه إن كمية الفينولات أكثر في العينة B₄ .

V-2- تقدير كمية الفينولات الكلية والفلافونويدات

V-2-1- التقدير الكمي للمركبات الفينولية

ولأجل التقدير الكمي للمركبات الفينولية نتبع الخطوات التالية:

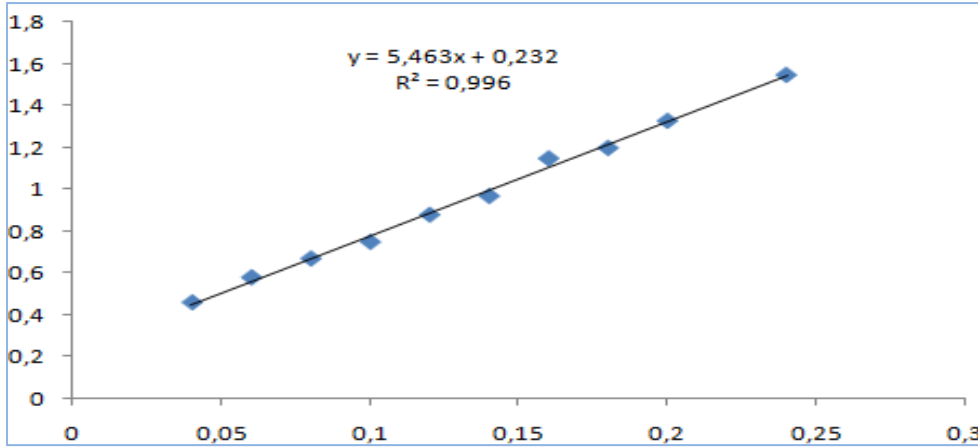
1- تحضير المحاليل القياسية لحمض الغاليك.

نقوم بتحضير محاليل ممددة لحمض الغاليك تراكيزها تتراوح ما بين (0.03- 0.3)g/l حيث نقوم بمزج 1 مل من المحاليل الممددة مع 0.5 مل من محلول (الممدد 10 مرات) ثم تحضن الأنابيب لمدة 5 دقائق في الظلام ، بعدها نظيف 2مل من محلول كربونات الصوديوم (7.5%) وتحضن في الظلام لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة ، بعدها تقاس الامتصاصية عند طول موجة $\lambda=760$ nm .

من خلال القيم التالية نرسم منحنى القياسي لحمض الغاليك:

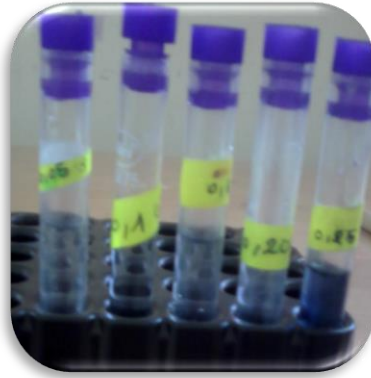
جدول رقم (13-V) يمثل نتائج امتصاصية بدلالة التركيز لحمض الغاليك:

التركيز (mg/ml)	0.04	0.06	0.08	0.1	0.12	0.14	0.16	0.18	0.2	0.24
الامتصاصية nm	0.46	0.58	0.67	0.75	0.858	0.97	1.15	1.2	1.33	1.55



الشكل رقم (9-V) يمثل المنحنى القياسي لحمض الغاليك

ويتم تقدير المركبات الفينولية في المستخلص الميثانولي وذلك بالتخفيف إلى تراكيز مختلفة ثم تعامل هذه الأخيرة بنفس معاملة حمض الغاليك يظهر لنا اللون الأزرق هذا يدل على وجود الفينولات .



صورة تمثل نتيجة الفينولات

وبالإسقاط لنتائج الكثافة الضوئية للمستخلصات الفينولية على المنحنى القياسي لحمض الغاليك نتحصل على النتائج الموضحة في الجدول:

الجدول رقم (14-V) يوضح كمية الفينولات الكلية في المستخلصين

العينة	B ₃	B ₄
الامتصاصية nm	0.56	0.67
كمية الفينولات (mg /g)	240.16	320.70

تراوحت كمية الفينولات بين (320.70-242.16) mg /g، حيث بلغت أعلى نسبة في العينة B₄ وأدنى قيمة في العينة B₃ وبصفة عامة كمية أن العينة غنية بالفينولات .

2-2- V- التقدير الكمي للمركبات الفلافونويدات

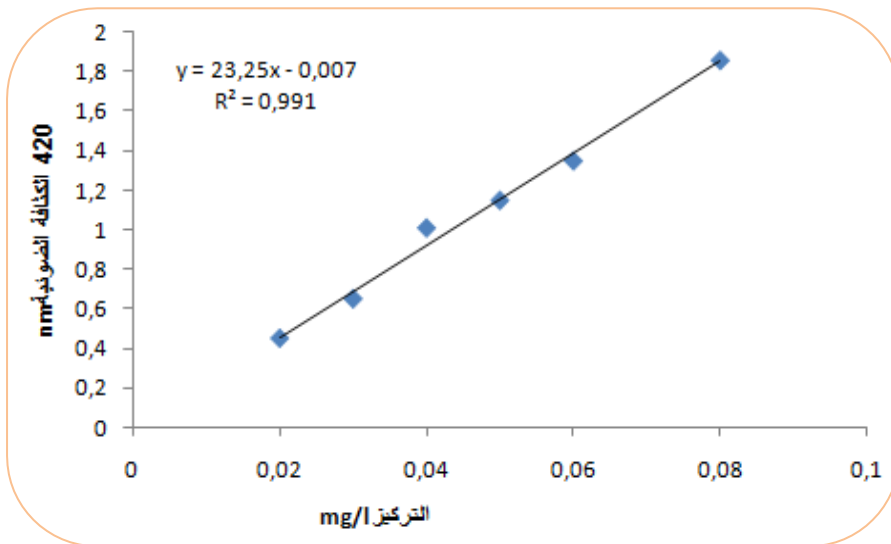
نستعمل في هذه التجربة فلافونويد الروتين (Rutine) كأساس مرجعي (قياسي).

(أ)- تحضير المحاليل القياسية للروتين

تم تحضير تراكيز مختلفة من محلول الروتين (Rutine) المدد في الميثانول محصور ما بين (0.12-0.01)mg/ml، يتم أخذ 0.5 مل من كل تركيز يضاف له 0.5 مل من ثلاثي كلور الألمنيوم في الميثانول ذو تركيزه 2%، يترك المزيج نصف ساعة في الظلام عند درجة حرارة المخبر حتى إتمام التفاعل ، بعدها تقرأ امتصاصية المحلول عند طول الموجة $\lambda=420\text{nm}$.

جدول رقم (15-V) يمثل قيم امتصاصية للروتين بدلالة التركيز.

التركيز (mg/ml)	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08
(nm) الامتصاصية	0.45	0.65	1.01	1.15	1.35	1.86

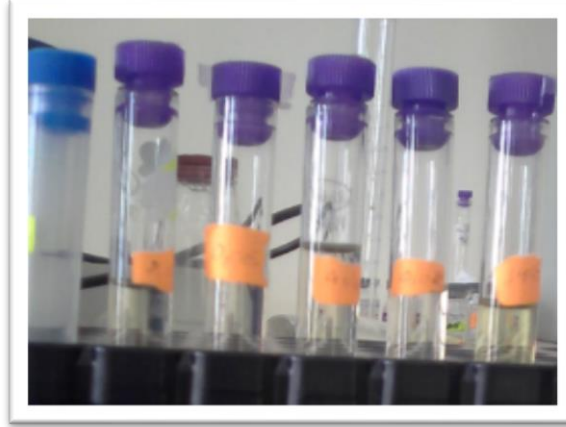


الشكل رقم (10-V) يوضح المنحنى القياسي للروتين

(ب)- تقدير كمية الفلافونويدات في المستخلصين

تعامل المحاليل المحضرة للعينات بتراكيز مختلفة بنفس معاملة حمض الروتين، بأخذ 3 مل مستخلص الميثانول ثم تذويبها في 0.06 مل من ميثانول، ثم أخذ عدة تراكيز وتمديدتها ثم إضافة لها 1.5 مل من كلور الأمونيوم ،ثم يترك نصف ساعة في الظلام عند درجة حرارة المخبر حتى إتمام التفاعل يظهر لنا

اللون الأصفر دليل على وجود الفلافونويدات، بعدها تقرأ امتصاصية محلول كل تراكيز طول كل موجة $\lambda=430$ nm، وبعد الحصول على قيم الامتصاصية الضوئية .
لهذه المحاليل نستخدم المنحنى القياسي للروتين لحساب تركيز الفلافونويدات في العينتين المدروستين،



صورة تمثل نتيجة الفلافونويدات

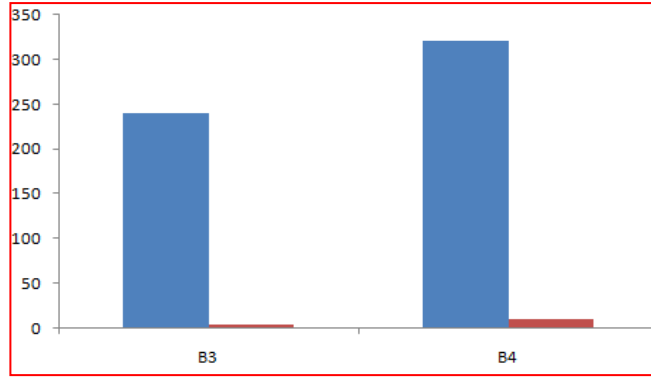
وذلك بالإسقاط نستخدم لنتائج الكثافة الضوئية للمستخلصين على المنحنى القياسي نتحصل على النتائج الموضحة في الجدول :

الجدول رقم(16-V) يوضح التقدير الكمي للفلافونويدات الكلية في المستخلصين

العينة	B ₃	B ₄
الامتصاصية nm	0.09	0.23
كمية الفلافونويدات (mg /g)	4	10.19

من نتائج الجدول (16-V) يتضح أن كمية الفلافونويدات في العينتين مختلف حيث نسبة العينة في B₃ كانت بنسبة 4% أما بالنسبة إلى العينة B₄ بنسبة 10.19%.

من خلال نتائج المبينة في الجدولين (14 -V)، (16-V) نستنتج أن كمية الفينولات في العينة B₄ أعلى مقارنة بالعينة B₃ فهي أقل منها أما بالنسبة للفلافونويدات فإنها في العينتين عكس الفينولات فان كمية الفلافونويدات تكون في العينة B₃ أعلى من العينة B₃، وهذا الاختلاف راجع إلى عدم تعرض البذور إلى الضوء والهواء أثناء نضج الثمار لأنها محفوظة داخل القشرة، حيث تعتبر الفلافونويدات هي المسؤولة عن تلون الأزهار والأوراق والجزء للنبات.



الشكل رقم (11-V) يوضح المقارنة بين كمية الفينولات والفلافونويدات في المستخلص الميثانولي

3-V- تقدير الفعالية المضادة لأكسدة

1-3-V- اختبار DPPH للمستخلصات الفينولية

➤ طريقة العمل

نزن 0.2 مع DPPH نضيف لها 50 مل من الميثانول.

• تحضير الشاهد:

نأخذ 1.5 مل من المحلول السابق ونضيف له 1.5 من الميثانول الذي يعتبر شاهد.

• تحضير العينة:

نضع العينات في مكان مظلم لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة، ثم تتم قراءة الامتصاصية عند $\lambda = 517 \text{ nm}$ ، كما موضحة في الجدولين: (17-V)، (18-V).

➤ حساب نسبة التثبيط

تحسب نسبة التثبيط المئوية بالعلاقة التالية :

$$A \% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100$$

A_0 : الامتصاصية الضوئية للجزر الخالية من العينة. وتجريبيا حصلنا قيمة $\lambda = 0.58 \text{ nm}$.

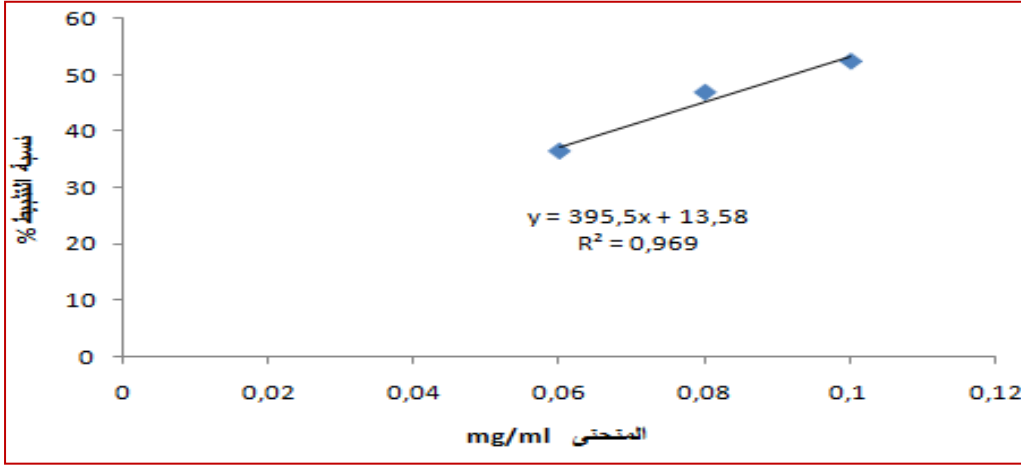
A_i : الامتصاصية الضوئية للخليط (الجزر+العينة) بعد مرور 30 دقيقة .

الجدول رقم (17-V) يمثل نسبة التثبيط المئوية والامتصاصية للعينة B_3

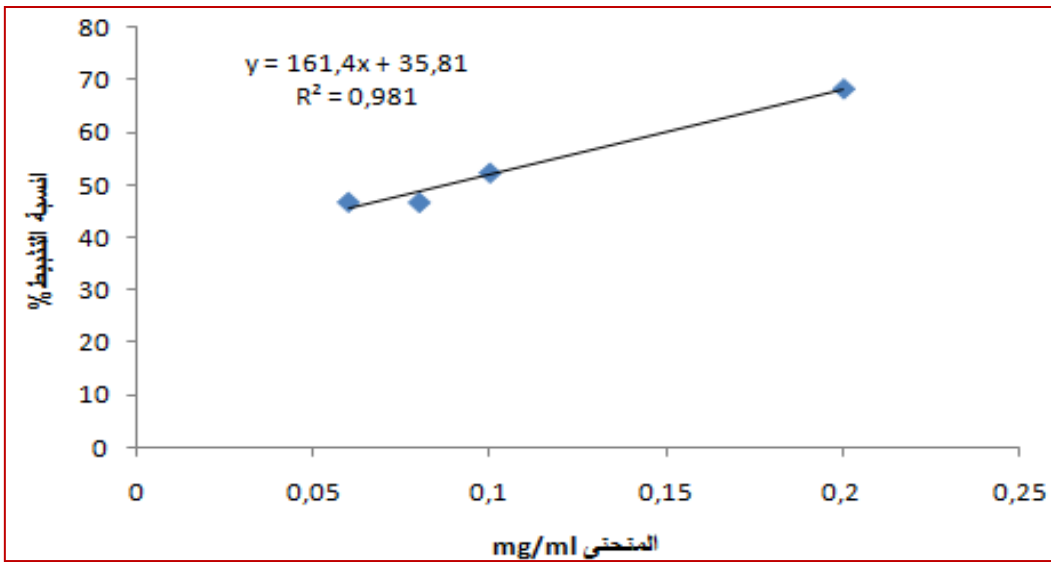
التركيز	0.1	0.08	0.06
الامتصاصية (nm)	0.36	0.36	0.40
نسبة التثبيط A %	52.38	46.85	36.50

الجدول رقم (18-V) يمثل نسبة التثبيط المئوية والامتصاصية للعينة B₄

0.01	0.02	0.03	التراكيز
0.32	0.24	0.19	الامتصاصية (nm)
44.82	58.62	67.24	نسبة التثبيط A %



الشكل رقم (12-V) يمثل منحنى اختبار DPPH للمستخلص الميثانولي للعينة B₄



الشكل رقم (13-V) يمثل منحنى اختبار DPPH للمستخلص الميثانولي للعينة B₃

الجدول رقم (19-V) يمثل نتائج للمستخلصات الفينولية IC_{50}

العينة	B ₃	B ₄
$IC_{50}(mg/ml)$	0.087	0.092

من خلال النتائج المبينة في الجدول رقم (17 -V) أن فعالية المضادة للأكسدة العينة B₃ التي تراوحت بين 0.092-0.087) mg/ml بينما كانت النسبة العينة B₄ 0.092mg/ml النسبتين نوعا ما شبه متقاربتين في الفاعلية مضادة لأكسدة. اعتمادا على دراسات سابقا أنه كلما قلت قيمة IC_{50} زادت الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلص .

ملاحظ أن قيمة IC_{50} للعينتين كانت أكبر مقارنة بحمض الأسكروبيك، وهو حمض يستخدم عادة مضاد لأكسدة في الأشكال الصيدلانية المائية بتركيز بين (0.01-0.1)%
إن العينتين تملك مضادة للأكسدة ومنه فإن العينتين تحتوي على متعدد الفينول.

4-V- اختبار إجمالي فعالية مضادات الأكسدة الكلية TAC باستعمال موليبيدات

الأمونيوم.

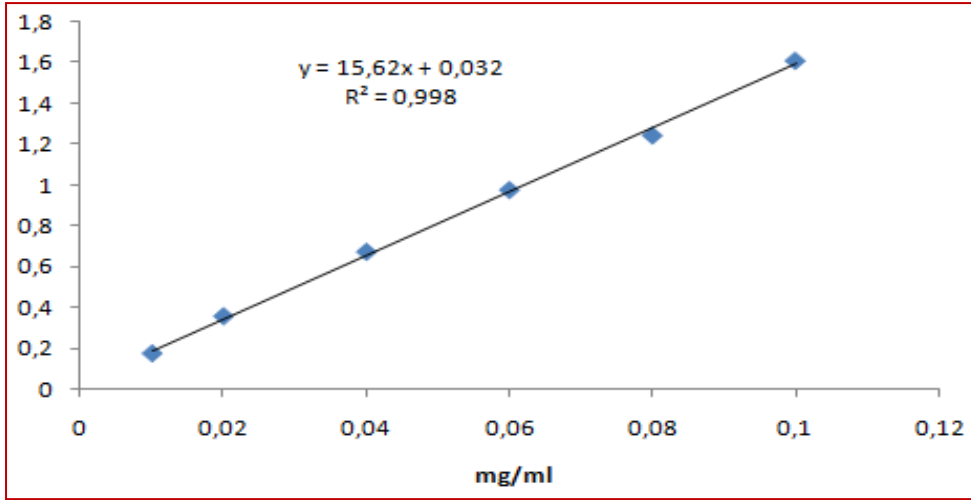
طريقة العمل يتم تحضير تراكيز مختلفة من حمض الأسكروبيك محصورة بين (0.03 - 0.250) .
نأخذ من كل تركيز 0.2 مل ونضعها في أنبوب اختبار نضيف لها 2مل من المزيج :

- موليبيدات الأمونيوم (2Mm) .
- حمض الكبريتيك (0.6M) .
- فوسفات الصوديوم (28mM) .

نضعها في حمام مائي عند درجة 95° لمدة ساعة ، نترك المزيج يبرد وتتم القراءة بجهاز UV عند طول موجه $\lambda=695$ nm.

جدول رقم (20-V) يمثل قراءات الامتصاصية للمنحنى القياسي التجريبي لحمض الأسكروبيك.

الامتصاصية	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07
التراكيز	0.59	0.79	1.04	1.24	1.6



الشكل رقم (V-14) المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك

1-4-V-1- تقدير إجمالي فعالية مضادات الأكسدة للعينتين (B₄, B₃)

تم تقدير إجمالي فعالية مضادات الأكسدة للعينتين وذلك بمعاملتهما بنفس المعاملة حمض الأسكوربيك ودونت النتائج في الجدول التالي:

الجدول رقم (V-21) تقدير مضادات الأكسدة الكلية (TAC) باستعمال موليبيدات الأمونيوم.

إجمالي فعالية مضادات الأكسدة (mg/g)	الامتصاصية	العينة
30.025	0.501	B ₃
40.524	0.665	B ₄

يظهر لنا من خلال نتائج الموليبيدات أن الفعالية الإجمالية المضادة للأكسدة مرتفعة في العينة B₄ حيث بلغت 40.524 mg/g وأقل في العينة B₃ بلغت 30.025 mg/g، يرجع الاختلاف في النتائج بين العينتين لاختلاف المعادن الموجودة في كل عينة.

5- V - تحليل المستخلصين بواسطة جهاز كروماتوغرافيا السائل عالية الأداء HPLC

وللتأكد من وجود المركبات الفينولية وعددها جرى التقدير الكمي والكيفي للمستخلصات الميثانولية باستعمال جهاز السائل عالية الأداء HPLC نوع (SHIMADZU).

- باستعمال عمود فصل من نوع C18 (25cmx46mm).
- الطور المتحرك acetonitrile.
- Acide acetique (0.2).
- بمعدل سرعة جريان 1ml /min.
- درجة حرارة 25°C.

• باستعمال كاشف UV-Detecteur عند طول موجة 300 nm.

تم حقن 20µL من العينة، وقورن زمن المركبات مع زمن ظهور المركبات القياسية .
تم أخذ كتلة قدرها 0.01 مل من العينة ، أذيبت في 5 مل ميثانول ، ثم أخذت بواسطة حقنة وتم ترشيحها بواسطة مرشح 40µm ويحفظ لحين الحقن .

V-5-1- نتائج التقدير الكيفي والكمي لمتعدد الفينول بواسطة كروماتز غرافيا عالية الأداء HPLC
الجدول رقم (V-22) يوضح كمية كل مركب فينولي ناتج بوحدة µg/mg

كمية الفينولات للعينة trB ₄	كمية الفينولات للعينة trB ₃	trB ₄	trB ₃	المرجعي tr	المركبات المرجعية
75.738	4.214	5.283	5,285	5.29	حمض الغاليك (AG)
112.999	0.893	13.277	13.305	13.392	كلوروجينيك (CHL)
1.305	0.209	15.406	15.406	15.531	فانيلينيك (AV)
0.022	0.046	16.166	16.166	16.277	كافيينك (CA)
0.378	0.274	21.461	21.461	21.46	فانيلين (VN)
2.520	0.416	23.028	23.260	23.817	بارا-كومارين (P-COU)
5.739	0.245	28.028	28.028	28.37	روتين (RU)
5.291	0.208	34.355	34.355	34.788	نارجينين (NR)
6.485	1.488	45.049	44.983	45.047	كريستين (QR)

V-5-1-1- نتائج المناقشة التقدير الكيفي والكمي لمتعدد الفينول بواسطة كروماتز غرافيا عالية

الأداء (HPLC)

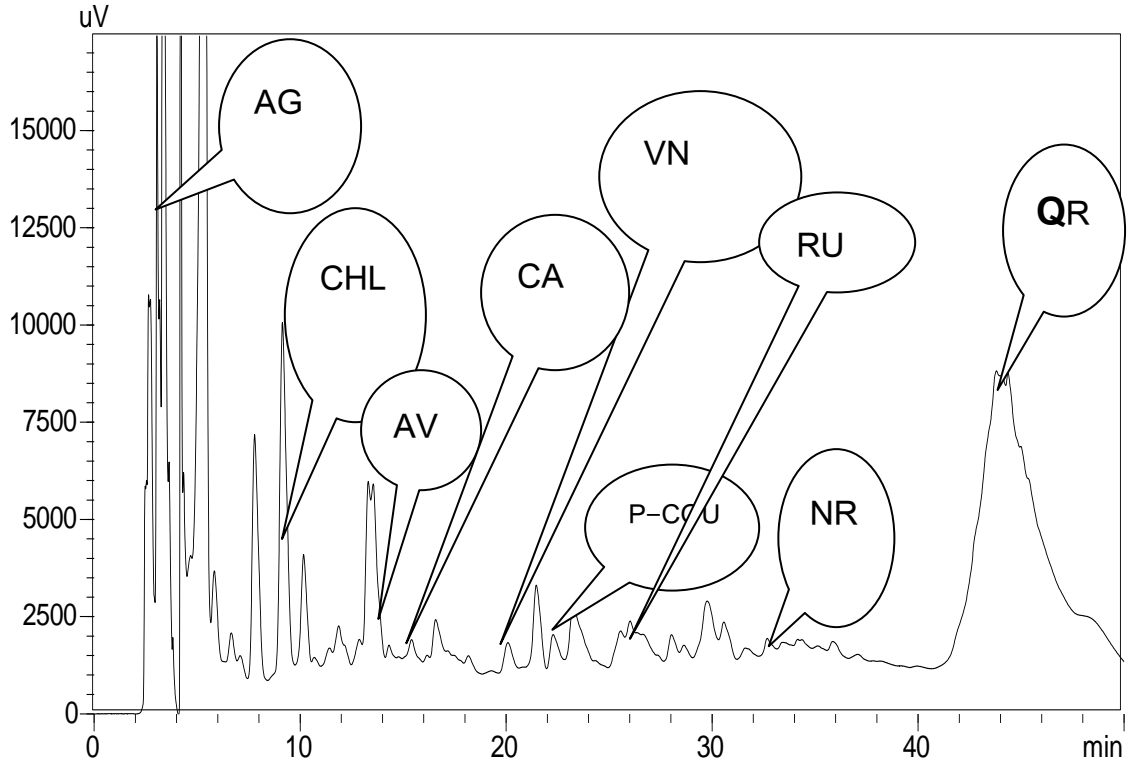
أظهرت نتائج الدراسة في محتوى العينتين المدروستين من المركبات الفينولية، إذ تبين من كل عينة ومقارنته بزمان مكوث المركبات المرجعية أن أعلى قيمة لمتعدد الفينول كانت للعينة B₄ وتنخفض نسبته تدريجيا مقارنة بالعينة B₃.

كما تبين أن العينة B₄ غنية بحمض الغاليك (CHL) الذي وصلت قيمته إلى 75.735 µg/mg، مقارنة بالعينة B₃ التي كانت قيمتها 4.214 µg/mg، أما بالنسبة لكلوروجنيك (CHL) فكانت قيمته في العينة B₄ عالية وصلت 112.999 µg/mg مقارنة بالعينة B₃ بقيمتها 0.8933 µg/mg منخفضة جداً، أما بالنسبة فانيلينيك (AV) تراوحت قيمته في العينة B₄ 1.305 µg/mg، حيث كانت العينة B₃ 0.209 µg/mg منخفضة بمقارنتها مع العينة B₄، أما كافيك (CA) فقيمته منخفضة في كلتا العينتين، أما بالنسبة فانيلين (VN) فكانت قيمته في العينتين متقاربة، أما بالنسبة بارا-كومارين (P-COU) كانت قيمته في العينتين مختلف فقيمته في العينة B₄ 2.520 µg/mg أكثر من قيمته في العينة B₃ 0.416 µg/mg أما في روتين (RU) و نارجينين (NR) وكريستين (QR) فقيمته عالية مقارنة بقيمة العينة فالعينة B₃ قيمتها منخفضة جداً.

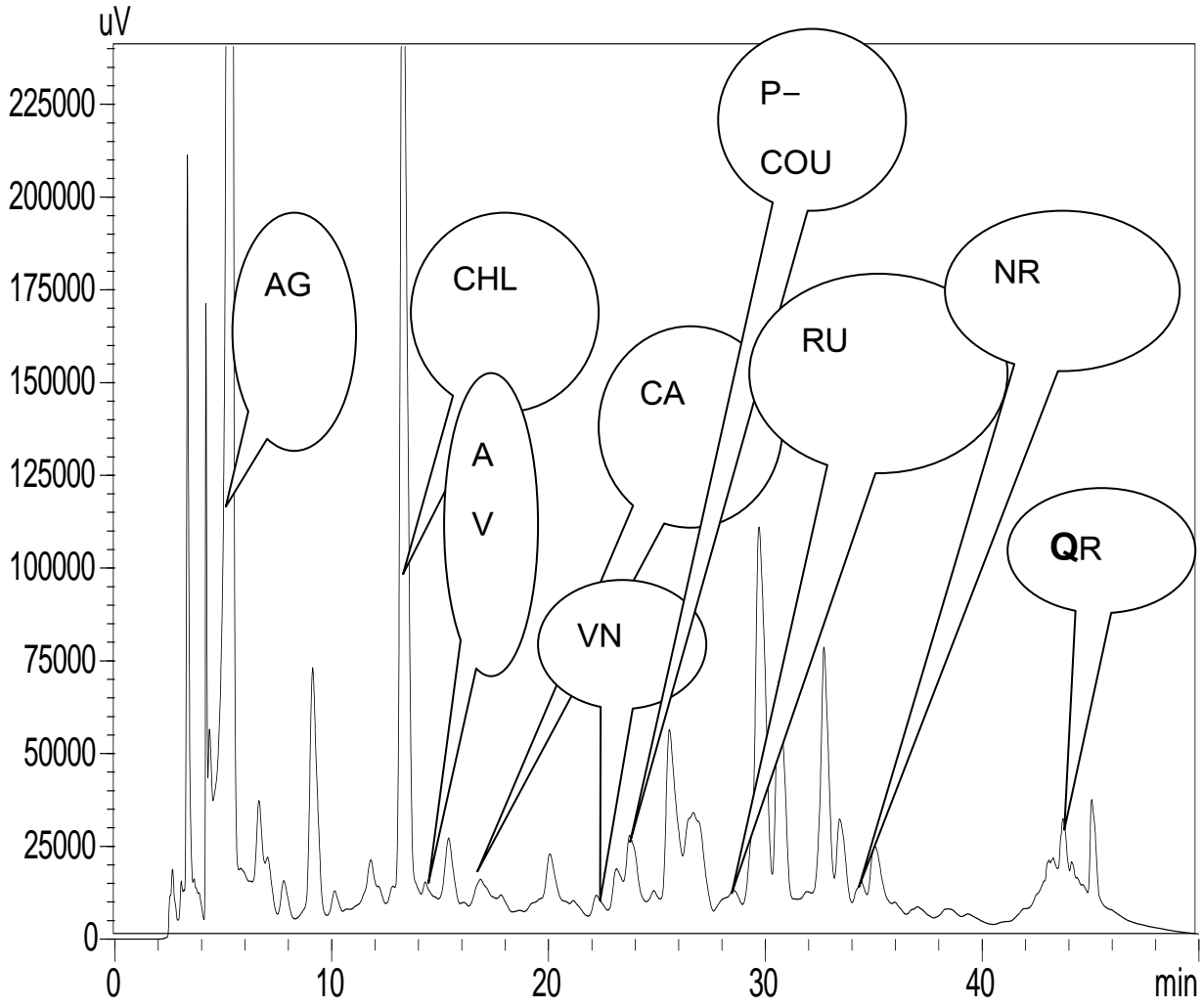
ومن خلال القراءة نستنتج أن كلتا العينتين تحتوي على مختلف الأحماض الفينولية، حيث كانت العينة B₄ تملك قيمة عالية لكل من حمض الغاليك و كلوروجنيك مقارنة بالمركبات الأخرى كما يمكن القول أن العينتين تحتوي على متعدد الفينول.

5- 1- 2- التقدير الكيفي لمتعدد الفينول.

الشكلين التاليين توضح HPLC لعديدات الفينول للعينتين:



الشكل (رقم 15) يوضح زمن تأخير المركبات الفينولية لعينة B₃.



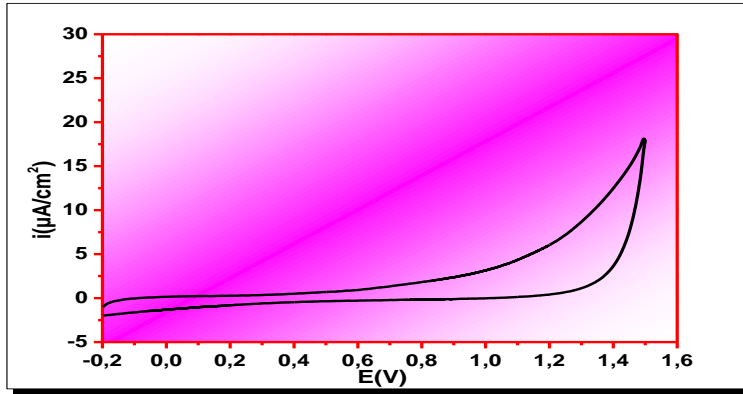
الشكل (رقم 16) يوضح زمن تأخير المركبات الفينولية لعينة B₄

➤ السلوك الكهروكيميائي للمستخلصات الفينولية:

V-6-دراسة السلوك الكهروكيميائي للمستخلصات و المركبات الفينولية

V-6-1-الألكتروليت المساعد:

أول خطوة، القيام بتحديد مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد على مسري الكربون الزجاجي، حيث يحدد المجال من (-200-1500 mV/ECS) وهذا في الجهة المصعدية، أما سرعة مسح تساوي 100 mV.s^{-1} كما هو موضح في الشكل (V-17)



الشكل (V-17) المنحني الفولتامترية الحلقية موقى (pH=4)، درجة الحرارة 25°C .

V-6-2-رسم المنحنيات الفولتامترية لبعض المركبات القياسية والعينتين

• الشروط التجريبية لرسم المنحنيين الفولتامترية الحلقية.

- سرعة المسح 100 mV.s^{-1}

- مجال المسح [1500-200] mV

من خلال الشروط السابقة قمنا بدراسة سلوك الكهروكيميائي كما مبين في الجدول: [59]

السلوك الكهروكيميائي للروتين	السلوك الكهروكيميائي لحمض الغاليك
<p>الشكل (19-V) المنحني الفولتاممري للروتين في وسط موقى (pH=4) درجة الحرارة 25°C. [59]</p>	<p>الشكل (18-V) المنحني الفولتاممري الحلقي لحمض الغاليك في وسط موقى (pH=4)، الحرارة 25°C. [59]</p>

بعد إجراء عدة تجارب بتركيزات مختلفة لحمض الغاليك، وللروتين استطعنا أن نرسم المنحنيين القاسيين وهما مبينان في الشكل أسفله

<p>الشكل (21-V) المنحني القياسي للروتين و المستخلص بطريقة فولتاممري [59]</p>	<p>الشكل (20-V) المنحني القياسي لحمض الغاليك و المستخلص بطريقة فولتاممري [59]</p>

المناقشة:

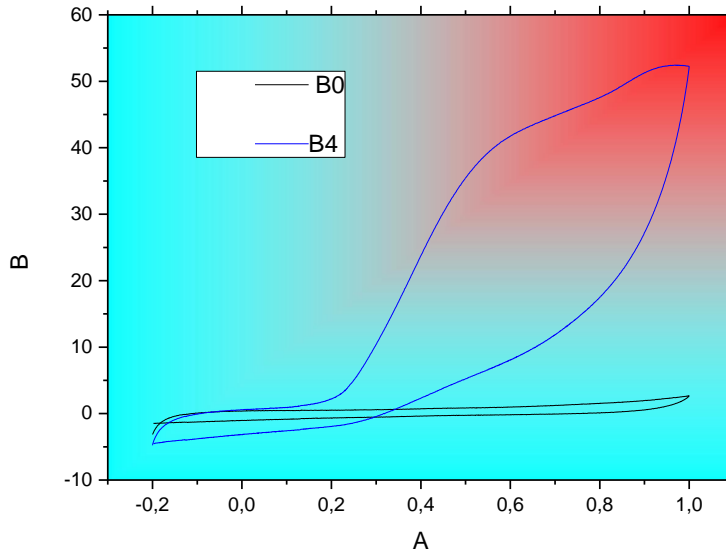
1- الكهروكيميائي حمض الغاليك:

نلاحظ أن ليس لديه نتوء مهبطي أي لا يرجع، وأن له نتوئين مصعديين وأن عملية أكسدة حمض الغاليك غير عكوسة، فهو يتأكسد في الكموئين $E_1 = 505.5 \text{ mV}$ و $E_2 = 795 \text{ mV}$ كما هو واضح في الشكل (V-18).

من الواضح في الشكل (V-19) نلاحظ أن هناك نتوئين نتوأت مصعدية عند أكسدة الروتين، وهذا يدل على أن هناك ثلاث مرحل لأكسدة الروتين في كل من الكموينات $E_1 = 420 \text{ mV}$ و $E_2 = 680 \text{ mV}$ و $E_3 = 1105 \text{ mV}$ ، حيث أن هذه النتوءات متعلقة بأكسدة إذ يظهر لدينا النتوء المهبطي وهذا عند الكمون $E_3 = 365 \text{ mV}$ و $E_3 = 80 \text{ mV}$ هما كموينا الإرجاع. [59]

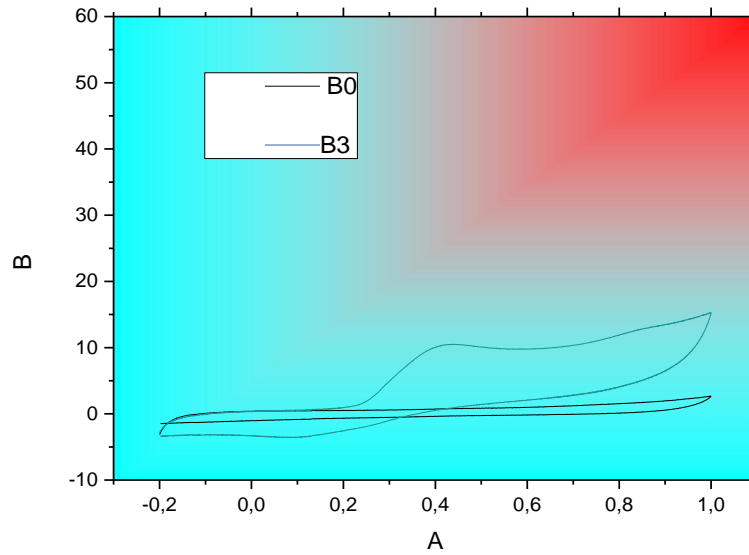
2- السلوك الكهروكيميائي للعينتين:

العينة B₄:

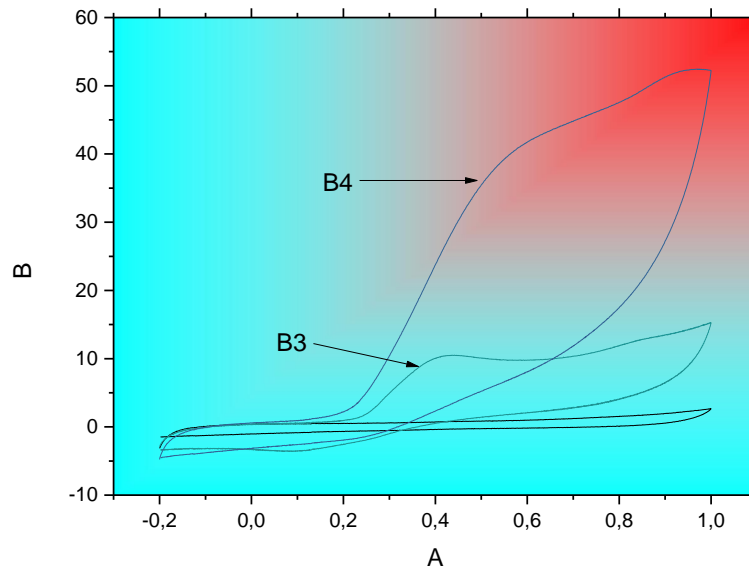


الشكل (V-22) المنحنى الفولتاممري الحلقي للعينة B₄ في وسط موفي (pH=4)، الحرارة 25°C.

العينة B₃ :



الشكل (23-V) المنحنى الفولتامetri الحلقي للعينة B₃ في وسط موفي (pH=4)، الحرارة 25°C.



الشكل (24-V) المنحنى الفولتامetri الحلقي التطاقي للعينتين في وسط موفي (pH=4)،
الحرارة 25°C.

نلاحظ من الشكل (23-V) والشكل (24-V) أن هناك اختلاف بين عينتي الفستق من حيث عدد النتوءات، حيث نتوءات أكسدة وإرجاع بالنسبة للعينة B₄ أكبر من العينة B₃ ونلخص هذه النتائج في الجدول (21 - V):

الجدول (23-V) العوامل الكهروكيميائية للعينتين المدروستين.

العينة	$E_{ox1}(V)$	$I_1(\mu A)$	$E_{ox2}(V)$	$I_2(\mu A)$
B3	0.4333	10.44	0.8656	13.05
B4	0.6627	42.63	0.4401	52.17

الجدول (24-V) كمية مضادات الأكسدة للعينتين المدروستين

العينة B ₄	العينة B ₃	
20.81	18.8	كمية مضادات الأكسدة المكافئة لروتين في العينة (mg/g)
47.51	5	كمية مضادات الأكسدة المكافئة لحمض الغاليك في العينة (mg/g)

مناقشة النتائج :

نلاحظ من خلال الجدول (24-V) المتحصل عليه، أنه تبين لنا أن كميات المواد المضادة للأكسدة مختلف في كلتا العينتين إذ يرجع الاختلاف في كمية المواد المضادة للأكسدة متواجدة في كل عينة بحيث يشترك أكثر من مركب لعملية الأكسدة وهذا لا يمنع من وجود علاقة بين النتائج المتحصل عليها وكمية مضادات الأكسدة الحقيقية وهذا ما وضحه الجدول .

كما نلاحظ أن كمية مضادات الأكسدة المكافئة للروتين في العينة B₃ و B₄ متقاربتين أما بالنسبة لحمض الغاليك فإن مضادات الأكسدة للعينة B₄ أعلى من العينة .

كما إن كمية المواد المضادة للأكسدة المقدره بالطرق الكهروكيميائية وكمية بعض المركبات المقدره بالكهروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء متفاوتة ومنه نستنتج أن تقدير كميات المواد المضادة للأكسدة بالطرق

الكهروكيميائية أكبر من كميات المواد المضادة للأكسدة المقدره للمواد المضادة للأكسدة التي قدرت بالطرق الكروماتوغرافيا السائلة إذ يرجع السبب لعدة أسباب :

إن الكميات الزائدة في تقدير الطرق الكهروكيميائية الفولط متري الحلفية هي كميات المضادة للأكسدة التي تشابه في خصائصها الكهروكيميائية للمركب القياسي الذي اتخذ كمرجع.

الخاتمة

الخاتمة

أجريت الدراسة في مخابر الكيمياء بكلية العلوم الدقيقة بالإضافة إلى مخبر الموارد الصحراوية تثمينها وتكنولوجيايتها، جامعة الشهيد حمه لخضر .

يتضمن هذا العمل في تثمين محتوى الفستق على مستوى منطقة الوادي ولاية الوادي.

و هو القيام باستخلاص الزيت من عينة الفستق من ناحية بذوره وقشوره الخارجية باستعمال مذيب الهكسان، التي تراوحت نسبة المرود للبذرة (57.035%) أما القشور فكانت نسبتها (6.51%)، ومنه يمكن تصنيف الفستق أنه مصدر مكمل للزيوت النباتية، كما أعطت نتائج قيم الثوابت الكيميائية والفيزيائية قيم تنتمي المجال الثوابت الخاصة بالزيوت .

أعطت نتائج استخلاص المركبات الفينولية باستعمال مذيب الميثانول مرود (9.66 %) بالنسبة المستخلص البذور أما بالنسبة للقشور فهي (12.53 %). كما تم التقدير الكمي للفينولات والفلافونويدات باستعمال كاشف Folin-ciocalteu وحمض الغاليك مرجعي .

ومن خلال النتائج المتحصل عليها وجدنا أن الفستق غني بالفينولات والفلافونويدات بنسبة أقل ، وهذا بسبب أن الفلافونويدات تمثل جزء من الفينولات .

كما تم القيام بالتحليل الكمي والكيفي للفينولات بواسطة كروماتوغرافيا السائل عالية الأداء (HPLC) التي أظهرت أنها تحتوي مركبات فينولية، حيث أنها غنية بنسبة عالية من حمض الغاليك وكلورجنيك بنسبة عالية عند القشور أما في البذور بنسبة أقل. كما تم التطرق إلى دراسة فعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات الفينولية وذلك بواسطة اختباري DPPH، TAC وخلال النتائج تبين أن العينتين تملك فعالية مضادة للأكسدة أكبر من المركب المرجعي.

كما تطرقنا إلى دراسة كهروكيميائية ومقارنتها بطريقة HPLC حيث كانت النتائج بواسطة الطريقة كهروكيميائية أفضل من الطريقة HPLC وهذا ما وضحته النتائج .

وفي الأخير نأمل من أن هذه الدراسة لا تنتهي هنا، بل دراسات لأعمال مستقبلية في دراسة منتوجات أخرى.

قائمة المراجع والمصادر

• المراجع العربية

- [1]- السيد يوسف محمد . تثمين ثلاثة أنواع للزيت ثمار البطم.دبلوم مهندس دولة في الكيمياء. جامعة ورقلة - جوان -1997 .
- [2] - مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية.احتياجات البرودة المطلوبة لكسر طور براعم بعض أنواع البطم في سورية. فيصل جامد.وروبين يوسف .المجلد29.العدد1- 2013.
- [3]- نجوى متعب الحجار. (التنوع الوراثي في الجنس في محافظة السويداء). رسالة أعدت لنيل درجة الماجستير في علوم البستنة. جامعة دمشق-2005.
- [4]- مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية. دراسة بعض الخواص الكيميائية لثمار البطم والزيوت المستخلصة منها ،جمال كرك وروعة خريط. المجلد (27)، المجلد (27). الصفحات 167-181 (2011)
- [5] - م. عامر خباز ، م. محمد حازم المرساني .الهيئة العامة للبحوث العالمية الزراعية . إدارة بحوث البستنة . زراعة وإنتاج شجرة الفستق (شجرة الفستق الحلبي)- 2012.
- [7] - عمار خباز- حازم مرستاني . شجرة الفستق الحلبي .دمشق -1993.
- [8]- م إبراهيم الشحادة - م هدى البدور. دليل الفستق الحلبي الأصناف والأصول -2007.
- [10] - أ د جابر بن سالم موسى القحطاني،موسوعة جابر لطب الأعشاب،البيكان للنشر.
- [20] - ا. الجوهرة الشيب.كتاب كيمياء النباتية.
- [21] -مجلة أبحاث البصرة .مدى ثباتية بعض الزيوت والدهون المعروفة في الأسواق المحلية لمدينة البصرة،قسم العلوم الأغذية التقانات الأحصائية،كلية الزراعة،جامعة البصرة،2005 العدد31،الجزء الأول-2005.
- [22]- د. رضوان صديقي فرج . التحاليل الطبيعية والكيمائية للزيوت والدهون ، المكتبة الأكاديمية الطبعة الأولى- 1995 .
- [23] - ا.د. محمد حمد الوهيمي، نباتات بعض الزيوت والدهون ،جامعة الملك سعود -1995.
- [24] - خضري عزري - دراسة الليبيدات والفينولات في بعض أنواع التمر المحلي .مذكرة ماجستير - جامعة قاصدي مرباح- ورقلة-2012 - 2013 .
- [25]- أ.د محمد أمين عبد الله وأ.د ممدوح حلمي الفينولي .و.د.محمد مجدي مصطفى خلاف- كيمياء تحليل الأغذية والأسس العلمية وتطبيقاتها - كلية الزراعة - جامعة عين الشمس- دمشق-1994-1997.
- [26]- دكتور سامي مظفر- أساسيات الكيمياء الحياتية ، دار المسير والتوزيع والطباعة - بغداد - 1984.
- [27] - Robert.N.Boyd .Robert.T.Morrison .-كيمياء عضوية-دمشق2000. .
- [28]- مجلة تكريت للعلوم الصرفية. تقدير الأحماض الدهنية نوع أوميغا في بعض الزيوت والأطعمة في المادة العراقية، نهي علي هادي سامرني وعبد المنعم محمد ومجيد السامرانيوخلفارس عطية السامراني - الطبعة(1) العدد22. جامعة سامراء -العراق-2017.
- [29] - د. محمد العمر. الدليل الشامل للتغذية السلمية . مكتبة الرشد ناشورن- 1426،2005.
- [30]- مجلة العلوم والتقنية . الزيوت والدهون . تصدرها مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية . العدد - ربيع الثاني 1436هـ.أفريل 2011.
- [31] - طارق إسماعيل كاخيا ،مدخل إلى تكنولوجيا الزيوت والدهون والصناعات القائمة عليها- 2006.
- [32]- بوقواد مصطفى ،دراسة فيتوكيميائية لليبيدات والفينولات في بعض أنواع نوى التمر المحلي ،مذكرة ماجستير في تحضير عضوي وكيميائي -ورقلة.2013.
- [34] - بكرى القربي وعصام صهيوني وخالد إسماعيل ومحمد جمال اللحام -درجة الزيوت-مذكرة

- ليسانس في كيمياء التطبيقية – جامعة دمشق-1980-1981.
- [35] - شمسة ش، حرزوليم، حميدانو، ذياب و. دراسة النشاطية المضادة للأكسدة للزيت الأساسي لنبات القريظة. *Maticariapubexens*. مذكرة لسانس أكاديمي – جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي – 2014، 2015.
- [38] – جرموني.م، النشاطية المضادة للأكسدة بمستخلصات نباتية الخياطة *Teucriumpohwim* - مذكرة لنيل شهادة الماجستير في البيوكيميائية والفيزيولوجيا التجريبية – جامعة فرحات عباس، – سطيف الجزائر-2012.
- [39] – بن سلامة 2012- النشاطات المضادة للأكسدة و المثبطة للأنزيم للكزائين لمستخلصات أوراق *Hertiacheirifoliu.l* مذكرة الماجستير البيوكيميائية . جامعة فرحات عباس – سطيف – 2012
- [41] – عمر ل- دراسة بعض الخصائص البيوكيميائية لنبات الشيح *Artemisia.herbaalha* ASSO- مذكرة ماجستير – جامعة فرحات عباس – سطيف – 2010 .
- [42] – زلاقي عمار. الكيمياء الحيوية التطبيقية. جامعة العربي بن مهدي – أم البواقي – 2017.
- [46] – بوغزلة محمد محمد الطاهر ودوش محمد الصالح. مقارنة المحتوى الكيميائي والفعالية الكيميائية والبيولوجية للنسغ الكامل (اللاقي) لصفين من نبات نخيل التمر - *Phoenix dactylifera* (الدقلة البيضاء، الغرس) لمنطقة الوادي. مذكرة ماستر أكاديمي – جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي 2015-2016.
- [48] - عباس بن مرعاش، دراسة نواتج الأيض الثانوي الفلانويدي والفعالية المضادة للأكسدة لنبته *convolvulssupinus* (*convolvalaceae*) *Coss.Kral* مذكرة ماجستير، قسنطينة جامعة منتوري قسنطينة -2012 .
- [50]- زردومي سليمان *Artemisia campestris L* - في منطقة أريس، دريس، دراسة تسريحية ودراسة النشاطية ضد بكتيرية والصد تأكسدية لزيتها الأساسي-جامعة فرحات عباس- سطيف - 2014، 2015.
- [51]- بالقط خولة وسباغنجون، دراسة مقارنة للمردودية والنشاطية المضادة للأكسدة في مستخلص الكحولي والمائي عند النبات (*Plantagoalbicans*) -جامعة الشهيد حمه خضري- الوادي- 2015- 2016.
- [53]- بن عاشوري و صبرينة التبول . الفاعلية المضادة للأكسدة الزيوت الطيارة والمركبات الفينولية (*Dererraxoparia*) مذكرة ماجستير . جامعة – ورقلة – 2006
- [54]- حوة إبراهيم. دراسة الفعالية البيولوجية لبعض نباتات العائلة الشفوية والعائلة ضد الأكسدة . مذكرة ماجستير. ورقلة . جامعة قاصدي مرباح . 2013
- [57]- غياب زينب . دراسة تحليلية للبيدات وفينولات ومكونات أخرى لبعض أصناف نخيل التمر المحلية. رسالة دكتوراه – جامعة قاصدي مرباح – ورقلة – 2015.
- [58] – هنية جبالي. التقدير المخبري للنشاطية المضادة للأكسدة والجنور الحرة لبعض المركبات الكبريتية. مذكرة ماستر . جامعة قاصدي مرباح – ورقلة – 2011، 2012.
- [59] – رباعي ع ك . المساهمة في دراسة الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلصات بروبوليس جنوب الجزائر، مذكرة تخرج لنيل شهادة الماجستير ، تخصص كيمياء تحليلية ومراقبة المحيط ، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة – 2010 .

- [6]-BenaballahFatima. Zohra. Etude morphologique des fruits du pistachier de l'atlas et valorisation des huiles essentielles des feuilles et de l'oléoresine. Université de Biskra.-2012-2012
- [9] -World Applied Sciences Journal- .Studying Some Compounds Existing in Fruits and the Effect of Pollen Grains of Different Male Genotypes on the Changes in their Quantity. Hossein Afshari. Ali Tajabadi pou. Mehdi Mohamadi Moghadam. Department of Horticulture - Islamic Azad-University .Damghan .Branch -.Damghan-.Iran-2008.
- [11] JUDD W.S. CAMPBELL C.S. KELLOG E.A. et Stevens P. Botanique systématique. Edit. De Boeck-. (2002).
- [12]-LIEUTAGHP. le livre des arbres, arbustes et arbrisseaux. -Édit. Actés Sud-. (2004).
- [13]- YAAQBIA. EL. HAFID Let HALOUI B. Etude biologique de pistacia atlantica Desf, de la région orientale du Maroc- .Bionatéc ECHO .Vol 3 .N°6 . 39-49.(2009).
- [14] - CHALEM. B.R et BENH. ASSAINIH Etude des bhytostérole et des acid gras de pistacia atlantica-. Afrique science , - Vol .3.N°3 , 405- 412.(2007).
- [15]-Tal BIR and. Effet du substrat sur la levée et la croissance de Pistacia atlantica . Diplôme de Master. . Université de Tlemcen .2016-2017.
- [16] -Mr. Dahamani .Walid. Etude de la variabilité morphologique de pistachier de L'Atlas (Pistacia atlantica Desf) dans les zones .steppiques de la région de Tiaret Diplôme de Master . Université d'Oran .2010-2011.
- [17] - C.A. Maroc. Poulos. J AOCS. (1964).
- [18] -Kamangar .T. and H. Farsam .Competition of pistachio Kernels of various Iranian origins -. J. Food Sc-. 1977.
- [19] -International Journal of Nuts and Related .Evaluation of Protein .Fat and Fatty Acids content of the Pistachio (pistacia Vera l). Cultivarsof Damghan. Iran. Abdoshahi A. Mortazavi S; A. Sabani AA. Elhamirad. A.H. Taheri M. Department of food Science and technology. Ferdousi- University of Mashhad .Mahhad-. Iran. 2011.
- [33]- MASSADAY Analysis . of essential oil by .gc . chromatography and spectrometry . John - .Wiley and . Sons edition . -New .York .1976 .
- [36]- BENHAMMOU N . Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'ouest et du Sud-Ouest Algérien -Thèse doctorat- Université A ; boubakr Belkaid -. 2012
- [37]- BENHAMMOU N. Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales d'Ouest et du Sud -Ouest Algérien .2012
- [40]- SATO E. MOKUDAT ; NIWANOY. AND . KOHNOM . Kinetic analysis of reactive oxygen species generated by the in vitro reconstituted NADPH oxidase and xanthine oxidase systems- J; Biochem-. 2011.
- [43]- ATTOUA. Contribution à l'étude phytochimique et activités de la plante Rutalepeusis (fidijél de la région d'Aïn Témouchent). Remarque de magister -. Université A boubakr el Klemien- 2011.
- [44]- ZEGHDANN-. Etude du contenu polyphénolique de deux plantes médicinales d'intérêt économique (Thymus vulgaris . rosmarinus officinalis) -évaluation de leur activité antibactérienne - Université Mentouricantante-2010.
- [45] - M. BELGUIDOUM MDENOUGU. I.Z. KENDO. A. BELFAR. C. BENSACI. MHAD. JADJ. Antioxydantité

- .phenolic .flavonoid and tannin . contents of endemic.Zygopllum.Thésedoctrat- Université
bkrBelkaid-Themcen- 2013
- [47]–El.Hazimi.H.Natural produits.1995.
- [49]-Bruneton.pharmacongosisiephytohimiephantes médicinales .ed.lavoisier.Paris.1999.
- [52]- P SYKES.Ayuide book mécanisam in oxyanic chemistry.
Sixth.EditionNew.york:longman xientific.terchnical.1985
- [55]- Y.MOULAY . Investigation .phytochimique de .l'Acacia arabaica aux propriétés
antioxydantes et inhilutrices .Diplome Remarque de Magistes .Ourgla-
UniversiteKasdiMerbak- 2012.
- [56]-CAMIA.Contribution à la composition et à l'étude chimique del'huile du fruit de
l'Arganier (Arganiaspinos)-diplôme de Magister.Ourgla .UniversiteKasdi merbah.2007.

الملاحق

الملحق رقم (1)

بعد الجني وتجميع العينتين يتم طحنها وتجهيزها للأستخلاص بالشكل التالي:



عينة قشور الفستق مطحونة



عينة بذور الفستق مطحونة

الملحق رقم (2)



قشور الفستق الخارجية



قشور الفستق الخشبية



بذور الفستق

بعد تجهيز العينتين يتم استخلاصها أولاً باستعمال الهكسان كمذيب ، ثم استخلاص ثاني باستعمال الميثانول كمذيب ثاني .

الملحق رقم (3)

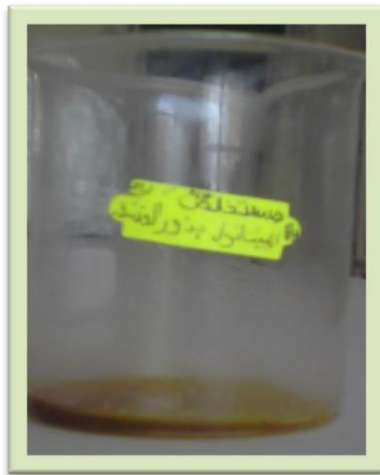


نتاج استخلاص الأول للزيت من القشور



نتاج استخلاص الأول للزيت من البذور

الملحق (4)



المستخلص الميثانولي للقشور الفستق



المستخلص الميثانولي للبذور الفستق

ملحق رقم (5)

الأجهزة المستعملة



جهاز UV-vis



تركيبية جهاز السوكسلي



ميزان حساس



كروماتوغرافيا السائل HPLC

الملحق رقم (6): يمثل زمن مكوث وترميز المركبات المرجعية.

المركب	tr	المعادلة	R2
Gallic acid	5.29	$y = 54681x$	$R^2 = 0.9956$
Chlorogenic acid	13.392	$y = 21665x$	$R^2 = 0.9853$
vanilic acid	15.531	$y = 65077x$	$R^2 = 0.9921$
Caffiec acid	16.277	$y = 84066x$	$R^2 = 0.9974$
vanilin	21.46	$y = 58930x$	$R^2 = 0.9966$
p-Coumaric acid	23.817	$y = 49495x$	$R^2 = 0.9961$
Rutin	28.37	$y = 28144x$	$R^2 = 0.9869$
Narginig	34.788	$y = 19379x$	$R^2 = 0.9968$
Quercetin	45.047	$y = 45378x$	$R^2 = 0.9962$

Lamda = 268nm

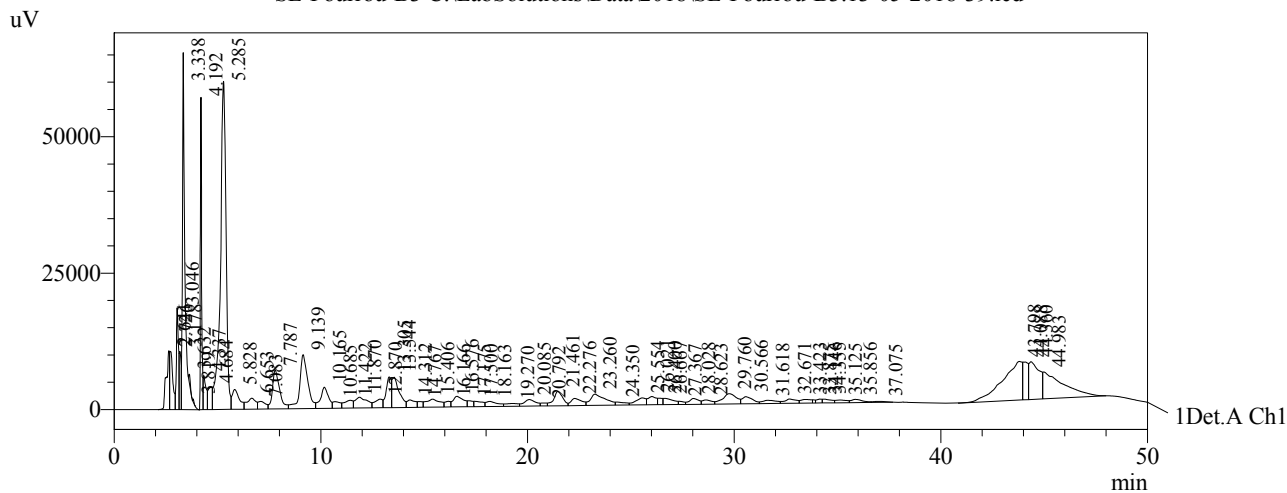


Sample Information

Acquired by : Admin
 Sample Name : SE-Fourrou-E
 Sample ID : SE-Fourrou-E
 Vail# :
 Injection Volume : 20 uL
 Data Filename : SE-Fourrou-E
 Method Filename : Noumia21 mc
 Batch Filename :
 Report Filename : dis0.lcr
 Date Acquired : 13-05-2018 1
 Data Processed : 13-05-2018 1

Chromatogram

SE-Fourrou-B3 C:\LabSolutions\Data\2018\SE-Fourrou-B3.13-05-2018-39.lcd



1 Det.A Ch1 / 268nm

PeakTable

Detector A Ch1 268nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	2.641	115742	10784	1.945	3.068
2	2.726	110164	10662	1.851	3.034
3	3.046	128940	18667	2.167	5.311
4	3.178	63384	10666	1.065	3.035
5	3.338	559908	65408	9.408	18.610
6	3.632	7079	1459	0.119	0.415
7	3.819	1596	529	0.027	0.150
8	4.192	224645	57237	3.775	16.285
9	4.337	59660	6222	1.002	1.770
10	4.684	56557	4068	0.950	1.157
11	5.285	1152237	60126	19.361	17.107
12	5.828	88775	3627	1.492	1.032
13	6.653	60236	2000	1.012	0.569
14	7.083	35772	1398	0.601	0.398
15	7.787	171425	7058	2.880	2.008
16	9.139	268666	9883	4.514	2.812
17	10.165	103242	3874	1.735	1.102

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
18	10.685	30312	1201	0.509	0.342
19	11.422	41350	1413	0.695	0.402
20	11.870	79760	1965	1.340	0.559
21	12.870	41838	1576	0.703	0.448
22	13.305	96808	5622	1.627	1.600
23	13.544	136514	5550	2.294	1.579
24	14.312	37798	1371	0.635	0.390
25	14.767	17539	1053	0.295	0.300
26	15.406	68047	1468	1.143	0.418
27	16.166	19470	1034	0.327	0.294
28	16.576	68643	1934	1.153	0.550
29	17.175	20009	1105	0.336	0.314
30	17.500	28586	974	0.480	0.277
31	18.163	36826	942	0.619	0.268
32	19.270	22000	505	0.370	0.144
33	20.085	47321	1199	0.795	0.341
34	20.792	11193	540	0.188	0.154
35	21.461	80806	2619	1.358	0.745
36	22.276	48027	1313	0.807	0.374
37	23.260	102973	2054	1.730	0.585
38	24.350	18809	560	0.316	0.159
39	25.554	43250	1273	0.727	0.362
40	26.021	42001	1509	0.706	0.429
41	26.400	18773	1190	0.315	0.339
42	26.667	39311	1139	0.661	0.324
43	27.367	10588	576	0.178	0.164
44	28.028	34599	1073	0.581	0.305
45	28.623	24722	780	0.415	0.222
46	29.760	88220	1869	1.482	0.532
47	30.566	46037	1296	0.774	0.369
48	31.618	28158	583	0.473	0.166
49	32.671	30730	791	0.516	0.225
50	33.423	23337	659	0.392	0.188
51	33.875	5097	567	0.086	0.161
52	34.146	12641	705	0.212	0.201
53	34.355	20176	690	0.339	0.196
54	35.125	19032	495	0.320	0.141
55	35.856	22378	581	0.376	0.165
56	37.075	7258	198	0.122	0.056
57	43.798	473093	7082	7.949	2.015
58	44.088	119483	6914	2.008	1.967
59	44.360	242009	6924	4.067	1.970
60	44.983	337727	4912	5.675	1.398
Total		5951278	351474	100.000	100.000

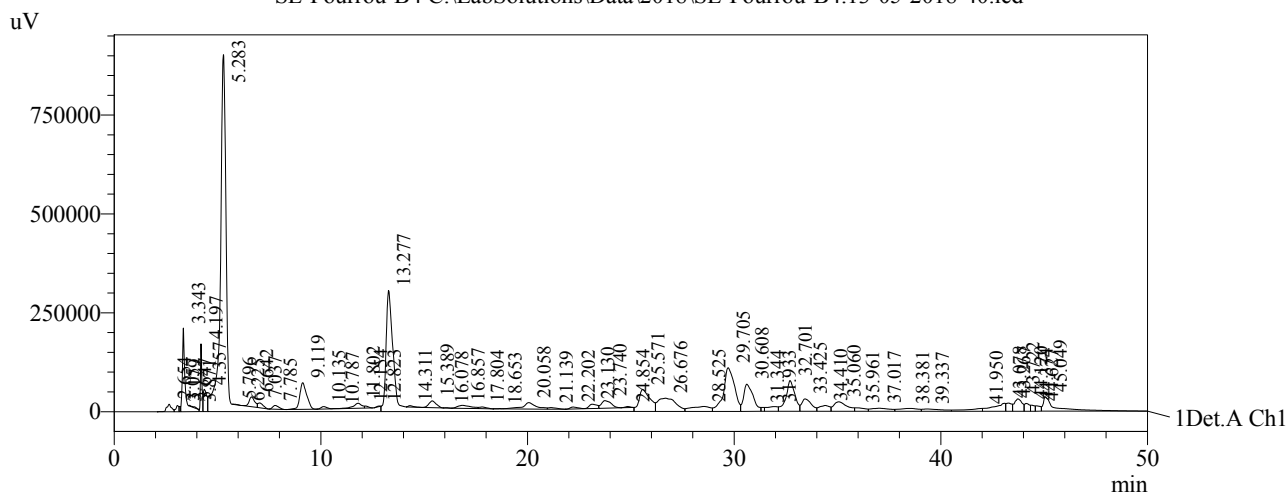


Sample Information

Acquired by : Admin
Sample Name : SE-Fourrou-E
Sample ID : SE-Fourrou-E
Vail# :
Injection Volume : 20 uL
Data Filename : SE-Fourrou-E
Method Filename : Noumia21 mc
Batch Filename :
Report Filename : dis0.lcr
Date Acquired : 13-05-2018 1:
Data Processed : 13-05-2018 1:

Chromatogram

SE-Fourrou-B4 C:\LabSolutions\Data\2018\SE-Fourrou-B4.13-05-2018-40.lcd



1 Det.A Ch1 / 268nm

PeakTable

Detector A Ch1 268nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	2.654	295590	18814	0.449	0.731
2	3.057	153126	15629	0.232	0.607
3	3.179	58994	13322	0.090	0.517
4	3.343	1980612	211309	3.006	8.206
5	3.647	9361	1860	0.014	0.072
6	3.871	32272	2550	0.049	0.099
7	4.197	802811	171222	1.219	6.650
8	4.357	666721	56464	1.012	2.193
9	5.283	20707296	902403	31.433	35.046
10	5.796	16635	912	0.025	0.035
11	6.225	2779	233	0.004	0.009
12	6.642	467723	24784	0.710	0.962
13	7.037	218417	12189	0.332	0.473
14	7.785	192524	9451	0.292	0.367
15	9.119	1564988	67177	2.376	2.609
16	10.135	120076	6168	0.182	0.240
17	10.787	10646	494	0.016	0.019

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
18	11.802	356482	12550	0.541	0.487
19	12.154	61820	5019	0.094	0.195
20	12.823	18166	1320	0.028	0.051
21	13.277	12240625	306197	18.581	11.891
22	14.311	58845	3581	0.089	0.139
23	15.389	424851	17050	0.645	0.662
24	16.078	9557	680	0.015	0.026
25	16.857	342671	7641	0.520	0.297
26	17.804	101820	4183	0.155	0.162
27	18.653	10869	574	0.016	0.022
28	20.058	724858	16174	1.100	0.628
29	21.139	111393	3958	0.169	0.154
30	22.202	132476	5080	0.201	0.197
31	23.130	290969	10933	0.442	0.425
32	23.740	623750	19131	0.947	0.743
33	24.854	46352	2647	0.070	0.103
34	25.571	2073798	55792	3.148	2.167
35	26.676	2045217	33348	3.105	1.295
36	28.525	807704	12384	1.226	0.481
37	29.705	4095327	110288	6.217	4.283
38	30.608	2184488	68642	3.316	2.666
39	31.344	99379	9979	0.151	0.388
40	31.933	446038	11921	0.677	0.463
41	32.701	2335392	77793	3.545	3.021
42	33.425	1022766	31379	1.553	1.219
43	34.410	512688	14743	0.778	0.573
44	35.060	1080239	23911	1.640	0.929
45	35.961	302126	8945	0.459	0.347
46	37.017	488350	7665	0.741	0.298
47	38.381	463915	7095	0.704	0.276
48	39.337	375426	5674	0.570	0.220
49	41.950	392294	7040	0.595	0.273
50	43.078	811753	20072	1.232	0.780
51	43.267	388431	20611	0.590	0.800
52	43.722	810062	31218	1.230	1.212
53	44.120	327774	19592	0.498	0.761
54	44.374	201973	15328	0.307	0.595
55	44.627	220721	13463	0.335	0.523
56	45.049	1536254	36356	2.332	1.412
Total		65878193	2574941	100.000	100.000

المخلص

في هذا العمل قمنا بدراسة نوع من أجود انواع الفستق (الفستق الأطلسي) ، المزروع في منطقة وادي سوف، قمنا بعملية استخلاص الزيت من بذور الفستق وقشوره وتعيين مردود زيتيه حيث تراوحت نسبة زيت البذور 57.03% أما نسبة زيت القشور فكانت 6.51% بالإضافة إلى قياس الثوابت الكيميائية والفيزيائية حيث أعطت نتائج متقاربة مع المعايير المرجعية مما يؤكد جودته العالية.

أظهرت نتائج التقدير الكمي للمركبات الفينولية من المستخلص الميثانولي أن المحتوى الفينولي للبذور أكثر من القشور، وكمية الفلافونويدات في القشور أكبر في البذور، بالإضافة إلى تحديد الفعالية المضادة للأكسدة بواسطة اختبارات DPPH ، TAC والطريقة الكهروكيميائية حيث تبين أن جميع المستخلصات لها فعالية مضادة للأكسدة وتراوحت قيم IC_{50} بين mg/ml

(0.092-0.08)

أعطت نتائج التحليل بواسطة كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء أن عينتي الفستق المدروستين تحتوي على المركبات الفينولية والفلافونيدات بنسب متفاوتة.

الكلمات المفتاحية: الفستق، المستخلص الميثانولي DPPH، TAC والطريقة الكهروكيميائية

Abstract

In this work, we studied some of the best pistachios in El-Oued area. We extracted the oil from pistachios and seeds and set its oil yield. The seed oil was 57.03% and the oil was 6.51% The measurement of chemical and physical constants, which gave results close to the reference standards, which confirms its high quality.

The results of the quantitative estimation of phenolic compounds from methanolic extract showed that the phenolic content of the seeds was higher than the crusts, the amount of flavonoids in the crusts was greater in the seeds, in addition to the antioxidant efficacy by the DPPH, TAC and electrochemical methods. IC_{50} values ranged between (0.087-0.092)mg /ml.

The results of the analysis by high-performance liquid chromatography showed that the studied pistachio samples contained phenolic compounds and flavonoids at varying rates.

Keywords: pistachio ،méthane ،DPPH ،TAC and electrochemical méthode