

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
المركز الجامعي بالوادي
معهد العلوم و التكنولوجيا
مذكرة تخرج لنيل شهادة

ليسانس

مجال: علوم المادة

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد الطالب: حمزة إبراهيم خلف

الموضوع:

التقدير الكمي لحمض الأسكروبيك في الاقراص الدوائية لفيتامين (C)
تطبيق: الطرق الكهروكيميائية

سلمت يوم : 2011/06/20
نوقشت أمام لجنة المناقشة المكونة من :

عبد الحميد خلف	أستاذ مساعد	المركز الجامعي بالوادي	مناقشا
دهامشية محمد	أستاذ مساعد	المركز الجامعي بالوادي	مناقشا
ربيعة عبد الكريم	أستاذ مساعد	المركز الجامعي بالوادي	مؤطر

2011/2010

مقدمة عامة: على مدى العقود الماضية اقترحت طرق عديدة للتقدير الكمي للاحماض الفينولية و المركبات ذات المنشأ الطبيعي المتواجدة و المنتشرة على مستوى كبير في الخضر و الفواكه، و هذا بالاعتماد على عدد من التقنيات نذكر منها على سبيل المثال:

المعايرة حمض أساس: حيث تعتبر الاحماض الفينولية أحماض ضعيفة.

المعايرة مؤكسد مرجع: حيث تعتبر الاحماض الفينولية مرجعات قوية.

كما توجد هناك طرق تعتمد على التلوين ونزع التلوين في طول موجي معين و هي طرق طيفية (Spectrophotométrie). لكن بالرغم من الاعتماد على هذه الطرق و التقنيات التقديرية المذكورة، فان احد لا ينكر أن لكل طريقة ايجابياتها و سلبياتها، و قد أصبح واضحا للدارسين و الباحثين أن هاته التقنيات لم تعد كافية في ظل هذا الانتشار الواسع للأبحاث و الدراسات المطروحة في هذا المجال، خاصة بعد الاكتشافات التي توصلت إلى أهمية هاته المركبات في أغذيتنا، مما تطلب البحث عن طرق تحليلية جديدة دقيقة و سهلة للتقدير السريع لفينولات، من اجل ذلك قمنا بهذا العمل.

حيث تهتم هذه الدراسة بتجربة طرق كهروكيميائية جديدة للتقدير الكمي لحمض الاسكريك و تم اختيار هذا الموضوع لعدة اعتبارات أهمها:

- تميز الطرق الكهروكيميائية بالعديد من المزايا جعلتها تنصدر طرق التحليل الكيميائي سواء الكيفي أو الكمي و تكون طريقة مقترحة كبديل للطرق التقليدية لتقدير الكمي للفينولات، خاصة بعد التوجه العام لهذه الطرق من قبل الدارسين و الباحثين في هذا المجال.
- اختيار حمض الاسكريك للدراسة جاء بناء على اهمية هاته المادة في المجال الحيوي و الطبي.

تشتمل هذه الدراسة على ثلاث فصول أساسية:

الفصل الأول :

خصص لعموميات حول حمض الاسكربيك و مصدره و خصائصه الفيزيوكيميائية و خصائصه الطبية العلاجية.

الفصل الثاني: تم فيه نظريا طرح الطرق الكهروكيميائية لتقدير الكمي لحمض الاسكربيك، وقد كان التركيز على التقنية الفولطأمبيرومتريية الحلقية (CV)، الموجة المربعة (SWV) و المسرى الدوار (HV).

الفصل الثالث: و هو القسم العملي الذي تم فيه التقدير الكمي لحمض الاسكربيك بالطرق المقترحة.

وفي الأخير نختم عملنا بمقارنة النتائج المتحصل عليها.

تم إنهاء الدراسة بعون الله ببعض التوصيات و تذييلها بملحق.

1.I. تاريخ حمض الاسكروبيك:

عرف حمض الاسكروبيك منذ العصور القديمة حيث كانت الأغذية النباتية الطازجة و اللحوم النيئة خير مصدر له في النظام الغذائي من اجل الوقاية من الأمراض، حيث دمج السكان الأصليين الذين يعيشون في المناطق المهمشة معرفتهم الطبية لاستخلاص الأدوية من الغذاء المتوفر لهم، على سبيل المثال شجرة الراتينج (spruce) التي استخدمت قطع منها كإبر للحقن في المناطق معتدلة المناخ , أو أوراق من أشجار مقاومة للجفاف في المناطق الصحراوية .

في عام 1536م قام المكتشف الفرنسي جاك كارتييه (jacques cartier) مكتشف نهر (st.lawrence) باستخدام معرفة السكان المحليين لإنقاذ رجاله الذين كانوا يموتون اثر اصبتهم بداء الإسقربوط (scurvy) حيث قام بغلي قطع صغير من جذع شجرة (vitae) ليصنع منها شاي لهم، و التي اثبت في وقت لاحق أنها تحتوي على 50 ملغ من فيتامين ج لكل 100 غ .

و على مر التاريخ كانت الاستفادة من المواد الغذائية النباتية من اجل البقاء على قيد الحياة في الرحلات البحرية الطويلة موصى بها من قبل السلطات .

جون ودال (john woodal) 1617م أول جراح عين من طرف شركة الهند الشرقية البريطانية، أوصى للوقاية و العلاج من الأمراض باستخدام عصير الليمون في كتابه (the surgeon's mate) .

و الكاتب الهولندي (johan bachstrom) سنة 1734م قدم إثباتا أن السبب الرئيسي للتعرض لمرض الإسقربوط (scurvy) عائد إلى الامتناع عن تناول الأغذية النباتية الطازجة . في حين أن أقدم حالة موثقة لداء الإسقربوط (scurvy) كانت قد وصفت من قبل هيبوقراط (Hippocrates) حوالي 400 سنة قبل الميلاد، وأول محاولة لإعطاء الأساس العلمي لسبب هذا المرض كانت من قبل جراح سفينة الأسطول الملكي البريطاني، جيمس ليند (James Lind) . [1]

و الإسقربوط داء مشترك بين أولئك الذين يجدون صعوبة في الحصول على الفواكه والخضروات الطازجة، مثل البحارة و الجنود في المناطق النائية و المعزولة .

وفي مايو 1747م قدم ليند لبعض أفراد الطاقم حصة من البرتقال والليمون واحدة يوميا، بالإضافة إلى الحصص العادية، والبعض الآخر استمر في إعطائهم عصير التفاح و الخل و حامض الكبريتيك أو مياه البحر، مع وجبتهم الغذائية. فأظهرت النتائج بشكل قاطع أن الحمضيات تمنع هذا المرض و هذا لاحتوائها على حمض الاسكروبيك.

و نشر ليند عمله هذا في مقاله عن الإسقربوط عام 1753م , وفي تاريخ العلوم تعتبر هذه أول تجربة للمقارنة من نوعها . [1]

2.1. التركيب البنائي لحمض الاسكروبيك:

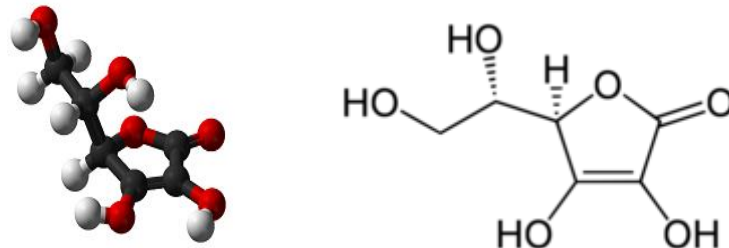
يشبه في تركيبه السكريات الأحادية لهذا يمكن تصنيعه من الجلوكوز. يتركب من ست ذرات كربون متصلة ببعضها ويوجد رابطة مزدوجة بين ذرتي الكربون رقم 2 و 3 ولذا يشبه المركبات غير المشبعة في صفاتها وخواصها ، كما يوجد رابطة كيتونية بين ذرتي الكربون رقم 1 و 4. انظر الشكل (1.I) .

يوجد الفيتامين في عدة متشابهات منها:

- ل – حمض الاسكوربيك -L- Ascorbic acid
- ل – ديهيدرو حمض الاسكوربيك -L- Dehydroascorbic acid

يتميز المتشابهان بفعاليتهم الفسيولوجية للوقاية من مرض الإسقربوط ويمكن أن يتحول كلا منهما إلى الآخر بسهولة .

يمكن أن يتأكسد إلى حمض الجلونيك ثنائي الكيتون وهو يتميز بأنه غير نشط. كما يتأكسد بسهولة في الأنسجة الحيوانية والنباتية عند التعرض للهواء والحرارة والأكسجين.[2][3]



الشكل (I.1): بنية حمض الاسكروبيك

3.I. الخصائص الفيزيوكيميائية:

حمض الاسكروبيك, هو عبارة عن مسحوق أو بلورات بيضاء يتدرج لونها حتى تصبح ذات اصفرار تسود تدريجيا بفعل الضوء , له طعم حامضي لاذع. وهو عديم الرائحة تقريبا... (انظر الملحق (1))

و هو حمض عضوي بسيط يتشابه في تركيبه مع السكريات السداسية من خصائصه :

- يتلف في الوسط القلوي وعند تعرضه للضوء .
 - يذوب بسهولة في الماء إلا أنه قليل الذوبان في الكحول والأسيتون .^[1]
 - يكون ثابت في الأوساط الجافة غير انه يتأكسد بسرعة في المحاليل.
 - عديم الذوبان في الكلورفورم (Chloroform) والنيتروبنزن (Nitrobenzen) ، لذلك يجب أن تحفظ المادة الخام منه في عبوات غير معدنية محكمة الإغلاق بعيدا عن الضوء , في مكان بارد و جاف.
 - يقاوم الهدم في المحاليل الحامضية (رقم ألـ pH أقل من 4) ومن الأمثلة على ذلك طهي الأطعمة في أوساط حامضية (كإضافة قطرات من حمض الستريك).
- [3]

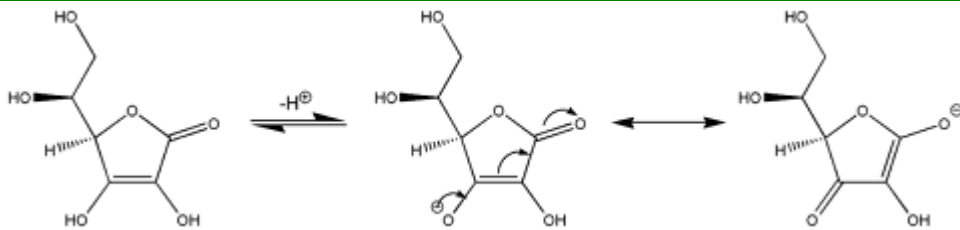


الشكل (I.2) : مسحوق حمض الاسكروبيك

4.I. الخاصية الحامضية لحمض الاسكروبيك:

حمض الاسكروبيك يتصرف كفينيلوكوز كربو كسيلي (vinylogous carboxylic) حيث الالكترونات ذات رابطة مزدوجة . مجموعة الهيدروكسيل (hydroxyl) ذات زوج وحيد و الكربونيل (carbonyl) ذو رابطة مزدوجة من النظام المترافق، لان البنيتان الرئيسيتان للرنين توازنان قاعدة الترافق اللابروتينية (deprotonated) لحمض الاسكروبيك.

مجموعة الهيدروكسيل في حمض الاسكروبيك أكثر حامضية من مجموعات الهيدروكسيل القياسية، و بعبارة أخرى حمض الاسكروبيك قادر على أن يعبر عن الاينول (enolate) حيث الصيغة اللابروتونية مستقرة الاينولات.



الشكل (I.3) : بنية حمض الاسكروبيك و البنية الأكثر استقرار *

* الإلكترون يدفع من البنى الرئيسية المساهمة في القاعدة المترافقة لحمض الاسكروبيك[3]

5.I. مصادر حمض الاسكروبيك:

تتمثل مصادر حمض الاسكروبيك في مصدرين أساسيين ألا و هما النباتي و الحيواني، أما عن أغناهما فهو المصدر النباتي.

أ.مصادر نباتية: (انظر الملحق (2))

حيث أن للفواكه و بشكل اخص حظ كبير من هذا الفيتامين كما هي بعض الخضر .

و نجد أن للخضر و الفواكه ميزة انفرادها بالقسم الأكبر لإنتاج حمض الاسكروبيك بالنسبة للقوائم الغذائية .

و من بين الفواكه الغنية بـحمض الاسكروبيك: البرتقال- الليمون- البطيخ الأصفر- مانجو- كيوي- المندرين- الفراولة. [5]



الشكل (I.4) : عينة للبرتقال و الليمون

أما بالنسبة للخضر فمنها : الفلفل الأحمر الحلو - الفلفل الأخضر - الكرنب الأخضر- البطاطا الحلوة- أوراق الجزر - البطاطس- البصل - الملفوف- الخردل- اللفت.



الشكل (I.5) : بعض الخضروات الغنية بـحمض الاسكروبيك

ب. مصادره الحيوانية:

اللحوم ليست غنية بالشكل الكافي بالنسبة لحك, لكن نستطيع أن نحصل على حمض الاسكروبيك في : - الكبد - الحليب - الغدة الكظرية (موجود فوق الكلية) - الغدة النخامية. أما الحبوب و البقول فتعتبر مصدرا فقيرا لحمض الاسكروبيك.[6]

ج. المحافظة على نسبة حمض الاسكروبيك في الأغذية :

إن تداول وتحضير المنتجات الغذائية تؤثر سلبياً على وجوده بالغذاء، حيث إنه سريع التأثر بالحرارة و الأوكسجين و الأوساط الحمضية و المعتدلة و القلوية ففيما يتعلق بتصنيع عصير الحمضيات فإن حفظه بأوعية محكمة الإغلاق مصنوعة من الصفائح المعدنية أو الزجاج لا يتسبب بفقد ما تبقى منه من جراء عمليات التصنيع إلا بحوالي 10% ، أما حفظه بأوعية كرتونية سواء كانت مبطنه بطبقة من البارافين أو البولي إيثيلين فإنها تؤدي إلى فقد حوالي 75% منه خلال ثلاثة أسابيع حتى لو تم حفظها في الثلاجة لأن هذه العبوات لا تمنع من وصول الأوكسجين للعصير وأكسدته إضافة إلى عمل الجزء العلوي غير المعبأ بالعصير أو الذي يشغله الهواء على أكسدة نسبة أخرى من العصير، في حين تؤدي إضافة الكربونات القلوية للعصير إلى تلف الفيتامين تلفاً كلياً.

أما فيما يتعلق بمحتوى خضار السلطة من هذا الفيتامين، فقد تبين أن تقطيع الخضار والفواكه قبل تناولها بساعتين يؤدي إلى فقد 50% من هذا الفيتامين وحتى لو تم حفظها بالثلاجة، كما تبين أن تسخين البطاطا المسلوقة بعد تقشيرها يؤدي إلى فقد 30% من ما فيها من هذا الفيتامين وأن هذه العملية تؤدي إلى نقص امتصاص الحديد بنسبة 34% لكون هذا الفيتامين يساعد على امتصاصه، وأن عملية تحضير البطاطا الناعمة (مسحوق البطاطا) وإبقائها ساخنة بدرجة 82 مئوية مدة ساعة قبل تناولها يؤدي إلى فقد حوالي 36% من محتواها من هذا الفيتامين، وإلى جانب تأثير هذا الفيتامين بالأكسدة والحرارة فإنه يتأثر بالأوساط المعتدلة الحموضة والقلوية مما يستدعي عدم إضافة الكربونات القلوية لأوساط تحضير الأطعمة الغنية بهذا الفيتامين .

أما فيما يتعلق بتحضير البطاطا قلياً بالزيت فإنها تتلف 25% منه بسبب منع الزيت الهواء (الأوكسجين) من الدخول لداخل البطاطا. [5] [6]

ويوصى لتجنب فقدان حمض الاسكروبيك من الأغذية بـ :

- * شراء حاجة الأسرة من الخضار والفواكه والأطعمة الطازجة كل يوم بيومه ما أمكن .
 - * عدم شراء الخضار و الفواكه و الأطعمة المحفوظة في حال تواجد الطازج منها .
 - * تناول الخضار و الفواكه بحالتها الطازجة من خلال الاستهلاك المباشر .
 - * عدم حفظ و تخزين المواد الغذائية لأكثر من عدة أيام ولو كان بالثلاجة .
 - * تجنب تقشير الخضار والفواكه قدر الإمكان وعدم غسلها بعد التقشير .
 - * تجنب إضافة بيكربونات الصوديوم عند طبخ الخضار والفواكه .
 - * تناول الطبخ مباشرة وتجنب تحضير طبخات لعدة أيام .
 - * تجنب تكرار تسخين الأطعمة .
 - * رفع القدر عن النار عند بدء المواد بالنضوج .
 - * إحماء الفرن بشكل جيد قبل إدخال الأطعمة المراد طهوها إليه .
 - * تسخين المياه المستخدمة بالطهي إلى درجة الغليان قبل إضافتها إلى الأطعمة .
 - * استعمال القدر محكمة الإغلاق في عمليات الطهي .
 - * تقطيع الخضار والفواكه بالطبخ إلى قطع كبيرة قدر الإمكان أو تجنب التقطيع .
- و تبقى المحافظة على حمض الاسكروبيك في الأغذية مسألة صعبة لأنه شديد التأثير بالهواء و الحرارة و الضوء . [5] [6]

6.I التحضير الصناعي :

يتم تصنيع حمض الاسكروبيك انطلاقا من الجلوكوز، و ذلك من خلال خمس خطوات .

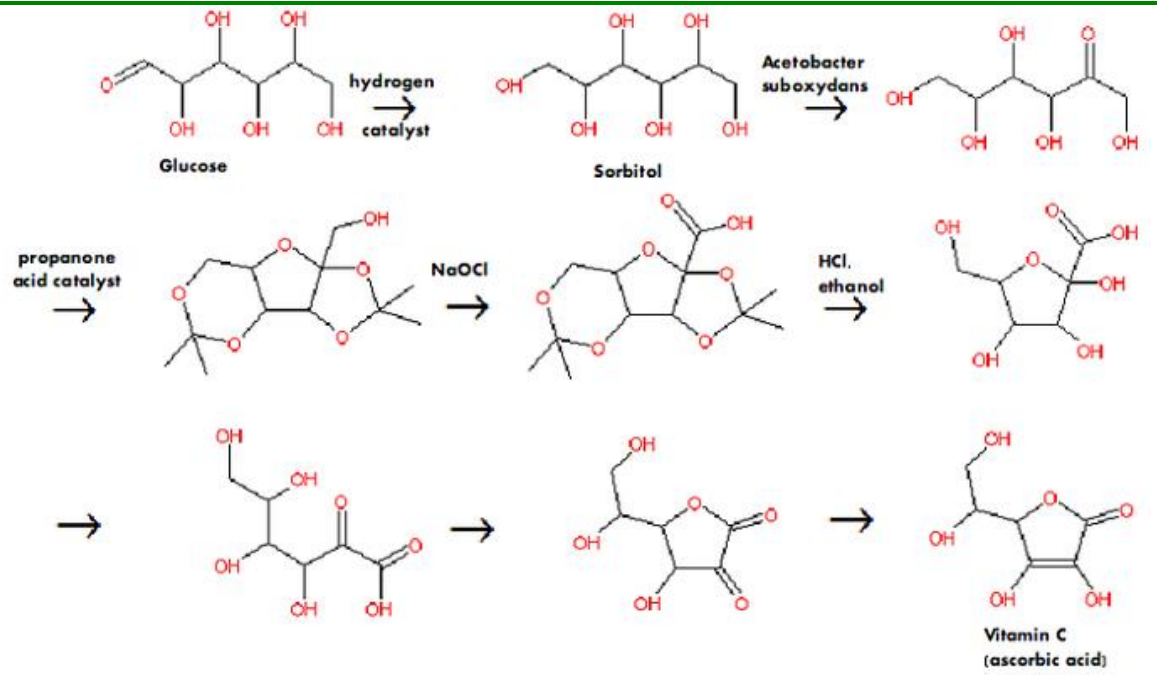
أولا: الجلوكوز إلى pentahydroxy aldose, نزل إلى sorbitol, الذي بعدها أكسد بواسطة Acetobacter , للأكسدة بشكل انتقائي يجمع فقط احد مجموعات hydroxy الستة في أل sorbitol .

معالجة مع البر وبتانون propanone (أستون acetone) و حمض محفز ثم يحمي أربعة من مجموعات الهيدروكسيل hydroxyl في ترابط 1 acetal .

مجموعات الهيدروكسيل الغير محمية تؤكسد كيميائيا إلى حامض كاربوكسيلي بالتفاعل مع صوديوم هيبوكلوريت sodium hypochlorite .

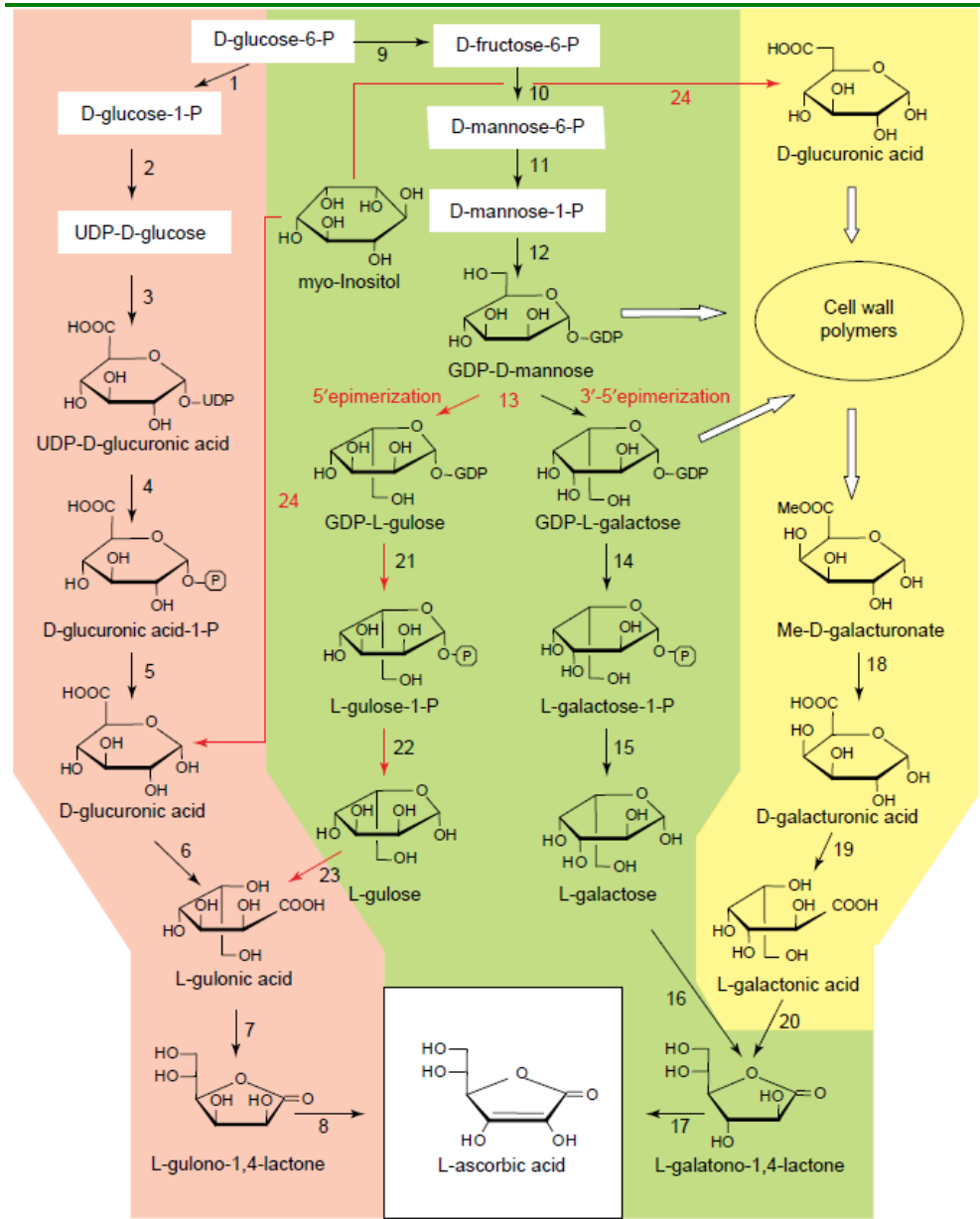
تهدرج مع الحمض ثم تنقل مجموعتنا الاسيتال الاثنان . الإزالة تسبب تفاعل تشكيل ملح استر لإنتاج حامض الاسكروبيك .

كل من الخطوات الخمس لها مردود يتعدى 90% . [3] [7]



الشكل (6.I) : تحضير حمض الاسكروبيك

7.I. أهميته الحيوية:



الشكل (I.7) : التصنيع الحيوي لحمض اسكروبيك

حمض الأسكروبيك عامل مختزل ولهذا فهو مطلوب لحفظ المعادن في الحالة المختزلة مثل الحديد +2 والنحاس +2 وبذلك فهو يعزز امتصاص الحديد عن طريق إبقائه في الحالة المختزلة اللازمة لامتصاص الحديد. الحمض مطلوب أيضاً لإضافة مجموعة الهيدروكسيل إلى البروليل والليسيل) البرولين والليسين (باينزيمي بروليل و ليسيل هيدروكسيليز على الترتيب prolyl and lysyl hydroxylase أثناء عملية تصنيع الكولاجين [3] [6].

مطلوب أيضاً لهدم الحمض الأميني تيروزين أثناء تصنيع هرمون الأدرينالين .
الحمض مهم في تصنيع أحماض المرارة لأنه مطلوب في إضافة الهيدروكسيل إلى ذرة الكربون-7 ألفا. تحتوي قشرة الغدة فوق الكلوية على كميات كبيرة من الحمض لاستخدامه في تصنيع الهرمونات الاستيرويدية مثل الكورتيزون والألدوستيرون. ويمكن أن يعمل حمض الأسكروبيك كمضاد للأكسدة عن طريق اختزال التوكوفيرول المتأكسد في الأغشية ومنع تكون النيتروزأمينات أثناء الهضم.[4]

8.I مضاد للأكسدة :

يستطيع حمض الاسكروبيك أن يوجد في الصورة المؤكسدة . والصورة المختزلة ، لذا فإنه يؤكسد نفسه لحماية العناصر الغذائية الأخرى من الأكسدة داخل الجسم (العناصر الغذائية التي تدخل في تكوين الأنسجة وأغشية الخلايا) مثل فيتامين أ وفيتامين هـ ومجموعة فيتامينات ب والأحماض الدهنية غير المشبعة المتعددة . أي أنه ضروري لصحة وسلامة جميع خلايا الجسم وأعضائه . [8]

9.I فوائد حمض الاسكروبيك:

وهو يساعد:

- على تكوين كريات الدم الحمراء.
- وكذلك يساعد على نمو الأطفال.
- ويخفض ضغط الدم ويزيد الشهية. [3]
- وهناك دراسات تجري لمعرفة تأثيره في مكافحة الألتهابات المفصالية والسرطانية[8] .

أ.حالات ضرورية يجب فيها تناول حمض الاسكروبيك [8] :

- داء الحفر.
- نزف الدم من اللثة.
- طور النقاهة من الحميات.
- أوجاع المفاصل والأستعداد للروماتيزم.
- الزكام المتكرر.

- النزلة الوافدة أو الأنفلونزا.
- التدرن الرئوي.
- سوء تكوين الأسنان وتأخر بزوغها.
- سوء تكون العظام.
- سوء جبر العظام عند كسرها.
- الحمل والأرضاع.
- التهابات الفم واللثة.
- الحمى القلاعية.
- الهربس.
- القوباء المنطقية.
- قرحة المعدة أو الأثني عشرية.

10.I.سمية حمض الاسكروبيك:

إن تعاطي جرعة تزيد عن جرامين يومياً يؤدي إلى [3] [6] [8] :

- الإصابة بالإسهال.
- تكون حصاة الكلية نتيجة لتكسره في الجسم إلى حمض الأوكزاليك.
- الشعور بالغثيان والإجهاد.
- الإصابة بالإسقربوط الارتدادي.
- التهاب المعدة واضطرابها.

11.I.دراسات حول حمض الاسكروبيك و الأمراض المتعلقة به :

في دراسة سابقة، أظهر عالمان نفسيان من جامعة تكساس للنبات في دنتون بولاية تكساس الأمريكية عام 1960م أن شرب عصير البرتقال قد يدعم معدلات ذكاء أطفال المدارس و يعزو الباحثون تراجع معدلات ذكاء أطفال المستويات الاقتصادية الاجتماعية المتدنية إلى نقص غذائي يعوق النمو الذهني والأداء وأن الأمر قابل للإصلاح . وعلى ذلك ابتكروا اختباراً إذ قاموا بتعريض تلاميذ من الحضانة حتى الصف التاسع و 115

طالباً جامعياً لاختبارات معدل ذكاء تتفق مع أعمارهم .

قاموا أيضاً بتحليل مستويات حمض الاسكروبيك بدمائهم ومن ثم تصنيفهم كأصحاب مستويات مرتفعة و أخرى منخفضة. وكما كان مفترضا وجدوا أنه قد سجل الأطفال أصحاب أعلى مستويات لحمض الاسكروبيك في أجسامهم أعطوا أفضل نتائج باختبارات معدل الذكاء وبمقدار خمس إلى عشر نقاط .

بعدها منحت العينات الأخرى عصير البرتقال لتعزيز نسبة الفيتامين 'ج' في أجسامهم . وعند إعادة تقييمهم بعد ستة شهور من شربهم لعصير البرتقال بالمدرسة , أبدى الأطفال المتمتعون أساساً بنسبة مرتفعة من حمض الاسكروبيك تحسناً طفيفاً في نتائج اختبارات معدل الذكاء، بينما ارتفعت تلك النتائج بشدة لدى الأطفال قليلي حمض الاسكروبيك بمقدار أربع نقاط إضافة لذلك ، وأدى تأثير ارتفاع تركيز حمض الاسكروبيك بالدم إلى ارتفاع تلك النتائج .

خلص الباحثون إلى أن مزيداً من فيتامين حمض الاسكروبيك قد زاد حدة وانتباه المخ لدى من يعانون نقصه ، داعمين بذلك فكرة أن الأطفال أصحاب مستويات حمض الاسكروبيك المرتفعة قد أدوا وظائفهم الذهنية كأحسن ما يكون ، بينما أدى أصحاب مستوياته المنخفضة أداء أدنى .

وفي واشنطن كشفت دراسة طبية جديدة عن أن تعاطي السيدات الحوامل لمكملات حمض الاسكروبيك الغذائية بصورة يومية، بعد دخولها في النصف الثاني من فترة الحمل، يحمي الجنين من مخاطر ومضاعفات الولادة المبكرة.

و أوضح الباحثون أن حمض الاسكروبيك يلعب دوراً مهماً في المحافظة على سلامة السائل الأمنيوسي والأغشية المحيطة بالجنين، وقد ربطت الدراسات السابقة بين المستويات المنخفضة منه، عند الأم، وزيادة خطر التمزق المبكر للأغشية الحامية للجنين، ولكنها لم توضح ما إذا كان استخدام مكملاته الغذائية قد يساعد في تقليل هذا الخطر أم لا. ولتحديد ذلك، قام الباحثون في المعهد الوطني للولادة في مكسيكو سيتي، بمتابعة 120 امرأة حامل تعاطين 100 مللي غرام من حمض الاسكروبيك ، أو دواء عادياً يومياً، بدءاً من الأسبوع العشرين للحمل، حيث أكملت 109 منهن الدراسة.

و وجد الباحثون أن البدء في تعاطي الفيتامين المذكور في الأسبوع العشرين من الحمل، زاد مستوياته بصورة ملحوظة في المجموعة التي تعاطته، وقلل خطر تعرض أفرادها لتمزق الأغشية المحيطة بالجنين، حيث تعرضت 8% فيها لهذه الحالة، مقابل 25% من الحوامل في مجموعة الدواء العادي.

وخلص الخبراء في المجلة الأمريكية للتغذية السريرية، إلى أن مكملات حمض الاسكروبيك قد تمثل وسيلة فعالة ومثالية للمحافظة على الحمل، إلى اكتمال مدته، وتقليل خطر تمزق الأغشية المسؤولة عن 40% أو أكثر من حالات الولادة المبكرة قبل الأوان. لحمض الاسكروبيك أهمية خاصة فيما يتعلق بحفظ الأدمغة المسنة و يمكنك التنبؤ بحالتك الذهنية لدى تقدمك في العمر بمعرفتك كمية ما تتناوله من حمض الاسكروبيك حسبما أظهر بحث أجري حديث .

أ.حمض الاسكروبيك و فقدان العقل:

و دليل ذلك أن باحثي جامعة سيدني الأستراليون قد وجدوا بدراستهم لـ 117 مسنا , أن من يتناولون مكملات حمض الاسكروبيك الغذائية كانوا أقل عرضة بمقدار 45% أن يصيبهم تراجع ذهني حاد مقارنة بمن لا يتناولون حمض الاسكروبيك ، كما أظهرت نتائج اختبار الحالة الذهنية الدنيا المعتمدة . كان ذلك صحيحا بغض النظر عن مستوى التعليم . وعندما تناول أيضا مستخدمو المكملات طعاما غنيا بـحمض الاسكروبيك ، أبدى التدهور الذهني مزيدا من التراجع حتى 32% فقط و هذا ما يدل على أن لحمض الاسكروبيك دور كبير في الحفاظ على سلامة العقل .

إحدى الطرق الذي من خلالها يكافح حمض الاسكروبيك التراجع الذهني هي مكافحته لأمراض الأوعية الدموية المخية و السكتات الدماغية تحديد فقد قام مؤخرا باحثون بريطانيون بجامعة ساوثامبتون بدراسة 921 رجلا وامرأة في عمر الخامسة والستين فأكثر و وجدوا أن أصحاب أعلى مستويات حمض الاسكروبيك بغذائهم ودمائهم قد تمتعوا بأفضل و وظائف معرفية و كانوا أقل عرضة للإصابة بسكتات دماغية قاتلة .

ينظم أيضا حمض الاسكروبيك وظائف الأوعية الدموية تمدد وانقباض الشرايين وسريان الدم - بطرق تثبط ارتحال الجلطات الدموية الذي قد تغلق بدورها أوعية المخ الدموية و بطريقة ما ينجح حمض الاسكروبيك في جعل الترسبات الجدارية أكثر ثباتا، كي لا تنفصل إلى جلطات وعائية .

ديناميكيات السكتات الدماغية حمض الاسكروبيك : إن الإصابة بسكتة دماغية، فقد يعاني صاحبها تلفا مخيا أقل إن كانت مستويات حمض الاسكروبيك بدمه مرتفعة. ذلك ما استنتبهه العلماء من دراساتهم لحيوانات البيئات الشتوية . أثناء السكتة الدماغية، يؤدي انقطاع الأكسجين والجلوكوز إلى دمار الخلايا المخية. بعد ذلك، حين يندفع الدم من جديد، يثير نوبة أخرى من الدمار الخلوي تتلف الخلايا بينما تسترد عافيتها عقب السكتة الدماغية .

يدعى ذلك تلف إعادة السريان وقد يكون له نفس أثر ضربة انقطاع الدم الأولى. والسبب هو السريان المفاجئ للدم والأكسجين والشوارد الحرة بشكل رئيسي مرة أخرى عقب الانقطاع . اكتشف العلماء أن ذلك هو ما يحدث أيضا لدى حيوانات البيئات الشتوية عند استيقاظها عقب سباتها الطويل . ولكن لم تعاني تلك الحيوانات تلفا مخيا بعد ذلك الاستيقاظ ؟ لدى ماجريث رايس من مركز جامعة نيويورك الطبي إجابة جزئية. فأتثناء البيئات الشتوية ، يتراجع تدفق الدم إلى المخ بشكل هائل ، بنسبة 95% وربما أكثر. بيد أنه بالوقت نفسه ، ترتفع مستويات حمض الاسكروبيك بالدم بنسبة 400% وكذلك تتضاعف نسبته بالسائل المخي الشوكي وتظل مرتفعة طيلة البيئات الشتوية .

وتعتقد د. رايس أن تراكم حمض الاسكروبيك هذا يعد حكمة ربانية لأجل حماية أمخاخ الحيوانات من تدفق الشوارد الحرة عند عودة سريان الدم إلى طبيعته و شروع خلايا المخ في حرق الأكسجين بشراهة من جديد .

باختصار، يعمل حمض الاسكروبيك كمضاد تأكسد فائق كي يعادل الشوارد الحرة التي دون ذلك قد تدمر أنسجة المخ . وهذا منطقي إذا أن يؤدي ارتفاع مستويات حمض الاسكروبيك بدماء من يعاني هجوم الشوارد الحرة بأثر سكتة دماغية إلى تقليص تلف خلايا المخ، لتراجع شدة السكتة الدماغية .

ج. تأثير حمض الاسكروبيك في المخ:

جرى نشر أكثر من 400 مقال طبي كإجابة على هذا السؤال . أعظم قدرات حمض الاسكروبيك هي تلك المضادة للتأكسد. يقول الباحث الرائد ليستر باكر أن حمض الاسكروبيك يعد أحد أقوى خمسة مضادات تأكسد تشكل شبكة، جنباً إلى جنب مع فيتامين 'هـ' ، مساعد الإنزيم Q10 حامض الليبويك، والجلوتاثيون. وكمضاد للتأكسد، يعمل على حماية خلايا المخ مما قد تسببه الشوارد الحرة من تلف. وعلى سبيل المثال، أظهرت الدراسات أن لدى مرضى ألزهايمر مستويات من حمض الاسكروبيك في السائل المخي الشوكي أشد انخفاضاً مقارنةً بأناس أصحاء. وفي دراسة حديثة، لم تصب حالة واحدة تناولت حمض الاسكروبيك بداء ألزهايمر .

ثبتت إذا ضرورة حمض الاسكروبيك لأجل أداء مخي أمثل ، حسبما يقول الخبراء، ويحرص المخ على الاحتفاظ بكميات هائلة من حمض الاسكروبيك داخل خلاياه. وتظهر دراسات على حيوانات تجارب أن حمض الاسكروبيك ينفذ بسرعة وبسهولة داخل المخ. وبعد حقن حيوانات التجارب حمض الاسكروبيك ، تمكن العلماء من اكتشافه بأماخهم خلال دقائق .

بيد أن حمض الاسكروبيك أكثر من مجرد مضاد تأكسد. إذ يبسر تنقل الرسائل العصبية خلال المخ . ويؤثر مباشرة على نبضاته الكهربائية، وعلى تصنيع الدوبامين والأدرينالين وإطلاق النواقل العصبية خلال الوصلات الخلوية العصبية .

و باختصار، يعد حمض الاسكروبيك ذو دور رئيسي فيما يتعلق بمواضع الاتصال المخية فائقة الأهمية ، والتي تحدد كم وكيفية انتقال الرسائل العصبية .

و الجرعة المتوسطة اللازمة مقدارها من 500 إلى 1000 ملجم من حمض الاسكروبيك يوميا قد تكفي لحماية المخ . يعتقد بعض الخبراء بكفاية جرعة مقدارها 200 ملجم يوميا .

و لم تلاحظ أي أعراض تسمم لجرعات تصل إلى 20000 ملجم يوميا وهي الكمية التي تناول منها د. لينس بولينج . قد يصاب الشخص ببعض الإسهال أو بعض المضاعفات الأخرى حال تناوله لجرعات عالية من حمض الاسكروبيك إلا أنها تزول بخفضه لهته الكمية .

د.مرض الإسقربوط :

الإسقربوط أو ما يسمى بمرض بارلو هو ضعف الشعيرات الدموية ، من أعراضه نزيف اللثة وتورم المفاصل ، يؤدي إلى ضعف في الجسم عامة والأم في الأطراف وقد يؤدي إلى الموت .

وتشمل أعراض الإسقربوط عند الأطفال ضعفا في الإقبال على الأكل ، اضطراب الهضم ، وعدم زيادة الوزن ، والهياج ، وانتشار بقع زرقاء أو سوداء على سطح الجلد . كما يسبب النقص الشديد في حمض الاسكروبيك تغييرات في بنيان عظام الجسم .

ولا يتعرض الكبار للإصابة بالإسقربوط إلا إذا عاشوا في عزلة يهملون غذاءهم شهورا طويلة و أعراضه عندئذ هو تورم اللثة و نزفها ، وقلقلة الأسنان وسهولة تمزق الأوعية الدموية الصغيرة ، وظهور بقع زرقاء أو سوداء على سطح الجلد ، وتشمل الأعراض التي تظهر الأنيميا وهزالا شديدا وآلاما بالذراعين والساقين وسرعة النبض وضيق النفس .

وقد عُرف مرض الإسقربوط منذ القدم، وكان من الشائع انتشاره بين البحارة، وذلك لندرة تناولهم للفواكه والخضراوات الطازجة أثناء الرحلات الطويلة. وقد تمضي عليهم الأسابيع دون غذاء سوى لحم البقر المملّح والبسكويت الجاف. وفي إحدى المرات، فقد المستكشف البرتغالي فاسكو داجاما قرابة 100 من أصل 170 من رجاله بسبب الإسقربوط. وفي عام 1753م، أثبت الطبيب الاسكتلندي جيمس لند أن تناول البرتقال والليمون يؤدي إلى الشفاء من الإسقربوط، وأن إضافة عصير الليمون إلى الطعام يمنع الإصابة بالمرض. وفي عام 1795م، أخذت البحرية البريطانية بنصيحته وبدأت توزيع حصص يومية من العصير على رجالها

ومن الأمور المثيرة أن البحارة العرب لم يصابوا بمرض الإسقربوط رغم بقائهم شهورا في البحر و ذلك بسبب اعتمادهم على التمر في الغذاء، حيث أن التمر يحتوي على كميته كافيته من حمض الاسكروبيك.

يعالج الإسقربوط بإمداد الجسم بما ينقصه من حمض الاسكروبيك بالجرعات التي يصفها الطبيب المختص ، والعودة إلى الغذاء الصحيح المتضمن الفاكهة والخضراوات الطازجة ، وعند ذلك تختفي الأعراض بسرعة .

12.I. التأثير الدوائي والاستطباب :

يستخدم لعلاج مرض الإسقربوط, Scurvy, و له دور في امتصاص الحديد و تثبيته, و يعطى كجرعة وقائية ما بين 10- 20 ملغ يوميا للبالغين (فوق 11 سنة), و بمقدار 35 ملغ للرضع, و التي تكون موجودة عمليا في حليب الأمهات.[7]

و يعطى كجرعة علاجية 1000 ملغ يوميا و بجرعات متقطعة ولمدة أسبوع, بعد ذلك 500 ملغ يوميا و حتى زوال الأعراض.

الكمية الكافية منه 1500 ملغ, لكن يحذر على الحوامل والمرضعات أخذ تلك النسب.

.. (انظر المالح (3))

يتنافر مع القلويات و مع شوارد المعادن الثقيلة وخصوصاً النحاس و الحديد و النترات و كبريتات الصوديوم, و المواد المؤكسدة, تزداد الأكسدة بتعرضه للحرارة و الضوء.

يوجد بأشكال صيدلانية: إبر حمض الاسكروبيك, مضغوطات Tablets في كل مضغوظة 500 ملغ, مسحوق, فوار.

يجب أن يحفظ في إناء محكم الإغلاق, بعيدا عن الضوء و الرطوبة, و يجب أن يكون الإناء غير معدني .

ملخص الاستعمالات:

- علاجياً: يستخدم حمض الأسكروبيك لعلاج أمراض نقص هذه المادة في الجسم كمرض الإسقربوط نزف اللثة.
- صيدلانياً: يستخدم كسواغ مضاد للأكسدة.

قائمة المراجع:

5. د. صبري القباني: الغذاء لا الدواء، بيروت 1992.
6. أحمد قدامة: قاموس الغذاء والتداوي بالنبات، بيروت 1982
7. حسن – د. ابراهيم محمد ابو عرب – د. عاطف انور 2003، تحليل الأغذية (الطبعة الثانية) دار الفجر للنشر والتوزيع، القاهرة، النزهة الجديدة.
1. Brown, Stephen R. (2003). *Scurvy: How a Surgeon, a Mariner, and a Gentleman Solved the Greatest Medical Mystery of the Age of Sail*. New York, NY: St. Martin's Press.
2. Dr. Steve Hickey & Dr. Hilary Roberts, *Ascorbate: The Science of Vitamin C, An Honest Bombshell* (2004).
3. http://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%81%D9%8A%D8%AA%D8%A7%D9%85%D9%8A%D9%86_%D8%AC
8. Rima Apple, *Vitmania: Vitamins in American Culture* (Rutgers University Press) – Trade paperback (1996).

1.II. المقدمة:

حامض الاسكوريك هو عبارة عن مركب ذائب في الماء ضمن مركبات أخرى موجودة بالجسم . لإيجاد كمية حمض الاسكوريك في عينة ما نقوم باستخدام عدة طرق.

المعايرة حمض أساس: حيث تعتبر الاحماض الفينولية أحماض ضعيفة.

المعايرة مؤكسد مرجع: حيث تعتبر الاحماض الفينولية مرجعات قوية.

كما توجد هناك طرق تعتمد على التلوين ونزع التلوين في طول موجي معين و هي طرق طيفية (Spectrophotométrie)، لكن بالرغم من الاعتماد على هذه الطرق و التقنيات التقديرية المذكورة، فان احد لا ينكر أن لكل طريقة ايجابياتها و سلبياتها، من هذه السلبيات تضخم الاخطاء التجريبية و ذلك لكثرة الخطوات و زمن القياس الطويل نسبيا، لذلك اقترحت الطرق الكهروكيميائية كبديل أكثر دقة.

الطريقة الكهروكيميائية هي انسب الطرق التحليلية للتقدير الكمي لحمض الاسكوريك لما تتمتع به من ايجابيات و المتمثلة في: حساسيتها؛ قلة تكلفتها؛ سرعتها و الكم الهائل من المعلومات المفيدة التي توفره، حيث كانت الخصائص الكهروكيميائية هي العوامل الأساسية التي تم توظيفها لتقدير كمية حمض الاسكوريك لوجود علاقة بين كثافة التيار الكهربائي و تركيز الحمض المدروس[1].

و لأنها بسيطة و تفاعلاتها تتم من خلال آلية بسيطة، ستكون الطرق الكهروكيميائية البديل الأفضل للطرق التقليدية لتقدير حمض الاسكوريك[2][3][4].

2.II. مزايا الطرق الكهروكيميائية التحليلية:

تتميز الطرق الكهروكيميائية بالعديد من المزايا و الجوانب الايجابية جعلتها تنصدر طرق التحليل الكيميائي سواء الكيفي أو الكمي و تكون طريقة مقترحة كبديل للطرق التقليدية، نعدد أهمها في مايلي[5]:

- تعتبر من أدق طرق التحليل.

- الطريقة يمكنها تحليل أي مادة و مهما كانت طبيعتها و في أي وسط مختار (مائي، عضوي)، (حمضي، قاعدي).
- معظم العمليات الكيميائية و الحيوية، بما في ذلك عملية الإرجاع، تتم وفق آليات كهروكيميائية.
- أنها لا تتطلب إلا كمية محدودة من المادة المدروسة.
- أنها تسمح لنا بدراسة تأثير العديد منها: درجة الحموضة، طبيعة الالكترونوليت و المذيبات وغيرها.
- أنها طريقة لا تتطلب كواشف أو مواد كيميائية ماعدا الالكترونوليت المساعد.
- طريقة تتميز بحساسية عالية، وانخفاض تكاليفها.
- طريقة تتيح امكانات كبيرة للبحث في مجالات لا حصر لها مثل الكيمياء و البيولوجيا و الطب، خاصة و أنها تظهر تأثيرات الأدوية و مضادات الأكسدة.

3.II. المواد التي يمكن دراستها كهر وكيميائيا:

- المنتجات الغذائية.
- المنتجات المستخدمة في مستحضرات التجميل.
- المنتجات الصيدلانية.
- المستخلصات النباتية و المواد المضافة النشطة بجيولوجيا.
- المواد البيولوجية مثل مصل الدم البشري و الحيواني [5].

4.II. أسس الدراسة الفولطأمبيرومترية لحمض الاسكروبيك:

فكرة التحليل الفولطأمبيرومترية لحمض الاسكروبيك او لغيره من المواد الفعالة اقترحت بعد إعادة النظر جذريا في الطرق التقليدية المعتمدة في تقدير المواد الفعالة المدروسة. هذا الطرح الجديد وضعت له أسس نظرية جديدة فيها برهان لطرائق و آليات تتركز على الاكسدة و الارجاع و تم ذلك من خلال وضع علاقات رياضية جديدة لحساب العوامل الحركية للعمليات التي تجري على الأقطاب [5]، و وضعت أيضا مقاربات جديدة لمعالجة الإشارة التحليلية الناتجة.

الحلول المبتكرة التي اقترحت في هذا المجال تُحقّق منها على المستويين النظري والعملي، وهو تقدم لا يمكن إنكاره في التحليل الكمي للمواد الفعّالة.

و تتلخص أسس دراسة طرق التحليل الفولطأمبيرومترية في معرفة نقطتين مهمتين هما:

- معرفة التقنية الفولطأمبيرومترية المستعملة.
- معرفة الخصائص الكهروكيميائية للمواد المدروسة.

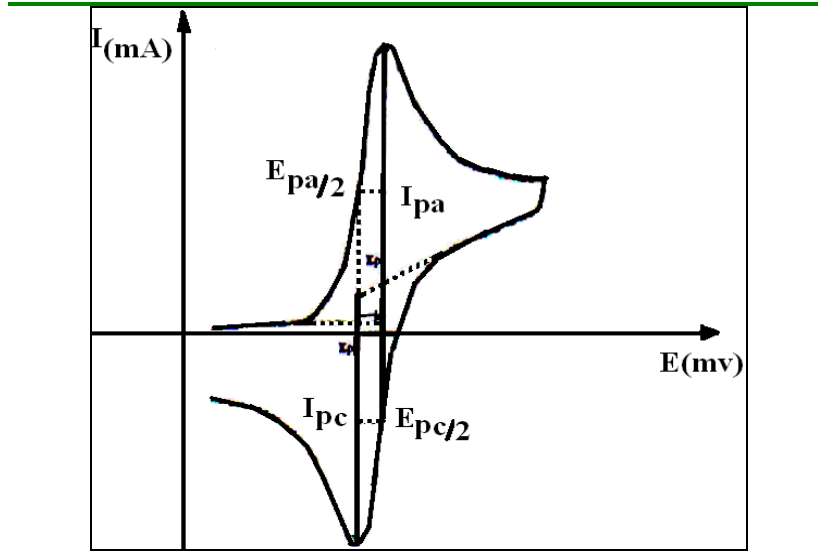
وستنظر للنقطتين بالتفصيل.

5.II. التقنية الفولطأمبيرومترية:

التعريف: إنّ تقنية الفولطأمبيرومترية هي واحدة من طرق التحليل الكهروكيميائي، وفيها يطبق فرق الكمون المتغير على مسرى العمل بالنسبة للمسرى المرجعي. تسمح هذه الطريقة على الخصوص بتحديد الشروط التي ينجز فيها تفاعل الأكسدة والإرجاع، وكذا تقدير درجة عكوسية جملّة (أكسدة- إرجاع)، كما تسمح أحيانا بتحديد آلية التفاعل عند المسرى خاصة عندما تشترك تفاعلات كيميائية في نقل الإلكترونات (الآلية ECE.EE.EC) وكذلك تحديد ثوابت السرعة للتفاعلات الكهروكيميائية السريعة.

حيث أنّ ظاهرة الانتشار هي المسؤولة الوحيدة عن نقل المواد الفعّالة، أما الهجرة الأيونية يتمّ عزلها باستعمال الكهروليت المساعد. يتم مسح فرق الكمونات في بعض هذه الطريقة بصورة حلّقية، فبعد إجراء المسح مثلا باتجاه فرق الكمونات المصعدية وإنجاز تفاعل أكسدة، يعكس اتجاه تغيرات فرق الكمون لإجراء مسح في اتجاه فرق الكمونات المهبطية. والشكل العام للمنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلّقية ممثل بالشكل (1. II) للحالة الأكثر بساطة التي تحدث فيها عملية أكسدة واحدة متبوعة بعملية إرجاع في المجال المدروس [6][7].

إن المنحنى $I=f(E)$ التجريبي والنظري مميّز بنتوء للتّيّار المهبطي يليه نتوء مصعدي، هذه النتوءات تتميز بالمقادير التجريبية الممثلة في الشكل (1. II):



الشكل (1. II): المقادير الأساسية لمنحنى الفولطأمبيرومترى الحلقي

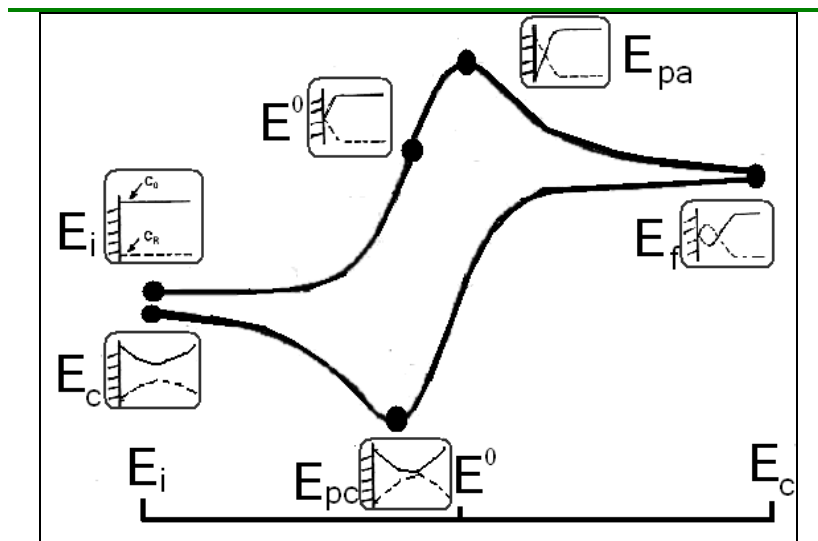
I_{pa} ، I_{pc} : تيارات النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

E_{pa} ، E_{pc} : كمونات النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

$E_{pa/2}$ ، $E_{pc/2}$: كمونات نصف النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

ΔE_p : التغير في الكمونات بين I_{pa} و I_{pc} .

تفسير منحنى الفولطأمبيرومترى الحلقي:



الشكل (2.II): مخطط بياني مفصل للمنحنى $I=f(E)$ لانتقال إلكترون

إن تركيز المواد المتفاعلة R والمواد الناتجة P مشار إليه في منحني الفولطأمبيرومترى الحلقى المعطى بالشكل (2.II) ، عند فروق كمونات مختلفة. تمثل E_{p_c} و E_{p_a} فرق الكمون المهبطي و المصعدي على التوالي^[32].

عند فرق الكمون E_i : ليس هناك أية مادة كهروفعّالة ويكون تركيز المادة المتفاعلة R مساويا C0 في المحلول وكذلك عند المسرى، أما تركيز ناتج التفاعل P فمن البديهي أن يكون مساويا للصفر.

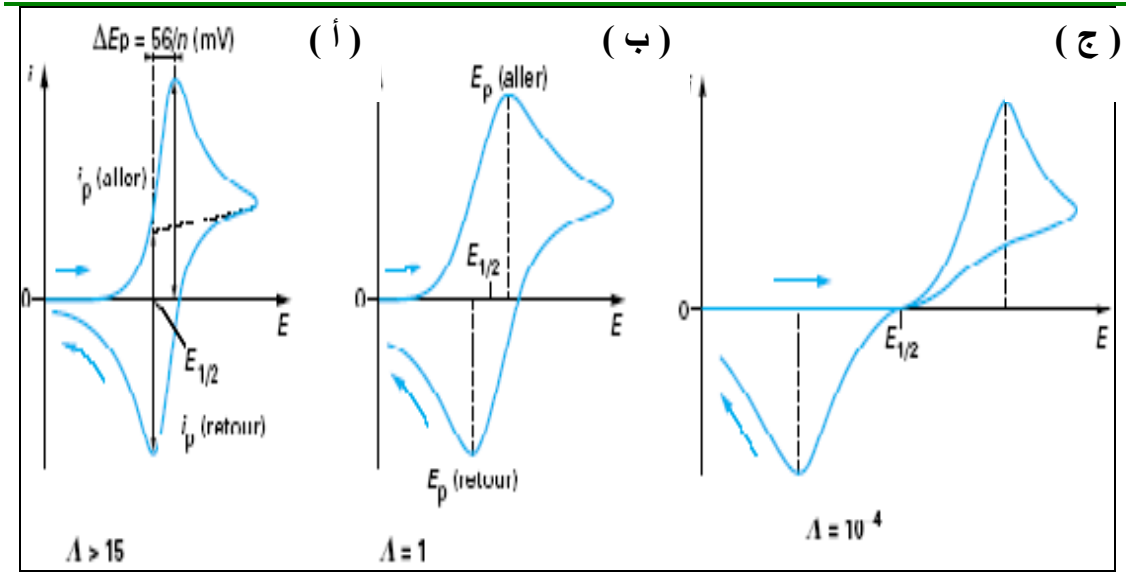
عند فرق الكمون E_0 : تكون المادة الكهروفعّالة R عند المسرى في تناقص، بينما المادة الناتجة P في تزايد .

عند فرق الكمون E_{p_a} : يتناهي تركيز المادة المتفاعلة R للصفر في جوار المسرى، في حين أن تركيز المادة الناتجة P يؤول إلى C0 . وهو ما نفسره بظاهرة استهلاك المادة الكهروفعّالة R في جوار المسرى نتيجة لسرعة المسح العالية.

عند فرق الكمون E_f : يزداد سمك طبقة الانتشار لأن المادة الناتجة تنتشر في المحلول ويتناقص مقدار التركيز إلى أن يتناهي إلى مقدار ثابت، ثم يعكس اتجاه المسح لفرق الكمونات.

عند فرق الكمون E_{p_c} : في هذه الحالة فإن المادة الناتجة P الكهروفعّالة هي التي تكون موجودة عند المسرى، وهي التي تخضع للاستهلاك فيتناقص تركيزها عند المسرى متناهيًا للصفر. في حين أن تركيز المادة R يقترب مرّة أخرى من C0 ونعود من جديد إلى فرق الكمون الابتدائي.

إن الطريقة الفولطأمبيرومترى الحلقية تسمح بدراسة عكوسية الانتقال الالكتروني [8] وحسب الحالات فإننا نحصل على منحنيات الفولطأمبيرومترى الحلقية الموضحة في الشكل (3. II):



الشكل (3. II): منحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقي لـ: (أ) نظام عكوس، (ب) نظام نصف عكوس، (ج) نظام بطيء

– العبارات الرياضية لشدة التيار وكُمون النتوات في حالة انتقال الشحنة :

العبارات الرياضية لكل من التيار والجهد طورت في البداية من طرف الباحثين ريندلس و سيفيك (Rendels et sevik) [9][10]. وكان ذلك من أجل المسح ذهابا فقط للأنظمة السريعة ، وبعد ذلك جاء الباحث ديلهاي (Delhay) [11] حيث خصص دراسته للأنظمة البطيئة ، هذه النظريات قام بتطويرها الباحثان أياب وماتسيده (Matsuda et Ayabe) [12] لتشمل الأنظمة النصف السريعة ، أما الأعمال التي قام بها كل من نيكولسن و شين (Nicholson et Shain) [13] هو الربط بين العلاقات النظرية وبعض النقاط الأساسية للمنحنى التجريبي الناتجة عن المسح الدوري:

– حالة التحول الشحني السريع (النظام السريع):



$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot V^{1/2} \quad (\text{mA}) \quad \text{التيار يعطى بالعلاقة التالية:}$$

$$E_p = E_p/2 + 0.029/n \quad (\text{mV}) \quad \text{والجهد يعطى بالعلاقة التالية:}$$

$$E_{p_a} - E_{p_c} = 0.059/n \quad (\text{V}) \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad \text{الفرق في الجهد بين منحنيات الأكسدة والإرجاع:}$$

$$I_{p_a} / I_{p_c} = 1$$

والنسبة بين التيار المصعدي المهبطي:

– حالة التحول الشحني نصف سريع (النظام نصف سريع):

$$I_p = 2;99.10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S \cdot V^{1/2}$$

التيار يعطى بالعلاقة التالية:

– حالة التحول الشحني بطيء (غير عكوس):

العبارة الرياضية للتيار تعطى كما يلي:

$$I_p = 2;99.10^5 \cdot A \cdot n \cdot (\alpha n)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S \cdot V^{1/2}$$

K_S : ثابت السرعة .

α : معامل التحول.

D_R : معامل الانتشار بوحدة (cm²/s).

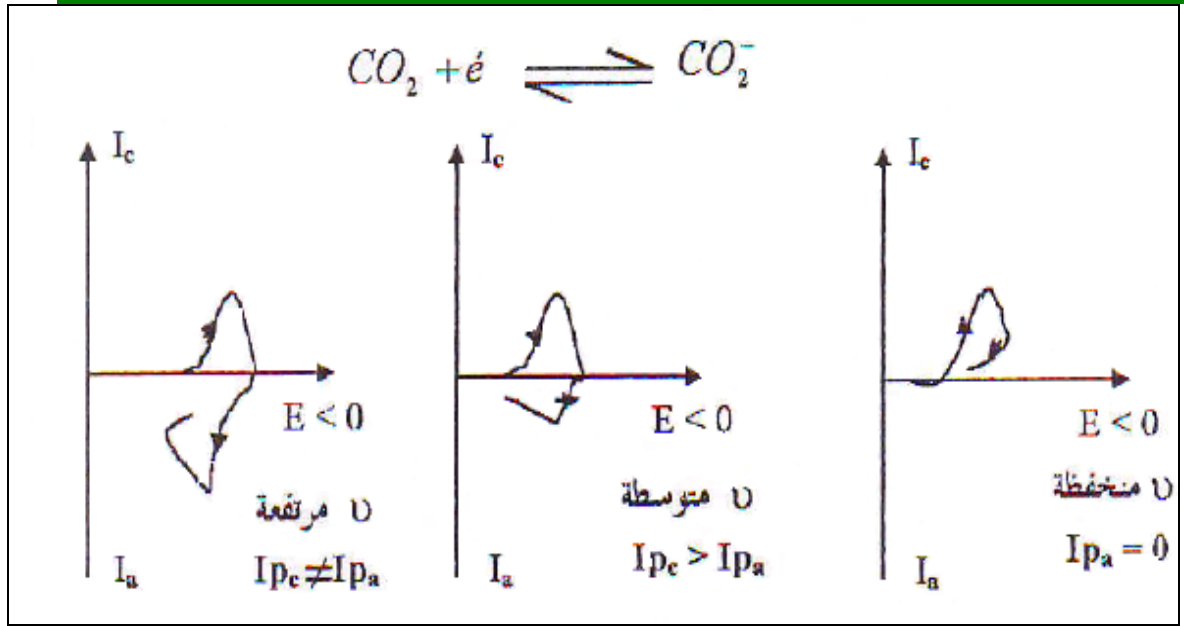
C_R : تركيز العناصر المتفاعلة بوحدة (mol/cm³).

V : سرعة المسح (V/s).

A : مساحة سطح المسرى (cm²).

n : العدد الإجمالي للإلكترونات المتبادلة (المتحولة).

تسمح الطريقة الفولطأمبيرومترية الحلقية أيضا بتوضيح التفاعل الكيميائي الذي يتبع الانتقال الإلكتروني (آلية EC) إذ يكون منحنى الفولطأمبيرومترية الحلقية متعلقاً بسرعة المسح [14]. إن الشكل (4.III) يوضح المنحنى الفولطأمبيرومترية الحلقية لتفاعل كيميائي بعد عملية إرجاع عكوسة أحادية الإلكترون، وهي حالة نلاحظها مثلاً عند إرجاع CO₂ في DMF .



الشكل (II. 4): منحني الفولطأمبيرومترى الحلقي بدلالة سرعة المسح

6.II الخصائص الكهروكيميائية للفينولات:

إن النشاط المضاد للأكسدة عند الفينولات يعتمد على الخاصية الارجاعية لهذه المركبات و المرتبطة بدورها بعدد مجموعات الهيدروكسيل التي يمتلكها الجزيء ووجود مجموعة الكربوكسيل، حيث تتأكسد مجموعة الهيدروكسيل لتعطي زوج الكتروني و ذرتي هيدروجين^[15].



حيث:

Red: المركب الفينولي المضاد للأكسدة (عامل مرجع).

Ox: الناتج (مؤكسد).

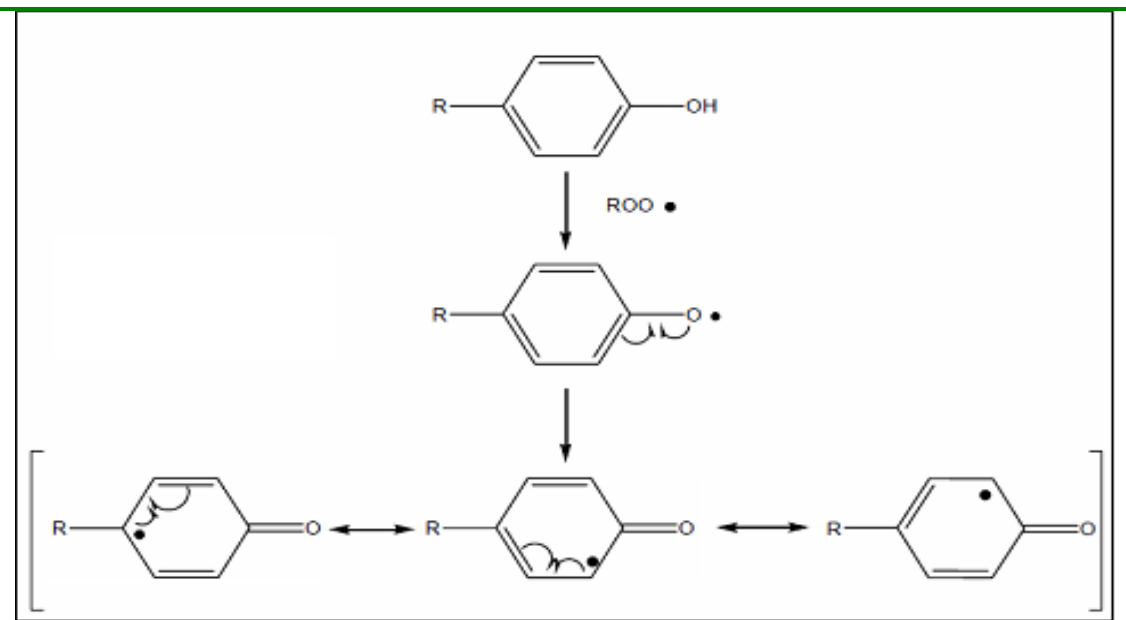
إذ هناك علاقة تداخل بين الإلكترونات المتحركة للحلقة والإلكترونات الأزواج الحرة لذرة الأكسجين حيث يلعب الأكسجين دورا ميزوميريا مانح (+M) للإلكترونات، وعليه فنقصان الكثافة الالكترونية تعمل على اجتذاب إلكترونات الربط الهيدروكسيلية نحو الأكسجين،

وكننتيجة لذلك فإن الحلقة البنزينية تعمل على تسهيل انفصام الرابطة بين O و H بخلاف انفصام الرابطة بين O و C التي تكون أكثر صعوبة.

فسهولة الرابطة بين H-O تجعل هيدروجين الوظيفة الفينولية متحرك مما يمنحه الخاصية الحمضية شأنه شأن الحمض الضعيف.

و حامضية الوظائف الفينولية يمكن أن تتغير كثيرا تبعا للبنية العامة للجزيئية فعلى سبيل المثال: 2,4,6 trinitrophénol يعتبر حمضا قويا (pH=0.71) وهكذا نجد أن مجموعة الكربونيل (C=O) في المركبات (flavonol و Flavone) ذات تأثير ميزوميري صاحب (M)- (لإلكترونات الحلقة البنزينية تزيد من استقطاب الرابطة O-H و بالتالي حركية H أي خاصية الحمضية [16][17][18]، كما أن وجود مستبدلات مختلفة في الحلقة سوف يؤثر على استقطاب الرابطة O-H و يغير من قيمة القدرة الإرجاعية.

بصفة عامة إن أول خطوة في أكسدة المركب الفينولي هي تشكل جذر الفينوكسيل (phenoxy) الغير مستقر و الذي يلعب دور مركب وسيط يمكنه أن يشارك في تفاعلات اقتران، إعطاء البروتونات أو هجوم نيكلوفيلي انظر الشكل (5. II). [19][20][21].



الشكل (5. II): تفاعل أكسدة المركبات الفينولية و تشكل جذر الفينوكسيل

- 1.L.M. Magalhaes, M.A. Segundo, S. Reis, J.L.F.C. Lima. *Anal. Chim. Acta.* 613 (2008) 1–19.
- 2.M. Valko, D. Leibfritz, J. Moncol, M.T.D. Cronin, M. Mazur, J. Telser, *Int. J. Biochem. Cell Biol.* 39 (2007) 44.
- 3.E.N. Frankel, J.B. German, *J. Sci. Food Agric.* 86 (2006) 1999.
- 4.E.N. Frankel, *Food Chem.* 57 (1996) 51.
5. Y.I. Tur'yan ,P.Gorenbein, R.Kohen. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 571 (2004) 183–188.
- 6.Joseph Wang, *Analytical electrochemistry*, 2nd ED, A John Wiley & Sons, INC, Publication, NEW YORK, (2001)1-100.
8. BERNARD. TREMILLON, «électrochimie analytique et réaction en solution », tome 2, réaction et méthodes électrochimies , ED Masson, Paris, Million ,Barcelene, (1993)69-97, 132 -134.
9. J.E.B.Rindles; *Trans Faraday; Soc.*,(1948),44,349.
10. A.Sevick, *Chem. Com. Soc.*, (1948)13,349.
11. P.Delhay,*J.Am.Chem.Soc.*,(1953),75,95.
12. H.Matsuda et Y.Z.Ayabe, *Electrochem.*, (1964), 36, 706.
13. R.Nicholson et I.Schain , *Anal:chem.*, (1964).
14. Allen. J.Bard. Larry . R. Faulkner, «electrochimie principe , methode et application ».ED Masson, (1983), 318-323.
15. Sousa, W. R.; da Rocha, C.; Cardoso, C. L.; Silva, S. D. H.; Zanoni, B. M. N. *J.Food Comp. Anal.* 17 (2004) 619.
- 16 S. Jovanovic, S. Steenken, Y. Hara, M. Simic, *J. Chem. Soc. Perkin 2* (1996) 2497.
17. Jovanovic, S. V.; Steenken, S.; Tomic, M.; Marjanovic, B.; Simic, M. *J. Am.*

Chem. Soc., 116(1994)4846.

18 Blasco, A. J.; González, M. C.; Escarpa, A. *Anal. Chim. Acta*, 511(2004)71.

19 Hotta, H; Ueda, M.; Nagano, S.; Tsvjino, Y.; Koyama, J. *Anal. Biochem.*,
303(2002)66.

20 Trabelsi, S.K.; Tahar N.B.; Abdlhedi, R. *Electrochim. Acta*, 49(2004)1647.

21 Simić, A.; Manojlović, D.; Šegan, D.; Todorović, M. *Molecules*, 12(2007)2327.

1.III. مقدمة :

في هذا القسم تم مباشرة العمل بالطريقة الفولطاًمبيرومترية الحلقية، الموجة المربعة و المسرى الدوار، و فوق الخطوات المشروحة في عرض الطريقة، و بمساعدة التجهيز و المواد المدرجة أسفله و هذا بعد تحضير العينات المراد قيام الدراسة عليها .

2.III. الأجهزة و المواد المستعملة:

العينات: (انظر الملحق (6))

- أقراص دوائية من نوع (vitamine c : SANDOZ) .
- أقراص دوائية من نوع (vitamine c : SAIDAL) .
- أقراص دوائية من نوع (vitamine c : UPSA) .
- الليمون .
- البرتقال .
- عصير البرتقال .

المواد الكيميائية:

تم في هذا الجزء استعمال المواد الكيميائية التالية:

- ماء مكرر التقطر.
- فوسفات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ذو نقاوة (99%) إنتاج (MERCK).
- فوسفات البوتاسيوم (NaH_2PO_4) ذو نقاوة (99.5%) إنتاج (BIOCHEM

CHEMOPHARMA)

- حمض الأسكروبيك ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$) ذو نقاوة (99.7%) إنتاج (MERCK).

الأجهزة المستخدمة:

-الميزان التحليلي نوع (FA2004) بدقة (0.1mg) صنع (Shanghai Sunrise)
(Instrument) . (انظر الملحق (7)) .

-أجريت الدراسة الكهروكيميائية للمستخلصات بواسطة التجهيز التالي :

-جهاز (VOLTALAP 40, 230 V) (PGZ 301 POTENTIOSTAT TYPE) .

صنع من طرف (Radiometer Analytical SAS) ، مرفق ببرنامج تشغيل

(VoltaMaster 4) ... (انظر الملحق (4))

-مرفق بخلية كهروكيميائية مصنوعة من الزجاج (انظر الشكل (1.III)) .

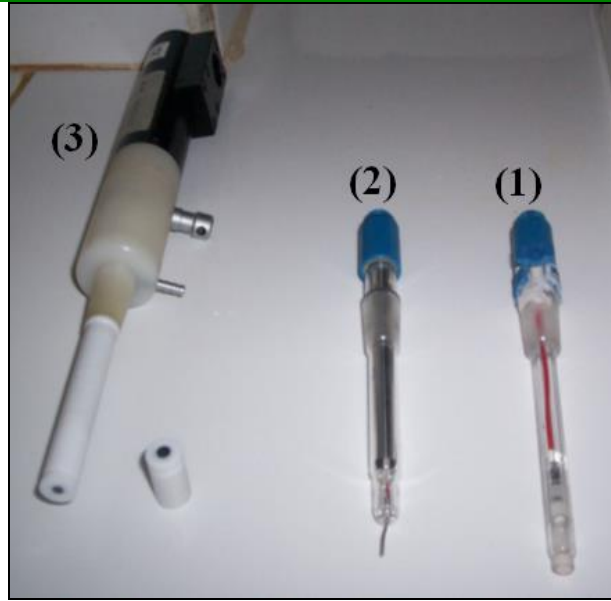
-مرفق بثلاث مساري (انظر الشكل (2.III)) .



الشكل (1.III): الخلية الكهروكيميائية

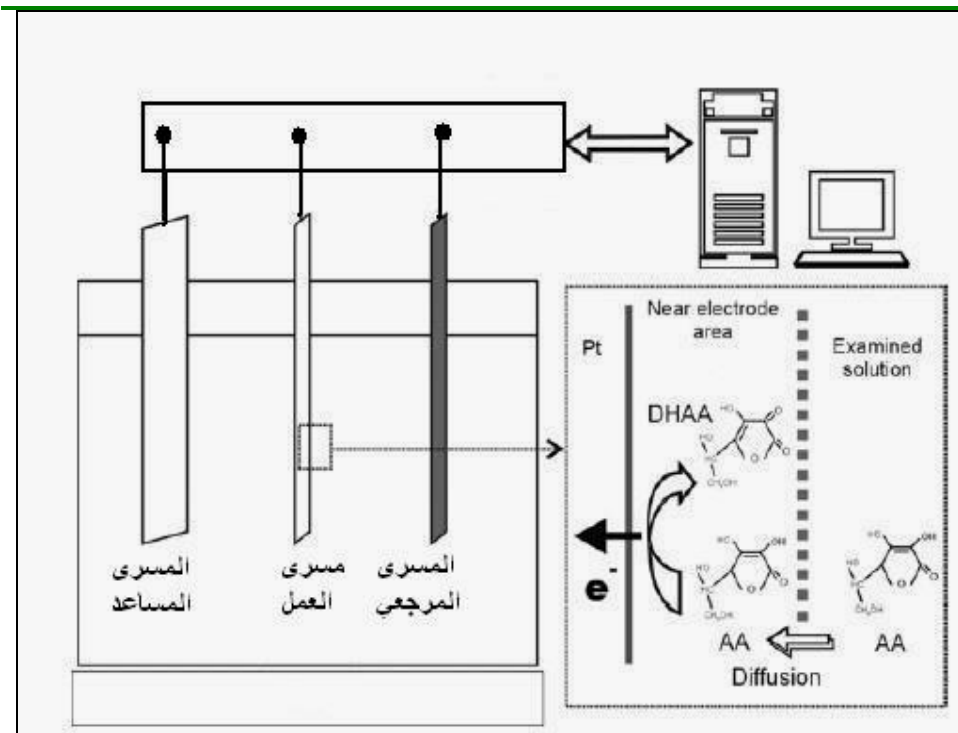
المساري:

- **المسرى المرجعي:** هو إلكترود الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيوم (ECS) صنع (Radiometer Analytical SAS).
- **المسرى المساعد:** له وظيفة وحيدة وهي إغلاق الدارة، وهو عبارة عن سلك من البلاتين قطره 0.5 سم، صنع (Radiometer Analytical SAS).
- **مسرى العمل:** هو الإلكترود الذي تتم عليه تفاعلات الأكسدة والإرجاع، وهو عبارة عن اسطوانة من الكربون الزجاجي قطرها 3 ملم. يتم تنظيف هذا الأخير بعد كل عملية باستعمال ورق خاص «ECSCILG,P54» يحتوي على مادة كاشطة بعدها ينظف بالماء المقطر ثم بالأسيتون ويجفف بورق «JOSEPH»، صنع (Radiometer Analytical SAS).

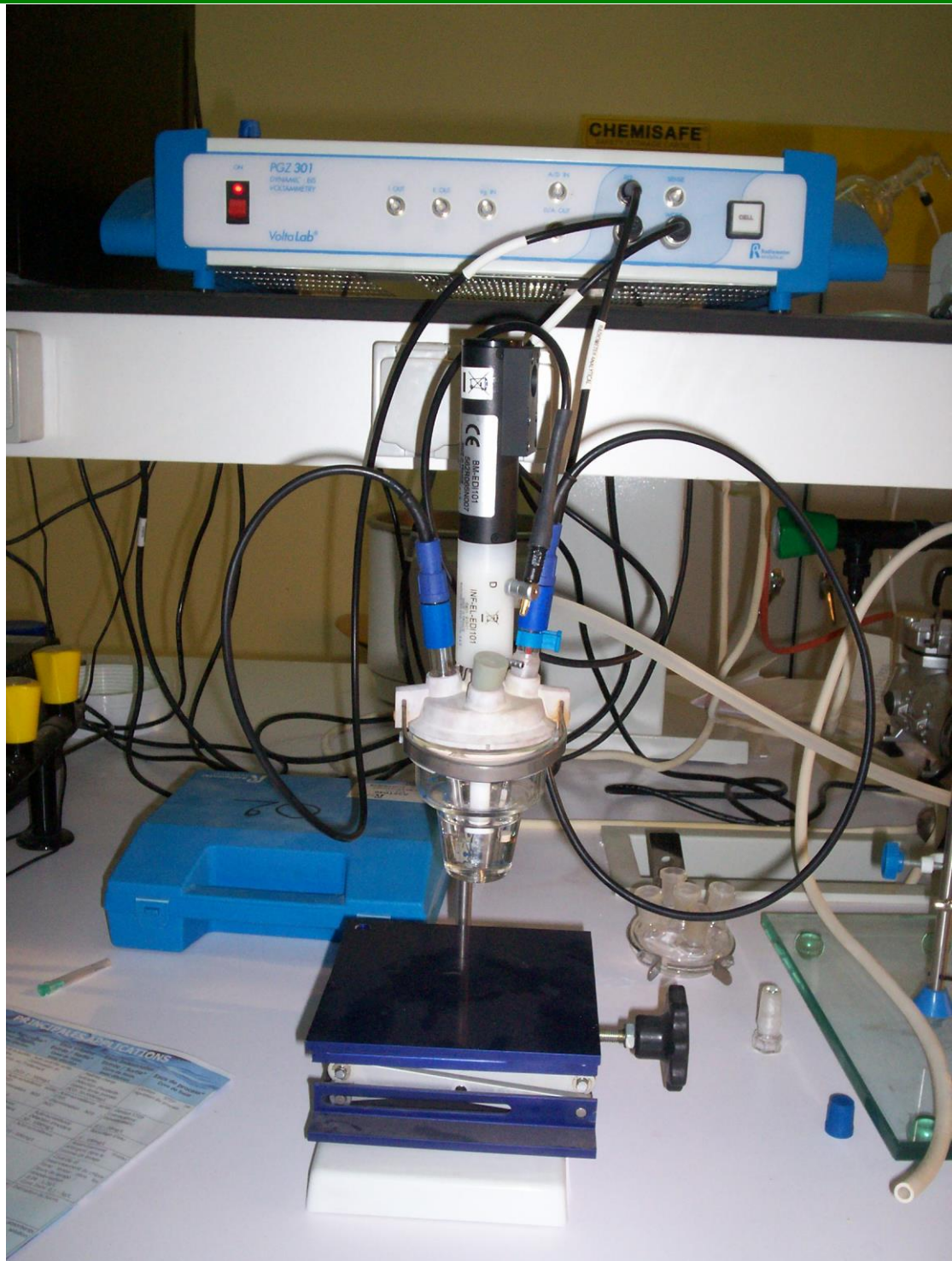


الشكل (2.III): المساري على الترتيب (1) المسرى المرجعي (2) المسرى المساعد (3) مسرى العمل

و تم استخدام التركيب التجريبي الموضح في الشكل (4.III)



(3.III) : التخطيط التركيبي للأجهزة المستعملة في الفولطأمبيرومترى



الشكل (4.III) : التركيب التجريبي للأجهزة المستعملة في الفولطأميرومترى الحلقى

3.III. تقدير حمض الأسكروبيك :

1.3.III. الدراسة الكهروكيميائية لحمض الأسكروبيك :

تحضير المواد وطريقة العمل:

نقوم بتحضير (40 mM) من حمض الأسكروبيك، محلول موقفي (pH = 7.2). ، نحضر الخلية الكهروكيميائية التي تحتوي في البداية على المحلول الموقفي (pH = 7.2) و الكهروليت المساعد.

الكهروليت المساعد: من أجل الحصول على وسط ناقل للكهرباء، نضيف أملاح خاصة يصعب أكسدة شوارد هـ السالبة وإرجاع شوارد هـ الموجبة، حيث استعملنا (KCl) ذات تركيز 0.1M كمادة كهروليتيية، وتمّ الاختيار على أساس الخصائص التالية:

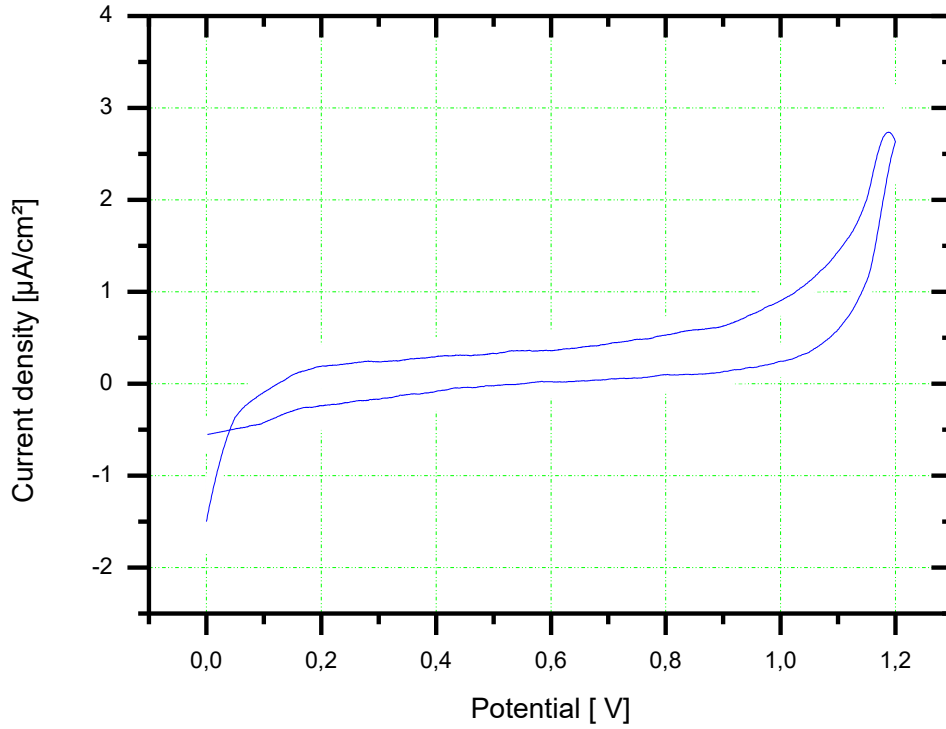
ذوبانيته كبيرة في المذيبات المدروسة لضمان ناقلية كهربائية جيدة.

يجب أن يكون تركيزه أكبر بـ 50 إلى 100 مرة من تركيز المواد الكهروفعالة المدروسة.

يجب أن يكون محايدا كيميائيا عند درجة حرارة ثابتة.

مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد يجب أن يكون واسعا قدر الإمكان.

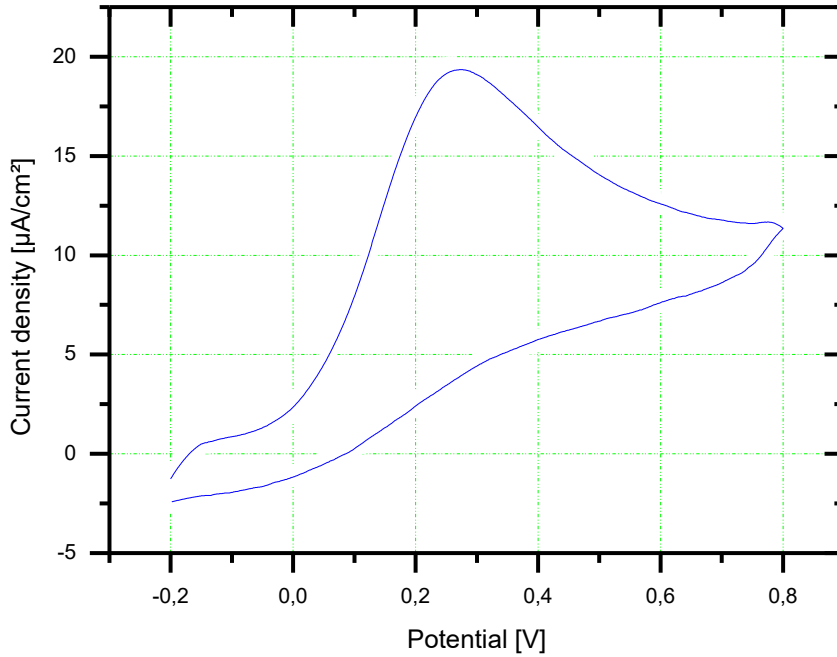
قبل مباشرة الدراسة، قمنا بتحديد مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد مع المذيب على مسري الكربون الزجاجي، حيث حدد المجال من (-200 إلى 800 mV/ECS) في الجهة المصعدية، سرعة مسح تساوي 100 mV/s كما هو موضح في الشكل: المنحنى (1.III):



المنحنى (1.III): المنحنى الفولطأمبيرومترية الحلقي

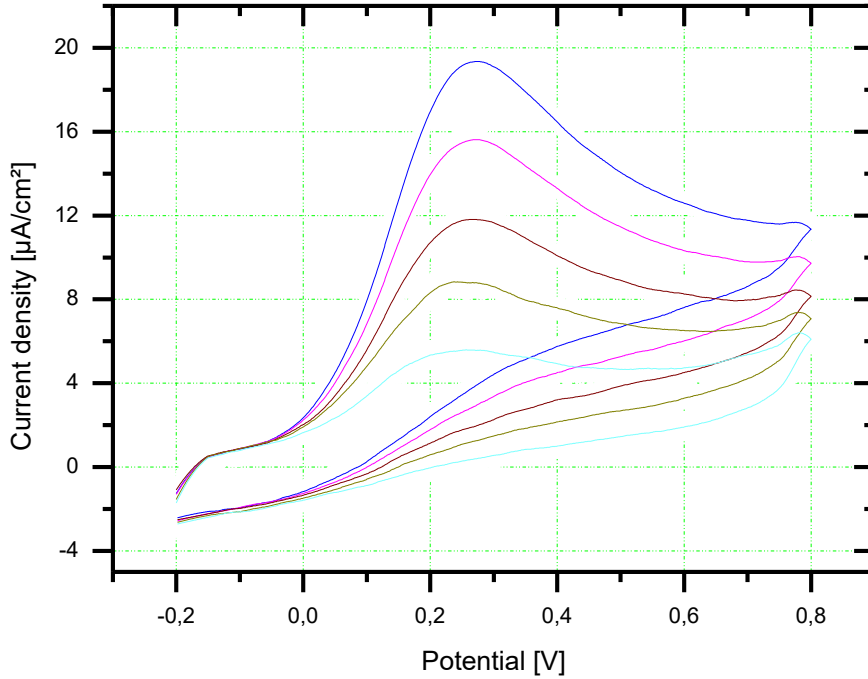
نبدأ برسم المنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقي الخاصة بحمض الأسكروبيك، حيث يتم الرسم وفق تراكيز متدرجة و بالشروط التالية:
الكمون (E) من (-200 الى 800 mV)
سرعة المسح 100 mV/s.

تم الحصول على المنحنيات التالية:



المنحنى (2.III): المنحنى الفولطأمبيرومترى الحلقي لـ (1 mM) لـ (AA)

نلاحظ في المنحنى (2.III) أن لدى حمض الأسكروبيك نتوء مصعدي واحد و لا وجود لنتوء مهبطي و يدل هذا على أن أكسدة حمض الأسكروبيك في هذه الشروط هي تفاعل غير عكوس و نستطيع من هذا المنحنى أن نعرف $(E_p/2 = 0,26V)$ و هو يتطابق مع ما وجد في الدراسات السابقة [30] [41].



المنحنى (3.III): المنحنيات الفولطأمبيرومتريّة الحلقية للتراكيز (1 -0.1 mM) لـ (AA)

نلاحظ في المنحنى (3.III) أن الزيادة المنتظمة لتركيز حمض الأسكروبيك في الخلية يعطي منحنيات فولطأمبيرومتريّة ذات مساحات و كثافة تيار كهربائي متزايدة بانتظام و هذا ما يدل على صحة الخطوات العملية المنجزة، إذا أن أي عدم انتظام في هذه المنحنيات يدل على خلل في الخطوات المنجزة سواء على مستوى التجهيزات أو على مستوى المستخدم، و أهم خلل قد يقع فيه المستخدم لهذه التقنية هو نظافة سطح قطب العمل، فالملاحظ هنا أن تفاعل الأكسدة غير عكوس و بالتالي يجب بعد كل عملية قياس تنظيف سطح القطب جيدا.

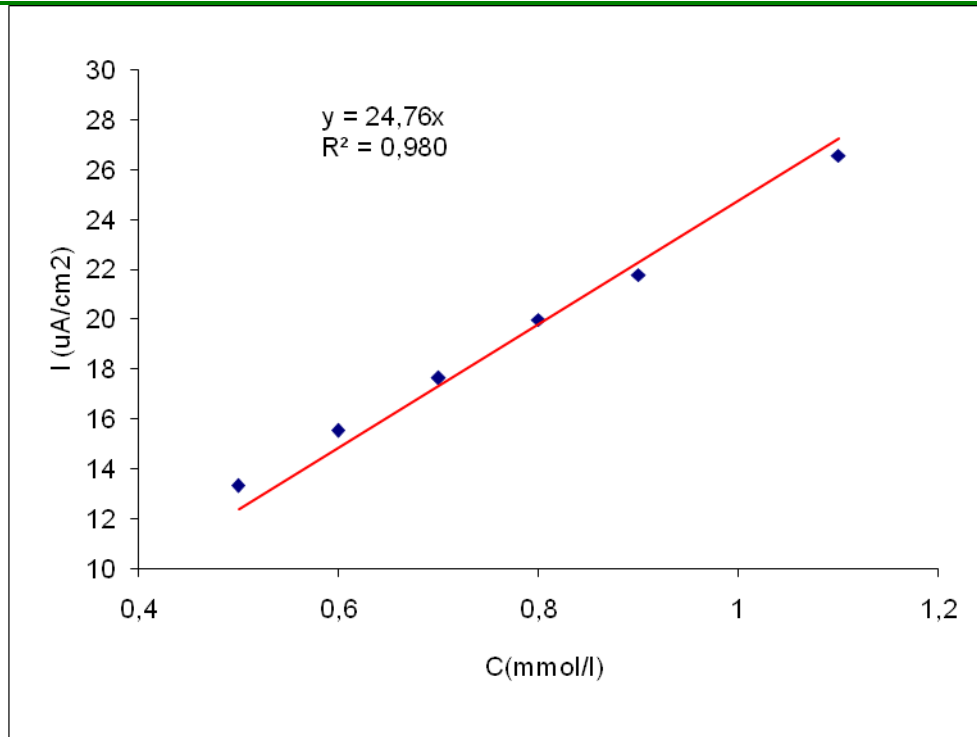
3.III.2.. رسم المنحنى القياسي:

بعد رسم المنحنيات الفولطأمبيرومتريّة الحلقية للتراكيز، نقوم بحساب كثافة التيار لكل منحنى حتى نحصل على منحنى قياسي لحمض الأسكروبيك يمثل كثافة التيار المصعدية بدلالة التركيز $I_a = F(C)$.

C: تركيز حمض الأسكروبيك (mM).

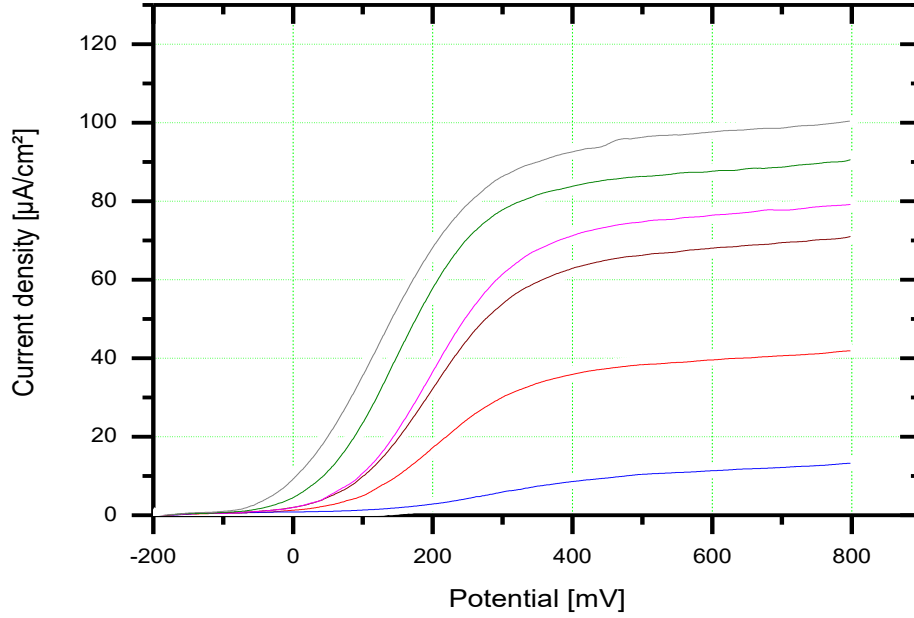
كما يتبين لنا في المنحنى (4.III) .

المنحنى القياسي للفولتامetri الحلقي:



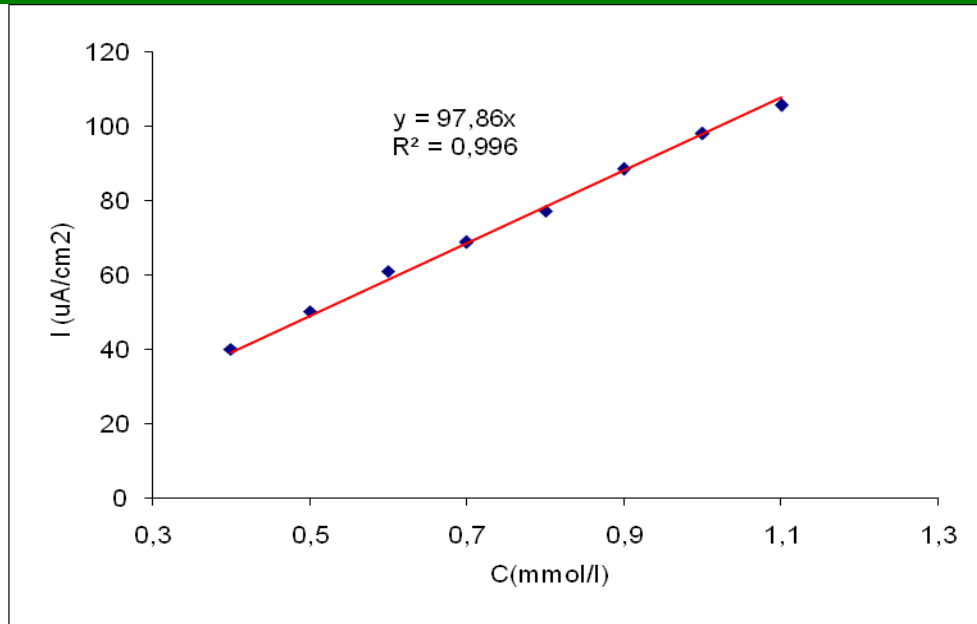
المنحنى (4.III): المنحنى القياسي لحمض الأسكروبيك يمثل كثافة التيار المصعدي بدلالة

$$I = F(C)$$



المنحنى (5.III): منحنيات المسرى الدوار للتراكيز (1 -0.1 mM) لـ (AA)

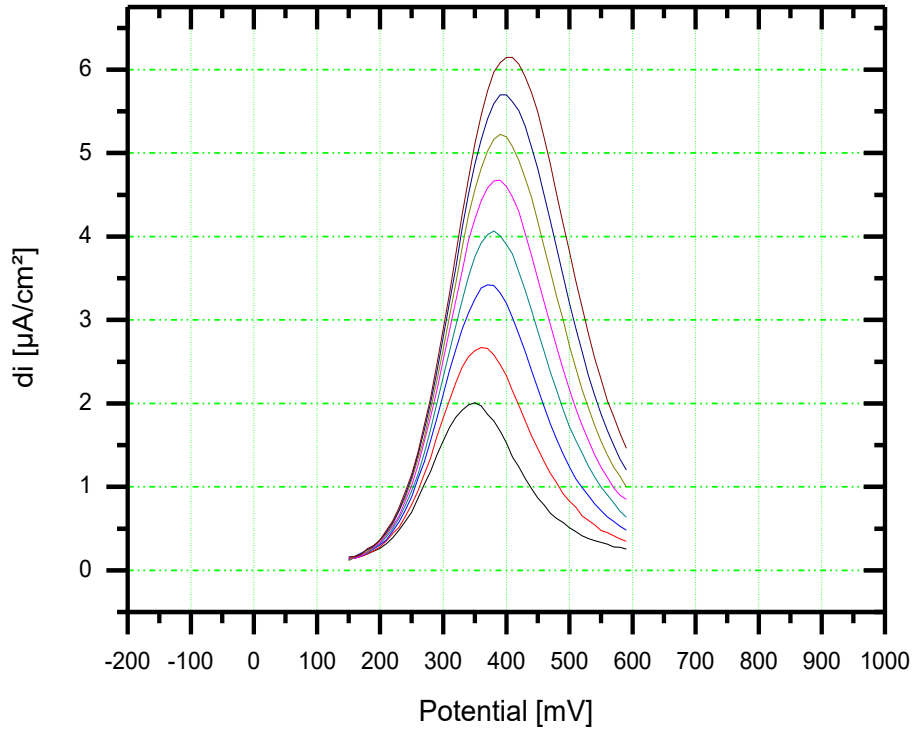
يظهر لنا في المنحنى (5.III) : المنحنيات المعبرة عن التراكيز (1 -0.1 mM) لحمض الاسكروبيك الناتجة بطريقة المسرى الدوار .حيث تظهر المنحنيات في تزايد منتظم ذلك راجع لاختلاف التراكيز و لتناسق و دقة العمل .



المنحنى (6.III): المنحنى القياسي للمسرى الدوار لـ (AA) $I_a = F(C)$

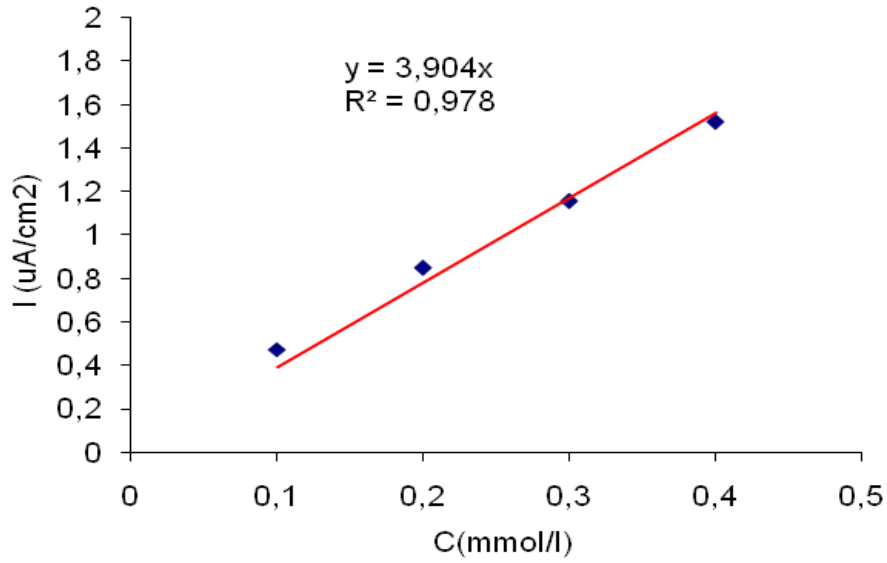
المنحنى القياسي :

بعد الحصول على منحنيات المسرى الدوار للتركيز (0.1 - 1 mM) نقوم بحساب كثافة التيار لكل منحنى حتى نحصل على المنحنى القياسي . ويمثل كثافة التيار المصعدية بدلالة التركيز $I_a = F(C)$.



المنحنى (7.III): منحنيات الموجة المربعة للتراكيز (1 -0.1 mM) لـ (AA)

المنحنى (7.III) : يمثل المنحنيات الناتجة بطريقة الموجة المربعة للتراكيز (1 -0.1 mM) لحمض الاسكروبيك . المنحنيات ذات نظام و تناسق واحد وذلك دال على نجاح التجربة العملية.



المنحنى (8.III): منحنى فولطامتري الموجة المربعة لـ $I_a = F(C)$ (AA)

المنحنى (8.III) هو المنحنى الفولطامتري القياسي الناتج عن منحنيات الموجة المربعة لتراكيز مختلفة لحمض الاسكروبيك الممثل بكثافة التيار المصعدية I_a بدلالة التركيز C . $I_a = F(C)$.

المنحنيات القياسية:

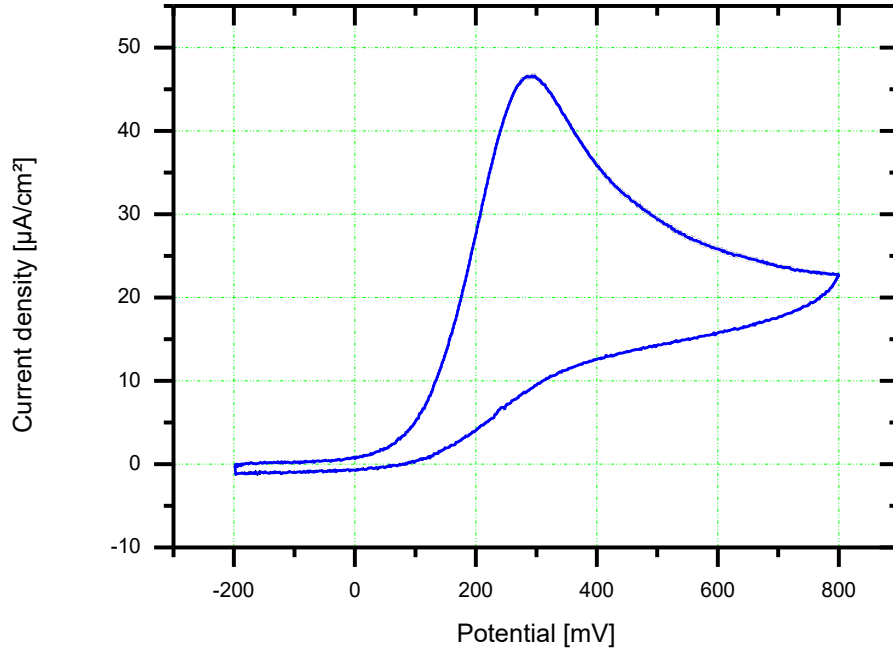
نلاحظ أن المنحنيات القياسية (5.III) و (6.III) و (8.III) لحمض الأسكروبيك جاءت دقيقة بحيث بلغ ($R^2=0,999-0,978$) و هو ما يجعل هذه التقنية دقيقة من حيث النتائج المستخرجة من هذه المنحنيات.

3.3.III. رسم المنحنيات الفولطامتريية للعينات:

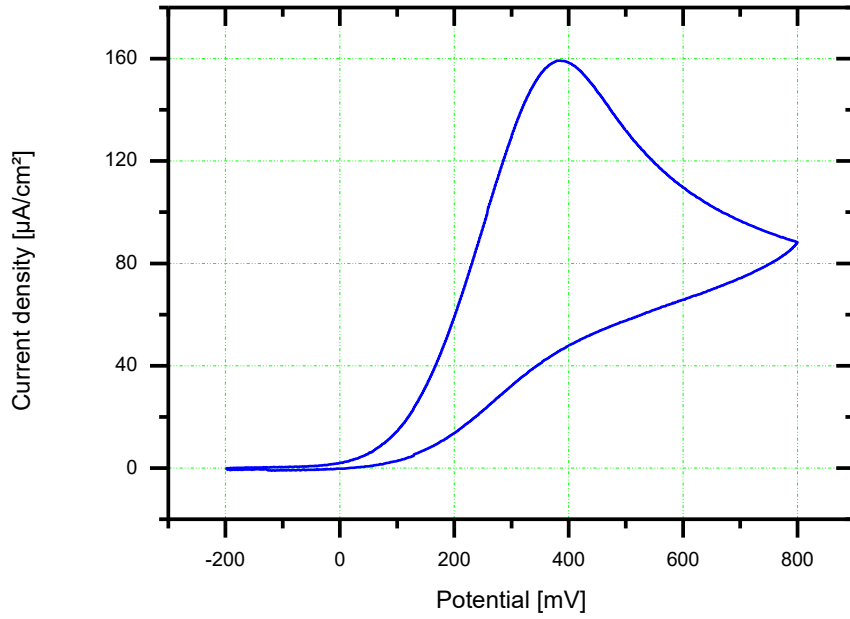
بنفس الطريقة و تحت نفس الشروط السابقة التي تعاملنا بها مع حمض الأسكروبيك نتعامل مع العينات المراد دراستها لنستخرج المنحنيات حسب الطرق الثلاث:

- الفولطامتري الحلقي
- المسرى الدوار
- الموجة المربعة

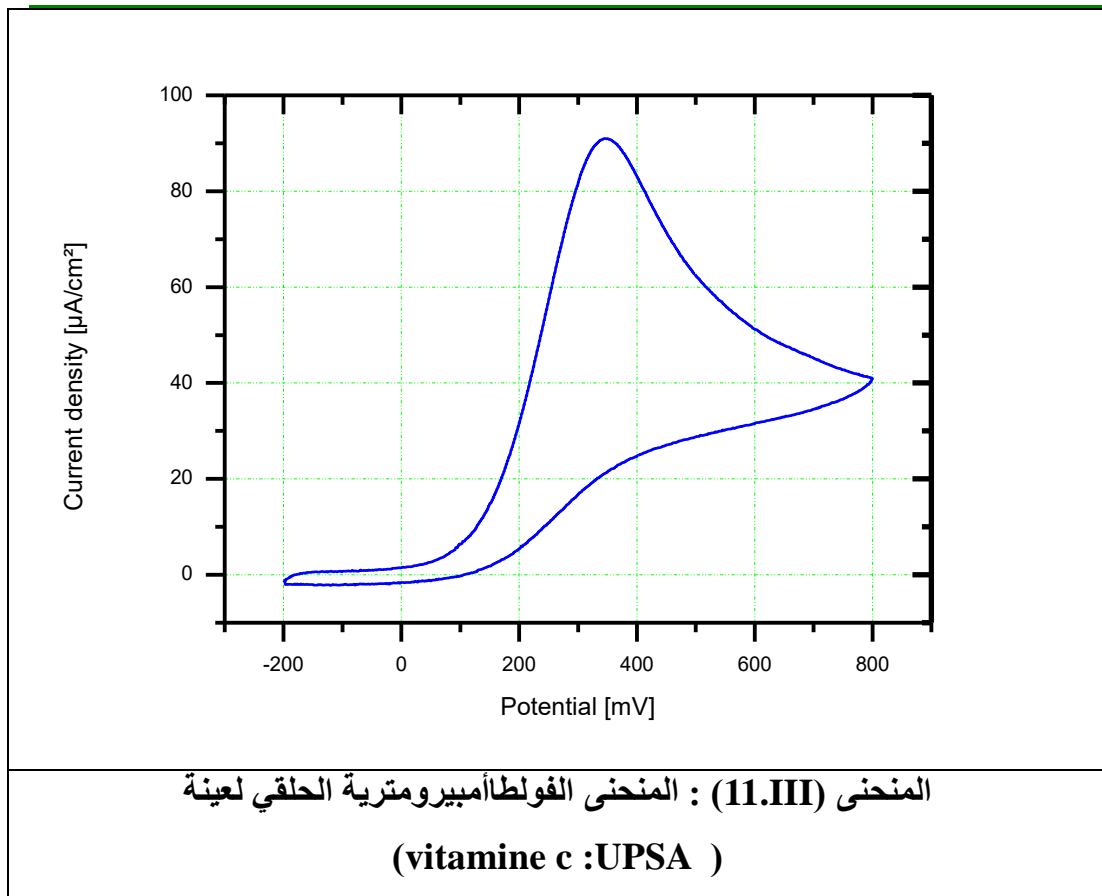
أ. المنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية (CV) للعينات:



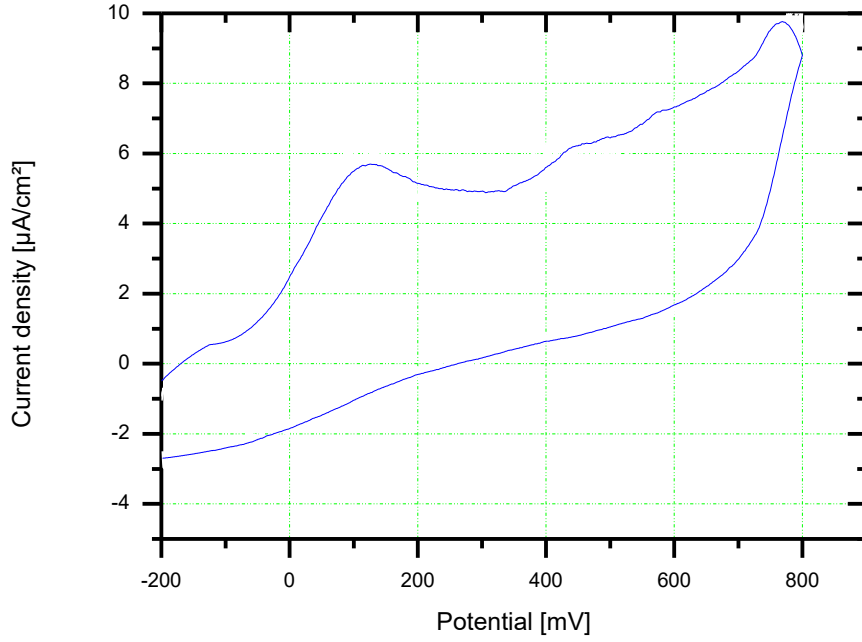
المنحنى (9.III) : المنحنى الفولطأمبيرومترى الحلقى لعينة
(vitamine c : SANDOZ)



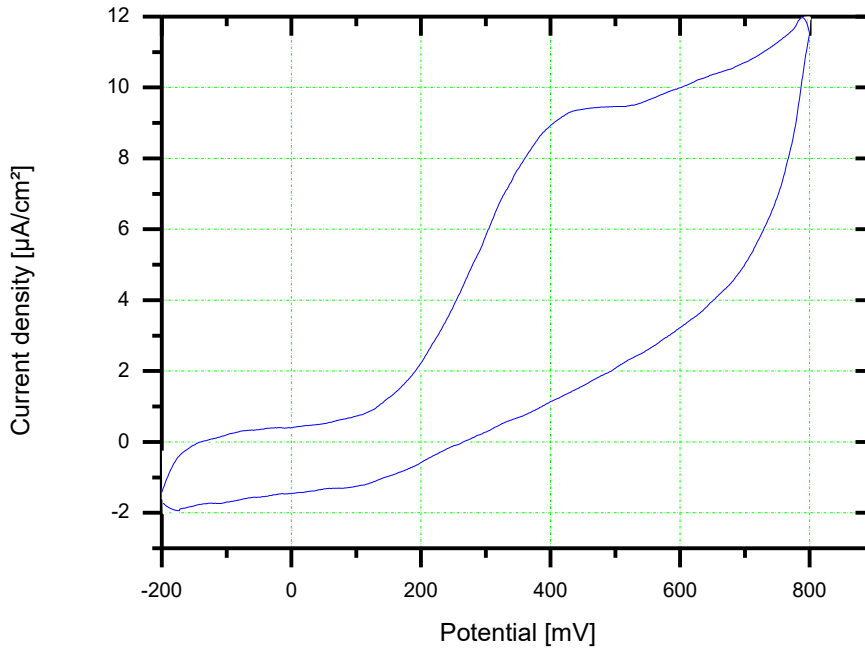
المنحنى (10.III) : المنحنى الفولطامبيرومترية الحلقي لعينة
(vitamine c : SAIDAL)



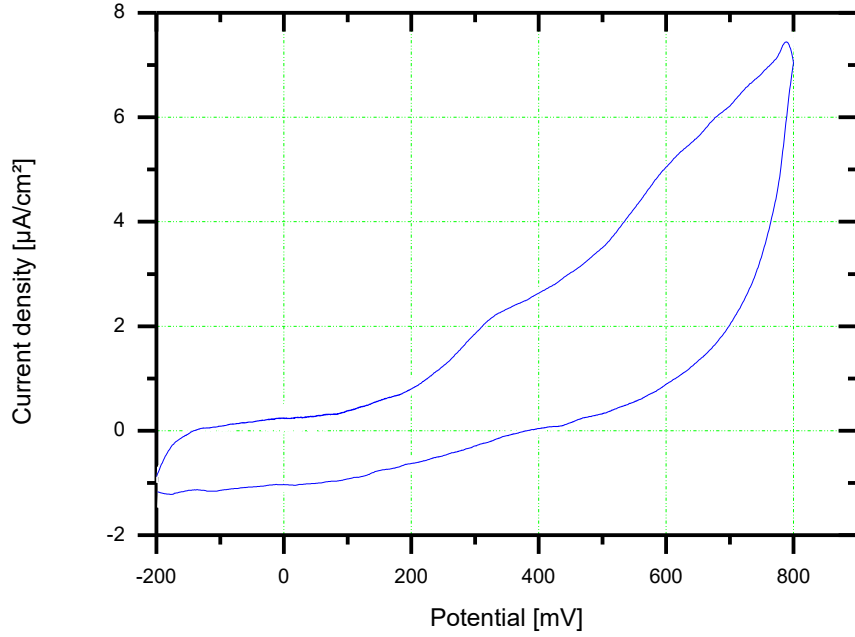
المنحنى (11.III) : المنحنى الفولطامبيرومترية الحلقي لعينة
(vitamine c :UPSA)



المنحنى (12.III) : المنحنى الفولطأمبيرومترية الحلقي لعينة (الليمون)



المنحنى (13.III) : المنحنى الفولطأمبيرومترية الحلقي لعينة (البرتقال)



المنحنى (14.III) : المنحنى الفولطاًمبيرومترياً الحلقى لعينة
(عصير البرتقال)

النتائج: الجدول (1-III):

الكتلة المفترضة (mg)	الكتلة في (kg)	الكتلة في القرص (mg)	الكتلة في الخلية (mg)	C(mM)	كثافة التيار ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	حجم العينة (ml)	وزن العينة (mg)	العينة	
500	--	441.46	16.64	1.89	46.7	--	100	SANDOZ	1
500	--	321.5	56.81	6.45	159.3	--	100	SAIDAL	2
1000	--	889.35	32.94	3.74	90.97	--	100	UPSA	3
--	65	--	2.13	0.242	6	10	--	الليمون	4
--	111.7	--	3.35	0.38	9.48	10	--	البرتقال	5
--	38.5	--	1.54	0.109	2.7	40	--	عصير البرتقال	6

شرح نتائج الجداول (1-III . 2-III . 3-III) :

أولا يأخذ الوزن و الحجم من العينة المراد تقدير حمض الاسكوربيك بها .

يأخذ الوزن نفسه بالنسبة لعينات الأقراص الدوائية (100 ملغ) , أما بالنسبة للعينات الغذائية فقد أخذنا 10 مل من عينة البرتقال وكذلك الليمون بينما كان 40 مل الحجم المأخوذ من عصير البرتقال .

بعد تطبيق طرق الفولطامبيرومترى الثلاث على مختلف العينات و الحصول على المنحنيات , استطعنا تسجيل قيمة كثافة التيار المصعدية لكل عينة . ثم مطابقتها مع عمود الإحداثيات لكثافة التيار المصعدية في المنحنى القياسي لكل طريقة (المنحنيات القياسية المتحصل عليها $I_a = F(C)$: الفولطامبيرومترى الحلقي – المسرى الدوار – الموجه المربعة) . لنستنتج تركيز حمض الاسكوربيك لكل عينة .

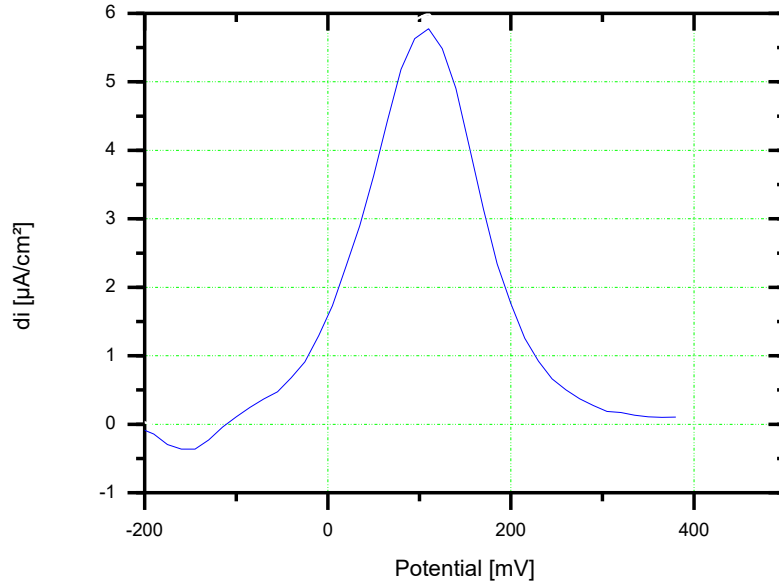
بعد الحصول على التركيز مع معرفتنا المسبقة بحجم المحلول في الخلية الكهروكيميائية يمكننا أن نحسب كتلة حمض الاسكوربيك في الخلية لكل عينة من العينات المستعملة .

وهذا يبسط لنا الأمر لمعرفة كم يمكن لكل عينة أن تحتوي على حمض الاسكوربيك . ومنه نعرف كم الكتلة الحقيقية لحمض الاسكوربيك في الأقراص الدوائية و أيضا كم يمكن لكمية 1 كلغ من إحدى العينات الغذائية المختارة أن تحوي من حمض الاسكوربيك .

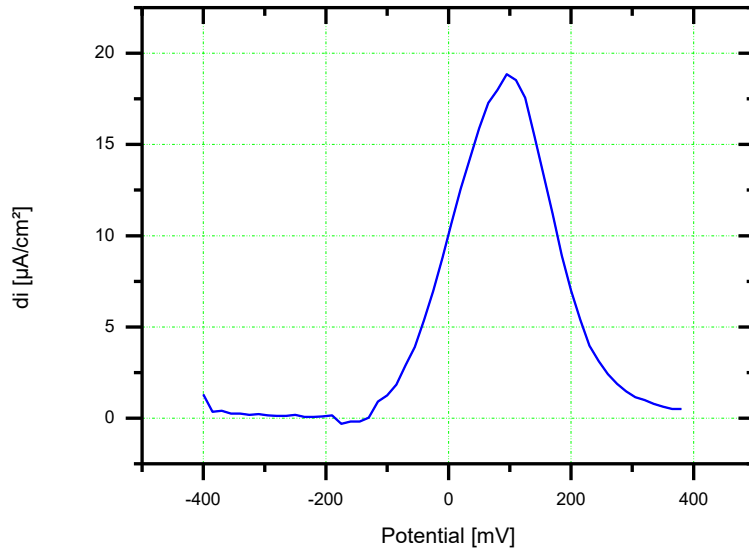
و من النتائج يظهر لنا جليا الفرق الكمي بين الكتلة المتحصل عليها و المسجلة تجاريا .

تطبق نفس العمليات الحسابية على كل الطرق المستخدمة (الفولطامبيرومترى . المسرى الدوار . الموجه المربعة) .

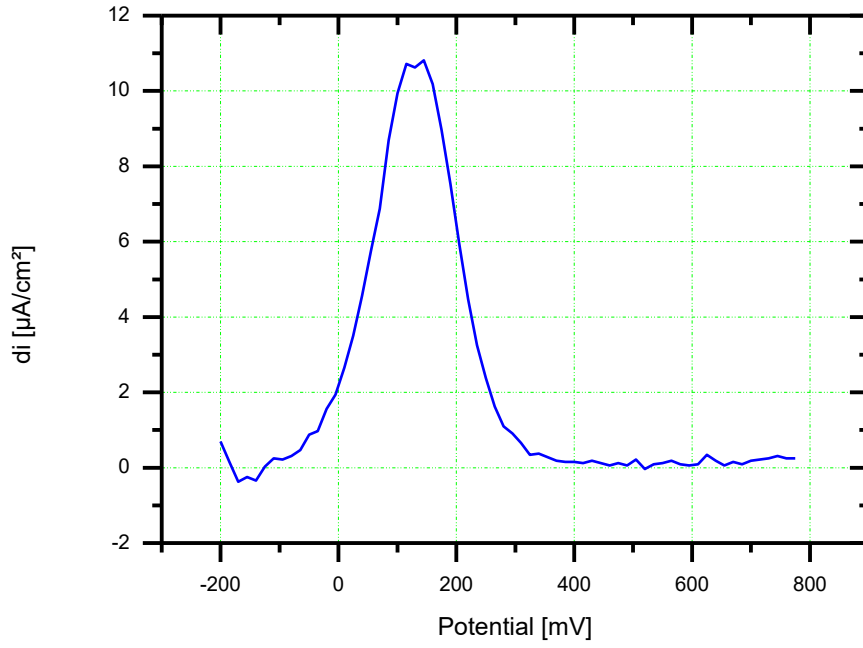
ب. منحنيات الموجة المربعة للعينات :



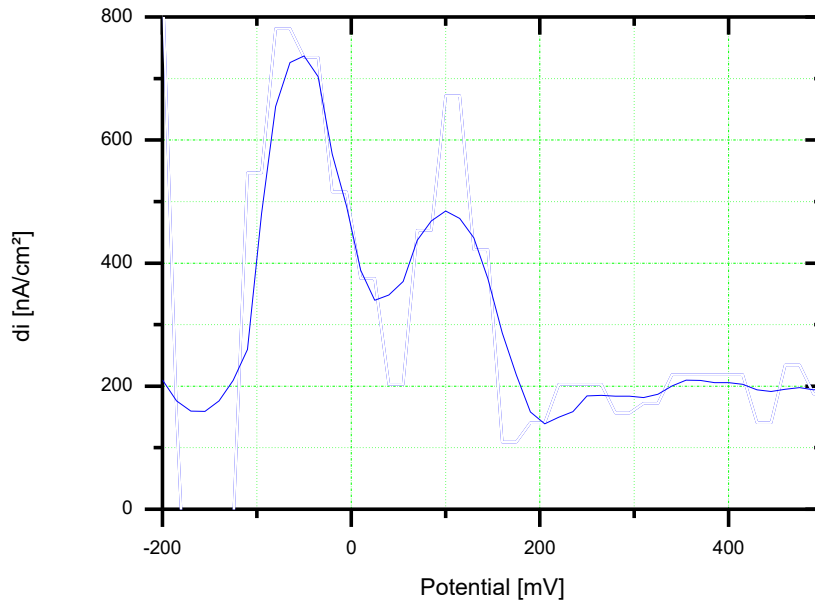
المنحنى (15.III) : منحنى الموجة المربعة لعينة
(vitamine c : SANDOZ)



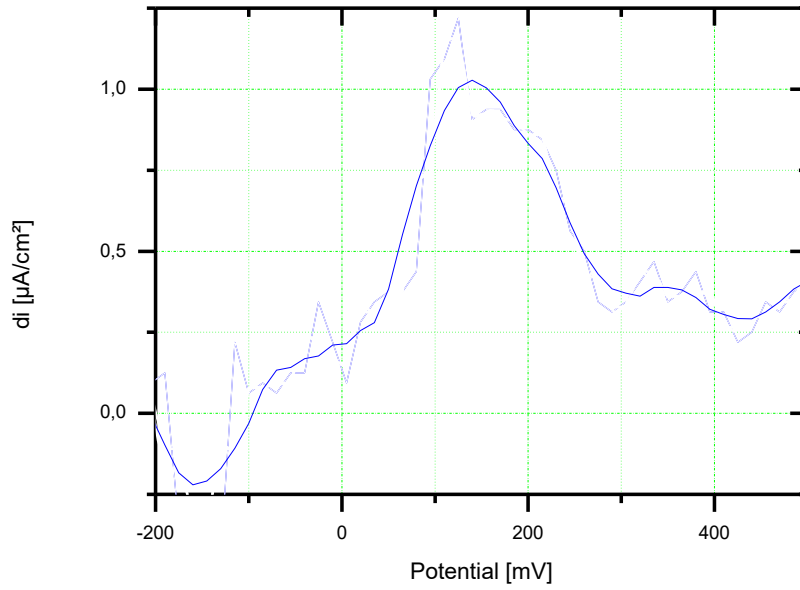
المنحنى (16.III) : منحنى الموجة المربعة لعينة
(vitamine c : SAIDAL)



المنحنى (17.III) : منحنى الموجة المربعة لعينة
(vitamine c : UPSA)



المنحنى (18.III) : منحنى الموجة المربعة لعينة (الليمون)

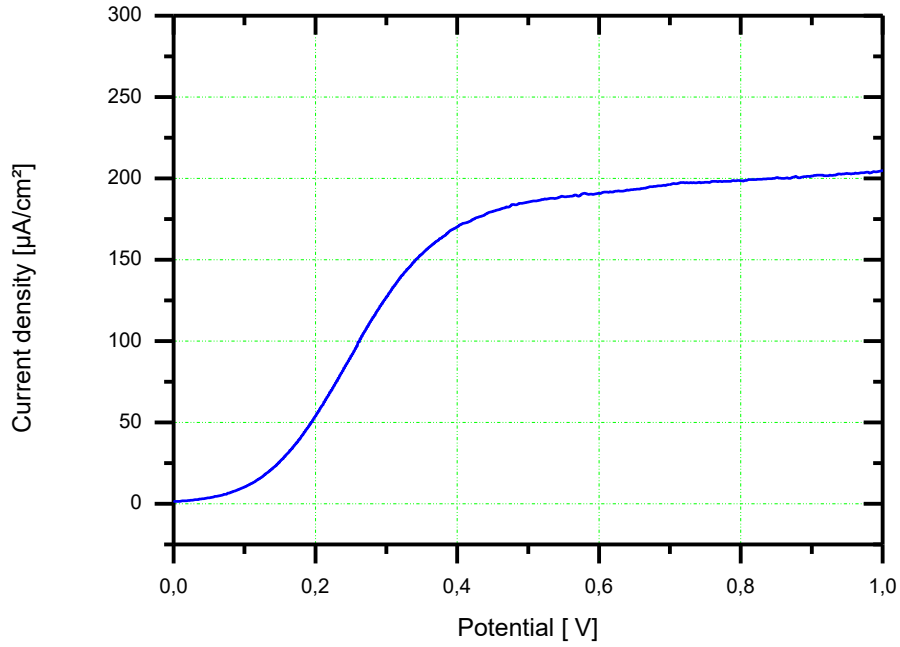


المنحنى (19.III) : منحنى الموجة المربعة لعينة (البرتقال)

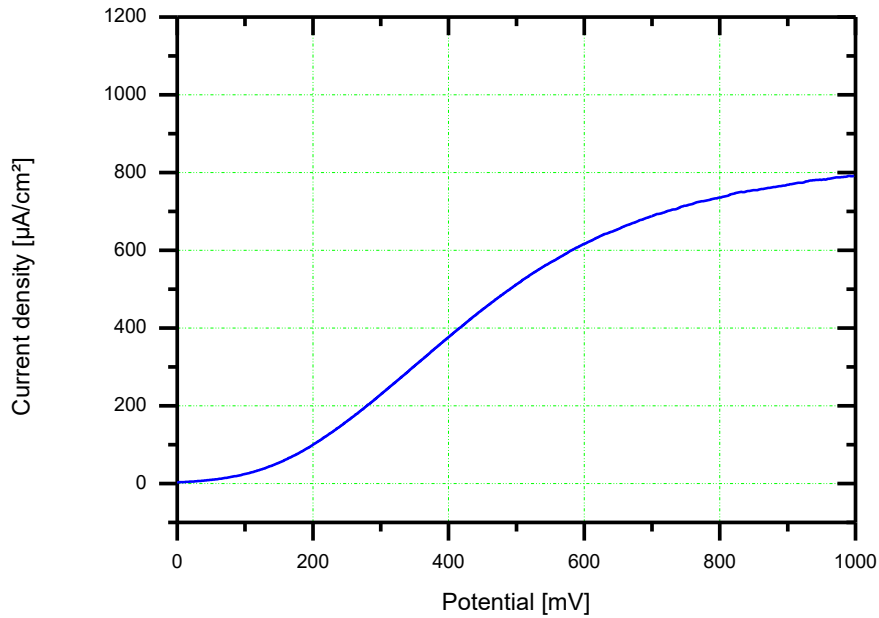
النتائج: الجدول (2-III):

الكتلة المفترضة (mg)	الكتلة في (kg)	الكتلة في القرص (mg)	الكتلة في الخلية (mg)	C(mM)	التيار (µA)	حجم العينة (ml)	وزن العينة (mg)	العينة	
500	--	360	13.55	1.538	6	--	100	SANDOZ	1
500	--	241.2	42.61	4.83	18.84	--	100	SAIDAL	2
1000	--	670.1	24.84	2.82	11	--	100	UPSA	3
--	34.12	--	1.12	0.127	0.498	10	--	الليمون	4
--	92	--	2.76	0.313	1.22	10	--	البرتقال	5
--	12.5	--	0.5	0.056	0.221	40	--	عصير البرتقال	6

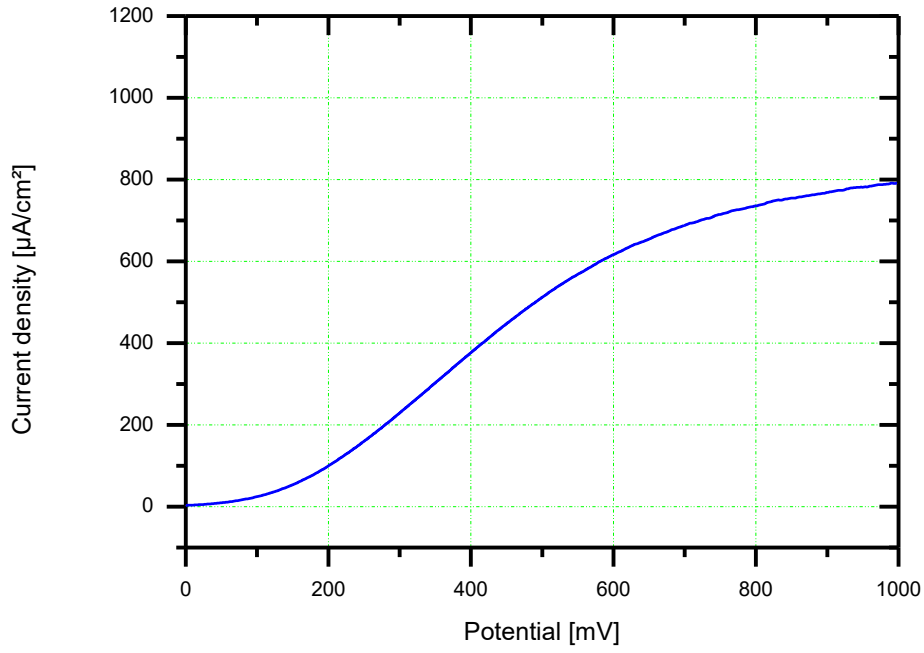
ج. منحنيات المسار الدوار :



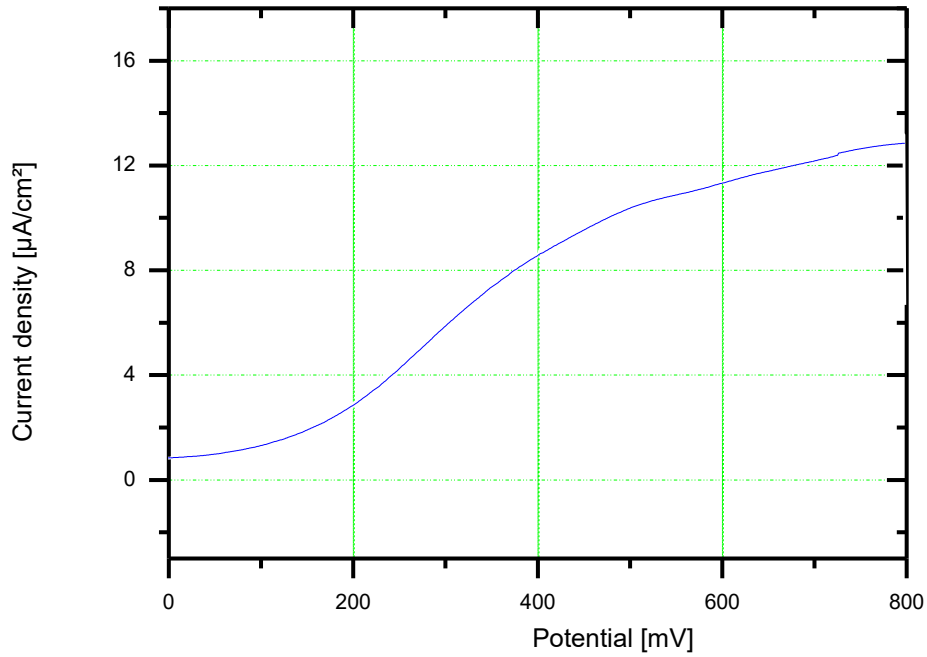
المنحنى (21.III) : منحنى المسرى الدوار لعينة (vitamine c : SANDOZ)



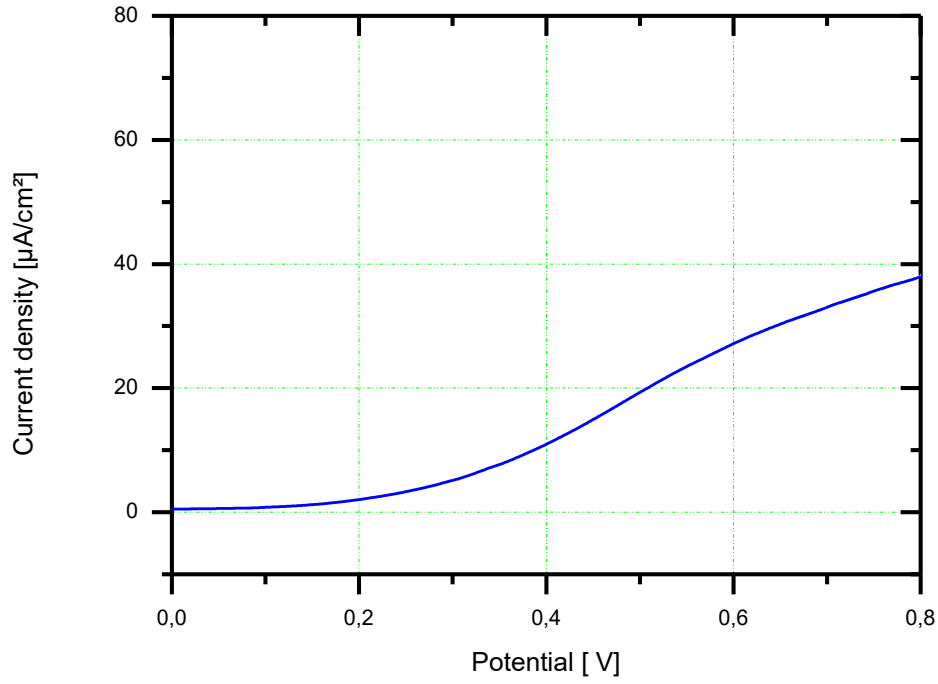
المنحنى (22.III) : منحنى المسار الدوار لعينة (vitamine c : SAIDAL)



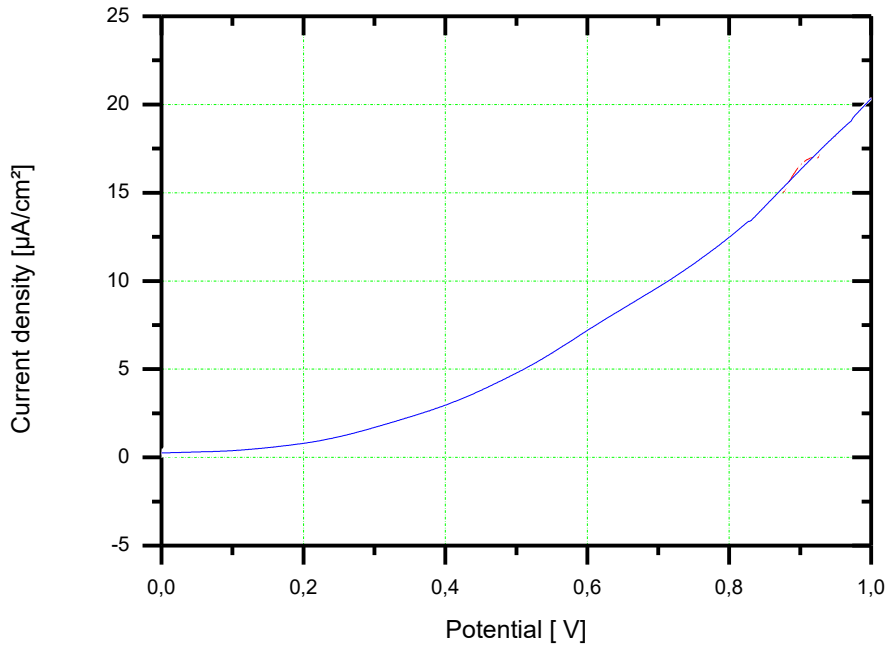
المنحنى (23.III) : منحنى المسار الدوار لعينة (vitamine c :UPSA)



المنحنى (24.III) : منحنى المسار الدوار لعينة (الليمون)



المنحنى (25.III) : منحنى المسرى الدوار لعينة (البرتقال)



المنحنى (26.III) : منحنى المسار الدوار لعينة (عصير البرتقال)

النتائج: الجدول (3-III):

الكتلة المفترضة (mg)	الكتلة في (mg/kg)	الكتلة في القرص (mg)	الكتلة في الخلية (mg)	C(mM)	كثافة التيار ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	حجم العينة (ml)	وزن العينة (mg)	العينة	
500	--	490	18.5	2.1	205	--	100	SANDOZ	1
500	--	407.7	72.04	8.18	800	--	100	SAIDAL	2
1000	--	1124	71.07	8.07	790	--	100	UPSA	3
--	35.67	--	1.17	0.133	13	10	--	الليمون	4
--	108	--	3.24	0.368	36	10	--	البرتقال	5
--	--	--	--	--	N.D	40	--	عصير البرتقال	6

4.III. مناقشة النتائج :

من خلال النتائج المتحصل عليها يظهر جليا ان الطرق التي طبقناها في التحليل الكمي لحمض الاسكروبيك، قد اقتربت من النتائج المفترضة لكميات كتبت على ملصقات علب الفيتامين (c) الدوائية.

من الملاحظ ايضا التفاوت في النتائج، رغم افتراضنا ان هذه الطرق دقيقة، قد يعود هذا الى الاخطاء التجريبية، و قد يعود ايضا الى عدم دقة الكميات المفترضة في علب فيتامين (c).

القسم الثاني من النتائج و المتعلق بالعصير الطبيعي لليمون و البرتقال و يظهر غناهما بحمض الاسكروبيك، رغم ان هاتاه الكميات لا تقارن بالكميات الموجودة في الاقراص الطبيعية و ذلك بسبب ان الاقراص الدوائية هي جرعة مضاعفة لحالات النقص الحاد لحمض الاسكروبيك.

اما آخر النتائج فمتعلقة بعصير البرتقال الصناعي و الذي تقل فيه كمية حمض الاسكروبيك الى ادنى المستويات.