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: بن قدوج صورية

تحت عنوان:

المساهمة في دراسة المحتوى الكيميائي و الفيزيائي لزيت دوار الشمس المزروع بالوادي

نوقشت يوم: 2018/06/10

أمام اللجنة المكونة من:

د. أحمادي رضا	أستاذ محاضر (أ)	جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي	رئيسا
د. تجاني سكينة	أستاذ محاضر (ب)	جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي	ممتحنا
د. بوشقرة سماح	أستاذ محاضر (ب)	جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي	ممتحنا
أ.نموسة يحي التجاني	أستاذ مساعد (أ)	جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي	مؤطرا

السنة الجامعية : 2018/2017

الاهداء

الى كل من وفر لي سبل التعليم وأنار لي درب الحياة

الى سندي ودعمي الأول زوجي العزيز الذي ساعدني على تحمل مشاق هذه المرحلة

الى قرة عيني وتاج راسي والداي والى جدتي

الى نبع حناني ابنتي الحبيبة أروى وابني العزيز أمحمد سراج

الى كل من كانو لي زادا وعونا وسندا الى اخوتي وأخواتي

الى زهور قلبي : سامية، لبنى، مليكة، صبيحة، سفيان، نبيل، ابراهيم، هشام،رضوان

وعبد الرحمانkالى أبناء اخوتي وخاصة مروى ويسرى، ايهاب، محمد، سلسبيل، ابتهال، دعاء، رؤوف

الى جميع أفراد عائلتي وعائلة زوجي الكريمة والى أم زوجي وأخواته حفظهم الله وخاصة
(فاطمة ، ريان ، سرين ، أريج)

الى من جمعتني بهم مقاعد الدراسة الجامعية وخاصة رفيقة دربي نور الهدى

الى جميع أفراد دفعتي ماستر كيمياء عضوية

الى جميع صديقاتي من قريب ومن بعيد

الى كل من ساهم في اثراء هذا البحث وفي توجيهي

الى جميع أساتذة وطلبة جامعة الوادى

الى كل هؤولاء أهدي ثمرة عملي

راجية من العليم القدير أن يجعله خالصا لوجهه الكريم

تشكرات

أتقدم بأسمى عبارات الشكر والامتنان والتقدير إلى من يعجز لساننا عن ايجاد العبارات المناسبة لشكره الى من سدد خطايانا وأنار طريقنا إلى واهبي الحياة إلى ربي رب العزة والجلالة لكل مبدع انجاز ولكل شكر قصيد ولكل مقام مقال ولمل نجاح شكر وتقدير فجزيل الشكر نهديكم ورب العرش يحميكم:

أتقدم بأخلص عبارات الشكر وأسمى عبارات العرفان والامتنان إلى استاذي الفاضل نموسة تجاني يحيى على قبوله وتحمله أعباء الاشراف عل هذا العمل وتوجيهه ونصحه لي ، كما أشكره على المعاملة الحسنة التي حضيت بها،

وعلى صبره علي جزاه الله خير جزاء

وكذلك أتوجه إلى الأساتذة الكرام حمادي رضا، تجاني سكينة، بوشكرة سماح على قبولهم مناقشة واثراء هذه المذكرة

كما أتوجه بالشكر الى الأستاذ علي طليبة والى مدير مخبر VTRS العانز التوهامي

واتوجه بأعمق وأسمى عبارات الشكر والعرفان لوالدي الكريمين على دعمهما لي من كل الجهات ثم إلى اخوتي وعائلتي

كما أتوجه بالشكر والعرفان إلى كل أساتذتنا الكرام الذين لهم الفضل في وصولنا إلى هذا المستوى من معلمي الابتدائية إلى اساتذة الجامعة

وأوجه شكري الجزيل إلى كل من ساندني من قريب ومن بعيد

في انجاز هذا العمل

إلى رفيقاتي كل واحدة باسمها على الصداقة الحقيقية ومساعدتهم لي

وتشكراتي القلبية إلى عائلتي ومساندتهم المعنوية والمادية

وتشكراتي الخالصة إلى زوجي رضوان وابنتي أروى وابني محمد سراج

على تحمل تقصيري في أداء الواجب ومساندتهم الفعالة

الملخص

تهتم هذه الدراسة بثلاثة أنواع من عباد الشمس المزروع المحلي (الهود، مية صالح، الجديدة) قمنا في البداية باستخلاص الزيت من بذور عباد الشمس بواسطة الهكسان، وتعيين النسبة المئوية للزيت في العينات المدروسة وقد تراوحت بين 35-27% ، وبعد ذلك دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيوت . حيث تبين أن القيم المتحصل عليها تنتمي إلى مجال الزيوت النباتية الغذائية .

استخلصنا المركبات الفينولية من البذور لكل العينات بواسطة الميثانول ، ومن ثم قمنا بالتقدير الكمي لهذه العينات وبعد ذلك تحديد الفعالية المضادة للأكسدة وذلك بوسطة اختبارين DPPH و TAC حيث تبين أن لجميع المستخلصات لها فعالية مضادة للأكسدة وذلك من خلال حساب IC_{50} ، وبعد ذلك تم التحليل بواسطة كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC، حيث أظهرت نتائج التحليل أن جميع العينات المدروسة تحتوي على المركبات الفينولية وتختلف كميتها من عينة إلى أخرى.

الكلمات الدالة: عباد الشمس، المركبات الفينولية، الفعالية المضادة للأكسدة، IC_{50}، HPLC

Abstract

This study is concerned with three types of locally grown *Helianthusannuus L.*(HOUD, MIH SALEH, AL-JADIDA). First we extracted the oil from the.*Helianthusannuus L*seeds by hexane, and determined the percentage of oil in the studied samples which vary between[35-27%]. And also we studied physical and chemical properties for Oils. It was found that the values obtained belong to the field of vegetable alimentary oil.

We extracted the phenolic compounds from the seeds for all the samples by methanol, and then we quantified these samples and then determined the antioxidant efficacy using two tests DPPH and TAC.We found that all the extracts have antioxidant activity through the calculation of the IC_{50}, and finally, we didthe analysis by chromatography (HPLC), where the results of the analysis showed that all studied samples contain phenolic compounds and vary in quantity from one sample to another.

Key words: *Helianthusannuus L*, phenolic compounds, antioxidant efficacy, IC_{50}, HPLC

الفهرس

العنوان	الصفحة
الإهداء	I
كلمة الشكر	II
الملخص	III
فهرس العناوين	IV
قائمة الأشكال	VIII
قائمة الجداول	X
قائمة الرموز و المختصرات	XIII
قائمة الصور	XIV
المقدمة	أ
الجانب النظري	
الفصل الأول	
دراسة نظرية حول نبات عباد الشمس وزيته	
I-1-المدخل	1
I-2- الدراسة النظرية للنبتة	1
I-2-1- التعريف بالعائلة المركبة	1
I-2-2- وصف نبات عباد الشمس	2
I-3- أصناف البذور	3
I-3-1- بذور زيتية	3
I-3-2- بذور التحميص	3
I-3-3- بذور للاستعمالين	3
I-3-4- المحتويات الكيميائية لبذور عباد الشمس	3
I-4- فوائد واستعمالات عباد الشمس	3
I-4-1- في التغذية	3
I-4-2- في الصحة	4
I-5- تصنيف النبتة	4
I-6- التصنيف النظامي للنبتة	5
I-7- التركيب الكيميائي لنبات عباد الشمس وأجزائه المختلفة	5
I-8- زيت عباد الشمس	5
I-8-1- تعريفه	5
I-8-2-التركيب الكيميائي لزيت عباد الشمس	6
I-8-3- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لزيت عباد الشمس	6
الفصل الثاني	
II-1- تعريف الليبيدات	10
II-2- تصنيف الليبيدات	10
II-2-1- حسب مصادرها الغذائية في الجسم	10
II-2-2- حسب الوظيفة	10
II-2-3- حسب تركيبها الكيميائية	10

II-2-3-1- الليبيدات البسيطة 10
II-2-3-1-1- الشموع 11
II-2-3-1-2- الدهون والزيوت 11
II-2-3-2- الليبيدات المركبة 13
II-3- أهمية الليبيدات 13
II-4- الأحماض الدهنية 13
II-4-1- تعريف 13
II-4-2- تصنيف الأحماض الدهنية 13
II-4-2-1- الأحماض الدهنية المشبعة 14
II-4-2-2- الأحماض الدهنية غير المشبعة 14
II-5- الصفات الفيزيائية والكيميائية للأحماض الدهنية 15
II-5-1- الصفات الفيزيائية 16
II-5-2- الصفات الكيميائية 16
II-6- أحماض الأوميغا الدهنية 16
II-6-1-أحماض أوميغا 3 16
II-6-1-1- أهم مصادر أوميغا3 17
II-6-1-2- فوائد أوميغا 3 17
II-6-2- أحماض أوميغا 6 18
II-6-2-1- فوائد أوميغا 6 19
II-6-3- أحماض أوميغا 9 19
II-6-3-1-أهم مصادر أوميغا 9 19
II-6-3-2- فوائد أوميغا 9 20
II-7- الثوابت الفيزيائية والكيميائية 20
II-7-1- الثوابت الفيزيائية 20
II-7-1-1- الكثافة النوعية 20
II-7--2-1 قرينة الانكسار 20
II-7-2- الثوابت الكيميائية 21
II-7-2-1- رقم التصبن 21
II-7-2-2- رقم الحامض 22
II-7-2-3- رقم الأستر 22
II-7-2-4- الرقم اليودي 22

الفصل الثالث

المركبات الفينولية لبذور عباد الشمس وفعاليتها المضادة للأكسدة

III-1- الجذور الحرة 28
III-1-1- تعريف 28
III-1-2- أنواع الجذور الحرة 28
III-1-2-1- الجذور البسيطة 28
III-1-2-2- الجذور المستقرة 28
III-1-3- فعالية الجذور الحرة 29
III-1-4- أضرار الجذور الحرة على الليبيدات 29
III-1-4-1- أكسدة الليبيدات 29
III-1-5- مصادر الجذور الحرة 29
III-1-6- الأمراض التي تسببها الجذور الحرة 30

III-2- مضادات الأكسدة 30
III-2-1- مقدمة 30
III-2-2- تعريف مضادات الأكسدة 31
III-2-3- تصنيف مضادات الأكسدة 31
III-2-3-1- مضادات الأكسدة الطبيعية 32
III-2-3-2-مضادات الأكسدة الاصطناعية 32
III-2-4- مصادر مضادات الأكسدة 33
III-3- المركبات الفينولية 33
III-3-1- تعريف 34
III-3-2- مصادرالمركبات الفينولية 34
III-3-3-أقسام المركبات الفينولية 34
III-3-3-1- عائلة المركبات الفينولية كثيرة الانتشار 34
III-3-3-2- عائلة المركبات الفينولية قليلة الانتشار 36
III-3-3-3- عائلة المركبات المتواجدة على شكل بوليميرات 39
III-3-4- أهمية الفينولات والفلافونويدات 39
III-3-4-1- الفينولات 39
III-3-4-2- الفلافونويدات 40

الجانب العملي

الفصل الرابع

دراسة الثوابت الفيزيائية والكيميائية لزيت عباد الشمس

IV-1- الأدوات والأجهزة 45
IV-1-1- المواد الكيميائية المستعملة 45
IV-1-2- المواد الكيميائية المستعملة 45
IV-2- العينات المدروسة 46
IV-3- استخلاص الزيوت 48
IV-3-1- تحديد النسبة المئوية الوزنية للزيت 50
IV-3-2- تحديد الثوابت الفيزيائية والكيميائية للزيت 51
IV-3-2-1- الثوابت (الطبيعية) الفيزيائية للزيوت 51
IV-3-2-2- الثوابت الكيميائية للزيوت 52

الفصل الخامس

دراسة الفينولية والفلافونويدات لبذور عباد الشمس وفعاليتها المضادة للأكسدة

V- التحليل الكيفي والكمي للمركبات الفينولية 58
V-1- استخلاص المركبات الفينولية 58
V-2- حساب المردرد 58
V-3- تقدير كمية الفينولات والفلافونويدات الكلية 59
V-3-1- التقدير الكمي للمركبات الفينولية 59
V-3-1-1- المنحنى القياسي لحمض الغاليك 59
V-3-1-2- قيم الفينولات الكلية للمستخلصات 60
V-3-1-3- النتائج والمناقشة 61
V-3-2- تقدير الفلافونويدات 61
V-3-2-1- المنحنى القياسي للروتين 61
V-3-2-2- قيم الفلافونويدات الكلية 62
V-3-2-3- النتائج والمناقشة 63

V-4- تقدير بعض الأحماض الفينولية والفلافونويدية بالكروماتوغرافيا السائلة العالية الأداءHPLC 64
V-4-1- تحضير العينات 66
V-4-2- النتائج والمناقشة 70
V-5- تقدير الفعالية المضادة للأكسدة 71
V-5-1- اختبار DPPH 71
V-5-1-1- اختبار DPPHللمستخلصات الميثانولية 72
V-5-1-2- النتائج والمناقشة 74
V-5-2- اختبار اجمالي فعالية مضادات الأكسدة الكلية TACباستعمال موليبدات الأمونيوم 74
V-5-2-1- النتائج والمناقشة 76

الفصل السادس
السلوك الكهروكيميائي للمستخلصات والمركبات الفينولية

VI- المواد والطرق 79
VI-1- المواد الكيميائية 79
VI-2- الأجهزة 79
VI-3-دراسة السلوك الكهروكيميائي للمستخلصات والمركبات الفينولية 80
VI-4- السلوك الكهروكميائي للعينات 83
الخاتمة 87

قائمة الأشكال

الشكل	الصفحة
الفصل الثاني	
الشكل (II-1) يمثل مركب ماريسايل بالميتات	11
الشكل (II-2) يمثل مركب الجليسيريد	11
الشكل (II-3) يمثل مركب ليسثين (فوسفات بديل كولين)	12
الشكل (II-4) مركب سيروبروسيد-جلاكتوليبيد	12
الفصل الثالث	
الشكل (III-1) بنية المركب المضاد للأكسدة BHT	32
الشكل (III-2) بنية المركب المضاد للأكسدة الاصطناعي BHA	32
الشكل (III-3) بنية مركب حمض الغاليك	32
الشكل (III-4) نموذج لمركب غير فينولي	33
الشكل (III-5) نموذجين لمركبين فينوليين	34
الشكل (III-6) نماذج للمركبات من الشكل C_6-C_1-C_6 ، C_6 ، C_6-C_2	34
الشكل (III-7) نماذج للمركبات من الشكل C_6-C_3 ، C_6-C_4	35
الشكل (III-8) نماذج للمركبات من الشكل C_6-C_1-C_6 ، C_6-C_2-C_6	35
الشكل (III-9) نماذج لأحماض البنزويك	36
الشكل (III-10) نماذج لأحماض السيناميك	36
الشكل (III-11) بعض نماذج الكومارينات	36
الشكل (III-12) الهيكل الأساسي للفلافونويدات	37
الفصل الرابع	
الشكل (IV-1) يوضح النسبة المئوية الوزنية للبذور والقشور	48
الشكل(IV-2) يوضح نسبة مردود الزيت في العينات المدروسة	50
الشكل (الشكل (IV-3) يوضح المنحنيات الممثلة للثوابت الفيزيائية والكيميائية للزيت	54
الفصل الخامس	
الشكل (V-1) مردود الإستخلاص للمستخلص الميثانولي للعينات المدروسة	58
الشكل (V-2) المنحنى القياسي لحمض الغاليك	59
الشكل (V-3) المنحنى القياسي للروتين	62

الشكل (V-4) يوضح المقارنة بين كمية الفينولات والفلافونويدات في المستخلص الميثانولي	64
الشكل (V-5) مكونات جهاز HPLC	65
الشكل (V-6) زمن تأخير المركبات الفينولية	67
الشكل (V-7) زمن التأخير للمركبات الفينولية للعينة A	67
الشكل (V-8) زمن التأخير للمركبات الفينولية للعينة M	68
الشكل (V-9) زمن التأخير للمركبات الفينولية للعينة R	68
الشكل(V-10) معادلة تثبيط الجذر الحر لDPPH في وجود مضادات الجذور الحرة	71
الشكل (V-11) منحنيات اختبار DPPH للمستخلصات الفينولية	73
الشكل (V-12) المنحنى القياسي لحمض الغاليك	75
الشكل (V-13) مخطط يوضح إجمالي فعالية مضادات الأكسدة في العينات المدروسة	76
الفصل السادس	
الشكل (VI-1) المنحنيات الفولتاميتري الحلقي الموقي (pH = 4)	80
الشكل (VI-2) المنحى الفولتامتري الحلقي لحمض الغاليك في وسط موقي	81
الشكل (VI-3) المنحى الفولتامتري للروتين في وسط موقي	81
الشكل (VI-4) المنحنى الفولتامتري الحلقي للعينة A في وسط موقي (PH = 4)	82
الشكل (VI-5) المنحنى الفولتامتري الحلقي للعينة R في وسط موقي (PH = 4)	83
الشكل (VI-6) المنحنى الفولتامتري الحلقي للعينة M في وسط موقي (PH = 4)	83
الشكل (VI-7) المنحنى الفولتامتري الحلقي التطابقي للحميع في وسط موقي (PH = 4)	84

قائمة الجداول

الجدول	الصفحة
الفصل الأول	
جدول (I-1) يمثل التصنيف النظامي للنبتة	**5**
جدول (I-2) التركيب الكيميائي لنبات عباد الشمس	**5**
جدول (I-3) بعض الأحماض الدهنية الموجودة في زيت عباد الشمس	**6**
جدول (I-4) أهم مواصفات زيت عباد الشمس	**6**
الفصل الثاني	
جدول (II-1) التركيب الكيميائي للحموض الدهنية الرئيسية	**15**
الفصل الثالث	
جدول (III-1) يمثل الأقسام المختلفة للفلافونويدات	**38**
جدول (III-2) بعض المركبات الفينولية المستعملة في الطب والصيدلة	**40**
جدول (III-3) بعض المركبات الفينولية المستعملة في الصناعة الدوائية	**40**
الفصل الرابع	
جدول (IV-1) يمثل تاريخ ومكان جني العينات	**46**
جدول (IV-2) نسبة البذور والقشور في العينات المدروسة	**47**
جدول (IV-3) النسبة المئوية الوزنية للزيت	**50**
جدول (IV-4) يوضح نسبة الزيت في بعض بذور المواد الزيتية	**51**
جدول (IV-5) يوضح الثوابت الفيزيائية والكيميائية لزيوت العينات المدروسة	**53**
جدول (IV-6) يمثل الكتل الجزيئية المتوسطة للجليسيريدات الثلاثية والكتل الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية المكونة لها	**55**
الفصل الخامس	
جدول (V-1) مردود الاستخلاص للمستخلص الميثانولي للعينات المدروسة	**58**
جدول (V-2) نتائج الامتصاصية بدلالة التركيز لحمض الغاليك	**60**
جدول (V-3) التقدير الكمي للمركبات الفينولية الكلية في المستخلصات	**61**
جدول (V-4) نتائج الامتصاصية للروتين بدلالة التركيز	**62**
جدول (V-5) يوضح التقدير الكمي للفلافونويدات الكلية في المستخلصات الميثانولية	**62**
جدول (V-6) المقارنة بين كمية الفينولات والفلافونويدات	**63**

جدول (V-8) زمن المكوث للمركبات الفينولية **66**

جدول (V-9) يوضح المركبات الموجودة في كل عينة مع زمن المكوث **69**

جدول (V-10) يوضح كمية كل مركب فينولي ناتج بوحدة µg/mg **69**

جدول (V-11) نسبة التثبيط المئوية للعينة A **72**

جدول (V-12) نسبة التثبيط المئوية للعينةM **73**

جدول (V-13) نسبة التثبيط المئوية للعينةR **73**

جدول (V-14) نتائج اختبار DPPH للمستخلصات الميثانولية **74**

جدول (V-15) تقدير إجمالي فعالية مضادات الأكسدة الكلية CAT باستعمال موليبدات الألمونيوم **76**

الفصل السادس

جدول (VI-1) العوامل الكهروكيميائية للعينات المدروسة 85

جدول (VI-2) كمية مضادات الأكسدة للعينات المدروسة 85

قائمة الرموز والمختصرات

A: عينة الهود

M: عينة مية صالح

R: عينة الجديدة

Ala: حمض ألفا لينولينيك

EPA: حمض ايبكو سابنتا اينوييك

DHA: حمض دوكوزاهكسانويك

LA: حمض الليونولييك

GLA: حمض جاما لينولينيك

AA: حمض اراشيدونيك

d_4^{20} : الكثافة النوعية عند 20م

d_4^t : الكثافة عند درجة حرارة المخبر

n_D^{20} : قرينة الانكسار عند 20م

n_D^t :قرينة الانكسار عند درجة حرارة المخبر

I_S : رقم التصبن

I_A : رقم الحامض

I_E : رقم الأستر

M_{moy}^{TG} : الكتل الجزيئية للجليسيريدات الثلاثية

M_{moy}^{AG} : الكتل الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية المكونة للجليسيريدات

λ_{max} : طول الموجة الأعظمي

HPLC: كروماتوغرافيا السائلة عالية عالية الأداء

AC: حمض الأسكوربيك

AG: حمض الغاليك

CA: حمض كافينيك

VN:حمض فانيلين

P-CO: بارا كومارين

RU:الروتين

NA:نارجينين

QU: كريستين

DPPH: جذر فينيل بكريل هيدرازيل

IC_{50} : تركيز المستخلص الميثانولي لتثبيط 50% من الجذور الحرة

A_0 : امتصاصية DPPH

A_i : امتصاصية DPPH في وجود المستخلص

I%: نسبة التثبيط

TAC: القدرة الاجمالية لمضادات الأكسدة

قائمة الصور	
الفصل الأول	
صورة (I-1) توضح الأجزاء المختلفة لعباد الشمس	**2**
صورة (I-2) المراحل النختلفة لنمو عباد الشمس	**2**
الفصل الرابع	
صورة (VI-1) توضح بذور عباد الشمس مطحونة	**47**
صورة (VI-2) توضح بذور عباد الشمس	**47**
صورة (VI-3) جهاز الاستخلاص سوكسليت	**49**
صورة (VI-4) توضح عينات الزيت	**49**
صورة (VI-5) توضح كبسولة السوكسلي	**49**

مقدمة عامة

مقدمة عامة

يمثل الغطاء النباتي قسما كبيرا من الطبيعة المحيطة بنا وهو ذو أهمية كبيرة من حيث الأسباب وضروريات الحياة البشرية، ومن هذا الغطاء ما هو متواجد في الجزائر. إن شساعة القطر الجزائري وموقعها الجغرافي وتعدد مناخاتها قد جعلها مكانا مناسبا لنمو العديد من أنواع والأصناف النباتية المختلفة .

وهذا ما دفع بالباحثين لدراستها وتحليليها كيميائيا **[1]**.

عند مشاهدتنا للنباتات ظاهريا لا يمكننا التعرف على مكوناتها إلا بعد إجراء بعض التحاليل للنباتات والكشف على المنتجات الطبيعية الفعالة واستخلاصها ، وهذا ما امتدت إليه يد الانسان منذ القدم، بالبحث والدراسة عما في النبات من أسرار غذائية ودوائية وغيرها إلى حد الساعة. وفي هذا المجال من الدراسة الخاص بدراسة النبات وتكملة للأبحاث السابقة ، أرتأينا في دراستنا هذه بدرسة نبات عباد الشمس او ما يعرف بدوار الشمس الذي يعد من المحاصيل القديمة جدا في العالم، وهو من أحد الأنواع التابعة للعائلة المركبة Compositae، وعرف كمحصول زيتي فقط خلال القرن الثامن عشر في جمهورية روسيا **[2]**.

تهتم هذه الدراسة في بحثنا الحالي بتثمين نبات عباد الشمس الذي ينمو بمنطقة قمار التابعة لولاية الوادي ويتلخص هذا التثمين في دراسة الثوابت الكيميائية والفيزيائية للزيوت المستخلصة من بذور عباد الشمس وكذا دراسة الفعالية المضادة للأكسدة، وهذا العمل راجع إلى عدة أسباب منها:

- قلة الدراسات الكيميائية لنبات لعباد الشمس
- قلة الاهتمام بشكل أكبر بزراعة المحاصيل الزيتية وخاصة في منطقة الجنوب .
- تشجيع المنتوج المحلي حيث أن منطقة الوادى في الأونة الأخيرة أصبحت قطب زراعي بامتياز.

قد ارتأينا في بحثننا بالمساهمة ايضا في دراسة الثوابت الفيزيائية والكيميائية الفينولات لعينات عباد الشمس المحلي وللقيام بدراستنا تم اختيار ثلاث أنواع مختلفة من ثلاث مناطق من قمار الوادي وهي : الجديدة الهود ومية صالح .

حيث تم تقسيم البحث إلى جزئين جزء نظري وجزء عملي :

❖ **الجزء النظري** تم تقسيمه إلى ثلاث فصول :

الفصل الأول : خصص هذا الفصل لدراسة نظرية حول نبات عباد الشمس وزيتة، وتصنيفه العلمي ومعلومات حول التركيب الكيميائي لعباد الشمس وفوائده واستعمالاته.

الفصل الثاني : تطرقنا فيه إلى دراسة الليبيدات أهميتها وأقسامها كما تطرقنا فيه إلى الثوابت الفيزيائية والكيميائية للزيت.

الفصل الثالث: تطرقنا فيه إلى دراسة المركبات الفينولية وأقسامها وكذلك دراسة فعاليتها المضادة للأكسدة باستعمال اختبار DPPH وTAC

❖ **الجانب العملي** فقد تم تقسيمه إلى ثلاث فصول :

الفصل الرابع :تم التعرج إلى دراسة الثوابت الفيزيائية والكيميائية للزيت .

الفصل الخامس: تم فيه دراسة فينولات بذور عباد الشمس وفعاليتها المضادة للأكسدة حيث قمنا باستخلاص المركبات الفينولية وكذا تقديريها في العينات المدروسة ، وأيضا تم تقدير الفلافونويدات وكذلك تم التحليل بواسطة الكروماتوغرافيا السائلة HPLC للمركبات الفينولية.

كما قمنا أيضا بدراسة الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات الفينولية وتم ذلك بواسطة DPPH و TAC .

الفصل السادس :تم فيه دراسة فينولات بذور عباد الشمس وفعاليتها المضادة للأكسدة بطريقة كهروكيميائية.

وفي الأخير وبعون الله تم انهاء هذا العمل بخاتمة تم فيها تلخيص مجمل النتائج المتحصل عليها.

الجانب النظري

الفصل الأول

الدراسة النظرية لنبات عباد الشمس وزيته

I -1 المدخل

يعد محصول عباد الشمس *Helianthus annuus L.* التابع للعائلة المركبة *Compositaes* من المحاصيل الزيتية المهمة، حيث يأتي بالمرتبة الثالثة بعد فول الصويا والقطن من حيث المساحة المزروعة بالنسبة للمحاصيل الزيتية في العالم، ويحتل زيته المنتج والمستهلك المركز الثاني من الناحية الكمية**[1]** إذ يمتاز زيته بقيمة غذائية عالية لأنه غني بالفيتامينات وخاصة E و A وD وتحتوي كسبته على 30-15 % من البروتينات و 20% كربوهيدرات و 6% زيت، وان زيته يحتوي على نسبة عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة فضلا عن بعض المعادن كالبوتاسيوم والكالسيوم والحديد مع نسبة من الألياف الطبيعية .

تعد المكسيك والولايات المتحدة الأمريكية الموطن الأصلي لدوار الشمس, وتم إدخاله إلى أوروبا من أمريكا كنبات زينة، و كان أول من استخدم عباد الشمس كمحصول زيت الاتحاد السوفيتي في منتصف القرن الثامن عشر، ومن ثم تمت زراعته في روسيا كمصدر للزيت منذ العقد الأول من القرن العشرين وبعد ذلك بدأت زراعته في الأرجنتين, ومنذ ذلك الوقت انتشر إنتاجه واستخدامه بسرعة في الأجزاء من العالم, ومن أهم الدول المنتجة له الآن روسيا والأرجنتين وفرنسا**[2-3].**

I -2- الدراسة النظرية للنبتة عباد الشمس

I -2-1-التعريف بالعائلة المركبة

تنتمي الفصيلة المركبة إلى إحدى الفصائل الستة لرتبة الناقوسيات (Companulate)، نباتات هذه الرتبة عبارة عن أعشاب والقليل منها شجيري**[4]**، وأزهار منتظمة أو وحيدة التناظرخماسية الأوراق الزهرية

نباتات الفصيلة المركبة تتكون من أوراق متبادلة وقد تكون متقابلة وهي بسيطة عديمة الأذينات، وقد تتحور إلى أشواك في النباتات الجافة.

الزهرة هامة مغلفة بعدة قنابات تعرف بالقلافة، وقد يوجد بالزهرة نوعان من الأزهار، أزهار شعاعيه خارجية وأزهار قرصية داخلية، يختلف عدد الأزهار في الزهرة قد يصل إلى المئات كما في عباد الشمس.

وتمتاز هذه الفصيلة بتجمع أزهارها في نوارات هامة حيث تكون ظاهرة مهما صغرت **[5].**

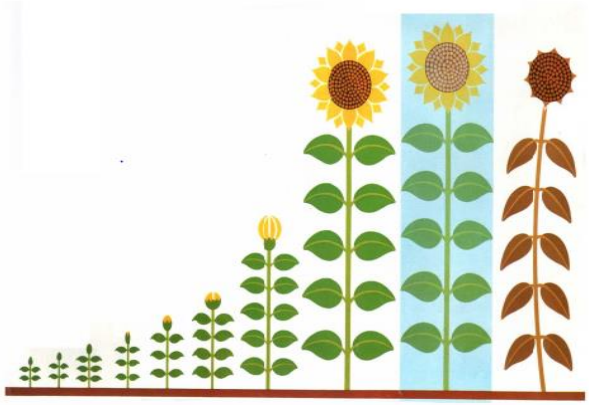
I -2-2-وصف نبات عباد الشمس

هي نبات عشبي قائم يتبع العائلة المركبة**[6]** أو شجيرة صغيرة تحوي أنسجتها عصارة لبنية تحمل أوراقا بسيطة متبادلة، ونوارات هامية صفراء اللون والثمرة سسبلاء**[7].**أما الجذر وتدي متعمق في التربة وعليه العديد من الجذور الثانوية, وأقصى نمو للجذور يكون في مرحلة الأزهار وهي فترة النمو الأعظم للنبات **[6]**.وفي ما يخص الساق فهي قائمة اسطوانية مغطاة بشعيرات خشنة طولها من 1-3 أمتار ويتراوح قطره بين2-5سم وهناك أصناف قصيرة طولها من 50-70 سم، وبالنسبة للأوراق قلبية الشكل كبيرة الحجم مسننة الحافة ذات عنق كبير, توجد متقابلة في أسفل الساق . أما الزهرة قرصية الشكل في نهاية الساق ويوجد عليها نوعين من الأزهار:

- الأزهار الشعاعية وتتكون أولاوهي عقيمة صفراء اللون وهي تجذب الحشرات الملقحة .
- الأزهار قرصية أوأنبوبية وهي خصبة وتغطى معظم مساحة الزهرة.

بخصوص الثمرة يطلق عليها بذرة وهي عبارة عن حبة بيضاوية الشكل مضلعة تتكون من غلاف خارجي سميك وغلاف داخلي رقيق جدا يحيط بالفلقتين ويختلف لونها حسب الصنف من الأبيض حتى الأسود أو البني أو الرمادي وتتراوح نسبة الأغلفة الخارجية فيما بين 25-50 من وزن البذرة **[2].**

صورة (I-1):توضح الأجزاء المختلفة لعباد الشمس[6]



صورة (I-2) : المراحل المختلفة لنمو عباد الشمس[6]

I -3- أصناف البذور

يمكن تقسيم أصناف دوار الشمس إلى ثلاث مجموعات :

I -3-1 - بذور زيتية

هي بذور زيتية صغيرة الحجم بطول 8- 14ملم, وزن الألف بذرة 35-75 غرام، نسبة القشور 25-35%, اللب حجمه جيد ويحتوي على 55-70 %زيت، وتستخدم البذور لإنتاج الزيت**[8] .**

I-3-2- بذور التحميص

هي بذور كبيرة الحجم 15-25ملم، وزن الألف حبة 100- 170 غرام، نسبة القشور 42-56% اللب حجمه مختلف ويحتوي على20-35 %زيت, تستخدم البذور في التحميص**[8] .**

I-3-3- بذور للاستعمالين

وهي بين المجموعتين السابقتين, حيث يمكن استعمالها لاستخراج الزيت أو التحميص**[8] .**

I -3-4- المحتويات الكيميائية لبذورعباد الشمس

تحتوي بذور عباد الشمس على زيت بنسبة 25-35% **[2]** وبروتين بنسبة تصل إلى 24%وسكريات بنسبة تصل إلى 5% وسيليلوز بنسبة تصل إلى 6%, واستيرولات بنسبة 3%, وحمض كلورجينيك وماء بنسبة تصل الى6%, ومعادن من أهمها النحاس الكالسيوم والماغنيسيوم والسليكون والفسفور...**[9]**

I-4- فوائد واستعمالا عباد الشمس

I-4-1- في التغذية

تحتوي البذور على نسبة تتراوح بين 25-35% من الزيت، وذلك حسب الأصناف ,يصلح الزيت للتغذية وصناعة المار غرين والصابون **[2],** كما يمكن إنتاج منه المبيدات الحشرية والنباتية**[7]**، فهو يعتبر من الزيوت الجيدة نظرا لانخفاض نسبة حمض الاوليك وارتفاع نسبة حمض اللينوليك **[3]**, كما تستخدم البذور بعد تقشيرها في الآكل أو تقدم لبعض الطيور أو الدواجن, وتستخدم النباتات الخضراء كعلف للحيوانات في صورة سيلاج **[10]**, والكسب الناتج بعد استخراج الزيت يستخدم في تغذية المواشي حيث إن له قيمة غذائيةعالية لاحتوائها على نسبة عالية من البروتين تقدر ب4.5% **[2]** كما أن لدوار الشمس أهمية كبيرة في إنتاج العسل بكمية وفيرة ونوعية جيدة بسبب رحيق أزهاره **[11].**

I-4-2- في الصحة

يحتوي دوار الشمس على عناصر قيمة ومفيدة لصحة جسم الإنسان فهو يساعد في منع بعض الأمراض مثل :

- الأمراض القلبية**[12] .**
- ارتفاع ضغط الدم.
- التهاب المفاصل.
- كما يعمل على تقوية جهاز المناعة.
- يساعد على نمو كتلة العظام المعدنية
- إذابة الكولسترول السكري **[13].**

و أثبتت الدراسات إن تعاطي الإنسان لنسبة5% من زيت دوار الشمس في الطعام اليومي يؤدي إلى إبطاء عملية تخثر الدم, ويخفض الكولسترول والدهون الثلاثية**[9] .**

كما انه تستعمل الزهرة المجففة في بعض البلدان كمدر للبول وطاردة للرياح ومضادة للإسهال, كما يدخل في صناعة بعض مستحضرات التجميل، وكذلك يستخدم الزيت في المراهم لعلاج الألم والالتهابات**[12].**

I -5-تصنيف النبتة

الاسم الشائع:عباد الشمس، دوار الشمس**[7]**

الاسم العلمي: *Helianthus Annuus .L*

الاسم الانجليزي: *Sunflower*

الاسم اليوناني: *HeliosetAnthosqui* [14]

الاسم الفرنسي: *Tournesol*[14]

I -6- التصنيف النظامي للنبتة

الجدول (I-1):يمثل التصنيف النظامي للنبتة

المملكة	النبات	Plantae	Règne	[15]
الشعبة	مغطاة البذور	Magnoliopyta	Embranchement	**[15]**
الطائفة	نباتات مزهرة	Magnoliopsida	Class	**[15]**
الرتبة	نجميات	Astérales	Ordre	**[15]**
العائلة	المركبة	Compositeae	Famille	**[4]**
الجنس	عباد الشمس	Hélianthus	Genre	**[4]**

I -7- التركيب الكيميائي لنبات عباد الشمس وأجزائه المختلفة

جدول (I -2): التركيب الكيميائي لنبات عباد الشمس[2]

الأجزاء النباتية	الرطوبة%	البروتين الخام%	الدهن%	كربوهيدرات%	ألياف خام%	الرماد%
النبات الكامل	74 ,77	2,03	0,38	10,90	8,94	2,83
بذور غير مقشورة	6,96	22,68	36,86	14,27	12,90	2,43
بذور مقشورة	4,50	27,70	41,50	16,30	6,20	3,80

I-8- زيت عباد الشمس

I -8-1-تعريفه

هوعبارة عن زيت قاتم اللون يمتاز بأنه زيت غير متطاير ولا يتبخر, وهو سائل عند درجة حرارة الغرفة, يتم الحصول عليه من بذور عباد الشمس **[3][8].**

I -8-2-التركيب الكيميائي لزيت عباد الشمس

يعتبر زيت عباد الشمس من أفضل الزيوت النباتية لاحتوائه على نسبة عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة والتي تتراوح نسبتها ب91-85 % أغلبها حمض الأوليك و اللينولييك, كما يحتوي على بعض الأحماض الدهنية المشبعة بنسبة 13% وتتمثل بحمض البالمتيك وحمض الستياريك وحمض الأراشيديك وغيرها.بالإضافةإلى احتوائه على الفوسفاتيدات وفيتامينات A,D,E,k, والستيرولات بنسبة 0.5-0.6% كما انه يحتوي على الزنك والحديد والفسفور**[8]** .

الجدول (I-3): يوضح بعض الأحماض الدهنية الموجودة في زيت دوار الشمس [8][16]

اسم الحمض	النسبة المئوية%
الميرستيكMyristic	0.2-0.1
البالميتيكPalmitic	7-5
الستياريكStearic	6-4
الاراشيديكArachidic	0.6-0.2
البهنيكBechenic	0.8-0.2
بالميتوليكPalmitoleic	0.5-0.1
أولييكOleic	39-14
لينولييكLinoleic	74-48
لينو لينيكLinolenic	0.5-0.1

I -8-3-الخصائص الفيزيائية والكيميائية لزيت عباد الشمس

هناك العديد من الخصائص الفيزيوكيميائية يمكن تلخيصها في الجدول التالي**[17]** :

جدول(I-4): يوضح أهم مواصفات زيت عباد الشمس

المواصفة	القيمة
الكثافة النسبية	0.923-0.918
معامل الانكسار	1.468-1.461
قرينة التصبن	194-188
الرقم اليودي	141-118

المراجع بالعربية

[1]- الجبوري، عبد الجاسم محيسن جاسم، وجيه مزعل أوراها، فرنسيس جن، قوة الهجين قابلية الاتحاد في زهرة الشمس، رسالة ماجستير. قسم علوم المحاصيل الحقلية. كلية الزراعة، جامعة بغداد 2002.

[2]- دكتور صلاح الدين عبد الرزاق شفشق ود-عبد الحميد السيد الدبابي ،انتاج محاصيل الحقل، دار الفكر العربي .صفحة 467-474.

[3]- مجلة العلوم التقنية "الزيوت والدهون –الجزء الأول"مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية KACST،العدد(98)، ربيع الأخر 1436هـ/ابريل 2011م.

[4]- الدكتور شكري ابراهيم سعد, النباتات الزهرية ونشأتها تطورها وتصنيفها، دار الفكر العربي صفحة 612.

[5]- زعيتر لحسن، تحديد المكونات الكميائية لأطوار الكلوروفورم والزيوت الأساسية لأنواع من العائلتين المركبة compositae والسيستية (Cistaceae)، رسالة مقدمة لنيل درجة دكتوراه الدولة في العلوم. جامعة منتوري قسنطينة .

[6]-عبد العليم عبد الرحمن متولى سالم، محاصيل الحقل، جمهورية مصر العربية قطاع الكتب.

[7]-عبد العزيز محمد خلف الله، النباتات الطبية والعطرية السامة في الوطن العربي، دار مصر للطباعة سعيد جودة السحار وشركاه، صفحة327، الخرطوم 1988.

[8]-طارق اسماعيل كاهية ،مدخل الى تكنولوجيا الزيوت والدهون والصناعات القائمة عليها ،الجمعية العامة السورية.

[9]- جريدة الرياض ،،زيت دوار الشمس يخفض الكولسترول والدهون الثلاثية .العدد 16856، 18 أغسطس 2014م.

[10]- دكتور محمد منهل الزعبي ودكتورأوديس أرسلان، المحاصيل العلفية المحتملة للملوحة، الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية دمشق سورية 2014.

[11]- الدكتور ابراهيم عبد الله العريفي ، أطلس العسل لتصنيف العسل وخواصه العلاجية، صفحة 246 1438/2017 الطبعة الأولى .

[12]- دكتور جابر بن سالم موسى القحطاني، موسوعة جابر لطب الأعشاب، العبيكان للنشر، صفحة 302-301

[13]خلفان بن سليمان النعماني، الزيوت النباتية ، مؤسسة حورس الدولية، صفحة 143

[16]- منال الحموي وباسلة ابراهيم، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المساهمة في دراسة المحتوى الكيميائي لزيوت أصناف مختارة من بذور العصفر المزروعة في سورية، المجلد(28) العدد الثاني .صفحة 40، 2012.

[17]-هيئة التقييس لدول مجلس التعاون لدول الخليج العربية، الزيوت النباتية المعدة للطعام الجزء الثاني 2008.

المراجع بالفرنسية

[14]-M.Philippe EVON ,nouveau procédé de bioraffinage du tournesoleplanteentiére par fractionnement thermo-mécano-chimique en extruder bi-vis :étude del'extraction aqueuse des lipides et de la mise en forme de raffinat en agromatériaux par thermomoulage ,thésededoctorat, 'Université deToulouse ',2008

[15]smasselahmed, mise en valeur des huilles de tournesol . mémiire master academique , universitekasdimarbahouaregla, 2012/2013.

الفصل الثاني

الدراسة النظرية الليبيدات والأحماض الدهنية

II-1- تعريف الليبيدات

مركبات عضوية تتكون من الكربون والهيدروجين والأكسجين إلى جانب عناصر أخرى النيتروجين،الفسفور والكبريت**[1].**

هي أنواع مختلفة من المركبات لها خاصية عدم الذوبان في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية المنخفضة القطبية مثل الكلوروفورم, البنزين, الهكسان ... **[2]** وتتميز جزيئاتها باحتوائها على سلاسل هيدروكربونية طويلة، ومعظم الليبيدات إما أن تكون جوامد أو سوائل عند درجة حرارة الغرفة **[3].**

II-2- تصنيف الليبيدات

يمكن تقسيم الليبيدات بصور مختلفة وذلك بالنظر إلى مصادرها في الطبيعة ووظائفها في الجسم وحسب تركيبها ودرجة تعقيدها.

II-2-1- تقسم الليبيدات حسب مصادرها الغذائية في الطبيعة إلى:

- **دهون نباتية (زيوت):**مثل زيوت النباتات الزيتية والبذور والمكسرات وغيرها.
- **دهون حيوانية (دهون):**مثل الدهن المرافق للحوم والبيض ومنتجات الألبان.

II-2-2- تقسم الدهون حسب الوظيفة التي تقوم بها في الجسم إلى:

- **دهن خزني:** وهو عبارة عن الدهن المخزون والاحتياطي الاستعمال في الجسم.
- **دهن نباتي:** كالدهون التي تدخل في الهيكل البنائي للخلايا والأعضاء الحية.
- **دهن هرموني :** كالدهون التي تدخل في تركيب وإنتاج الهرمونات مثل الهرمونات الستيرويدية.

II-2-3- تقسم الدهون حسب تركيبها الكيميائي ودرجة تعقيد هذا المركب وهذا حسب تصنيف Bloor إلى دهون بسيطة، دهون مركبة ودهون مشتقة **[4]**

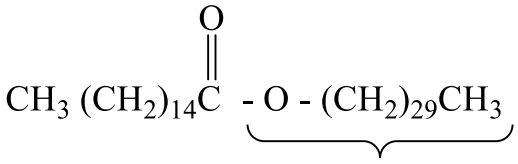
II-2-3-1- الليبيدات البسيطة

هي عبارة عن أسترات تتحلل في الماء وتتحول إلى كحولات وحموض دهنية **[5]**، وتنقسم إلى نوعين تبعا لطبيعة الكحول الداخل في بناء الأستر:

II-2-3-1-1- الشموع woxes

عبارة عن أسترات للحموض الدهنية، يكون الكحول المكون للاستر، أحادى مجموعة الهيدروكسيل ومكون من سلسلة هيدروكربونية طويلة يتراوح عدد ذراتها من 26الى 34 ذرة كربون **[5-6].**

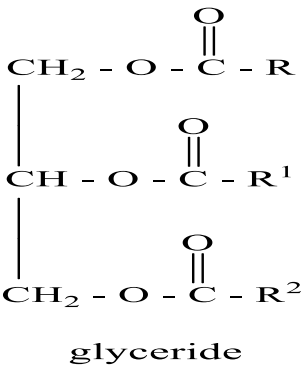
وكمثال على ذلك:



شكل (II-1):مركب مريسايل بالميتاب Myrcil palmitate

II-2-3-1-2-الدهون والزيوت

وهي عبارة عن أسترات للحموض الدهنية يكون الكحول المكون للأستر، هو جليسرول لذا تعرف هذه الأسترات باسم جليسريدات glycérides والذي يحتوي على مجموعة كربوكسيلية واحدة**[5-7]** وتأخذ هذه االجليسيريدات الصيغة العامة التالية:



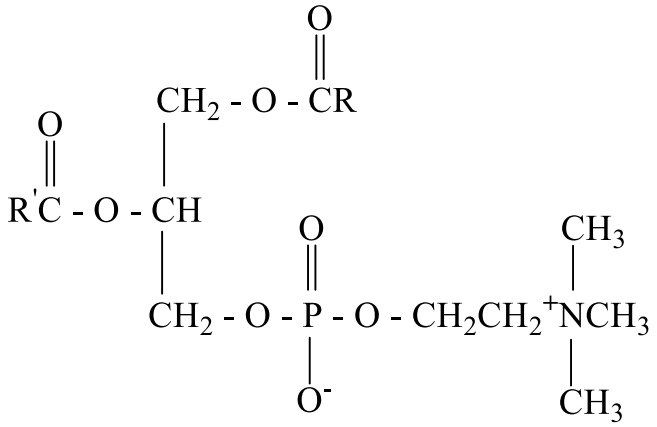
الشكل (II-2): مركب الجليسيريد

II-2-3-2- الليبيدات المركبة

هي أسترات تتميأ إلى حموض دهنية وكحولات ومواد أخرى على عكس الليبيدات البسيطة التي عند تميئها تعطي حموض دهنية وكحولات فقط وتنقسم الليبيدات المركبة إلى نوعين**[5]:**

- **فوسفو ليبيدات:** هي عبارة عن ليبيدات تحتوي على مجموعة فوسفات، وتتركب من جليسرول و أحماض دهنية **[7]**.

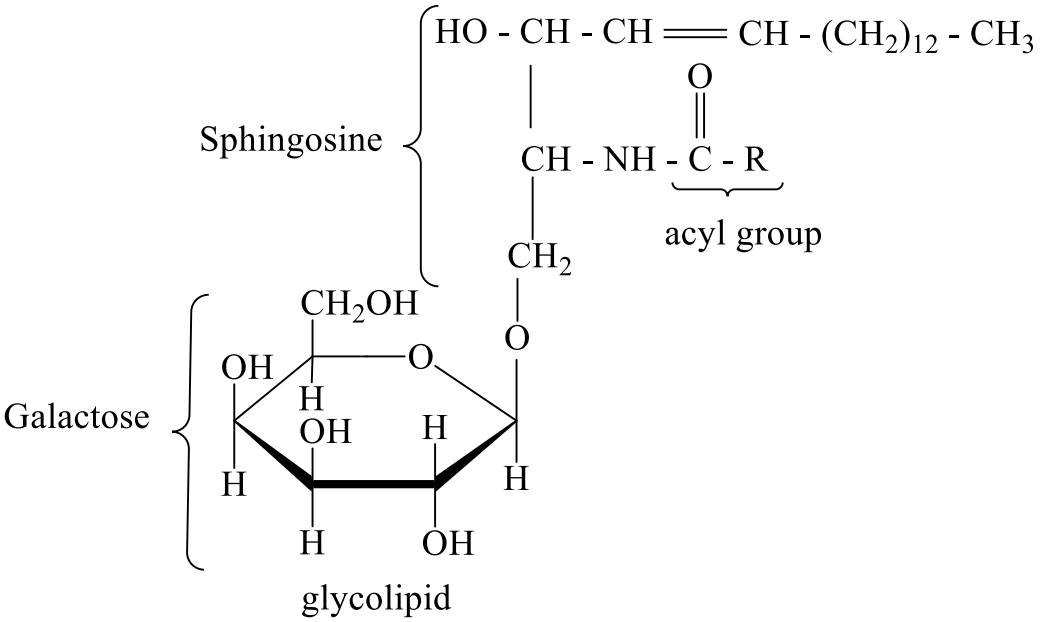
ومن أكثر الفوسفوليبيدات شيوعا، فوسفوجليسيرول، فوسفاتيدايل كولينا لمعروف باسم ليسيثين، وفوسفاتيدايل ايثانول أمين.



Lecithin

شكل (II-3): مركب ليسيثين (فوسفات يديل كوليين)

- **الجليكوليبيدات :** عبارة عن ليبيدات تعطي عند تميؤها جزيء السكر، حمض دهني، كما أنها لا تحتوي على فسفور، وتوجد هذه المواد بكثرة في أغشية خلايا الدماغ والأعصاب**[3] [5].** مثال:



شكل(II-4):مركب سيربروسيد –جلاكتوليبيد Cérébroside (-galactolipide)

II-2-3-3- الليبيدات المشتقة

هي عبارة عن مركبات مختلفة تختلف من ناحية التركيز والعمل، إلاأنها تجمعها صفة مشتركة وهي صفة عدم الذوبان في الماء وتشمل كل من الستيرويدات, مثل الكولسترول وكذلك الفيتامينات التي تذوب في الدهون.

II-3- أهمية الليبيدات

تعتبر الليبيدات أحد مكونات الغذاء الرئيسية للأسباب التالية :

- ذات مصدر عالي للطاقة، فالليبيدات تعطي كمية من الحرارة عند تمام احتراقها تعادل 3.2 كمية الحرارة التي تنتجها كمية مساوية من الكربوهيدرات .
- تحتوي على الفيتامينات القابلة للذوبان في الليبيدات وكذلك الأحماض الدهنية الأساسية .
- تستخدم كمصدر للطاقة بصورة مباشرة أو على صورة طاقة كامنة موجودة في أنسجة التخزين وأيضا كمادة عازلة في الأنسجة تحت الجلد وكذلك حول أعضاء معينة.
- تعتبر مصدر للأحماض الدهنية الأساسية والضرورية للجسم .
- للدهون (الليبيدات) قيمة اشباعية عالية، إذ تعوق تصريف الغذاء من المعدة إلى الأمعاء فيبقى الغذاء فترة أطول في المعدة الأمعاء .
- لها وظيفة وقائية، خاصة تحت الجلد لتحافظ على درجة حرار ة الجسم كالكلى وتعمل بذلك على امتصاص الصدمات**[8].**

II-4- الأحماض الدهنية

II-4-1- تعريف

هي عبارة عن أحماض عضوية ذات سلاسل كربونية اليفاتية أو حلقية **[9]**، تحتوي على مجموعة كربوكسلية، يبلغ طول السلسلة الكربونية فيها ما بين 2-30 ذرة كربون، وتتكون من عدد زوجي من ذرات الكربون **[4]**، توجد هذه الحموض في الزيوت والدهون المستمدة من الحيوانات والنباتات، على شكل أسترات الجلسيرين**[10].**

II-4-2- تصنيف الأحماض الدهنية

تعد معظم الأحماض الدهنية أحادية الكربوكسيل غير متفرعة وتتفاوت في الطول ودرجة التشبع أو عدم التشبع وهناك عدد محدود من الأحماض الدهنية المحتوية على مجاميع حلقية

ومجاميع هيدروكسيل **[3،6،11]**، وبناء على ذلك يمكن تقسيم الأحماض الدهنية إلى أقسام تبعا لتركيبها مشبعة وغير مشبعة ومحتوية على الهيدروكسيل وأحماض حلقية **[11-12]**.

II-4-2-1- الأحماض الدهنية المشبعة رمزها العام $C_nH_{2n}O$

وتكون صلبة وخاملة كيميائيا كحمض الستياريك، تحتوي على روابط فردية فقط بين ذرات الكربون**[13]**.

II-4-2-2- الأحماض الدهنية غير المشبعة

وتحتوي على رابطة ثنائية واحدة أو أكثر بين ذرات الكربون **[13]**، تمتاز هذه المجموعة بأن أغلبها سائل في الدرجة العادية من الحرارة، وتقبل تفاعلات الأكسدة وتنقسم إلى**[11]**:

II-4-2-2-1- مجموعة حمض الأوليئيك أو الأحماض ذات الروابط الزوجية الواحدة

$$CH_3\ (CH_2)_7CH=CH-CH-(CH_2)_7COOH$$

II-4-2-2-2- الأحماض ذات الرابطتين الزوجيتين أومجموعة حمض اللينوليك: يعتبر حمض اللينوليك من أهم أفراد هذه المجموعة وصيغته**[11]** :

$$CH_3\ (CH_2)_4CH=CH\ CH_2\ CH=CH\ (CH_2)_7COOH$$

II-4-2-2-3- مجموعة حمض اللينولينيك أو الأحماض الدهنية ذات الثلاث روابط زوجية: أهم أفرادها حمض اللينولينيك وصيغته**[11]** :

$$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH\ (CH_2)_7COOH$$

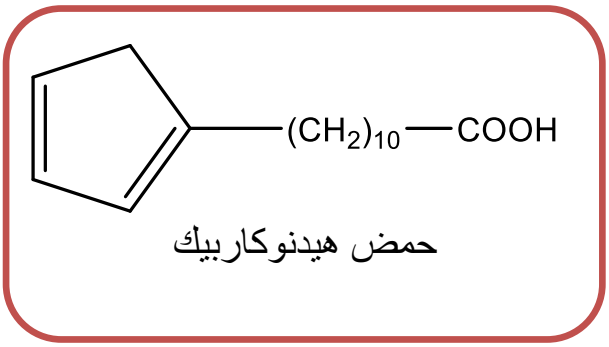
II-4-2-2-4- مجموعة الأحماض الدهنية ذات الأربع أو الخمس روابط زوجية : من أهمها حمض Arachidonic وحمض Glupanodonic **[11]** .

$$CH_3\ (CH_2CH=CHCH_2)_4(CH_2)_2COOH$$

II-4-2-2-5- مجموعة الأحماض الهيدروكسيلية: من أهمها حمض Ricinoleic صيغته**[11] [14]:**

$$CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{-}CH\ (OH)\text{-}CH_2\text{-}CH=CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$

II-4-2-2-6- الأحماض الدهنية الحلقية: وهي الأحماض الدهنية التي تحتوي في هيكلها الكربوني على حلقة.



حمض هيدنوكاربيك

الجدول (II-1):التركيب الكيميائي للحموض الدهنية الرئيسية[15]

الاسم الشائع	التركيب الكيميائي	الاختصار الملائم
حمض ميريستيك	CH_3-$(CH2)_{12}$-COOH	C14 :0
حمض بالميتيك	CH_3-$(CH2)_{14}$-COOH	C16 :0
حمض ستياريك	CH_3-$(CH2)_{16}$-COOH	C18 :0
حمض أوليك	$C_{17}H_{33}COOH$	C18 :1(9)
حمض لينوليك	$C_{17}H_{31}COOH$	C18 :2(9,12)
حمض لينولينيك	$C_{17}H_{29}COOH$	C18 :3(9, 12,15)
حمض أراشيديك	$C_{17}H_{29}COOH$	C20 :0
حمض بيهينيك	CH_3-$(CH2)_{20}$-COOH	C22 :0

II-5- الصفات الفيزيائية والكيميائية للأحماض الدهنية

تختلف مواصفات المواد الدهنية باختلاف صفاتها الفيزيائية وصفاتها الكيميائية **[16]**

II-5-1- الصفات الفيزيائية

- **درجة الانصهار:** إن درجة انصهارها تزداد بازدياد عدد ذرات الكربون، وتتناقص كلما زاد عدد الروابط غير المشبعة .
- **الذوبانية:** تتناقص درجة انحلالها بالماء وفي المذيبات العضوية بازدياد عدد ذرات الكربون وتزداد كلما زاد عدد الروابط غير المشبعة.

- **قرينة الانكسار:** تزداد قرينة الانكسار بزيادة عدد ذرات الكربون، وتزداد بزيادة عدد الروابط غير المشبعة.
- **أما في المجال الطيفي :**

يوجد امتصاص للسلاسل متعددة الروابط المزدوجة في مجال الأشعة فوق البنفسجية عند طول µ 350

كما يوجد امتصاص في مجال الأشعة تحت الحمراء يميز الوظيفة للسلسة المضاعفة عند طول الموجة µ(10-10.5)

II-2-5- الصفات الكيميائية

- ذات وظيفة حمضية واحدة
- سلاسل مستقيمة وغير متفرعة.
- سلاسل ذات عدد زوجي من ذرات الكربون.

II-6- أحماض الأوميغا الدهنية

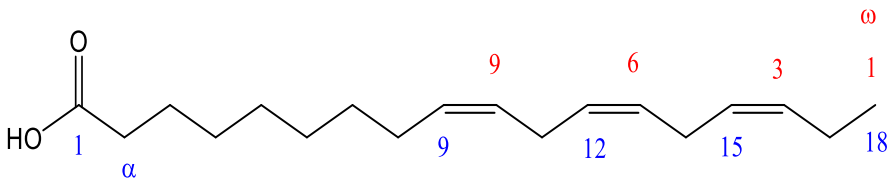
يعبر عن موقع الرابطة المزدوجة في السلسة الكربونية للحامض الدهني بالمصطلح أوميغا (Omega) والذي يعني بالإغريقية النهاية (End). حيث يعد موقع الرابطة المزدوجة في السلسة الكربونية للحامض الدهني ذو أهمية كبيرة لأنه يحدد مدى استفادة الجسم منه **[17].**

II-1-6- أحماض اوميغا 3 الدهنية

هي الحوامض التي تحتوي على رابطة مزدوجة في موقع ذرة الكربون الثالثة من النهاية المثيلية **[18]**ومن أهم أنواعها :

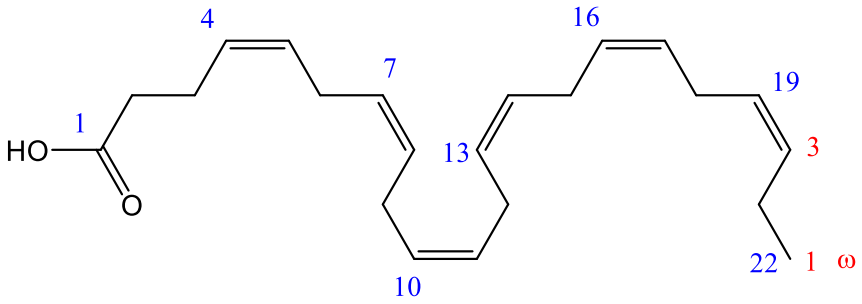
- **حامض ألفا لينولينيك α-Linolenic acide (α-LAَ)**

يحتوي على 18 ذرة كربون وثلاثة روابط مزدوجة (C18 :3-Δ3,6,9) تكون مصادره نباتية في الغالب .



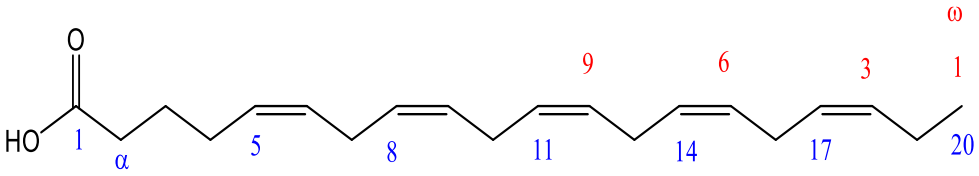
- **حامض ايكوزابنتااينوييك Eicosapentaenoic acide (EPA)**

يحتوي على 20 ذرة كربون وخمسة روابط مزدوجة (C20 :5- Δ3,6,9,12,15). يمكن الحصول عليه من الأسماك البحرية**[19]**.



- **حامض دوكوزاهكسانويك Docosahexanoic acide(DHA)**

يحتوي على 22 ذرة كربون وستة روابط مزدوجة .(C22 :6- Δ3,6,9,12,15,18) يمكن الحصول عليه من الأسماك البحرية والطحالب**[20-21].**



II-1-1-6- أهم مصادر أوميغا 3

تعد مصادر حمض أوميغا 3 في الطبيعة قليلة، حيث يمكن أن نجد هذه الأحماض في بعض الزيوت الحيوانية مثل: زيت السمك، وزيت كبد الحوت، أما أهم مصادره النباتية، زيت بذور الكتان، وزيت الكانولا، وزيت الجوز وزيت فول الصويا، وزهرة الشمس، والذرة الصفراء**[22]** والخضروات الورقية مثل :الخس، البر وكلي، اللفت، والسبانخ والحمضيات والبطيخ.

II-1-1-6- فوائد حمض أوميغا3

إن تناول الكميات المناسبة من أوميغا 3 يعمل على وقاية الإنسان من المشاكل الصحية والنفسية، حيث تعد الأوميغا 3 الغذاء السريع للمخ والأعصاب، وذلك حسب ما أشارت إليه بعض الدراسات أنه يساعد على إصلاح التلف في المخ عن طريق تحفيز نمو الخلايا العصبية كما يؤدي تناولها الى **[22]**:

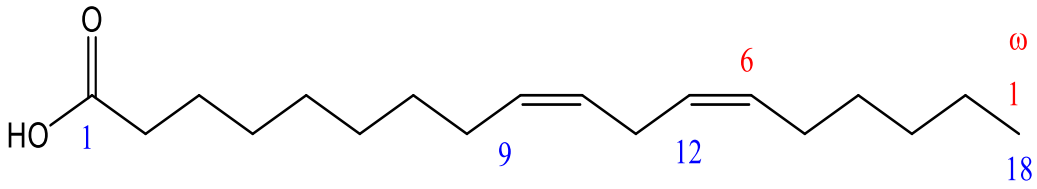
- التقليل من مخاطر الإصابة بأمراض القلب.
- التقليل من مخاطر الموت المفاجئ.
- تحفيز الدورة الدموية وتفكيك مادة الفايبرين المساعدة على تجلط الدم.
- مضادة للالتهابات والتخثر الدموي**[23].**
- التقليل من مستويات الدهون الثلاثية والكولسترول الضار.
- تحسين المزاج وكبح الزهايمر، وتقوية الذاكرة.
- تقي من السرطان وتساعد على تخفيف الوزن**[24].**

II-2-6- أحماض أوميغا 6 الدهنية

هي مجموعة من الأحماض الدهنية الأساسية متعددة عديمة التشبع**[25]** ، تحتوي على رابطة مزدوجة في موقع ذرة الكربون السادسة من النهاية الميثيلية للحامض الدهني هذا النوع من الأحماض الدهنية يوجد عادة في الزيوت النباتية ومن أهم أنواعها :

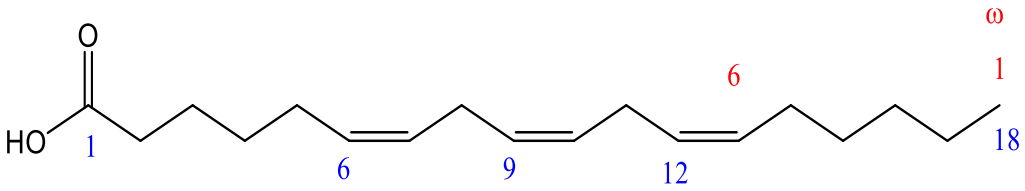
- **حامض اللينوليك Linoleic acide (LA)**

هو حامض يحتوي على 18 ذرة كربون ورابطتين مزدوجتين (Δ6,9 2: C18). يوجد بوفرة في زيت عباد الشمس وزيت الذرة **[26]**



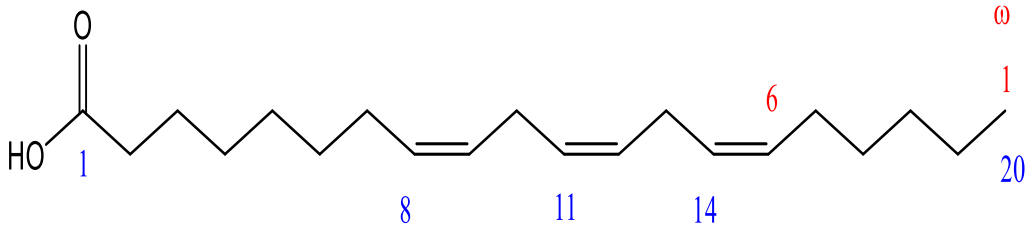
- **حامض جاما لينولينيك γ- Linoleic acide (γ-LA)**

يحتوي على 18 ذرة كربون وثلاث روابط مزدوجة (Δ6,9,12 -3: C18) **[26]**.



- **حامض الأراجدونيك Arachidonic acide (AA)**

يحتوي على عشرين ذرة كربون وأربعة روابط مزدوجة (Δ6,9,12,15 -4: C20) **[27-26]**



II-6-2- 1- أهم مصادر أوميغا 6

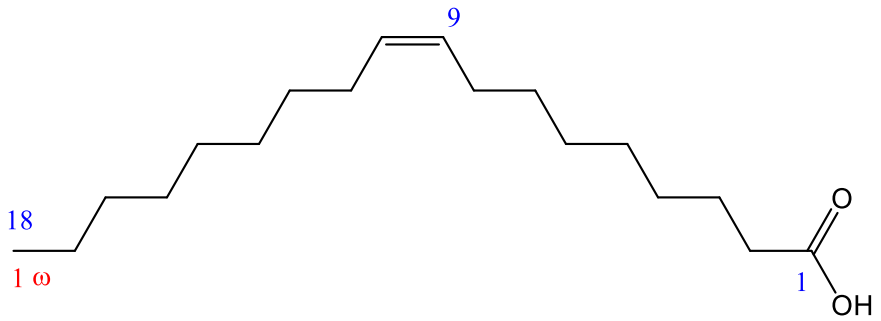
نظرا لأن أجسامنا لا تنتج أحماض أوميغا 6 ولذلك فإننا بحاجة الى الحصول عليها من الغذاء، ومن أهم مصادره الغذائية الزيوت النباتية، زيت زهرة الشمس، العصفر، وفول الصويا، وزيت جوز الهند، كما توجد في البذور والمكسرات، وصفار البيض**[22].**

II-6-3- أحماض أوميغا 9 الدهنية

هي عائلة من الأحماض الدهنية غير المشبعة تحتوي على أول رابطة مزدوجة عند ذرة الكربون التاسعة من النهاية الميثيلية لسلسة الحامض الدهني ومن أهم أنواعها**[28]**:

- **حامض الأوليك Oleic acide**

يحتوي على 18ذرة كربون وعلى رابطة مزدوجة واحدة (C18 :1- Δ9) **[29].**



- **حامض الايروسيك Erucique acide**

يحتوي على 22 ذرة كربون ورابطة مزدوجة واحدة (C22 :1 -Δ9) **[30].**

- **حامض ميد Mead acide**

يحتوي على 20 ذرة كربون وثلاثة روابط مزدوجة (C20 :3 –Δ9,12,15) **[27].**

II-6-3-1- أهم مصادر أوميغا -9

تعد أحماض أوميغا من أكثر الأحماض وفرة في الطبيعة، ومن أهم مصادرها هو ما تنتجه الغدد الجلدية بشكل غير طبيعي في الجسم من الدهون غير المشبعة، وأما مصادره الغذائية فتتمثل في زيت الزيتون، زيت السمسم، الأفوكادو، اللوز الفول السوداني، والفستق، والكاجو، والبندق **[21].**

II-6-3-2- فوائد حمض أوميغا -9

تتمثل فوائد أوميغا-9 في :

- تخفيض مستوى الكولسترول في الدم.
- تقليل من مقاومة الأنسولين، وبالتالي تنظيم معدل السكر.
- تقوية وظائف مناعة الجسم.
- توفير حماية ضد بعض أنواع السرطان **[21].**

II-7- الثوابت الفيزيائية والكيميائية

II-7-1- الثوابت الفيزيائية

II-7-1-1- الكثافة النوعية (الوزن النوعي)

تعرف بأنها النسبة بين وزن حجم معين من الزيت، ووزن نفس الحجم من الماء عند درجة حرارة معينة، أو النسبة الحجمية لوزنين متساويين**[16].**

في حال استخدام درجة حرارة θ أعلى من درجة الحرارة القياسية نستخدم العلاقة التالية:

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

- $\mathbf{d_4^{20}}$: الكثافة النوعيةعند 20م°.
- $\mathbf{d_4^t}$:الكثافة عند درجة المخبر.
- **θ**:درجة حرارة المخبر.
- **0.00068**:معامل تغير الكثافة عند تغير درجة الحرارة بمقدار 1 درجة مئوية.

II-7-1-2- قرينة الانكسارRéfractive index

ويسمى أيضا معامل الانكسار وهو النسبة بين جيب زاوية السقوط وجيب زاوية الانكسار عندما يمر شعاع ضوئي من الهواء الى الزيت عند درجة حرارة معينة، ويقدر معامل الانكسار عند درجة 20م° في حالة الزيوت، و40م° في حالة الدهون الصلبة، ويلاحظ أن رفع درجة الحرارة تقلل من قيمة معامل الانكسار وترتفع القيمة بخفض درجة الحرارة**[31]** ، وكذلك يزداد معامل الانكسار بزيادة عدد ذرات الكربون، ويزداد بزيادة عدد الروابط غير المشبعة **[16].**

يستخدم جهاز refractomètre في القياس حيث يمكن قراءة معامل الانكسار مباشرة بعد وضع فيلم رقيق من سائل بين منشورين مصنوعين من الزجاج**[31].**

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

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

- n_D^{20}: قرينة الانكسار عند درجة 20م° .
- n_D^t: قرينة الانكسار عند درجة حرارة المخبر.
- θ: درجة حرارة المخبر.
- **0.0035**: معامل تغير قرينة الانكسار عند تغيير درجة الحرارة بمقدار 1 درجة.

II-2-7- الثوابت الكيميائية

II-2-7-1- رقم التصبن

يعرف رقم التصبن بأنه عدد ميلي غرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبن غرام واحد من الزيت،وتكون قيمة هذا الرقم مرتفعة في حالة الزيوت التي تحتوي على أحماض دهنية مرتبطة صغيرة الوزن الجزيئي بينما تكون القيمة منخفضة في حالة وجود أحماض دهنية مرتبطة ذات وزن جزيئي مرتفع (طويلة السلسلة الكربونية) **[32].**

ويتم تعيين رقم التصبن للزيوت علميا وفق معيار (AFNOR NF T 60-206) ويحسب بالعلاقة التالية:

$$I_s = \frac{(V_0 - V) \times N \times 56.1}{m}$$

- I_s: رقم التصبن.
- V_0: حجم HCL المستعمل في تجربة المقارنة بالميليمتر(بدون استعمال الزيت).
- **V** : حجم HCL بالميليمتر اللازم لتعديل المحلول الصابوني .
- **m**: كتلة عينة الزيت بالغرام.
- **56.1**: الوزن الجزيئي لهيدروكسيد البوتاسيوم.

II-2-7-2- رقم الحامض

هو عدد الميليغرامات من البوتاسيوم اللازمة لتعديل الأحماض الحرة الموجودة في واحد غرام من المادة الدسمة **[16] [31]**، وهو يعطي فكرة عن نسبة الأحماض الدهنية الحرة ومعرفة مدى تحلل الجليسيريدات الموجودة في الزيت، ويعطي هذا التقدير بصفة عامة دليل على صلاحية الزيوت للأكل. ويحسب رقم الحامض من العلاقة التالية:

$$I_A = \frac{V \times N \times 56.1}{m}$$

- I_A: رقم الحامض .
- **V**: حجم محلول هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة للمعايرة بالميليمتر.
- **N**: عيارية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم.
- **m**: كتلة عينة الزيت بالغرام.
- **56.1**: الوزن الجزيئي لهيدروكسيد البوتاسيوم.

II-7-2-3- رقم الأستر

هو عدد ميلي غرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبن غرام واحد من الزيت المتعادل (الجليسيريد الثلاثي) الخالي من الأحماض الدهنية ويحسب بالعلاقة التالية **[33]**:

$$I_E = I_s - I_A$$

- I_E **:** رقم الأستر.
- I_s:رقم التصبن.
- I_A : رقم الحامض.

II-7-2-4- الرقم اليودي

يعرف الرقم اليودي بأنه عدد الغرامات من اليود الممتص بواسطة 100 غرام من الدهن أو الزيت أو الحمض الدهني، ويدل الرقم اليودي المرتفع على أن المادة الدسمة غنية بالأحماض الدهنية الغير مشبعة، والرقم اليودي المنخفض يدل على أن المادة الدسمة غنية بالأحماض الدهنية المشبعة**[34]**.

المراجع بالعربية

[1]- د. زلاقي عمار، الكيمياء الحيوية التطبيقية، جامعة العربي بن مهيدي أم البواقي.

[2]- السيد علي حسين عبد الكريم والسيد عبد الهادي كريم السليمي، مدى ثباتية بعض الزيوت والدهون المعروضة في الأسواق المحلية لمدينة البصرة، مجلة أبحاث البصرة، العدد الحادي والثلاثون الجزء الأول، 2005.

[3]-أل دبليو. أوراند ،أي أي وودز،ترجمة د.عادل جورج ساجدي، د. علاء يحي محمد علي،كيمياء الأغذية، جامعة البصرة. الطبعة الأولى1983.

[4]- د.حامد التكروري و د.خضر المصري، علم التغذية العامة أساسيات في التغذية المقارنة، الدار العربية للنشر والتوزيع.

[5]- د.محمد بن إبراهيم الحسن ود.حسن بن محمد الحازمي، أسس الكيمياء العضوية، دار الخريجي للنشر والتوزيع، الفصل العاشر:الدهون والزيوت الصفحة 335.

[6]- د. باسل كامل دلالي ،د.كامل ألركابي، كيمياء الأغذية، دار الكتب الطباعة والنشر جامعة الموصل 1981.

[8]- بوقوادة مصطفى، دراسة فيتو كيميائية لليبيدات والفينولات في بعض أنواع نوى التمر المحلي ، مذكرة في الماجستير في تحضير عضوي وكيميائي ورقلة 2007

[9]- د.محمد أمين عبد الله ود. ممدوح حلمي القليوي وغيره، كيمياء تحليل الأغذية ، دار الشروق صفحة 273.

[10]- تقنية مختبرات كيميائية، أساسيات الكيمياء العضوية، المؤسسة العاملة للتعليم التقني والتدريب المهني.

[11]-طارق إسماعيل كاهية، طرق فصل الأحماض الدسمة وأسترتها زيت الجفت نموذجا ،الجمعية الكيميائية السورية.

[12]-سند بن مطلق السبيعي، الزيوت الغذائية واستخداماتها مجلة العلوم والتقنية ، العدد(99) رجب 1432 ه.

[13]-فؤاد عبد العزيز أحمد الشيخ، صناعة الزيوت والدهون، دار النشر للجامعات المصرية الطبعة الأولى 1993.

[14]- د. أحمد فتحي سيد أحمد، الكيمياء الحيوية، دار الفجر للنشر والتوزيع 2002.

[15]- أ.د. حسن كلاوي ومن معه ، كيمياء الغذاء، المركز العربي للتقريب والترجمة والتأليف والنشر الصفحة 208.

[16]- طارق إسماعيل كاخيا ، تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة، دار الشروق للطباعة سوريا.

[17]-العبيدي محمد الهادي جاسم. تقدير نسبة المكونات الدهنية وتركبي أحماضها الدهنية في مصل الدم لمرضى داء السكر. أطروحة الدكتوراه .كلية التربية –جامعة الموصل . 2006.

[18]- السعداوي عيسى عبد . الكيمياء الحيوية . الطبعة الأولى . دار المسيرة للنشر والتوزيع والطباعة، عمان.2009. صفحة 101-105.

[22]- مجلة العلوم التقنية "الزيوت والدهون –الجزء الأول"مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية KACST، العدد(98)، ربيع الأخر 1436ه/ابريل 2011م.

[23]- مراد كاضم محمد الفضلى ،علي عبد الخالق الياسين ، تأثير استخدام نسب مصادر الأوميكا -3 في علائق للدجاج البياض في دهون مصل الدم ونسبة الأحماض الدهنية في البيضة ،مجلة علوم الدواجن العراقية ، 9 (2) ،85-75، 2015.

[24]- جريدة الرياض ،30 ذي الحجة 1429 -1ديسمبر 2008 "الأحماض الدهنية الأساسية تقي من السرطان وتساعد على فقدان الوزن " العدد 14770.

[31]-الدكتور رضوان صدقي فرج محمد ، كيمياء الليبيدات ، مركز النشر بجامعة القاهرة 1991.

[32]- حمد عبد الله ثابت ، نظام محمود الأشقر، "الرقم الحمضي، ورقم البيروكسيد، ورقم التصبن لبعض عينات زيوت طعام محلية ومستوردة " مجلة الجامعة الإسلامية .المجلد التاسع العدد الأول صفحة1-صفحة8 2001.

[33]- الدكتور الشحات نصر أبو زيد، فسيولوجيا وكيمياء الزيوت الطيارة "للنباتات العطرية "، دار المريخ للنشر، الرياض، المملكة العربية السعودية 1995.

المراجع بالأجنبية

[7]-Cuveller C , Cabaraux J-F , Dufrasne I, Hornick J-L, Istasse L, Acides gras: nomenclateur et sources alimentaires , *Ann. Méd.Vét* , 148, pp 133-140(2004)

[19]- Lands. W.E.M"Dietary Fat and Health : the evidence and the politics of Prevention : Careful yse of Diertary Fats can Improve Life and Prevent Disease ".Annals of the New York Academy of Sciences 1055:179. Doi: 10.1196/Annals .2005. 1323.028. PMID 16387724.

[20]-Krul .E.S, .Lemeke. S.L, Mukherjea. R, Taylor.M.L.,

Goldstien.D.A.,Su.H,Liu.P,Lawless.A,Harris.W.S,andMaki.K.C" Effects of duration of treatment and dosage of eicosapentaeoic acid and stredonic acid on red blood cell eicosapentaeoic acid content".Prostaglandins Leukot. Essent. Fatty Acids. 2012.86:51-59

[21]-Kwak. S.M,. Myung. S.K,Lee .Y.J, and Seo. H.G"Efficacy of omega-3 fatty acid supplement (eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid) in the secondary prevention of cardiovaculardisease" .A meta-analysis of randomized double-blind,placebocontrltrials. Arch. Intern. 2012. Med.172:686-694

[25]-Chow, Ching Kuang"Fatty Acids in Foods and Their Health Implications". New York: RoutledgePublishing-2001 OCLC 25508943.

[26]-Harris W, al. Omega-6 Fatty Acidsand Risk for Cardiovascular Disease" A Science Advisory, Nutrition Physical Activity, and Metabolism; Council on Cardiovascular From the American Heart Assciation Nutrition Subcommittee of the Councilon Cardiovascular Nursing; and CouncilonEpidemiology and Prevention. Circulation 2009; 119; 902-907.

[27]-Hughes-Fulford. M, Tjandrawinata.RR, S. Sayyah"Arachidonic acid, an omega-6 fatty acid, induces cytoplasmic phospholipase A2 in prostate carcinoma cells". Carcinogenesis.2005.26:1520-1526.

[28]-Geleijnse.J.M, Goede.J. De andBrouwer.I.A. "Alphalinolenicacid:is it essential to cardiovascular health" . 2010. Rep.12 359-367

[29]-Kokatnur.MG, Oalmann.MC WD. Jonson, Malcon.GT." Strong. Fatty Acids Composition of Human Community" . American Journal of Clinical Nutrition 2009; 32(11): 205-2198

[30]-George. J, Albers R. Wayne. "Basic Neurochemistry Molecular and Medical Aspects". Vol.1, Seventh Edition 2007.

الفصل الثالث

الـجذور الـحرة

III-1- الجذور الحرة

III-1-1-تعريف

الجذور الحرة هي أصناف كيميائية ذرية أو جزيئية متعادلة أو مشحونة بشحنة سالبة أو موجبة ،تحتوي في تركيبها الالكتروني على الكترون منفرد (غير متزاوج) أو أكثر، ويكون معظمها شديد الفعالية ،وتتفاعل بسرع مع مركبات أخرى محاولة اقتناص ما ينقصها من الكترونات لتصل الى الثبات الكيميائي، تتولد هذه الأصناف خلال التفاعلات الكيميائية كمركبات وسيطية شديدة الفعالية وتنتهي بنهايتها [1]

الجذور الحرة أنواع منها تلك التى تحتوي على الكترون منفرد واحد ومتعادلة الشحنة مثل ذرات الهيدروجين والنيتروجين والفلور والكلور والبروم واليود وجذور الميثيلوالايثيل والفينيل والهيدروكسيل والبيروكسيد ومنها التى تحتوي على الكترونين منفردين أو أكثر (غير مزدوجة) ومتعادلة الشحنة مثل ذرة الأكسجين وجذور الميثيلين حيث تدعى هذه الجذور بالجذور الثنائية وتكون هذه الجذور أشد فعالية وأقل عمرا من جذور النوع السابق، أما الجذور الحرة موجبة وسالبة الشحنة فهي جذور شديدة الفعالية وذات أعمار قصيرة جدا [1].

III-1-2- أنواع الجذور الحرة حسب استقرارها

تقسم الجذور الحرة بصورة عامة من حيث استقرارها الى نوعين :

III-1-2-1- الجذور البسيطة (غير مستقرة)

هي الجذور التى لها أعمار حياة قصيرة جدا أي غير مستقرة في الظروف الاعتيادية ،لها أوزان جزيئية صغيرة ويشمل هذا النوع من الجذور الحرة ذرات العناصر مثل ذرات الهيدروجين والنيتروجين والفلور والكلور والبروم .تقدر أعمار حياة هذه الجذور بالميكرو ثانية (10^{-6} ثانية) أو أقل تصل الى البيكرو ثانية (10^{-12}) [2].

III-1-2-2- الجذور المستقرة (الصامدة)

وهي الجذور التى لها أعمار حياة طويلة حيث تقدر أعمارها بالثواني أو الدقائق أو الساعات أو حتى الأيام مثل جذر ثلاثي فينيل ميثيل وجذر فينيل بكريل هيدرازيل DPPH، فمثلا محلول الجذر الأول يكون ذو لون أصفر ومستقرا بدرجة حرارة الغرفة لبضع ساعات، أما الجذر الثاني فيكون مادة صلبة ذات لون بنفسجي مسود ويكون مستقر لعدة أيام [3].

III-1-3- فعالية الجذور الحرة

معظم الجذور الحرة عادة لا يمكن فصلها أومنالصعب، وفي بعض الأحيان لابد من استخدام طرق غير مباشرة للكشف عن أحد الجذور،طاقات التنشيط بين جذرين حرين ضعيفة جدا قريبة من الصفر وعلى ذلك فالمعدل الحقيقي للتفاعل يعتمد على سرعة تقابل الوحدتين مع بعضهما البعض. هذه التفاعلات محكومة الانتشار وتنطوي على خطوة الإيقاف في كثير من التفاعلات المتسلسلة على هذا الطراز من الاتحاد بين الجذور السريعة [4].

III-1-4- أضرار الجذور الحرة عل الليبيدات

III-1-4-1- أكسدة الليبيدات

تتأثر المركبات الليبيدية التى تحتوي على روابط كثيرة غير مشبعة بالأوكسجين ففي وجوده تتهدم الليبيدات وتأخذ رائحة مزعجة ،وتتعتبر الليبيدات وأساسا الأحماض الدهنية غير المشبعة من الأهداف المهمة لهجوم جذر الهيدروكسيل الذي ينتزع ذرة هيدروجين من ذرات الكربون الواقعة بين الروابط المزدوجة لتشكيل جذر conjuguteddiene المؤكسد لجذر البيروكسيل ،يقوم هذا الأخير بمهاجمة أحماض دهنية أخرى وبهذا تدخل في سلسلة للأكسدة الليبيدات [5]. يمكن للهيدروكسيل الناتجة أن تخضع الى عدة تغيرات فاما أن ترجع بواسطةGlutathion peroxideses واما أن تواصل أكسدتها ويحصل لها تجزاالى أحماض ألديهيدية وألكان، وتتوقف هذه التفاعلات المتتالية اما بتدخل مضاد للأكسدة والذي يقوم بدور كاسر للسلسلة أو تفاعل جذرين مع بعض لإنتاج جزيئة مستقرة [6].

III-1-5- مصادر الجذور الحرة

يتم انتاج الجذور الحرة بشكل مستمر من خلال أليات مختلفة أو عند التعرض لمختلف العوامل البيئية ومن أهم هذه العوامل :

- أشعة x الطبية
- الأوزون، المعادن الثقيلة (الزئبق، الكاديوم ، الر صاص) والكيماويات الأخرى .
- التدخين .
- تعاطي المشروبات الكحولية .
- الدهون الغير المشبعة والكيماويات التى تلوث الماء والهواء والغذاء ومبيدات الحشرات.
- مراحل تصنيع الغذاء وفقدان القيمة الغذائية، والقلي والدخان [7].

III-6-1 -الأمراض التي تسببها الجذور الحرة

تقوم الأنواع الأوكسجينية النشطة بتراكيز ضعيفة بأدوار فيزيولوجية مهمة حيث تستعمل كوسائط منظمة للوظائف البيولوجية مثل توسيع الأوعية الدموية ،كما تنتج من أجل الدفاع عن الجسم ضد الأجسام الغريبة، إلا أن الإنتاج المفرط لها تؤدي إلى أمراض والتي نذكر منها:

- أمراض القلب والأوعية [8].
- مرض السكري [9].
- السرطان.
-الزهايمر.
-الحساسية ،التهاب المفاصل.

III-2- مضادات الأكسدة

III -2-2- تعريف مضادات الأكسدة

تعتبر مضادات الأكسدة ثورة العالم الحديث ،فهي من المواد ذات أهمية بالغة كونها تحمي الجسم عن طريق محاربة الجذور الحرة وذلك بخلق توازن بين المواد المؤكسدة من جهة والمواد المضادة للأكسدة من جهة أخرى [10].

يطلق مصطلح مضادات الأكسدة على كل مادة أو مركب له فعالية ضد الأضرار التأكسدية ويعمل على تأخير أو الوقاية من فعل الجذور الحرة [11] حيث تعمل مضادات الأكسدة على الحماية بكل الطرق إما بالتنشيط المباشر أو منع انتشارها[12]وهي مجموعة من العناصر والمركبات الموجودة بصورة طبيعية في معظم الخضروات والفاكهة ومعظم الأعشاب الطبية، وتعمل مضادات الأكسدة بالدرجة الأولى كمانحات للهيدروجين أو مستقبلات للجذور الحرة وعليه فان الدور الأساسي لمضادات الأكسدة هو كسر تفاعل السلسة للأكسدة الذاتية وذلك بالتفاعل مع جذور الهيدرو بيروكسيدات[13] ، يمكن توضيح ذلك في المعادلة التالية :

$$ROO^{\cdot} + AH_2 \longrightarrow ROOH + AH$$

$$AH^{\cdot} + AH \longrightarrow A + AH_2$$

II-2-3- تصنيف مضادات الأكسدة

III-2-3- 1-مضادات الأكسدة الطبيعية

من مضادات الأكسدة التي يمكن أن تكون في متناول اليد في غذائنا اليومي مثل الفيتامينات من أصل البيتاكاروتين وفيتامين C وفيتامين E ومن المعادن الزنك والسيلينيوم [14].

أ- البيتاكاروتين

هي واحدة من حوالي 400 من الكاروتينات وهي عبارة عن صبغة صفراء أو حمراء طبيعية توجد في بعض الأطعمة النباتية وتتحول داخل جسم الانسان إلى فيتامينA، ومن أهم مصادره النباتية الجزر والبطاطا الحلوة والخضروات الداكنة والفواكه الصفراء والبرتقالية مثل المشمش والمانجو [15].

ب- فيتامين C

يساعد هذا الفيتامين على امتصاص الحديد الضروري لتكوين كريات الدم الحمراء ويدخل ضمن تكوين بعض الانزيمات ويعتبر عامل مساعد لحفظ الخلايا ويساعد في الوقاية من الأمراض، ومن أهم مصادره الحمضيات و الخضروات الطازجة [15].

ج- الزنك

من العناصر المعدنية الضرورية لجسم الانسان وهو يدخل ضمن مركبات وجدار خلايا الجسم كما أن نقص الزنك ضمن الطعام المتناول يؤدي إلى قصور في النمو [15].

د- السيلينيوم

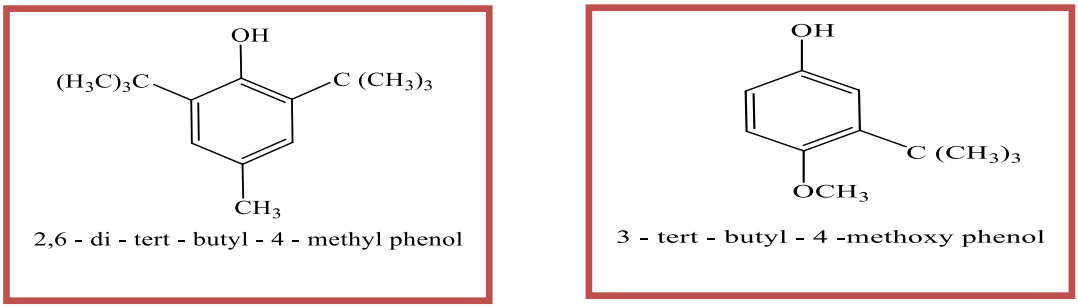
يعتبر من العناصر المعدنية التى يحتاج اليها جسم الانسان بكميات ضئيلة ،ومن أهم فوائده المعروفة حتى الأن أنه يدخل في تركيب انزيم Glutathione Peroxydase وفائدة هذا النزيم أنه مع الفيتامين E يكونان مضادات أكسدة دفاعية تقلل من الاصابة من الأمراض كالسرطان وتقلل فعالية المواد السامة [15].

وتتمتلك مضادات الأكسدة الطبيعية خواص مضاد أكسدة ضعيف نسبيا. و كنتيجة لذلك تم استنباط مضادات أكسدة اصطناعية لاستعمالها في الأغذية [16].

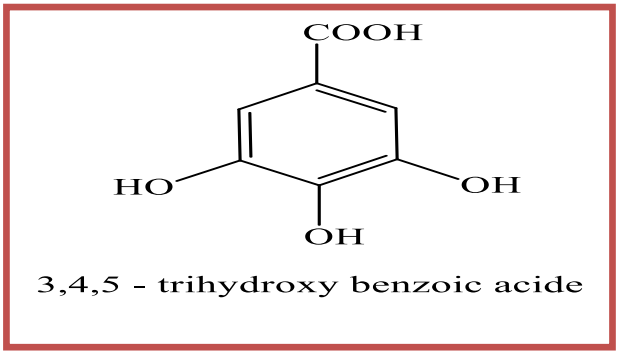
III-2-3-2-مضادات الأكسدة الاصطناعية

هي مضادات أكسدة تحضر وتستعمل تجاريا لحفظ المنتجات الطبيعية وكذا في الصناعة كصناعة المطاط والمشتقات البترولية [17-18]وهي تعتبر عنصر أساسي يجب اضافته للأطعمة المعلبة للتقليل من افسادها الى أقصى حد من أمثلتها :

- ❖ BHA (Buthylb hydroxyl anizole).
- ❖ BHT (Buthyl hydroxy toluéne).
- ❖ حمض الغاليك Ac.gallique و الغالات Gallates.



الشكل (III-1): بنية المضاد الأكسدة الاصطناعيBHAالشكل (III-2): بنية المركب المضاد الأكسدة BHT



الشكل (III-3): بنية حمض الغاليك

هذه المركبات واسعة الانتشار في الصناعة الغذائية لأنها فعالة وقليلة التكلفة بالمقارنة بمضادات الأكسدة الطبيعية [19-20].

III-2-4- مصادر مضادات الأكسدة

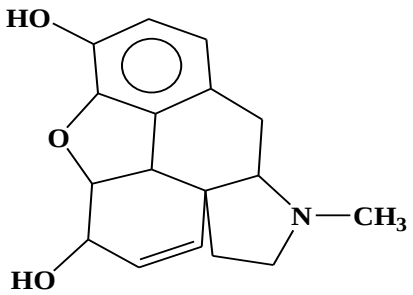
لاشك ان جميع الأغذية النباتية من خضروات وثمار ومعظم الأعشاب الطبية تحتوي على نوع أو أكثر من مضادات الأكسدة، لكن بكميات متفاوتة وقد يقوم مضاد اكسدة معين بعدة وظائف، وقد تشترك عدة مضادات الأكسدة أخرى بمهمة واحدة .ولا يخفى على أحدأن كل شعب عرف بفطرته تارة، وبخبرته تارة

أخرى عددا من الاغذية التى تتميز بقدرتها على تقوية الجسم وحفظ الشباب ومداواة الأمراض، فعلى سبيل المثال استعمل الناس زيت الزيتون لمعالجة التسمم الناتج عن تناول الأغذية الفاسدة أو الناتج عن عضة الافعى .واكتشفو قدرة الرمان والزبيب على منح الجسم القوة والحيوية واكساب الوجه نضارة وجمالا وهناك قائمة طويلة من الأطعمة التى عرفها الناس منذ القدم واكتشفوا قيمتها واستعمالاتها الطبية.[21]

III-3- المركبات الفينولية

III-3-1-تعريف

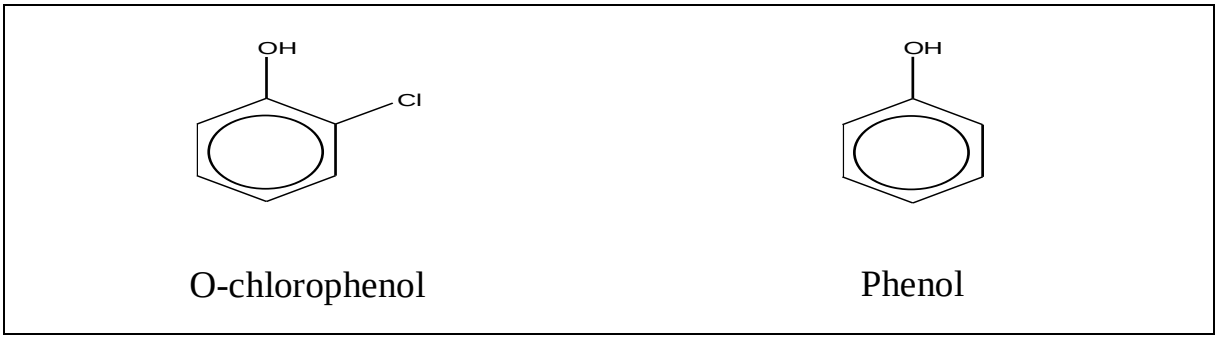
تعتبر المركبات الفينولية من بين أهم المركبات النباتية لنواتج الأيض الثانوي, حيث تشكل حيزا كبيرا في حقل المنتجات الطبيعية، نظرا لكثرة عددها ولتباين الهياكل البنائية لها[22]، حيث تتميز بنيتها الأساسية بوجود حلقة عطرية أو أكثر مرتبطة مباشرة بمجموعة أو أكثر من الهيدروكسيل الحر(OH) أو المرتبطة بأستر، إيثر، أو جزيئة سكرية [23]، غير أن تعريفا كيميائيا صرفا للفينولات بهذه الطريقة يعد غير كاف لتشخيص المركبات الفينولية النباتية [24] وليكون تعريفها أكثر ضبطا ينبغي تعريفه كالاتي : مشتق غير آزوتي حاوي على حلقة بنزين أو أكثر تحمل مجموعة هيدروكسيل حرة أو مرتبطة بوظيفة أخرى تكون حلقاتها العطرية إما من حمض شيكيميك أو متعددحلقات البنزن [25،26]



Morphie

الشكل (III-4) :نموذج لمركب غير فينولي

وهي مركبات لها الصيغة العامة Ar-OH، كما تختلف عن الكحولات لارتباط OH مباشرة بالحلقة الأروماتية كما هو مبين في النموذجين لمركبين فينوليين



الشكل(III-5): نموذجين لمركبين فينوليين

III-3-2-مصدر المركبات الفينولية

تتواجد المركبات الفينولية وبصورة أكبر في الاجزاء الهوائية خاصة الازهار والاوراق وذلك بشكل إيتروزيدات تذوب في الماء وتتمركز في حوصلة الخلية[27]، كما تعتبر الفواكه والخضروات من أهم المصادر حيث تحتوي على حوالي نصف الكمية من المركبات الفينولية والكمية الأخرى نجدها في المشروبات مثل عصائر الفاكهة، القهوة، الشاي[28].

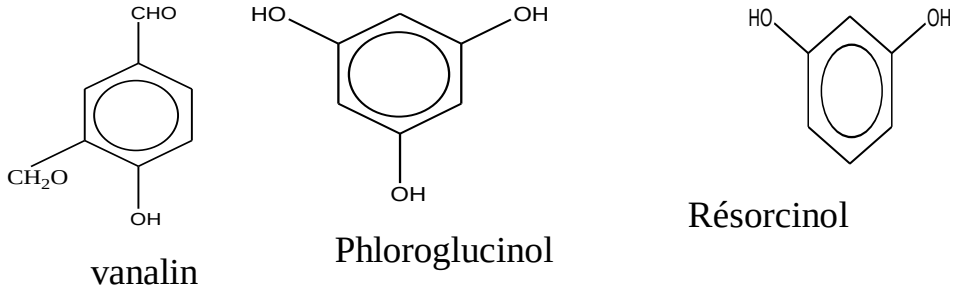
III-3-3 - أقسام المركبات الفينولية

يمكن تقسيم المركبات الفينولية الطبيعية تبعا لتواجدها وتعقيداتها وحسب et Harborne1964Simmonds[14]:

1. عائلة المركبات الفينولية النباتية قليلة الانتشار.
2. عائلة المركبات الفينولية النباتية كثيرة الانتشار.
3. المركبات الفينولية النباتية المتواجدة في الطبيعة على صورة بوليميرات .

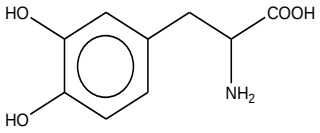
III-3-3-1- عائلة المركبات الفينولية النباتية قليلة الانتشار

أ)- المركبات الفينولية من الشكل C_6، C_6-C_2: وهي مركبات ذات هياكل بسيطة قليلة الانتشار في الطبيعة ، وتعد في معظم الأحيان مكونات للزيوت الطيارة وهي في الغالب كحولات، ألديهيدات كيتونات.[29]

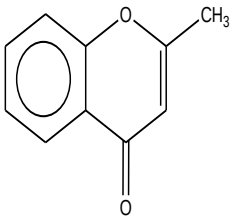


الشكل (III-6) : نماذج للمركبات من الشكل C_6، C_6-C_2

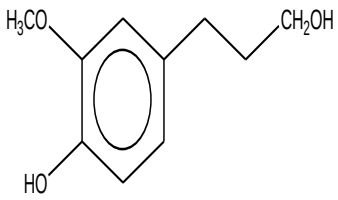
ب)- المركبات الفينولية من الشكل C_6-C_4.C_6-C_3: بعض الصيغ الموضحة



3.4-Dihydroxphénylalamine



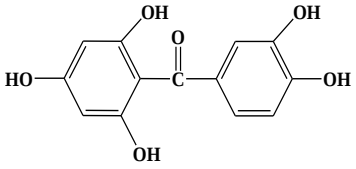
Chromone



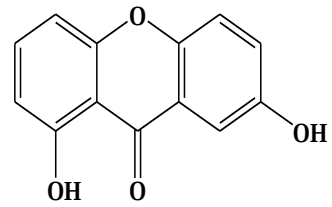
Tyrosol

الشكل(III-7) : نماذج للمركبات الفينولية من الشكلC_6-C_4. C_6-C_3

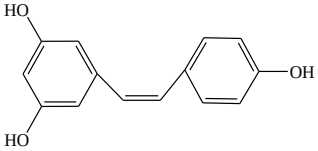
ج)- المركبات الفينولية من الشكلC_6-C_1-C_6.C_6-C_2-C_6بعض الصيغ الموضحة للفينولات



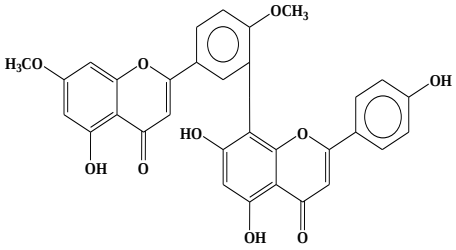
Maclorine



Euxanthon



Resvératrol



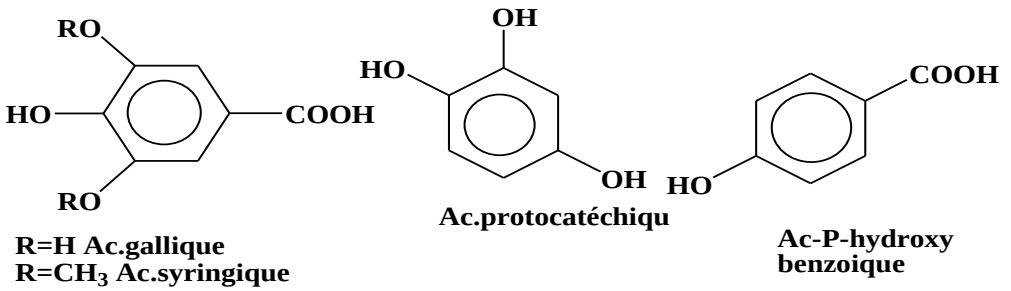
Gekgétine

الشكل (III-8):بعض النماذج للفينولات من الشكل C_6-C_2-C_6. C_6-C_1-C_6

III-3-3-2- عائلة المركبات الفينولية النباتية كثيرة الانتشار

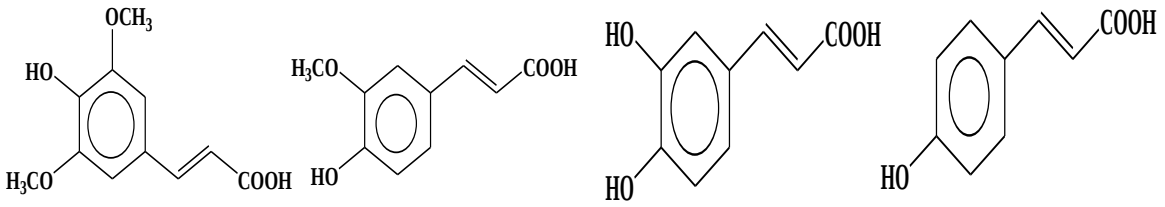
أ) **احماض بنزويك C_7 وأحماض سينامك C_9** نوضح في الشكلين مختلف [30].

- **نماذج لأحماض البنزويك**



الشكل (III-9): نماذج لأحماض البنزويك

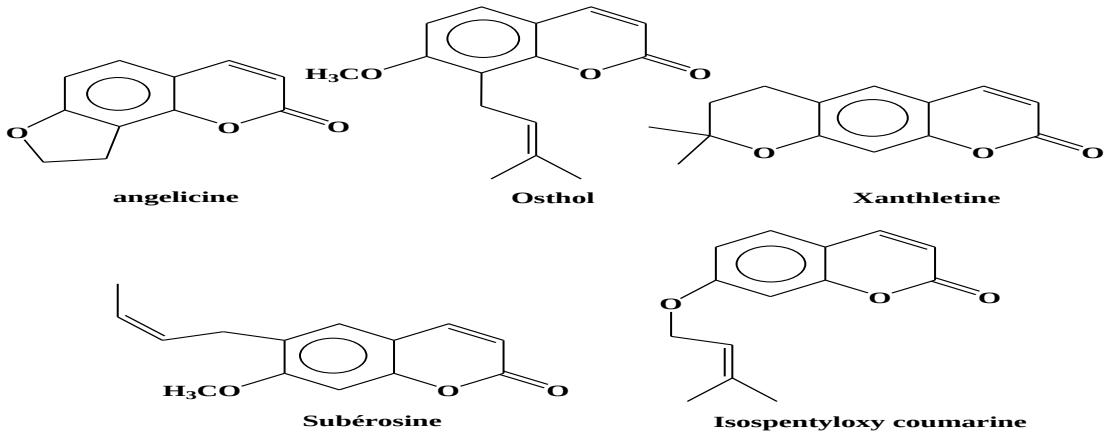
- **نماذج لأحماضالسينامك**



Ac.sinapique Ac.feruellque Ac.cafeique Ac.p-coumarique

الشكل(III-10): أمثلة لأحماض السينامك

ب) **الكومارينـــات**: تتشــكل حلقتــين سداســيتين إحــداهما عطريــة والاخــرى مغــايرة ذات البنيــة C_6-C_3[14] ونوضح بعض النماذج منها:

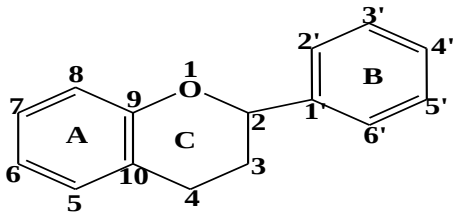


الشكل(III-11): بعض نماذج الكومارينات

ج) الفلافونويدات

مصطلح ال Flavonoide في اللغة اللاتينية مشتق من الكلمة اليونانية "Flavus" والتي تعني اللون الأصفر، والذي ظهر لأول مرة من قبل عالم الكيمياء الحيوية "Albert Szent-Györgyi" والذي صنفها على اساس أنها فيتامين (P)، كما أثبت أنها تعزز دور الفيتامين (C) [31]وهي عبارة عن صبغات نباتية تتواجد في مختلف أجزاء النبتة(جذور ،أوراق ،أزهار ،ثمار) وتساهم باعطاء اللون للنبات[32].

والفلافونويدات تمثل القسم البالغ الأهمية من عمليات الأيض الثانوية التي تحدث في جميع خلايا وأنسجة النباتات والدليل على ذلك أنه تم التعرف على أكثر من 4000 نوع من الفلافونويدات تم استخراجها طبيعيا من النبات. والفلافونيدات هي مركبات ملونة عموما ذات كتل جزْئية منخفضة تتميز بهيكل أساسي يحتوي على 15 ذرة كربون موزعة على حلقتين عطريتين A وB مرتبطتين بحلقة Cغير متجانسة تحتوي على ذرة أكسجين من الصبغةC_6-C_3-C_6[33-34]كما هو موضح في الصيغة:



الشكل (III-12):الهيكل الأساسي للفلافونويدات

د) خصائص الفلافونويدات

الفلافونويدات مركبات ملونة ،وتتواجد الفلافونويدات في أجزاء النباتات الراقية حيث تتواجد بكثرة في الجزء الهوائي للنبات خاصة الأوراق الأزهار اذ تنسب لها خاصية تلوين هذه الأخيرة .

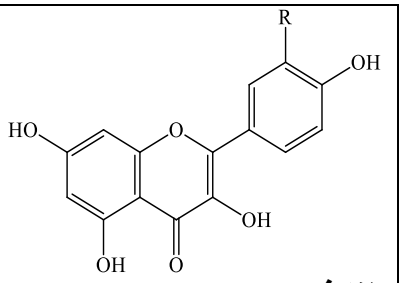
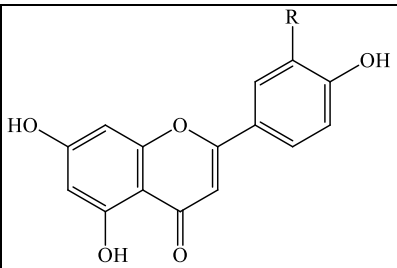
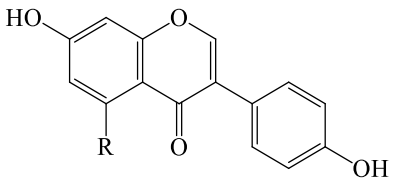
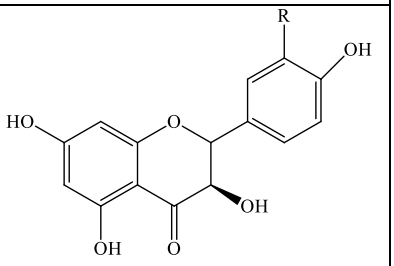
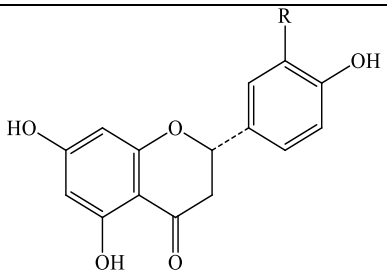
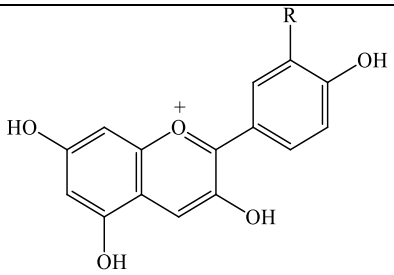
وبما أن الفلافونويدات مركبات هيدروكسيلية فهي حتما تتصف بخواص وصفات الفينولات بحيث :

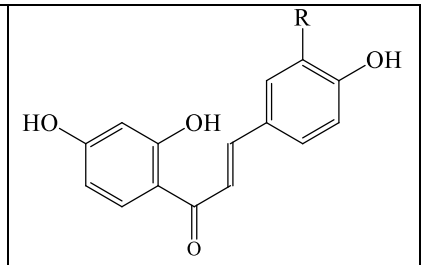
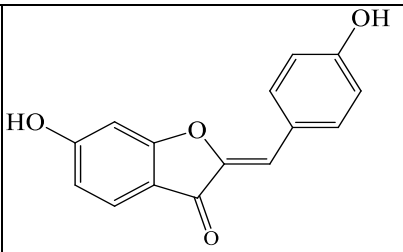
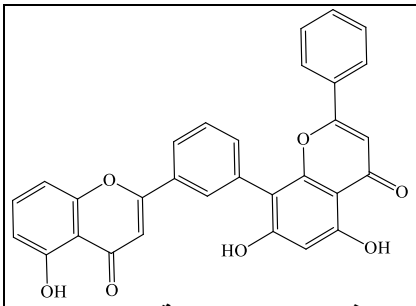
- تتعتبر مركبات ذات صفة حمضية ضعيفة ذوابة في القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم.
- المركبات التي تحمل عدد أكبر من مجاميع الهيدروكسيل الحرة أو التي تحوي سكر تتميز بالصفة القطبية وعليه فهي ذوابة في المذيبات القطبية مثل الميثانول ، الايثانول والماء ، وجود سكر في جزيئ المركب يجعله أكثر ذوبانا في الماء.
- المركبات الأقل قطبية مثل الايزوفلافونات وكذلك الفلافونات التي تحمل عددا أكبر مجموعات الميثوكسيل فانها تذوب في الكلوروفورم أو الايثر [35-36].

و) تصنيف الفلافونويدات

عادة تقسم مشتقات الفلافونويدات الى عدد من المجموعات تبعا لحالة التأكسد من حلقتها المركزية وتبعا لعدد، وموضع وطبيعة المستبدلات [30-29] كما هو موضح في الجدول التالي:

جدول (III-1) :يمثل الأقسام المختلفة للفلافونويدات

 **الفلافونولات** **Flavonols** R = H, Kaempferol . R = OH, Quercètol .	 **الفلافونات** **Flavones** R = H, Apigènine . R = OH, Lutèoline .	 **الإيزوفلافونات** **Isoflavones** R = H, Daidzeine . R = OH, Genisteine .
 **فلافانون – 3 -اول** **Flavanone-3-ol** R=H,Dihydrokaempferol R=OH,Dihyraquercetine	 **الفلافانون** **Flavanones** R = H, Naringètole . R = OH, Eriodictyol .	 **الأنثوسياندين** **Anthocyanidine** R = H, Pelargonidine . R = OH, Cyanidine .

 **الشالكونات** **Chalcones** R = H, Isoliquiritigènine R = OH, Butèine .	 **الأورونات** **Aurones** Hispidol	 **الفلافونويدات الثنائية** **Biflavonoide** Amentoflavone

III-3-3-3- المركبات الفينولية المتواجدة على صورة بوليميرات

- **التانينات** : هي مركبات فينولية ذات أوزان جزيئيةتتراوح بين 500-3000 ولها بالاضافة إلى خواص الفينولات : ترسيب القلويدات والبروتينات الأخرى، وعادة مانميز نوعين من التانينات في النباتات وذلك تبعا لبنيتها ومنشئها الحيوي وذلك إلى متحللة ومتراكمة[14].

III-3-4- أهمية الفينولاتوالفلافونيدات

III-3-4-1- الفينولات: رغم ما تقدمه المركبات المستخلصة من النباتات من فوائد عظيمة للإنسان ، فإن لها دور كبير للنبات نفسه[37]، كما يمكن دور الفينولات في مراقبة نمو وتطور النباتات بطريقة مباشرة أو غير مباشرة وذلك بتشكيلها معقدات مع هرمون النمو وقد لوحظ أيضا أن الفينولات تلعب دورا في وقاية النبات من الأمراض التي تسببها البكتيريا والفطريات فهي مبيدات الحشرات أو مضادات حيوية فبعض النباتات تفرز مركبات فينولية على مستوى الأوراق و الجذور كمواد سامة ضد نمو النباتات المتطفلة [14].

- **في المجال الطبي :** تملك خصائص علاجية متنوعة إذ تؤدي دورا كبيرا في ميدان الطب والصيدلة لما لها من تأثيرات على الكائنات الحية عامة ، وعلى الإنسان خاصة فهي تحمي الأوعية الدموية منها المثبطة ومنها المحفز للإنزيمات ، مضاد للأورام ، مضاد للإلتهابات .

ونبين بعض المركبات الفينولية التي تستعمل لعلاج العديد من الأمراض في الجدول **(III-2)**.

الجدول(III-2) : بعض المركبات الفينولية المستعملة في الطب والصيدلة

المركب الفينولي	الأمراض المعالجة
الكومارينات	حماية الأوعية الدموية. مضاد للأمراض الجلدية (البهاق).
الفلافونويدات	مضادات للالتهاب مضادات للسرطان تخفض ارتفاع الدم مدرة للبول مضادات للأكسدة تمنع تخثر الدم
الأحماض الفينولية	مضادات للبكتيريا مضادات للأكسدة

- **في المجال الاقتصادي**

لها أهمية كبيرة في الصناعات الغذائية حيث تستعمل كمضادات للتأكسد ومثبطات للإنزيمات كما يتم استعمالها في صناعة مواد التجميل حيث تحمي البشرة الخارجية من الأشعة فوق البنفسجية [38].

III-3-4-2- الفلافانويدات : الدراسات المكثفة في المجال الطبي أظهرت الفعاليات المختلفة منها ماهي مضادة للسرطان ومضادة للفيروسات، حيث تعمل على تقوية الجهاز المناعي وزيادة في النشاط المضاد للورم، لذلك لها أهمية كبيرة في الصناعة الصيدلانية والجدول يوضح بعض المركبات الفينولية المستعملة في الصناعة الدوائية.

الجدول (III-3): بعض المركبات الفينولية المستعملة في الصناعة الدوائية

إسم الفلافونويد	الأمراض المعالجة
Cirsiliol	ضد للإسهال ، مساعد للهضم [37]
Morine	معالج شلل الأطفال الفيروسي [37]
Rutinoside-7-Hesperetin	معالجة ارتفاع ضغط الدم [37]

المراجع بالعربية

[1] د.علي عبد الحسن سعيد، كيمياء الجذور الحرة ، دار الميسرة للنشر والتوزيع والطباعة الطبعة الأولى 1993،ص191

[2] العابد إ .,, 2009- دراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا والمضادة للأكسدة لمستخلص القلويدات الخام لنبات الضمران *Iraganumnudatum*, مذكرة ماجستير في كيمياء العضوية التطبيقية, جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، الجزائر ص106

[3] بكة ش.، حفيان خ .,, 2016- الدراسة الفيتو كيميائية والفاعلية المضادة للأكسدة لمستخلصات نبتة *Zygophyllum gaetulum*مذكرة ماستر, جامعة قاصدي مرباح ورقلة ،ص 44

[4] **بوقوادة مصطفى** ، دراسة فيتو كيميائية للبيبيدات والفينولات في بعض أنواع نوى التمر المحلي، مذكرة في الماجيستر في تحضير عضوي وكيميائي ورقلة 2007

[7] جرموني م., 2009- النشاطية المضادة للأكسدة لمستخلصات نبتة الخياطة *Teucriumpolium*, مذكرة ماجستير, جامعة فرحات عباس سطيف, ص 95.

[11] برحال ج، 2010. فصل وتحديد المنتوجات الأيض الثانوي الفلافونويدي لبعض نباتات العائلة الريزيدية Resedaceae .مذكرة لنيل شهادة الدكتوراه، جامعة منتوري قسنطينة الجزائر ، ص200.

[13] د.حامد التكروري ، د.خضر المصري ، علم التغذية العامة أساسيات في التغذية المقارنة ، الدار العربية للنشر والتوزيع.

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

[15] د .بشرى البشير التغذية والصحة،الإدارة العامة للتغذية بوزارة الصحة السعودية 2003.

[16] أل دبليو. أوراند ،أي أي وودز، ترجمة د.عادل جورج ساجدي ، د. علاء يحي محمد علي، كيمياء الأغذية، جامعة البصرة. الطبعة الأولى1983.

[17] وائل غ.م، 2008- أسس الكيمياء العضوية الحيوية، دار الكتب الوطنية، بن غازي ليبيا، 296ص.

[18] حوة إ ., 2013- دراسة الفعالية البيولوجية لبعض نباتات العائلة الشفوية والفعالية ضد الأكسدة, مذكرة تخرج لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء العضوية وفيزيو كيمياء الجزيئات, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, ص109.

[20] بن عاشورة ص ب ،2007-الفاعلية المضادة للأكسدة للزيوت الطيارة والمركبات الفينولية .مذكرة ماجستير الهندسة الكيميائية ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة الجزائر ص 100.

[21] درويش مصطفى الشافعي ، مجلة القافلة أفريل 2000.

[27] [جرموني م.,2009- النشاطية المضادة للأكسدة لمستخلصات نبتة الخياطة *Teucriumpolium*, مذكرة ماجستير, جامعة فرحات عباس سطيف, ص 95.

[35] سهيلة العقون، فصل وتحديد الأيض الثانوي الفلافونيدي لنبتة طبية تنتمي إلى العائلة الشفية*lamiaceae*ودراسة التأثير المضاد للبكتيريا ، مذكرة ماجستير ، جامعة منتوري قسنطينة،2003

[36] علاوي مسعودة ، المساهمة في دراسة بعض المركبات العضوية الفعالة في نبات الرمث *(HaloxylonScoparium)*، مذكرة ماجستير ، جامعة ورقلة ماي 2003.

المراجع بالأجنبية

[5] KOIVULA M J., KANERVA M., SALMINEN J., NIKINMAA M., EEVAT, 2011 Metal pollutionindirectly increases oxidative stress in great tit (Parus major) nestlings. Environ Res. 111. PP: 370-362.

[6]HANNEBELL T., SAHPAZ S. and BAILLEUL F., 2004-Polphénols Végétaux, Sources utilisations et potentiel dans la lutte contre le stress oxydatif. *Phytothérapie*. 1:3-6.

[8] GOD' SWILL N. A., KAYODE O. O., 2010- Comparative Antioxidant phytochemical and proximate Analysis of Aqueous and Methanolic Extracts of Vemoniaamygdalina and Talinum triangular, Pakistan Joumalof Nutrition 2(3):259-264.

[**9] KASH ,HARAN,HARUNA Y., KONDIETI K., KANWARY**., 2010- oxidative stress in dialetic nephropathy *curr med chem*.17 PP: 4256-4269.

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

[12]MIQUEL J., 2002- Can antioxydant diet supplementation protect against age-related mitochondrial damage Ann N Y Acad Sci. 959: 508-516.

[19]**WANGLL J ; HUNGYENL, H.J, WUM,** 2003 Antioxidant effect of Methanol Extracts from lotus plumule and Blosson (Nelumbo nucifera Gerth).Journal of food and Drug Analysis.11:60-66

[22]**RICHTER G .,** 1993- Métabolisme des végétaux, physiologie et biochimie. PRESSES, polytechniques et Universitaires Romandes, P: 328-339.

[23]**ELHAZIMI H.,** 1995- les produits Naturelles. Université du Roi Saoud, Djada, P: 149-190.

[24]**L.M.magalhaes,M ,A.segundo,s,**Reis,J ,L,F,C, Lima ,Anal. Chim, Acta .613 (2008) 1-19.

[25]**E.N.Frankel.J.B.German**, J.Sci. FoodAgric.86 (2006) 1999.

[26]**E.N.Frankel** food Chem .57 (1996) 51.

[28]**BENHAMMOU N**., 2012- Activité antioxydante des extraite des composes phénoliques de dix plantes médicinales de l'ouest et du Sud-Ouest Algérien. Thèse doctorat. Université AboubakrBelkaid. Tlemcen, P: 174.

[29]**Jean Bruneton** , Pharmacognoie phytochimie plantes médicinales, 3emeédition, Teeknique. etDocumentions paris 1999.

[30] J.E. Harborne, biochemistry of phenolic compound, Academic press, London and Newyork, 1964.

[31] MABRY T., THOMAS M., MARKHAM K., 1970- The systematic identification of flavonoide. Springer, Verlag, Berlin, P: 13.

[32]Marfak, A.G. (2003). Thèse de doctorat, Université de limoges.

[33]**M,Eleni,S,Eleftherios**, c, Ioanna ,food chemistry 103 ‘2007) 375-380.

[34] **M. C .Marcucci,** Apidologie 26 (1995) 83-99.

[27] **A , Sales, Alvarez**, Journal of Hazardous Materials A 137(2006) 1352-1356.

[38]**J ;psotova.J.zahalkova .J.Hrba**c .V.simanek .J. Bartek .biomed .Papers145(2) .81-83 (2001)

الفصل الرابع

حساب وقياس الثوابت الفيزيائية والكيميائية للزيت بذور عباد الشمس

تم انجاز هذا العمل في مخابر الكيمياء في كلية العلوم الدقيقة بجامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي

وكذلك مخبرVTRS.

IV-1- الأدوات والمواد المستعملة

IV-1-1 الأجهزة و الأدوات

- ميزان حساس نوع (ALS220-4N), بدقة (0.1mg).
- جهاز UV spectrophotomètre.
- جهاز Réfractomètre نوع (Ref106b).
- الحاضنة Etuves نوع (LIB-060M) .
- جهاز الكروماتوغرافيا العالية الأداء HPLC الموجودة بالمخبرVTRS في جامعة حمة لخضر- الوادي وهي مرفقة ببرنامج تشغيل (LC solution) مبرمج في جهاز كومبيوتر متصل بالجهاز لتسجيل منحنيات المساحة بدلالة الزمن , وعمود يتكون C18(25 cm x 46 cm) .
- تركيبة سوكسليتSoxhlet .
- جهاز المبخر الدوار Rotavapeur.

IV-1-2- المواد الكيميائية المستعملة

- ماء مقطر عالي النقاوة.
- محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3(99.8%) .
- كاشف الفولين(Réactif de Folin-ciocalteai)
  $(3H_2O,P_2O_513WO_35MoO_310H_2O)$.
- كاشف فينول فتالين $(C_{20}H_{14}O_4)$
- حمض الغاليك $(C_7H_6O_5,H_2O)$.
- ميثانول(CH_4OH).
- هكسان (C_6H_{12}).
- محلول ثلاثي كلوريد الألمونيوم $(ALCL_3)$.
- كبريتات الصوديوم(Na_2SO_4).
- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم(KOH).
- حمض هيدروكلوريك(HCL).

IV-2- العينات المدروسة

أ) جمع العينات

تم جمع عينات عباد الشمس من ثلاثة مناطق مختلفة من منطقة قمار ولاية الوادي التي تقع في الجنوب الشرقي من الجزائر، وهذه المناطق على التوالي الجديدة، مية صالح والهود والهدف الذي نأمل الوقوف عنده هو القيام بالتحليل الكيفي والكمي لمختلف العينات ومقارنة الجودة والنوعية فيما بينهم بقيم عالمية.

ب) تاريخ جني العينات

يكون موعد زراعة عباد الشمس في فترة منتصف أفريل الى منتصف ماي

جدول (IV-1) : يمثل تاريخ ومكان جني العينات المدروسة

العينة	المنطقة	تاريخ جني العينات
R	الجديدة	2018 / 03 / 12
M	مية صالح	2017/ 08/ 21
A	الهود	2017 / 08 /07

ج) تحضير العينات

بعد عملية جني العينات والجمع نقوم بتجفيفها في الظل وتقليبها من حين إلى آخر على قطعة قماش. بعد التأكد من عملية التجفيف تحفظ العينات بعيدا على الغبار في اواني زجاجية إلى غاية العمل في المخبر والتأكد منها من حين لآخر من عدم تعفن العينات. نقوم بتقشير البذور والاحتفاظ بالبذور فقط، ويتم طحنها يدويا لغاية الحصول على حجم حبيبات متوسطة وتحفظ الى حين استعمالها .

صورة (1-IV) : توضح بذو عباد الشمس صورة (2-IV) : توضح بذور عباد الشمس مطحونة

د) النسبة المئوية الوزنية للبذور والقشور

لحساب نسبة البذرة نقوم بأخذ 10غ من عينة عشوائيا، ثم نقوم بوزنها وتقشيرها ونزن البذور، ونزن القشور، ومن ثم نقوم بحساب النسبة باستعمال العلاقتين :

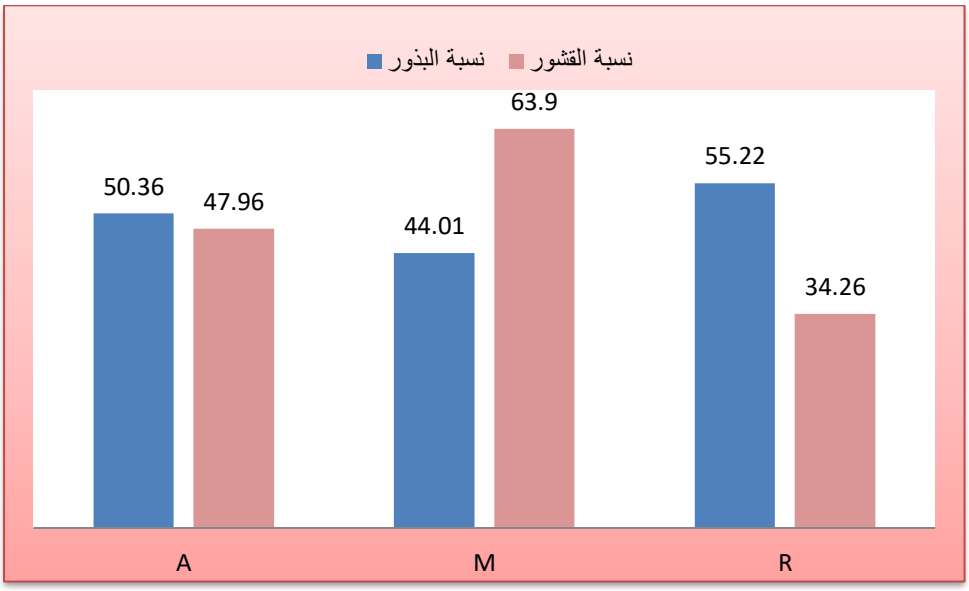
$$\text{البذور\%} = \frac{\text{وزن البذور}}{\text{وزن العينة}}$$

$$\text{القشر\%} = \frac{\text{وزن القشور}}{\text{وزن العينة}}$$

ودونا النتائج في الجدول التالي:

الجدول (2-IV) : يمثل نسبة البذور والقشور في العينات المدروسة

العينة	المنطقة	وزن البذور (غ)	وزن القشور(غ)	نسبة البذور%	نسبة القشور%
A	الهود	5.0361	4.7962	50.36	47.96
M	مية صالح	3.9611	5.7569	44.01	63.9
R	الجديدة	5.5221	3.4261	55.22	34.26



الشكل (IV-1): مخطط يوضح النسبة المئوية الوزنية للبذور والقشور

ه) النتائج والمناقشة

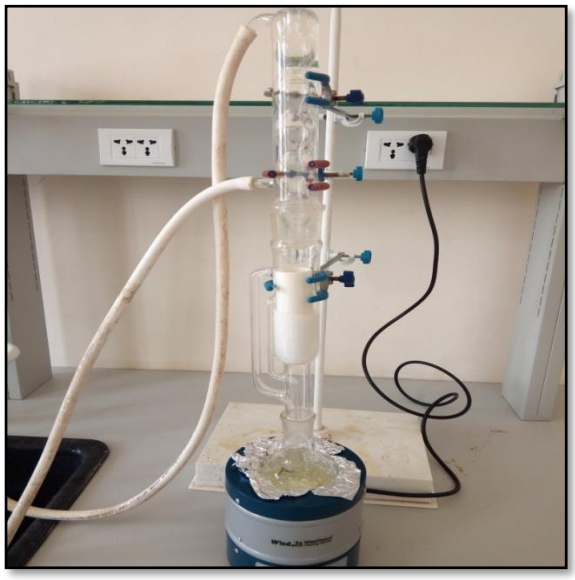
من خلال نتائج الجدول نلاحظ أن عينة الجديدة تملك الوزن الأكبر من البذور، والوزن الأقل من القشور من بين العينات الأخرى، حيث بلغ وزن البذور 5.52غ أي بنسبة 55.22%، وبلغ وزن القشور 3.42%أي بنسبة34.26%، ثم تليها عينة منطقة الهود بنسبة50.36%بالنسبة للبذور و47.96% بالنسبة للقشور، وفي الأخير عينة مية صالح حيث بلغت نسبة البذور 44.01% ، بينما نسبة القشور بلغت63.9% كأكبر نسبة .

من خلال النتائج يمكن ان نرجع سبب الاختلاف الى الفرق في عمر الزراعة والمناخ وقد يرجع كذلك الاختلاف في النسب المئوية بين المناطق الى اختلاف طبيعة التربة في المناطق المدروسة والماء المستعمل للسقي، حيث أن العينة A مسقية بالماء المالح نسبيا أما العينة M مسقية بالماء المالح ، وبالنسبة إلى العينة R مسقية بالماء الحلو.

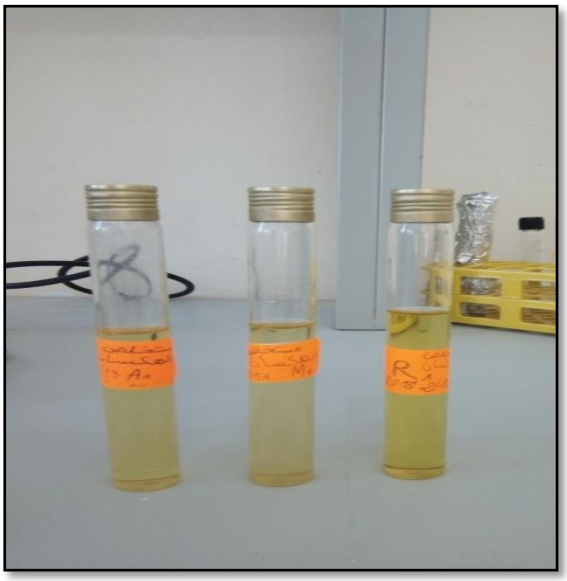
IV-2- استخلاص الزيوت

تتم عملية الاستخلاص باستعمال مذيب عضوي والمتمثل في الهكسان بواسطة جهاز السوكسلي (استخلاص صلب –سائل).نضع 150 مل من الهكسان في دورق، ونزن كتلة مضبوطة قدرها 40 غرام من العينة المدروسة بعد طحنها، وتوضع في كبسولة ورقية من السيليلوز خاصة بجهاز السوكسلي ثم نضع الكبسولة داخل أنبوبة الاستخلاص، (التركيبة موضحة في الصورتين أسفله) ثم نجري عملية

الاستخلاص لمدة(8-6) ساعات على التوالي.مع التأكد من جريان الماء في المبرد.بعد عملية الاستخلاص يتم تبريد الخلاصة .يبخر المذيب تحت التفريغ عند درجة حرارة 40م° بواسطة جهاز التبخير الدوارRota vapeurفتتحصل على الزيت، ثم يتم حفظ الزيت لحين إجراء الدراسة التحليلية عليه.



صورة (IV-3): جهاز الاستخلاص سوكسلت



صورة(IV-4) : عينات الزيت

صورة(IV-5): توضح كبسولة السوكسليت

IV-2-1- تحديد النسبة المئوية الوزنية للزيت (المردود)

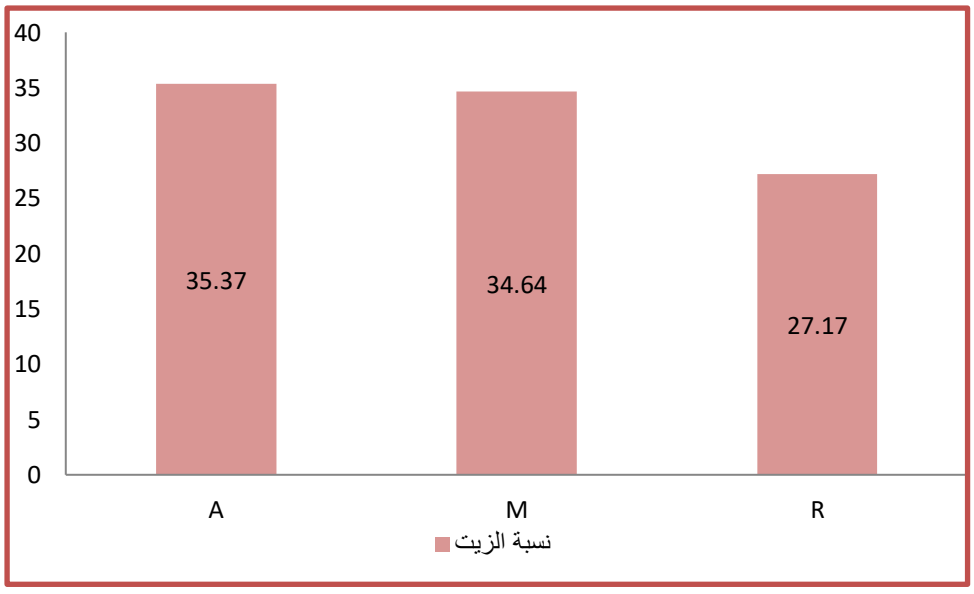
القيام بوزن كتلة الزيت الناتج من الإستخلاص، ومن ثم نحسب النسبة المئوية للزيت وهي النسبة بين كتلة الزيت المستخلص على كتلة العينة قبل الاستخلاص، وتحدد هذه النسبة بالعلاقة التالية:

$$\text{النسبة المئوية للزيت} = \frac{\text{كتلة الزيت المستخلص}}{\text{كتلة العينة(بذور مطحونة)}} \times 100$$

تلخص قيم نسبة (مردود)الزيت في العينات المدروسة في الجدول **(3-IV)**

الجدول (3-IV) :النسبة المئوية الوزنية للزيت

العينات	نسبة (مردود) الزيت	النسبة المرجعية
A	35.37	**[1]** 35-27%
M	34.64	**[1]** 35-27%
R	27.17	**[1]** 35-27%



الشكل(2-IV): منحنى يوضح نسبة مردود الزيت في العينات المدروسة

أ) النتائج والمناقشة

بعد استخلاص الزيت وحساب المردود توصلنا إلى مايلى:

أن نسبة الزيت في العينات المدروسة محصورة بين [27.17-35.37]%، حيث بلغت نسبة الزيت 35.37% بالنسبة للعينة A وهي تمثل أعلى نسبة في العينات المدروسة، ويليها العينة M بنسبة34.64%، وكانت أدنى نسبة للعينة R حيث بلغت النسبة 27.17%. يعود هذا الاختلاف أو نرجحه بمعنى اخرالى عامل التربة والماء وموعد الحصاد.

النتائج المتحصل عليها و الموضحة في الجدول **(3-IV)** تتماشى مع نسبة الزيت المرجعية، تمكننا من تصنيف عباد الشمس المدروس ضمن المواد الغنية بالمواد الدهنية، وهذا بمقارنتها مع نظيرتها من بذور المواد الزيتية الغنية بالمواد الدهنية مثل الزيتون وجوز الهند والموضحة في الجدول **(4-IV)**أسفله **[2]**، وعليه يمكننا اعتبار عباد الشمس عمليا كمصدر هام للزيوت الغذائية النباتية .

جدول (4-IV): يوضح نسبة الزيت في بعض بذور المواد الزيتية[2]

نوع الزيت	نسبة الزيت%
زيت جوز الهند	68-63
زيت بذرة القطن	25-15
زيت الزيتون	70-35
زيت الفول السوداني	55-45
زيت فول الصويا	20
زيت عباد الشمس	35-27

IV-2-2- تحديد الثوابت الفيزيائية والكيميائية للزيوت

IV-2-2-1- الثوابت الطبيعية (الفيزيائية) للزيوت

تحدد الثوابت الطبيعية نوع الزيت ودرجة نقاوته، ونظرا لأن الزيوت لا تعتبر طبيعيا مواد متجانسة لاحتوائها على العديد من الأحماض الدهنية والجليسيريدات الثلاثية فإنها تكون دائما في حدود معينة وليست رقما ثابتا ولكنها على أي حال تسمى ثوابت الزيوت**[2]** ومن الثوابت الفيزيائية مايلي:

أ)الكثافة النوعية(الوزن النوعي)

ويتم تعيين الكثافة النوعية عمليا وذلك بوزن كتلة حجم 1 مل من الزيت ونقوم أيضا بوزن كتلة نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة، وتقدر الكثافة النوعية بحساب النسبة بين وزن كتلة الزيت على وزن كتلة الماء.

ومن معرفة قيمة الكثافة يمكن تقدير مايلي :

- درجة نقاوة الزيت أو الدهن.

ب)قرينة الانكسار

يستخدم لقياس قرينة الانكسار جهاز (Réfractomètre) (الملحق رقم9) حيث يمكن قراءة قرينة الانكسار مباشرة عند وضع عينة من السائل بين صفيحتين مصنوعتين من الزجاج، وتتم القراءة بالنسبة لدرجة حرارة المخبر

IV-2-2-2- الثوابت الكيميائية للزيوت

أ) رقم الحامض

يتم تعيين رقم الحامض بوضع كتلة من الزيت قدرها 0.2 غ في حوجلة مع 1مل من الايثانول ثم نضيف قطرات من كاشف فينول فتالين ونضع المزيج في حمام مائي لمدة 10 دقائق، ونعاير بواسطة محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH الكحولي عياريته (0.1N) حتى يتغير اللون من الشفاف إلى البنفسجي ونسجل حجم القاعدة اللازم. ويحسب رقم الحامض من العلاقة التالية :

$$I_A = \frac{V \times N \times 56.1}{m}$$

- النسبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة : تحسب على أساس حمض الأوليك ويعبر عنها بقرينة الحموضة **[5].**

$$\text{الحموضة الحرة \%كحمض أوليك} = \frac{V \times N \times 28.2}{m}$$

ب) رقم التصبن

ويتم تعيين رقم التصبن وفق معيار (AFNOR NFT 60-206)**[3]** كالتالي : نضع كتلة 0.2غ من الزيت في دورق سعته100 مل، نضيف10مل من KOH الكحولي عياريته (0.2N) ويسخن المزيج حتى الغليان مع التكثيف لمدة 30 دقيقة حتى اختفاء جميع قطرات الزيت (تحولها الى صابون) فنتحصل على محلول متجانس وشفاف دون قطرات الزيت، يترك المزيج لمدة قصيرة ثم نضيف قطرات من فينول فتالين ويعاير المحلول الصابوني بمحلول مائي من محلول هيدروكلوريك. HCL عياريته (0.2N) حتى يتغير اللون من البنفسجي الى الشفاف ونسجل حجمHCL اللازم للمعايرة.

تجربة الشاهد : في نفس الوقت تجربة شاهدة تحضر بنفس الطريقة وفي نفس الظروف لكن في غياب المادة الدهنية (الزيت).

ويحسب رقم التصبن من العلاقة التالية:

$$I_s = \frac{(V_0 - V) \times N \times 56.1}{m}$$

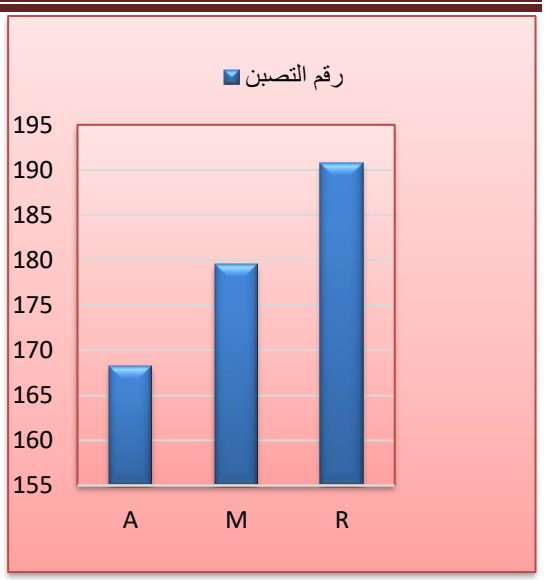
ج) رقم الأستر

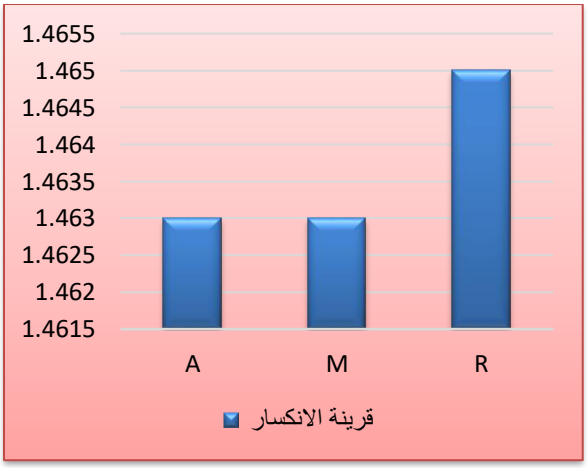
يقدررقم الأستر بالفرق بين رقم التصبن ورقم الحامض

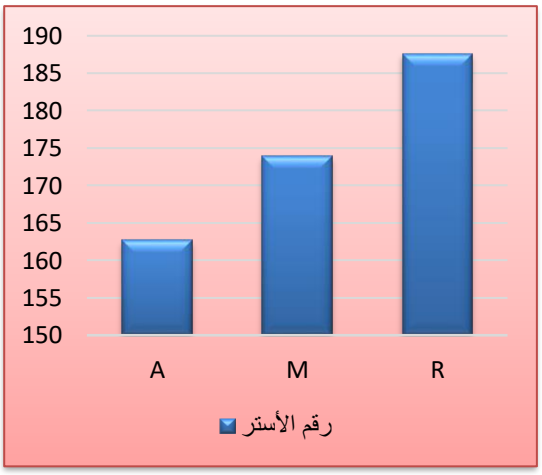
نلخص النتائج العمل السابق فق الجدول التالي:

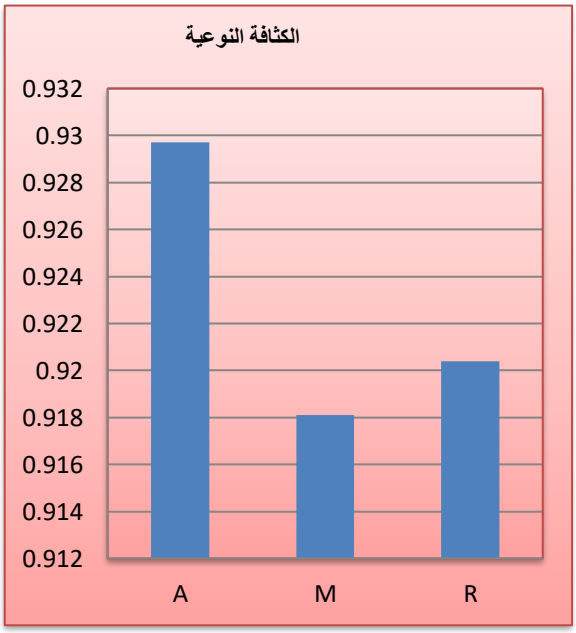
الجدول (IV-5) : يوضح الثوابت الفيزيائية والكيميائية لزيوت العينات المدروسة

الزيت / الثوابت	A	M	R	مقاييس مرجعية	المرجع
الكثافة النوعية	0.9297	0.9181	0.9204	0.923-0.918	**[4]**
قرينة الانكسار	1.463	1.463	1.465	1.468-1.461	**[4]**
رقم الحامض	5.61	5.61	2.80	5.65	**[4]**
نسبة الأحماض الحرة	2.82	2.82	1.41	/	**[5]**
رقم التصبن	168.3	179.52	190.74	194-188	**[4]**
رقم الأستر	162.69	173.91	187.62	184.35-182.35	**[4]**
المردود%	35.37	34.64	27.17	35-25	**[1]**









الشكل (IV-3): المنحنيات الممثلة للثوابت الفيزيائية والكيميائية للزيت

نلاحظ أن المستخلصات الثلاثة (الزيت) المتحصل عليها ذات لون أصفر فاتح، وأنها سائلة في درجة حرارة الغرفة ويعود ذلك الى احتوائها على الأحماض الدهنية غير المشبعة

بالنسبة لقيم رقم الحمض فانه يدل على نسبة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في الزيت حيث أن قيمته تراوحت بين (2.80-5.61) وهذا يدل على أن نسبة الأحماض الدهنية الحرة ضعيفة في الزيوت المدروسة. وكذلك وجدنا أن نسبة الأحماض الدهنية الحرة منخفضة حيث تراوحت قيمتها بين (1.42-2.82) %.

أما في ما يخص قيم رقم التصبن للزيوت الثلاثة تراوحت بين (168.3-190.74) ، ومن خلال قيم رقم التصبن يمكن التنبؤ بقيم الكتل الجزيئية المتوسطة للجلسريدات الثلاثية M_{moy}^{TG} وكذا قيمة الكتل الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية المكونة للجليسيريدات الثلاثية M_{moy}^{AG} ، وهي قيم تحسب بالعلاقتين التاليتين :

$$M_{moy}^{TG} = \frac{3 \times 56110}{I_S}$$

$$M_{moy}^{AG} = \frac{M_{moy}^{TG} - 38}{3}$$

الجدول (IV-6) : يمثل الكتل الجزيئية المتوسطة للجليسيريدات الثلاثية والكتل الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية المكونة لها

العينات	A	M	R
M_{moy}^{TG}(g/mol)	1000.17	937.66	882.51
M_{moy}^{AG}(g/mol)	320.72	299.88	281.50

من خلال الجدول**(IV-6)** السابق نجد أنى قيم الكتل الجزيئية المتوسطة للجليسيريدات الثلاثية تراوحت بين (882-1000.17) ، وتراوحت قيم الكتل الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية المكونة للجليسيريدات الثلاثية بين (281.5-320.72).

بالنسبة للثوابت الفيزيائية نجد أن قيم قرينة الانكسار تراوحت بين(1.463-1.465) الجدول **(IV-5)**، وقيم الكثافة النوعية تراوحت بين (0.9181-0.9204) وهي قيم تنتمي الى مجال الثوابت الزيوت الخاصة بالزيوت النباتية وقريبة من نتائج المقاييس الرجعية .

من قيم رقم الحمض نستنتج قلة الأحماض الدهنية الحرة في العينات المدروسة، حيث لم تتعدى (I_A<5.65) ومنه فهي تعتبر زيوت متعادلة غذائيا، ويمكن أن نفسر انخفاض قيمة رقم الحمض في زيت عباد الشمس لقلة تعرض البذور الى الهواء أو الى المنطقة المزروعة فيها وطبيعة التربة والماء .

إن قيم رقم التصبن والكتل الجزيئية للأحماض الدهنية والجلسريدات الثلاثية تبين أن الزيوت الثلاثة تحتوي في تركيبيها على أحماض دهنية ذات سلاسل كربونية متوسطة.

ومن خلال دراسة الثوابت الفيزيائية والكيميائية تم التوصل إلى أن النتائج المتحصل عليها مقاربة إلى حد كبير مع نتائج القيم المرجعية وهذا ما يؤكد على جودة ونوعية الزيت .

المراجع بالعربية

[1]- د- صلاح الدين عبد الرزاق شفشق ود-عبد الحميد السيد الدبابي ،انتاج محاصيل الحقل ،دار الفكر العربي .صفحة 467-474.

[2]- فؤاد عبد العزيز أحمد الشيخ ، صناعة الزيوت والدهون ، دار النشر للجامعات المصرية الطبعة الأولى 1993

[3]- بوقوادة مصطفى ، دراسة فيتو كيميائية للبيبيدات والفينولات في بعض أنواع نوى التمر المحلي، مذكرة في الماجيستر في تحضير عضوي وكيميائي ورقلة 2007.

[4]- هيئة التقييس لدول مجلس التعاون لدول الخليج العربية ،الزيوت النباتية المعدة للطعام الجزء الثاني 2008.

[5]- طارق إسماعيل كاخيا ، تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة ، دار الشروق للطباعة سوريا.

الـفـصل

دراسة الفينولات و الفلافونويدات

V- التحليل الكيفي والكمي للمركبات الفينولية

V-1- استخلاص المركبات الفينولية

بواسطة جهاز السوكسلي وبعد استخلاص الليبيدات, نقوم باستخلاص المركبات الفينولية بنفس الشروط التجريبية لاستخلاص الليبيدات وبنفس الطريقة السابقة ولكن هذه المرة باستعمال مذيب أخر الميثانول

يتم وضع 150 مل من الميثانول في دورق ثم نزن كتلة قدرها 40 غرام من العينة منزوعة الدهن ونضعها في الكبسولة الخاصة السوكسلي.

تجرى عملية الاستخلاص لمدة 7-8 ساعات على التوالي في وجود المسخن, بعد عملية الاستخلاص نترك المزيج للراحة حتى يبرد.

نبخر المذيب تحت التفريغ عند درجة حرارة 40 مْبواسطة جهاز التبخير الدوار Rota vapeur(ملحق9) فنتحصل على المستخلص الميثانولي ثم تحفظ العينة لحين استعمالها .(الملحق2)

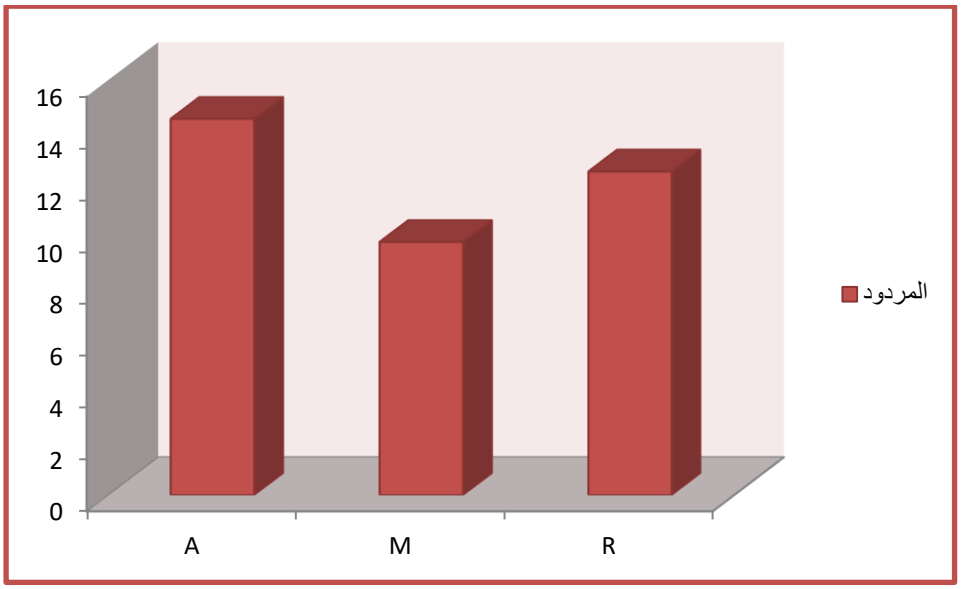
v-2- حساب مردود الاستخلاص

يتم حساب مردود الاستخلاص بقسمة كتلة المستخلص على كتلة العينة قبل الاستخلاص مضروبة في 100.

النتائج مدونة في الجدول التالي :

الجدول (V-1): مردود الاستخلاص للمستخلص الميثانولي للعينات المدروسة

العينة	المردود%
A	14.51
M	9.76
R	12.48



الشكل (V-5): مخطط يوضح مردود الاستخلاص الميثانولي في العينات المدروسة

V-3- تقدير كمية الفينولات الكلية والفلافونويدات

V-3-1- التقدير الكمي للمركبات الفينولية

يمكننا هذا التحليل من معرفة كمية الفينولات الكلية للعينات، ويتم تقدير المركبات الفينولية بواسطة طريقة Singleton-Rossi بمساعدة كاشف Folinciocaltu، حيث أن هذا الكاشف يتكون من حمض فوسفوتنغستنيك ($H_3PW_{12}O_4$) وحمض فوسفوموليبديك ($H_3PMo_{12}O_4$) والذي يرجع بواسطة الفينولات الى أكاسيد التنغستين (W_8O_{23}) oxides bieus de tungsténe والموليبدين Molybdène (Mo_8O_3) ، ذات اللون الأزرق **[1].**

المركبات الفينولية تقدر كيميائيا بواسطة جهاز Spectroscopie UV-Visible(ملحق9) حيث نستعمل حمض الغاليك (acide gallique) كفينول مرجعي عند طول موجةλ =760 nm ، ولأجل التقدير الكمي للمركبات الفينولية نتبع الخطوات التالية :

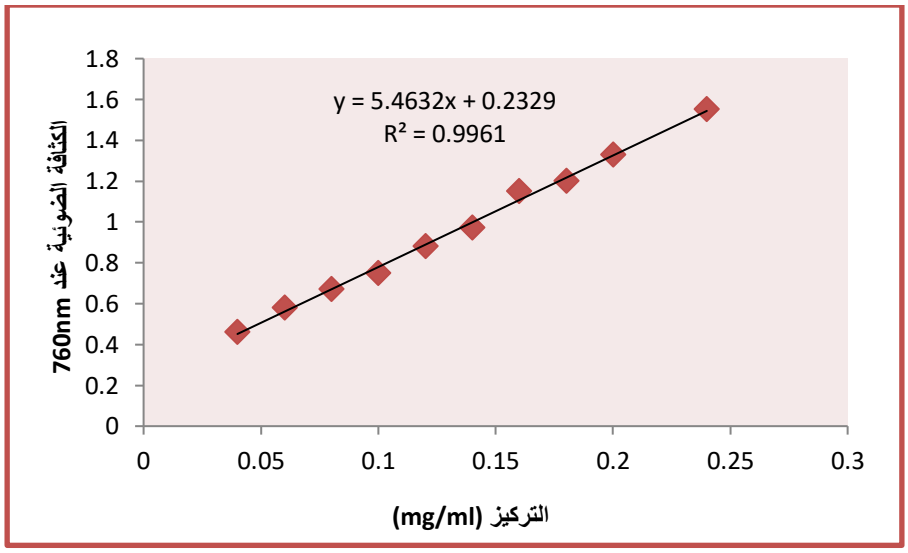
V-3-1-1- المنحنى القياسي لحمض الغاليك

نحضر محاليل ممدة لحمض الغاليك تراكيزها تتراوح بين 0.05الى 0.25 مغ/مل في أنبوب اختبار نأخذ 1مل من المحاليل الممدة ثم نضيف 0.5 مل من كاشف Folinciocaltu (ممدد 10 مرات) ثم تحضن الأنابيب في الظلام لمدة 5 دقائق، ثم نضيف 2مل من محلول كربونات الصوديوم (Na_2CO_3(7.5 % ، نرج الأنابيب جيدا ليتجانس المحلول، نضع المحاليل في مكان مظلم لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة، بعدها تقاس الامتصاصية عند طول موجة λ=760 nm

وانطلاقا من قيم الامتصاصية لمحاليل حمض الغاليك جدول **(2-V)** نرسم المنحنى القياسي الكثافة الضوئية (الامتصاصية) بدلالة التركيز A=f(C)

جدول (2-V): نتائج الامتصاصية 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	0.46	0.58	0.67	0.75	0.858	0.97	1.15	1.2	1.33	1.55



الشكل (2-V) : يوضح المنحنى القياسي لحمض الغاليك (acide gallique)

V-3-1-2- حساب قيم الفينولات الكلية في المستخلصات

يتم تقدير المركبات الفينولية في المستخلص الميثانولي، حيث تخفف الى تراكيز مختلفة ثم تعامل هذه الأخيرة بنفس معاملة حمض الغاليك (acide gallique) ، يظهر لنا اللون الأزرق هذا يدل على وجود الفينولات (الملحق3).

وبالإسقاط لنتائج الامتصاصية للمستخلصات الفينولية على المنحنى القياسي لحمض الغاليك نتحصل على النتائج الموضحة في الجدول **(3-V)**

الجدول (v-3): التقدير الكمي للمركبات الفينولية الكلية في المستخلصات

العينة	A	M	R
التركيز(mg/ml)	0.25	0.25	0.25
الامتصاصية	0.40	0.34	0.28
كمية الفينولات (mg/g)	123.009	76.71	35.14

V-3-1-3- النتائج والمناقشة

يوضح الجدول السابق لمختلف العينات وجود تباين في كمية المركبات الفينولية في مختلف العينات المدروسة، حيث تراوح مقدارها بين mg/g(123.009-35.14)

حيث بلغت كمية المركبات الفينولية (123.009) mg/gبالنسبة للعينة A(منطقة الهود) وهي تمثل أعلى نسبة في العينات المدروسة، mg/g(76.71)بالنسبة للعينة M(منطقة مية صالح) ، في حين أن كمية المركبات الفينولية في العينة R(منطقة الجديدة) قدرتmg/g(35.14).

من خلال النتائج يمكن ان نرجع سبب الاختلاف الى الفرق، في عمر الزراعة والمناخ وقد يرجع كذلك الاختلاف في النسب المئوية بين المناطق الى اختلاف طبيعة التربة في المناطق المدروسة والماء المستعمل للسقي

V-3-2- تقدير الفلافونويدات

تمثل الفلافونويدات مجموعة كبيرة من المركبات الفينولية، ويعتمد تقدير الفلافونويدات كميا على قدرة تكوين المعقد الأصفر بين ثلاثي كلورو الألمونيوم$AlCl_3$ مع مجموعة الهيدروكسيل OH الموجودة على الحلقات البنزينية للفلافونويدات.

تقدر الفلافونويدات بواسطة جهازSpectroscopie UV-Visible عند طول موجة λ=420nm حيث نستعمل الروتين (Rotine) كفلافونويد مرجعي، ولأجل التقدير الكمي للفلافونويدات نتبع الخطوات التالية[2] :

V-3-2-1- المنحنى القياسي للروتين

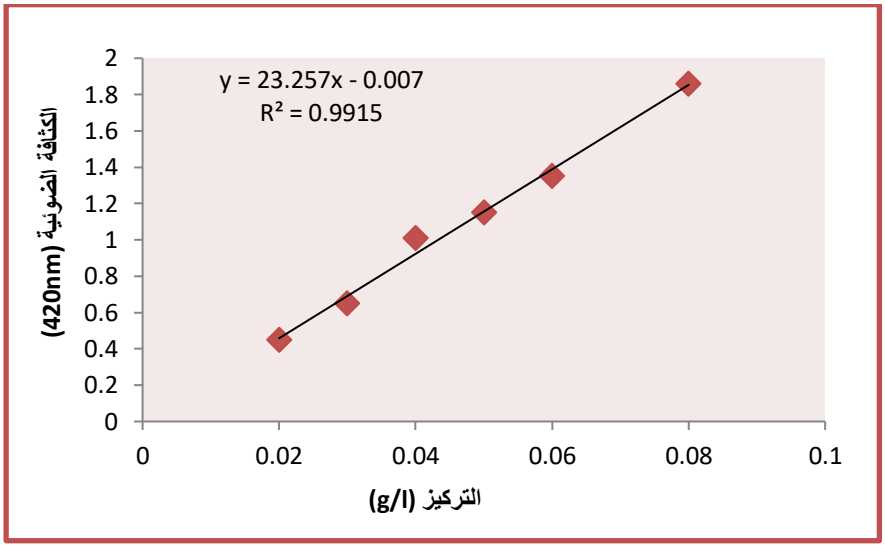
هذه الطريقة تتمثل في تحضير محاليل ممددة للفلافونويد المرجعي الروتين تراكيزها محصورة بين 0.1-0.02 مغ/مل في أنبوب اختبار نأخذ 1مل من المحاليل الممدة ثم نضيف 1مل من ثلاثي كلور

الألمنيوم ($AlCl_3$) ذو تركيز 2% ثم يترك المزيج نصف ساعة في الظلام عند درجة حرارة المخبر، ثم تحسب الامتصاصية بواسطة جهاز UV عند طول موجة λ=420nm ونسجل قيم الامتصاصية **[1]** (الملحق3).

ثم نرسم المنحنى القياسي للكثافة الضوئية بدلالة التركيز A=f(C).

جدول (V-4): نتائج الامتصاصية للروتين بدلالة التركيز

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



الشكل رقم (V-3) : يوضح المنحنى القياسي للروتين (Rutine)

V-3-2-2- حساب قيم الفلافونويدات الكلية في المستخلصات

يتم تقدير الفلافونويدات في المستخلصات الفينولية (الميثانول) وذلك بمعاملة هذه الأخيرة بنفس معاملة محلول الروتين Rutine .

وبالإسقاط لنتائج الكثافة الضوئية للمستخلصات على المنحنى القياسي الروتين نتحصل على النتائج الموضحة في الجدول **(V-5)**، حيث أن النتائج المحصل عليها تعطى بوحدة (mg/g) .

الجدول (V-5):يوضح التقدير الكمي للفلافونويدات الكلية في المستخلصات الفينولية

العينة	A	M	R
التركيز(mg/ml)	8	8	8
الامتصاصية(nm)	0.28	0.19	0.24
كمية الفلافونويدات (mg/g)	1.54	1.11	1.32

V-3-2-3- النتائج والمناقشة:

ومن خلال الجدول **(V-5)**وبالنسبة للمستخلصات الميثانولية فان كمية الفلافونويدات منخفضة جدا نسبة إلى كمية الفينولات في مختلف العينات، حيث تراوح مقدارها بين 1.11mg/g و 1.54 mg/g

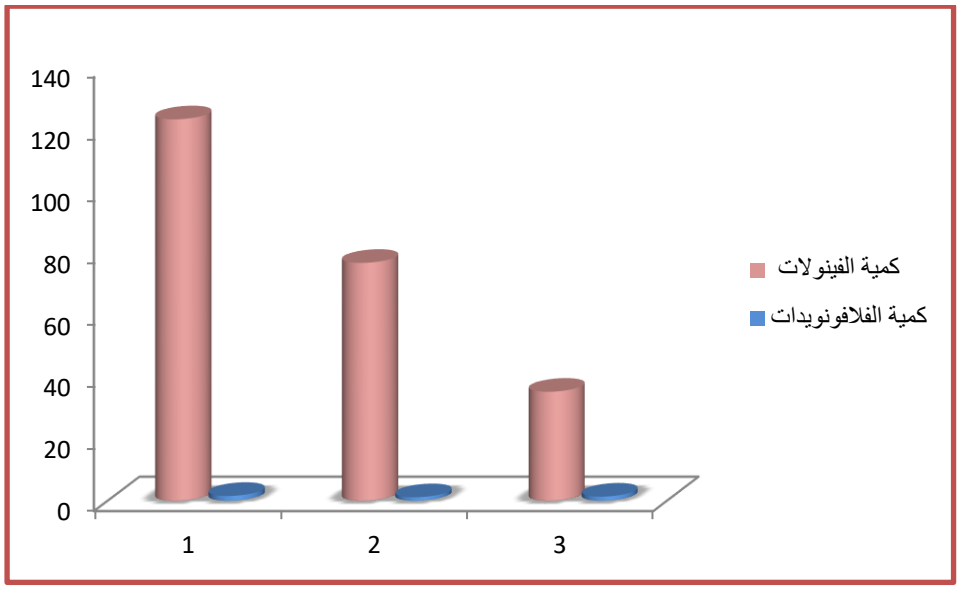
حيث بلغت كمية الفلافونويدات 1.54mg/g بالنسبة للعينة A (الهود) وهي تمثل أعلى نسبة في العينات المدروسة ،و1.11mg/g بالنسبة للعينة M (منطقة مية صالح) ، في حين أن كمية الفلافونويدات في العينة R (منطقة الجديدة) بلغت 1.32mg/g.

من خلال نتائج الجدول يتضح أن كمية الفلافونويدات منخفضة جدا بالنسبة إلى كمية الفينولات في العينات المدروسة وذلك راجع إلى عدم تعرض البذور عباد الشمس إلى الضوء والهواء أثناء النضج لأنها محفوظة في القشرة، حيث تعتبر الفلافونويدات هي المسؤولة عن تلوين الأزهار والأوراق والجزء الهوائي للنبات .

والشكل **(V-4)** والجدول **(V-6)** يوضحان المقارنة بين كمية الفينولات والفلافونويدات في المستخلصات الميثانولية

جدول (V-6) : المقارنة بين كمية الفينولات والفلافونويدات

النتائج / العينات	كمية الفينولات (mg/g)	كمية الفلافونويدات (mg/g)
A	123.009	1.54
M	76.71	1.11
R	35.14	1.32



الشكل (V-4) : يوضح المقارنة بين كمية الفينولات والفلافونويدات في المستخلص الميثانولي

V-4- تقدير بعض الأحماض الفينولية والفلافونويدات بالكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء

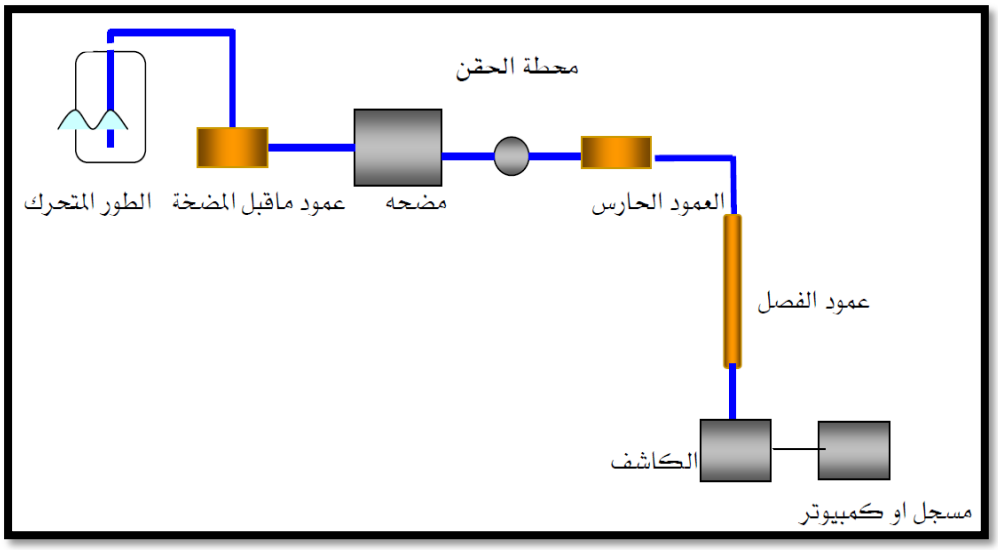
تتميز الكروماتوغرافيا السائلة ذو الكفاءة العالية بالدقة والسرعة مما يجعلها من أهم طرق الفصل والتحليل وذلك بمقارنتها بطرق أخرى .

يقوم جهاز HPLC بفصل مكونات العينة وتقديرها كميا، حيث يتم الفصل عن طريق توزيع العينات بين طورين (ساكن –صلب) حيث أن الطور المتحرك عبارة عن سائل بينما الطور الثابت أو الساكن عبارة عن صلب يكون في عمود طوله 2 سم وقطره 4 ملم **[4-3].** (ملحق9)

❖ مكونات جهاز HPLC

يتكون الجهاز من الأجزاء الرئيسة التالية :

- مستودع الطور المتحرك
- المضخة
- محطة الحقن
- العمود
- الكاشف
- وسيلة لتسجيل الكروماتوغرام (مسجل أوكمبيوتر)



الشكل (V-5) : مكونات جهاز HPLC[4-3]

لقد تم تقدير بعض المركبات الفينولية بواسطة HPLC وفقا للشروط الموضحة في الجدول **(V-7)** حيث تم فصل المكونات وتقديرها بالاستعانة بالمنحنيات القياسية المتحصل عليها.

جدول (V-7) : الشروط التجريبية لجهاز HPLC لفصل المركبات الفينولية

العامل	الشروط
النظام	الطور المعكوس Rp-HPLC
العمود	(25cm×46cm)C18
حجم	20µl
معدل الحقن	1ml/min
طول الموجة	λ=300nm
الزمن	50min
درجة الحرارة	25C°
الطور المتحرك	Acetonitrile : A
	(0.2% acide acetique) : B

جدول (V-8) : زمن المكوث للمركبات الفينولية [3-4]

المركب الفينولي	زمن المكوث
حمض الأسكوربيك(AC)	4.21
حمض الغاليك (AG)	5.29
حمض كلوروجينيك (CHL)	13.392
حمض فانيليك(VA)	15.531
جمض الكافييك (CA)	16.277
فانيلين (VN)	21.46
بارا-كومارين(P-CO)	23.817
روتين (RU)	28.37
نارجينين(NA)	34.788
كريسيتين (QU)	45.047

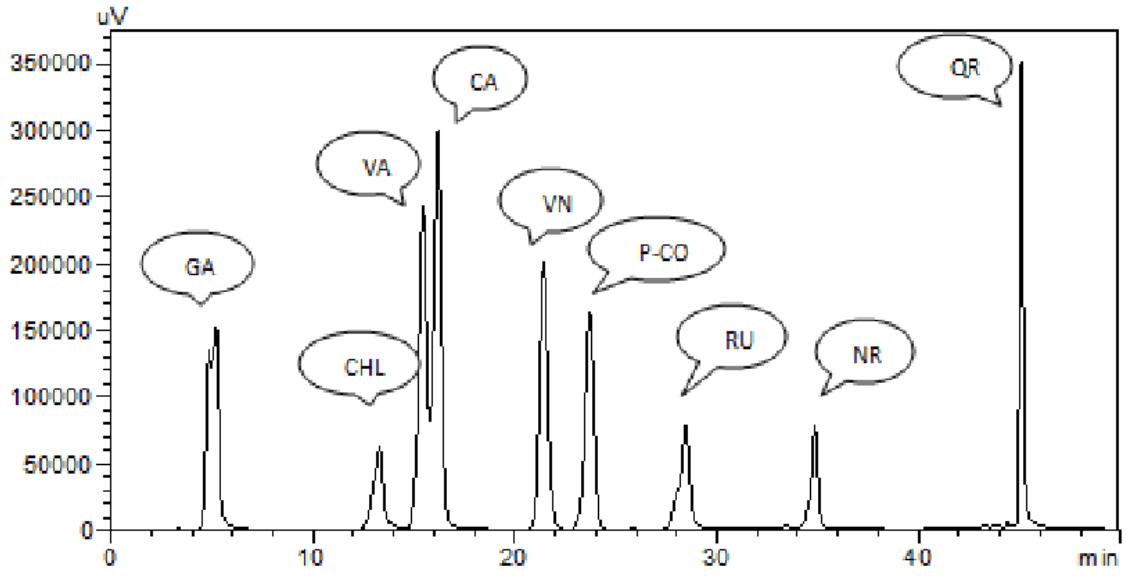
V-4-1- تحضير العينات

عند تحليل عينة صلبة بواسطة جهاز HPLC يجب أن تكون مذابة بشكل جيد في محلول مشابه للطور المتحرك.

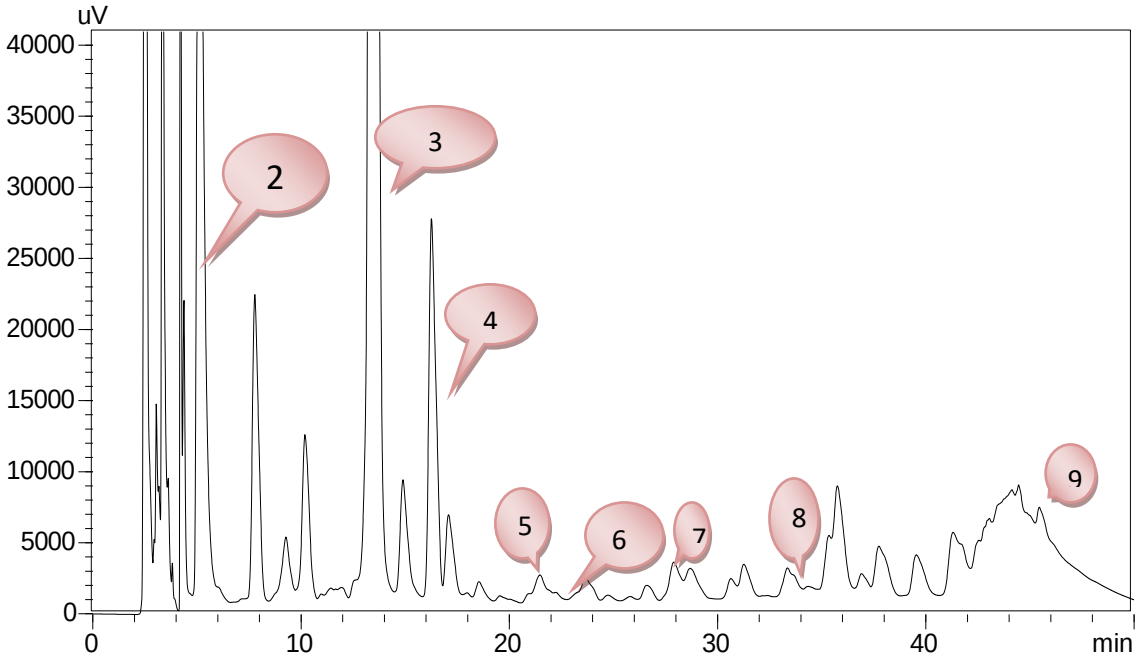
تم تحضير تركيز 5mg/ml من مستخلصات الميثانولية للعينات المدروسة وذلك بإذابة 20mg من كل عينة في 4ml من الميثانول, تتم إزالة الجزيئات الصغيرة باستخدام عملية الفلترة لتفادي إنسداد العمود

- **نتائج التحليل بواسطة جهاز HPLC**

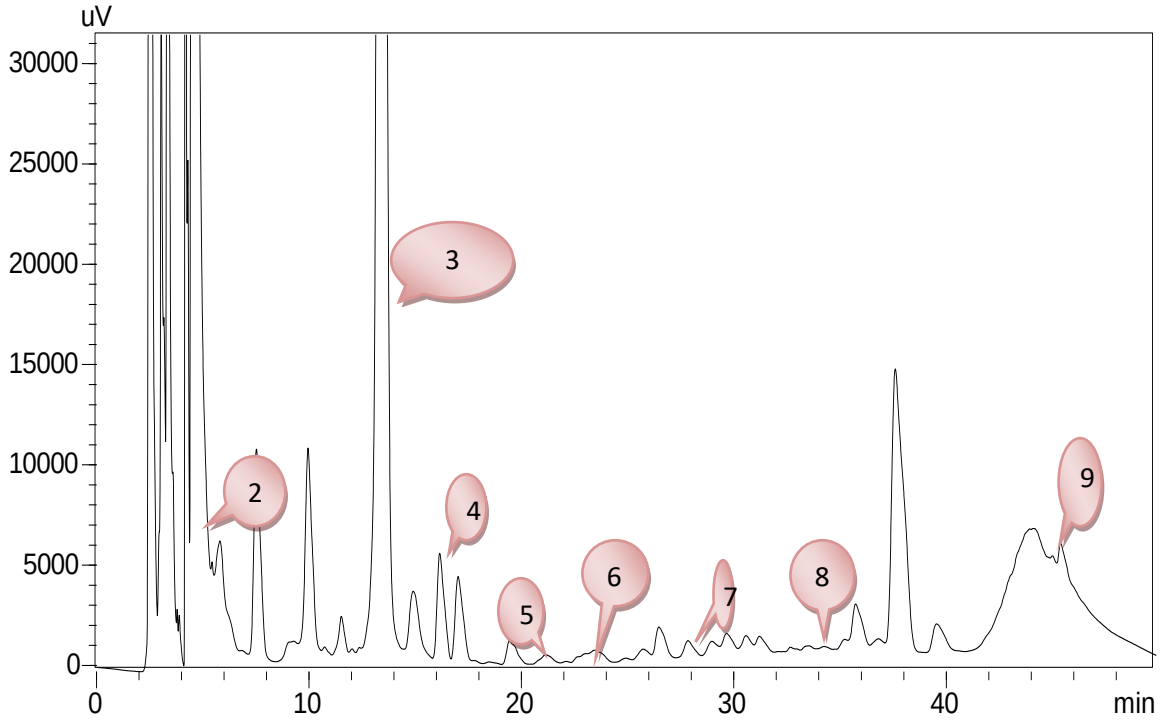
تم الحصول على مجموعة من المنحنيات الكروماتوغراافية الخاصة بكل عينة حيث أن كل عينة تتميز بزمن إستبقاء ومساحة عيارية، كما يتميز بها أي مركب تم فصله بجهاز HPLC.



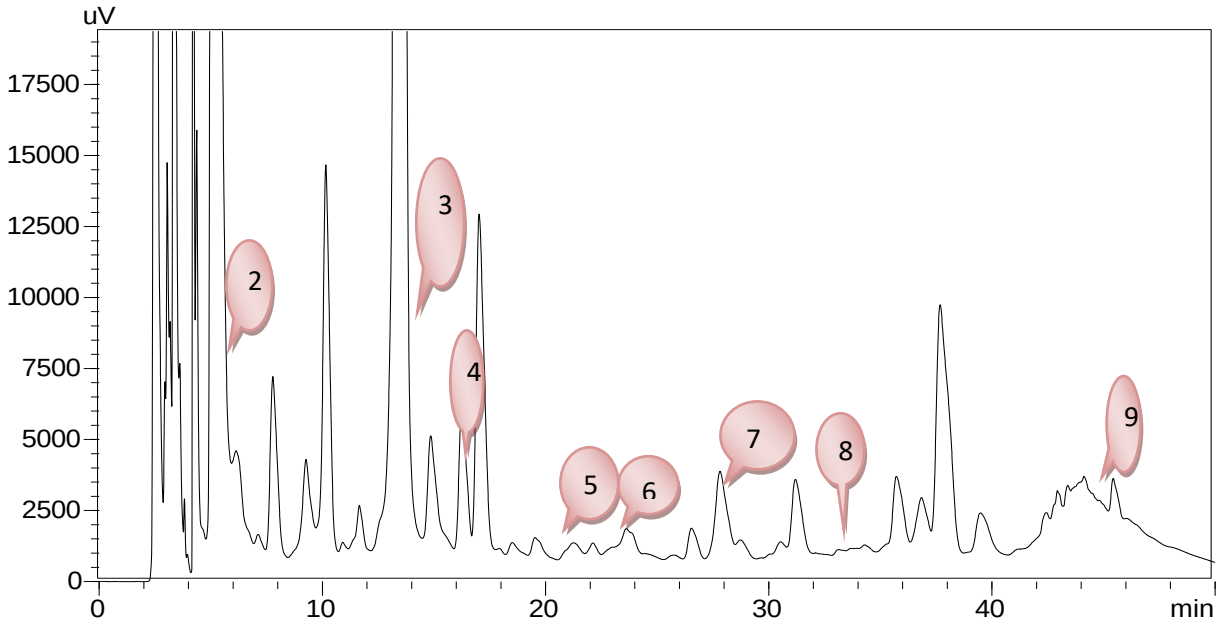
الشكل (V-6) : زمن تأخير المركبات الفينولية



الشكل (V-7) : يوضح زمن التأخير للمركبات الفينولية للعينة A



الشكل (V-8) يوضح زمن تأخير المركبات الفينولية للعينة M



الشكل (V-9) : يوضح زمن تأخير المركبات الفينولية للعينة R

بعد الحصول على المنحنيات الكروماتوغرامية الخاصة بكل عينة تم تحديد كمية المركبات في كل عينة من خلال مقارنة زمن مكوثها مع المركبات المرجعية واستعمال المعادلات الخاصة بكل مركب (الملحق8)

الجدول(V-9): يوضح المركبات الموجودة في كل عينة مع زمن المكوث

رقم المركب	المركبات الفينولية	زمن المكوث المرجعي	زمن المكوث للعينة A	زمن المكوث للعينة M	زمن المكوث للعينةR
1	حمض الأسكوربيك	4.21	4.17	4.20	4.20
2	حمض الغاليك	5.29	5.15	5.42	5.14
3	كلوروجينيك	13.392	13.37	13.32	13.36
4	فانيلينك	15.531	-	-	-
5	كافييك	16.277	16.25	16.15	16.24
6	فانيلين	21.46	21.46	21.13	21.23
7	بارا-كومارين	23.817	23.64	23.43	23.61
8	روتين	28.37	28.68	28.96	28.71
9	نارجينيين	34.788	34.33	34.74	34.29
10	كريستسن	45.047	45.44	45.38	45.42

الجدول (V-10) : يوضح كمية كل مركب فينولي ناتج بوحدة µg/mg

المركبات الفينولية	العينة A	العينة M	العينة R
حمض الغاليك	5.95	0.008	9.56
كلوروجينيك	63.17	35.65	45.97
فانيلينك	-	-	-
كافييك	1.59	0.30	0.33
فانيلين	0.28	0.06	0.07
بارا-كومارين	0.33	0.10	0.15
روتين	0.65	0.17	0.14
نارجينين	0.33	0.017	0.03
كريستين	2.72	2.23	0.14

V-4-2- النتائج والمناقشة

من الجدول **(V-10)** نلاحظ أن هناك تباين في محتوى العينات الثلاثة لعباد الشمس المدروسة من المركبات الفينولية اذ تبين من منحنى كل عينة ومقارنته بزمن مكوث المركبات المرجعية أن أعلى قيمة لمتعدد الفينول كان للعينة المزروعة في منطقة الهود قمار A، وتنخفض نسبته في العينات الأخرى.

كما تبين أن جميع العينات المدروسة غنية بمركب كلوروجينيك مقارنة بالمركبات الأخرى حيث تراوحت قيمته 63.13µg/mg في العينة A و45.97µg/mg في العينة Rو35.65µg/mg في العينةM.

بالنسبة للمركبات الأخرى كالغاليك (AG) والكافييك (CA) باراكومارين(P-CO) والنارجينين(NR) و الروتين (RU) والكريستين تتواجد في جميع العينات بكميات مقبولة حيث أن :

- **حمض الغاليك** : تراوحت قيمة حمض الغاليك في العينة Aب5.95µg/mg والعينة M ب0.008µg/mg أما العينة R فتراوحت كميته ب9.56µg/mg.
- **كافييك :** حيث كانت أعلى كمية للعينة Aب1.59µg/mg ،و 0.33µg/mg للعينة R، أما أقل كمية كانت للعينة Mب0.30µg/mg.
- **فانيلينيك :** حيث نلاحظ غياب الفانيلينيك في جميع العينات .
- **فانيلين :** حيث تراوحت كمية الفانيلين للعينة A ب 0.28µg/mg وبالنسبة للعينةMفكانت كميته 0.06µg/mg، أما العينة Rفكانت 0.07µg/mg.
- **باراكومارين:** كانت أعلى كمية للعينة Aب0.33µg/mg و 0.15µg/mgللعينة R، أما أقل كمية كانت للعينة M ب 0.1µg/mg.
- **روتين :** تراوحت كمية الروتين للعينةA ب0.65µg/mg و 0.17µg/mgللعينة M، أما العينة R ب 0.14µg/mg.
- **نارجينين :** تراوحت كميته بالنسبة للعينة Aب0.33µg/mg أما العينة Mب0.017µg/mg و 0.03µg/mg للعينة R.
- **كريستين:** كانت أعلى كمية للعينة Aب2.72µg/mg و 2.23µg/mgبالنسبة للعينة M ، أما أدنى كمية كانت للعينة Rب 0.14µg/mg.

ومن خلال النتائج نلاحظ أن جميع العينات غنية بمركب كلوروجينيك مقارنة بالمركبات الأخرى ، وأن العينة A تحتوي على أكبر كمية من المركبات الفينولية مقارنة بالعينات الأخرى المدروسة .

V-5- تقدير الفعالية المضادة للأكسدة

هي قياس لقدرة المستخلص أو المركب لتثبيط الجذور الحرة أو توقيف عملية الأكسدة، حيث تقدر الفعالية المضادة للأكسدة بعدة طرق، في دراستنا هذه قمنا باختبار DPPH.

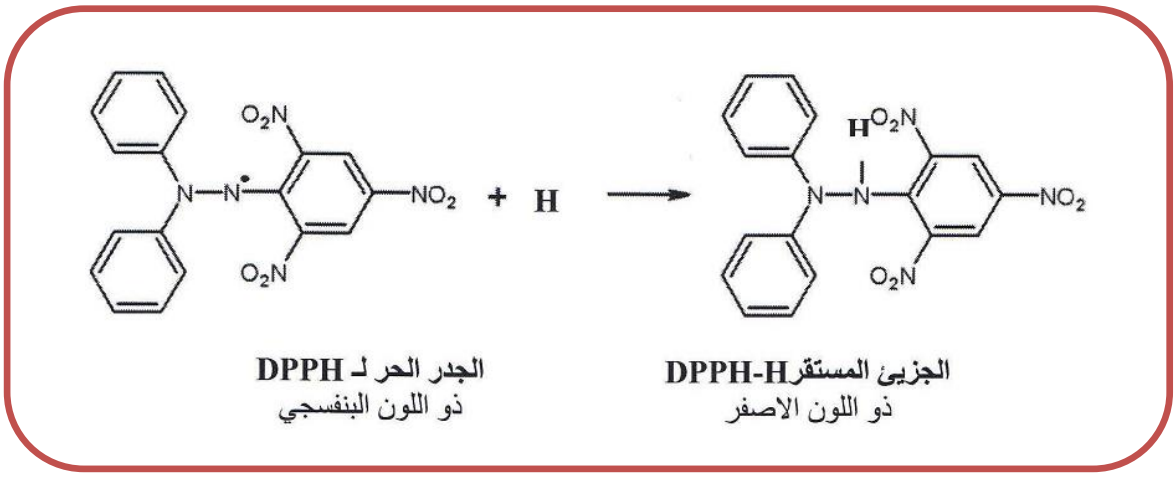
V-5-1- اختبار DPPH

جذر DPPH• مادة صلبة ذات لون بنفسجي مسود حيث يمتلك هذا الجذر خاصية الاستقرار لعدت أيام وهو يمتص عند طول موجة λ =517nm. واختبار DPPH هو اختبار مضاد للجذور الحرة سبق تعريفه منذ50 سنة ماضية من طرف Blois سنة 1958.

هذا الاختبار يعتمد على تثبيط الجذر الحر DPPH• وذلك اعتمادا على قابلية إعطاء المستخلصات (مضادات الأكسدة) لذرة هيدروجين، حيث يمكن تتبع عملية إرجاع جذر DPPH• لونيا باستعمال جهاز الطيف اللوني وذلك بقياس مقدار الانخفاض في الامتصاصية، هذا الانخفاض في الامتصاصية يمكننا من معرفة قدرة وكفاءة المستخلصات من تثبيط الجذور، حيث يعتمد على تثبيط الجذر بعد مدة زمنية قدرها 30 دقيقة في وجود المستخلص المضاد للأكسدة .وتحدد القدرة المضادة للأكسدة بتحديد معامل جديد هو IC_{50} **[1].**

أ)- تعريف المقدار IC_{50}: يعرف على أنه تركيز المستخلص (مضاد الأكسدة) اللازم لتثبيط % 50 من جذر DPPH• **[2].**

وفي مايلي الشكل **(V-10)** الذي يوضح آلية تثبيط العامل المضاد للأكسدة لجذر DPPH•



الشكل (V-10): معادلة تثبيط الجذر الحر DPPH في وجود مضادات الجذور الحرة

V-5-1-1- اختبار DPPH للمستخلصات الفينولية

❖ **تحضير المواد وطرق العمل**

تم القيام بتحضير 50 مل من محلول DPPH في الميثانول، وذلك بأخذ كتلة قدرها 2mg من DPPH مذابة في 50 مل من الميثانول، ثم نقوم بتحضير محاليل مخففة بتراكيز مختلفة من العينة، نأخذ 1مل من كل تركيز ثم نضيف له 1 مل من محلول DPPH، نضع المحاليل في مكان مظلم لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة، بعدها تتم القراءة في جهاز UVعند طول موجةλ=517nm (الملحق4)

نجري نفس العملية على حمض الأسكوربيك وذلك قصد مقارنة فعالية المستخلصات بالمركبات المضادة للجذور الحرة وللأكسدة.

❖ **حساب نسبة التثبيط I%**

تحسب نسبة التثبيط وفق العلاقة التالية :

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

A_0 : امتصاصية $DPPH^{\bullet}$عند(517nm) دون العينة، وتجريبيا تحصلنا على قيمة A_0= 0.64

A_i: امتصاصية $DPPH^{\bullet}$ في وجود المستخلص بعد 30 دقيقة عند (517nm)

I%: نسبة تثبيط العامل المضاد للأكسدة لجذر $DPPH^{\bullet}$

النتائج المتحصل عليها في الجداول:

الجدول (V-11): نسبة التثبيط المئوية للعينة A

التركيز(mg/ml)	0.02	0.04	0.05	0.08
الامتصاصية	0.5	0.40	0.35	0.26
I%	21.87	37.5	45.31	67.18

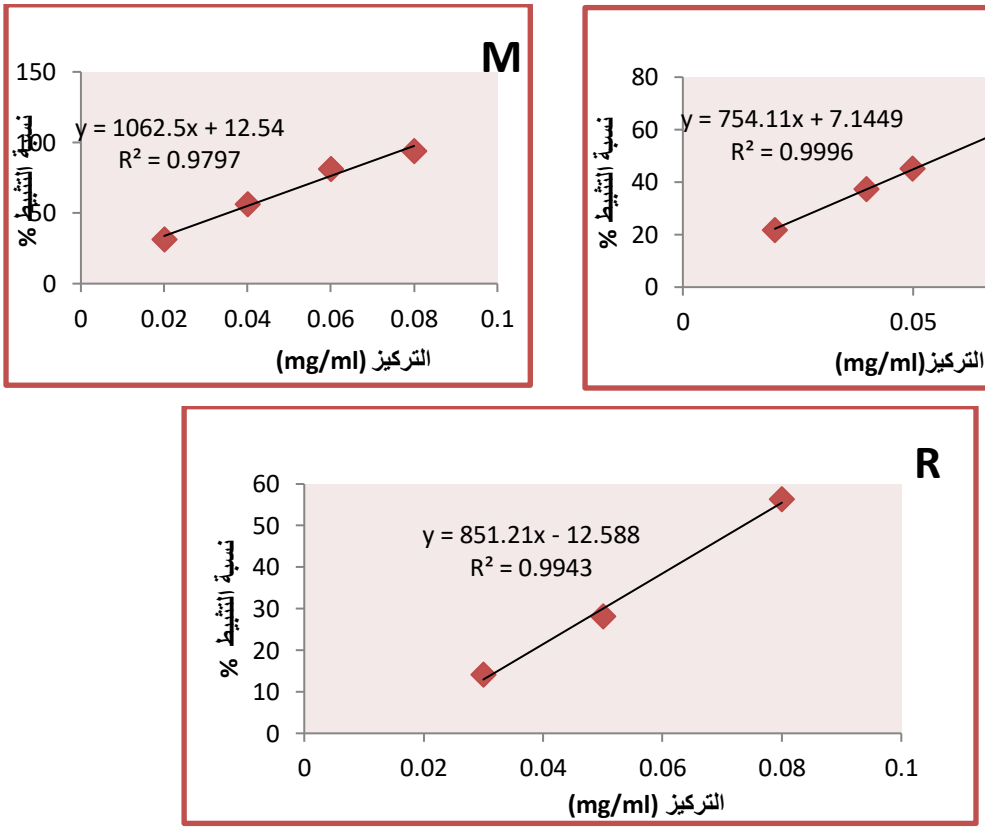
الجدول (V-12): نسبة التثبيط المئوية للعينة M

التركيز(mg/ml)	0.02	0.04	0.06	0.08
الامتصاصية	0.44	0.26	0.12	0.04
I%	31.25	56.37	81.25	93.79

الجدول (V-13): نسبة التثبيط المئوية للعينة R

التركيز (mg/ml)	0.03	0.05	0.08
الامتصاصية	0.55	0.46	0.28
I%	14.06	28.12	56.25

ندون النتائج المتحصل عليها في الجداول السابقة بمنحنيات تمثل نسبة التثبيط % بدلالة التركيز



الشكل (V-11): منحنيات اختبار DPPH للمستخلصات الميثانولية

من منحنيات تغير النسبة المئوية للتثبيط بدلالة التركيز لكل المستخلصات نحصل على التركيز المناسب للقضاء على 50% من الجذور الحرة من طرف المستخلصات الفينولية IC_{50} وحمض الأسكوربيك المأخوذ كمرجع قياسي[1]والتي دونت في الجدول التالي:

جدول (V-14) : يوضح نتائج اختبار DPPH بالنسبة للمستخلصات الميثانولية

العينة	IC_{50} (mg/ml)
حمض الأسكوربيك(AA)	0.18447
A	0.056
M	0.035
R	0.073

V-5-1-2- النتائج والمناقشة :

اعتمادا على أنه كلما نقصت قيمة IC_{50} زادت الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلص.

من خلال نتائج الجدول (**V-14**) يمكن القول أن المستخلص الميثانولي للعينة M يملك أكبر فعالية مضادة للأكسدة بقيمة تقدر ب(0.035(mg/ml، بينا أقل فعالية مضادة للأكسدة كانت للعينة R بقدر (mg/ml) 0.073 .

عند مقارنة النتائج المتحصل عليها مع حمض الأسكوربيك والذي يستعمل كمادة مضادة للأكسدة، يمكن القول أن كل المستخلصات تملك فعالية مضادة للأكسدة أكبر من المركب المرجعي .فعلى سبيل المثال الفعالية المضادة للأكسدة للعينة A أكبرب3مرات من فعالية حمض الأسكوربيك، والفعالية المضادة للأكسدة للعينة Mأكبر ب5 مرات من فعالية حمض الأسكوربيك.

V-5-2- اختبار اجمالي فعالية مضادات الأكسدة الكلية TACباستعمال موليبدات الأمونيوم

يتم قياس القدرة الكلية المضادة للأكسدة للمستخلصات باستعمال طريقة الفوسفوموليبدات Phosphomolybdenum، وهي من الطرق المباشرة لقياس القدرة الارجاعية لمضادات الأكسدة، تعتمد على ارجاع الموليبدات (MoO^{-2}_4) إلى Molybden (Mo) ، وهذه الأخيرة تتميز بالون أخضر فاتح ويتكون من :

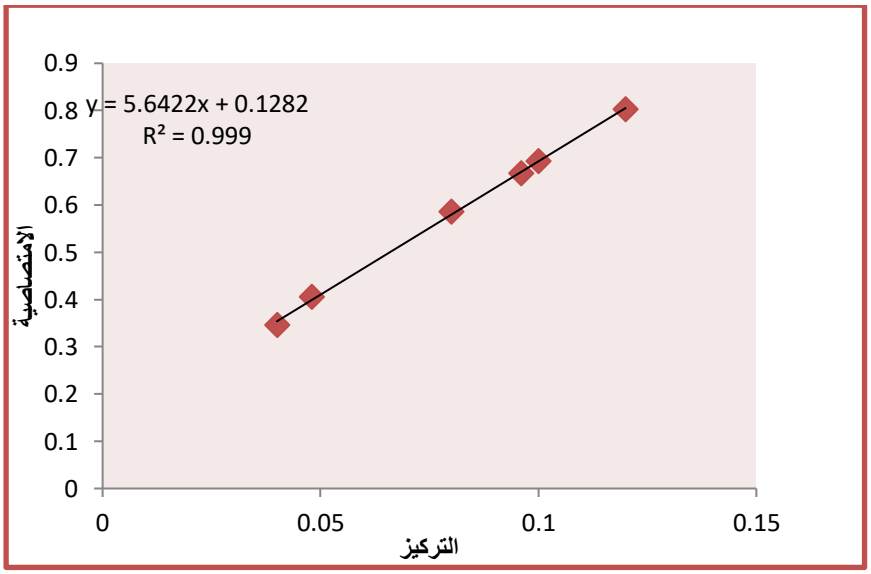
- موليبدات الأمونيوم (4mM)
- حمض الكبيرتيك(0.6M)
- فوسفات الصوديوم (28Mm)

ان اجمالي الفعالية المضادة للأكسدة تقدر كميا بواسطة جهاز UV-Visible حيث يستعمل حمض الأسكوربيك كفينول مرجعي عند طول موجة **[5-6]**

❖ **طريقة العمل**

نقوم بتحضير تركيز قدره 3 ملغ/ مل من كل مستخلص، ونأخذ من كل تركيز 0.1 مل في أنابيب اختبار ونضيف له 1مل من الكاشف ونتركه لمدة ساعة في حمام مائي 95C°، فنتحصل على اللون الأخضر، ونتركه يبرد ثم نقرأ الامتصاصية تحت طول موجي λ= 695 nm (الملحق4)

انطلاقا من قيم الامتصاصية لحمض اللأسكوربيك نرسم المنحنى القياسي الذي يبين تغير الامتصاصية بدلالة التركيز

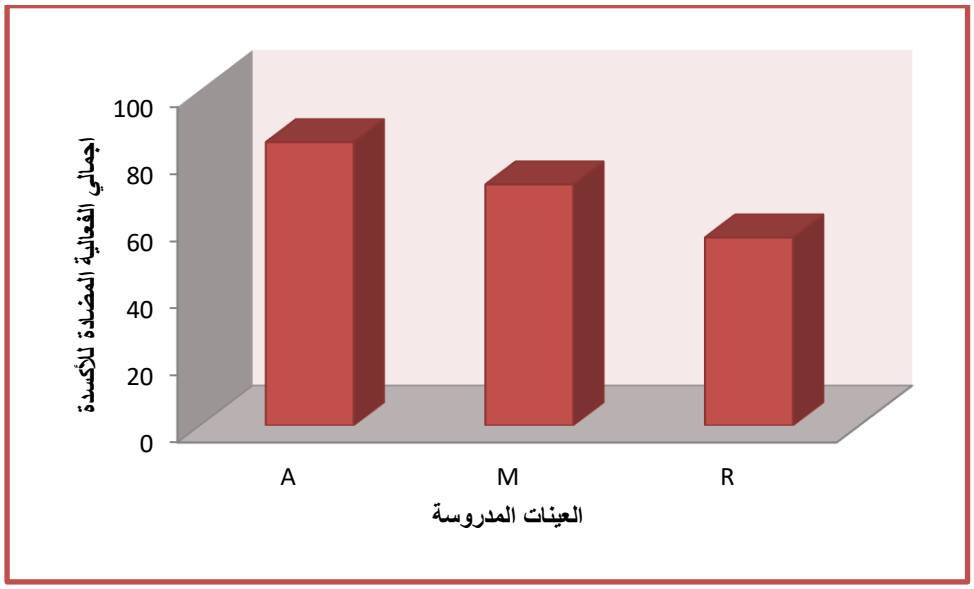


الشكل (V-12): المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك

وبعد تقدير اجمالي فعالية مضادات الأكسدة للعينات المدروسة ، نتحصل على النتائج مدونة في الجدول التالي :

الجدول (V-15): تقدير اجمالي فعالية مضادات الأكسدة الكلية CAT باستعمال موليبدات الأمونيوم

العينة	التركيز mg/ml	الامتصاصيةnm	قيم اختبار النشاطيةCAT
A	1	0.605	84.50
M	1	0.534	71.92
R	1	0.445	56.14



الشكل (V-13): مخطط يوضح اجمالي فعالية مضادات الأكسدة في العينات المدروسة

V-5-2-1- النتائج والمناقشة

أظهرت النتائج المدونة في الجدول **(V-15)** والتي تعبر عن نتائج اختبار النشاطية المضادة للأكسدة الكلية بعدد المليغرامات الموافقة لحمض الغاليك لكل غرام من المستخلص حيث قدرت قيمة القدرة الكلية للأكسدة في العينة A ب(84.50)mg/g، والعينة Mب (71.92) mg/g، أما العينة R ب(56.14) mg/g. حيث يرجع الاختلاف في النتائج بين العينات لاختلاف المعادن الموجودة في كل عينة .

المراجع بالعربية

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

[2]بوقوادة مصطفى ، دراسة فيتو كيميائية للبيبيدات والفينولات في بعض أنواع نوى التمر المحلي، مذكرة في الماجيستر في تحضير عضوي وكيميائي ورقلة 2007

[6]- بسمة شمسة ، دراسة مقارنة للمردودية والنشاطية المضادة للأكسدة في المستخلص الكحولي والمائي عند نبات ***Zygophyllun album L***، مذكرة لنيل شهادة ماستر أكادمي ، علوم الطبيعة والحياة ، الوادي 2015.

المراجع الاجنبية

[3]-lloyd r. snyder, joseph j.kirkland, john w. dolan, introduction to modern liquid chromatography, printed in the united states of america, 2010,isbn 978-0-470-16754-0(cloth),pp :1-2.

[4]-vincentdalmy da, cludinedavid,jean-marie fougnion, brigittearnaud, et claudgenty, chromatographie en phase liquide (chromliq)(1999).

[5]- aliyu, a.b., ibrahim, m.a., ibrahim, h., musa, a.m, lawal, a.y. oshanimi, j.a,usman , m., abdulkadir , t.eoyewalf, a.o, amupitan,j.o. ,free radical scavenging and total antioxident capacity of ; ethanol extract of ethuliaconyzoides growing in nigeriaromanian biotechnological letters, vol.17,no.4,2012.

الفصل السادس

السلوك الكهروكيميائي للمستخلصات و المركبات الفينولية

VI- المواد و طرق العمل

VI-1 - المواد الكيميائية

كل المواد الكيميائية المستعملة في هذا الجزء العملي هي مواد كيميائية تحليلية وبنسبة نقاوة عالية جدا.

VI-2- الأجهزة

1) أجريت الدراسة الكهروكيميائية للمستخلصات الفينولية بواسطة جهاز (PGZ402VoltaLab80) المرفق ببرنامج (Volta Master 4.07) و استعملت تقنية الفولتامتري الحلقي.

السلوك الكهروكيميائي للمستخلصات تم في خلية زجاجية بسعتها 50 ملل تحوي ثلاث أقطاب:

- قطب مرجعي و هو قطب الكالوميل المشبع (ECS)
- قطب مساعد و هو سلك بلاتين
- قطب عمل و هو قطب الكربون الزجاجي (Ø=3mm).

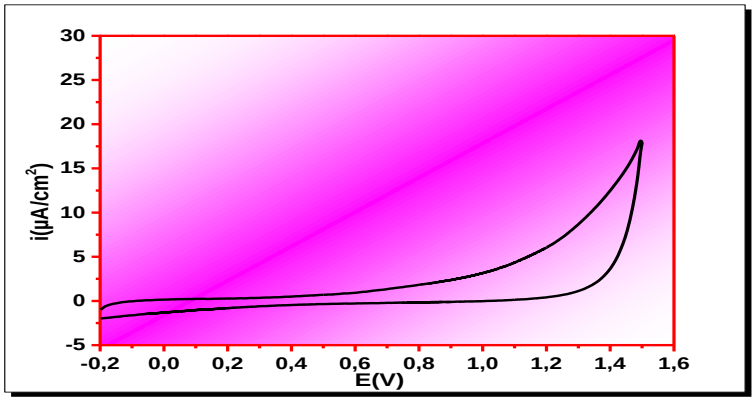
2) أجري التقدير للمستخلص الفينولي بجهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء نوع (HPLC-RP-C18)، مرفق بمضختين (Pomp A et Pomp B) نوع (LC 20 AL) لنقل الطور المتحرك تحت ضغط، مرفق ببرنامج تشغيل (LC Solution).

- نوع عمود الفصل (C-18)، طوله 250 ملم وقطرها الداخلي 4.6 ملم.
- الكاشف أحادي اللون (الأشعة فوق البنفسجية) نوع SPD-20A

VI-3- دراسة السلوك الكهروكيميائي للمستخلصات و المركبات الفينولية

VI-3-1-الالكتروليت المساعد

قبل مباشرة في الدراسة، قمنا بتحديد مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد على مسري الكربون الزجاجي، حيث حدد المجال من (1500 mV/ECS-200-) في الجهة المصعدية، سرعة مسح تساوي $100\ mV.s^{-1}$كما هو موضح في **الشكل(VI-1)**



الشكل(VI-1):المنحنيات الفولتامترية الحلقي موقي (pH=4)،درجة الحرارة 25°C.

VI-3-2 - رسم المنحنيات الفولتامترية لبعض المركبات القياسية و العينات

نحضر محاليل المركبات القياسية بتراكيز معلومة، بعدها يتم رسم المنحنيات الفولتامترية في نفس الشروط السابقة و بتراكيز مختلفة للعينات.

نرسم المنحني الفولتامتري الحلقي، للعينات المدروسة ثم نحسب مؤشر المواد الفعالة انطلاقا من العلاقة التالية:

$$I_p = AC + B$$

(I_p) : التيار

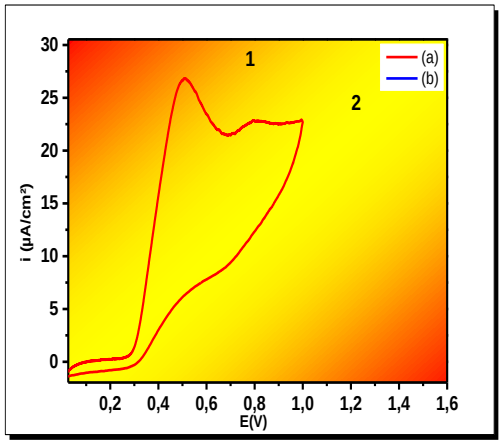
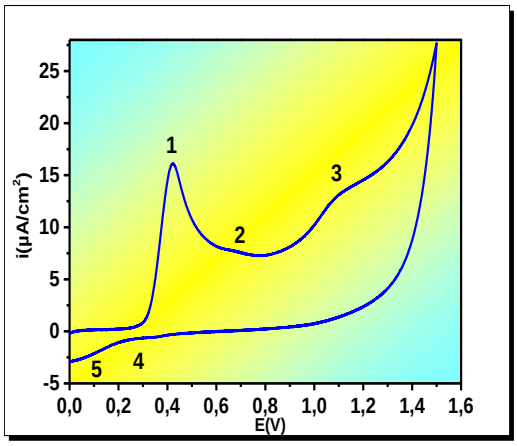
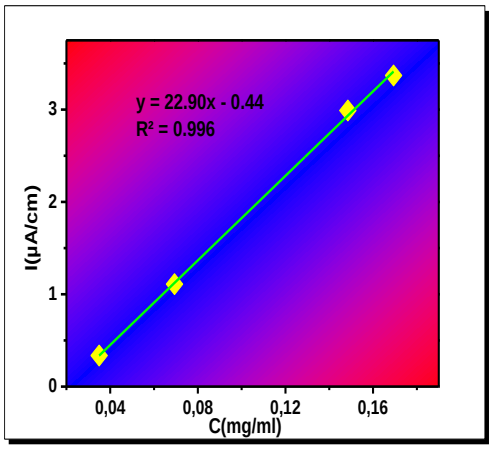
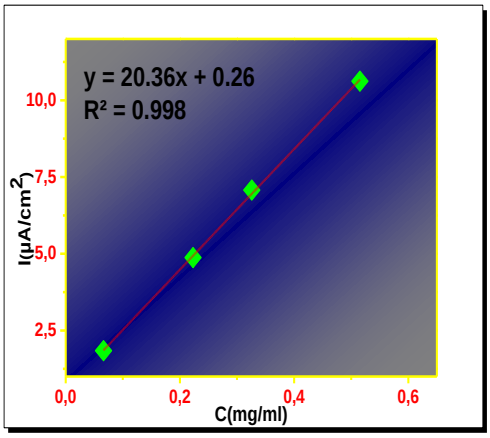
(C): التركيز

VI-3-3- الشروط التجريبية

الشروط التجريبية لرسم المنحنيات الفولتامترية الحلقية.

- سرعة المسح $100\ mV.s^{-1}$
- مجال المسح mV [-200-1500]

بعد تحديد الشروط التجريبية تمكنا من الحصول على المنحنيات القياسية التالية لكل من :

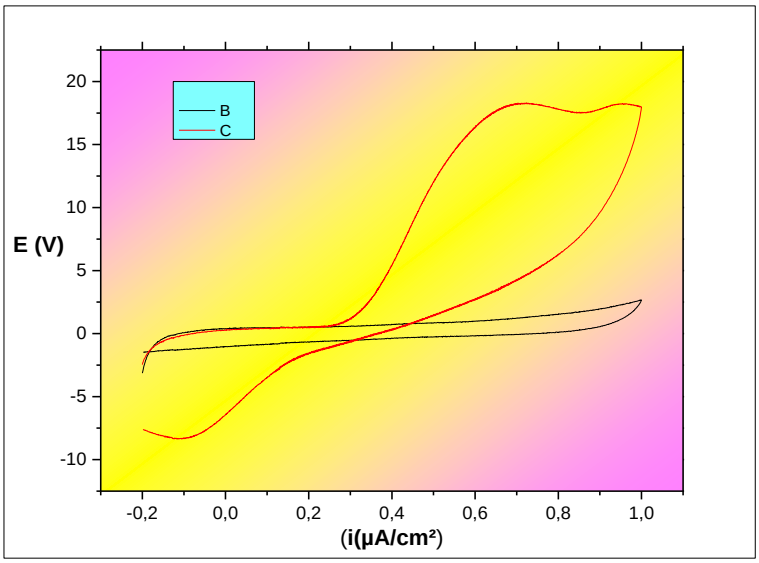
السلوك الكهروكيميائي لحمض الغاليك	السلوك الكهروكيميائي للروتين
	
الشكل (VI-2): المنحنى الفولتامتري الحلقي لحمض الغاليك في وسط موقي (pH=4)، الحرارة25°C.	**الشكل (VI-3):المنحنى الفولتامتري للروتين في وسط موقي(pH=4)درجة الحرارة 25°C.**
بعد إجراء عدة تجارب بتراكيز مختلفة لحمض الغاليك وللروتين استطعنا أن نرسم المنحنيين القياسيين لكل من حامض الغاليك وللروتين وهما مبينان في الشكل أسفله	
	
المنحنى القياسي لحمض الغاليك و المستخلص بطريقة فولتامتري	**المنحنى القياسي للروتين و المستخلص بطريقة فولتامتري**

من الشكل(VI-2) نلاحظ أن عملية أكسدة حمض الغاليك غير عكوسة، و أن له نتوئين مصعديين، فهو يتأكسد في الكمونين $\mathbf{E_1 = 505.5\ mV}$ و $\mathbf{E_2 = 795\ mV}$ على التوالي و ليس لديه نتوء مهبطي أي لا يرجع كما هو واضح في الشكل .

من الواضح في الشكل **(3-VI)** عند أكسدة الروتين $(\mathbf{pH = 4})$ نلاحظ أن هناك ثلاثة نتوأت مصعدية، وهذا وإن دل على أن هناك ثلاث مراحل لأكسدة الرتين في كل من الكمونات $\mathbf{E_1 = 420\ mV}$ و $\mathbf{E_2 = 680\ mV}$ و $\mathbf{E_3 = 1105\ mV}$، هذه النتوءات متعلقة بأكسدة **مجموعةالهدروكسيل**،وكما يظهر لدينا النتوءات المهبطية وهذا عند الكمون $\mathbf{E_4 = 365\ mV}$، و النتوء الثاني في الكمون $\mathbf{E_5 = 80\ mV}$.وهما كمونان لعملية الإرجاع للمرحلة الاولى من الاكسدة (1). الشكل**(3-VI)**

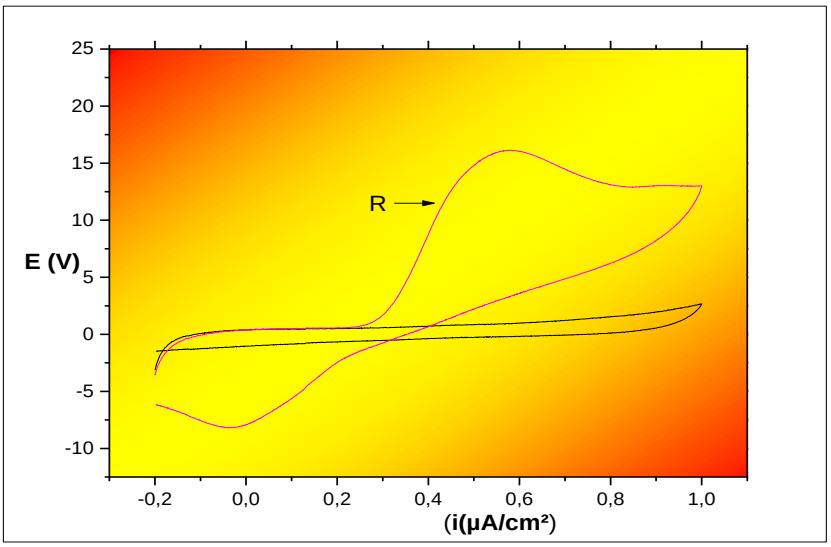
VI-4- السلوك الكهروكيميائي للعينات

VI-4-1- السلوك الكهروكيميائي للعينة A



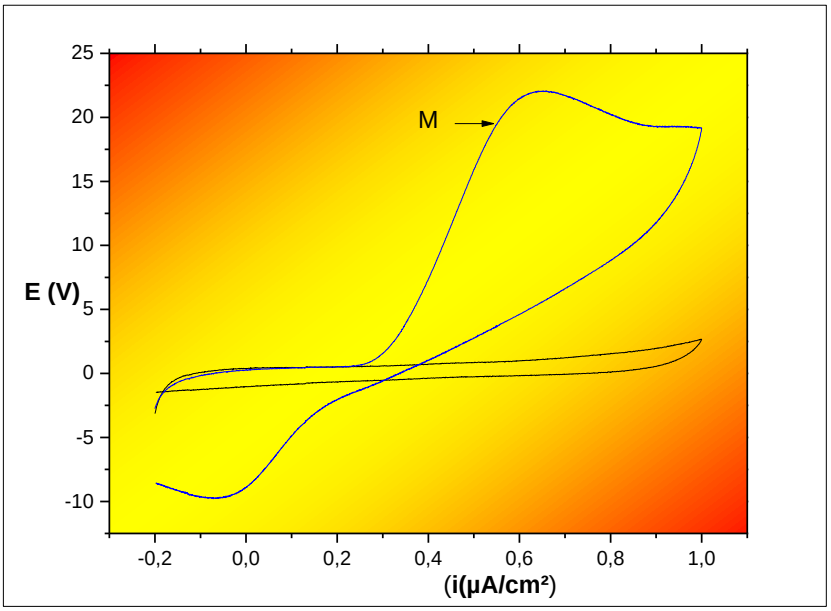
الشكل (4-VI):المنحنى الفولتامتري الحلقي للعينة A في وسط موقي (pH=4)، الحرارة25°C.

VI-4-2- السلوك الكهروكيميائي للعينة R :

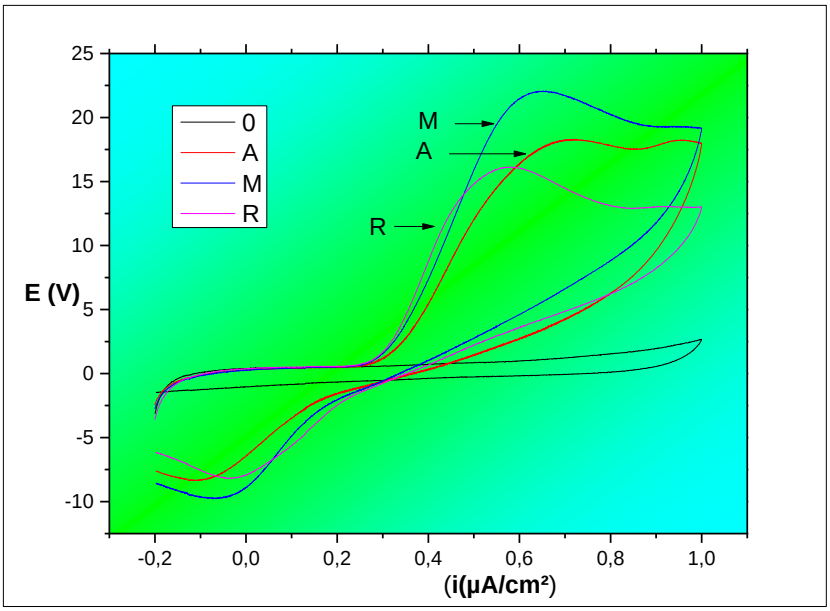


الشكل (VI-5):المنحنى الفولتامتري الحلقي للعينة R في وسط موقي (pH=4)، الحرارة25°C.

VI-4-3- السلوك الكهروكيميائي للعينة M :



الشكل (VI-6):المنحنى الفولتامتري الحلقي للعينة Mفي وسط موقي (pH=4)، الحرارة25°C.



الشكل (VI-7):المنحنى الفولتامتري الحلقي التطابقي لجميع في وسط موقي (pH=4)، الحرارة25°C.

يظهرمن الشكل**(VI-5)** والشكل **(VI-6)** أن هناك تشابه واضح بين عينات عباد الشمس من حيث عدد النتوئات حيث نتوءات أكسدة و ورجاع الشكل الظاهري، بعكس عينة Aالتي تمتلك نتوئين في الأكسدة اما الإرجاع فالعينات كلها متشابهه.

استخلصنا من هاته المنحنيات المعاملات الكهروكيميائية المميزة مثل كمونات الاكسدة و الارجاع و كثافة التيار و غيرها، في **الجدول (VI-1)**

الجدول (VI-1):العوامل الكهروكيميائية للعينات المدروسة.

$I_r(\mu A)$	$E_{r1}(mV)$	$E_{a2}(mV)$	$E_{a1/2}(mV)$	$I_a(\mu A)$	$E_{a1}(mV)$	العينة
-8.385	-108.8	956.20	353.32	18.23	706.64	A
-9.79	-69.74	-	324.70	21.93	649.40	M
-8.114	-37.28	-	287.70	21.11	575.40	R

الجدول (VI-2):كمية مضادات الاكسدة للعينات المدروسة

	العينة R	العينة M	العينة A
كمية مضادات الاكسدة المكافئة لروتين في العينة(mg/g)	**0.778**	**1.0643**	**0.7966**
كمية مضادات الاكسدة المكافئة لحمض الغاليك في العينة(mg/g)	**7.22**	**97.6**	**815.2**

مناقشة النتائج:

من خلال النتائج المتحصل عليها يتبين لنا أن كميات المواد المضادة للأكسدة يختلف من عينة لأخرى، و هذا الاختلاف في كمية المواد المضادة للأكسدة يمكن تفسيره بأن لكل عينة لها فعالية كهربائية، فقد تشترك في أكثر من مركب لعملية الأكسدة اي في كمون الاكسدة لكي لا يعطي نفس التيار و هذا لا يمنع من وجود علاقة بين النتائج المتحصل عليها و كمية مضادات الاكسدة الحقيقة.وهذا ما يوضحه الجدول اعلاه فنلاحظ ان كمية مضادات الاكسدة المكافئة لروتين في العينةR (0.778 mg/g) وهي مقاربة للعينة A(0.7966mg/g) بينما هي اكبر قيمة في العينة M اين بلغت (1.0643 mg/g) كما نلاحظ ايضا كمية مضادات الاكسدة المكافئة لروتين في جميع العينات تقريبا مساوية لكمية مضادات الاكسدة المكافئة المكافئة لحمض الغاليك في جميع العينات من نفس الصنف.

كما يمكن المقارنة بين كميات المواد المضادة للأكسدة المقدرة بالطرق الكهروكيميائية وكميات بعض المركبات المقدرة بالكروماتوغرافيا السائلة HPLC في اغلب الاحيان. فان التقدير الكميات المواد المضادة للأكسدة بالطرق الكهروكيميائية اكبر من الكميات المواد المضادة للأكسدة المقدرة بالطرق الكروماتوغرافية السائلة HPLCو هذا يرجع لعدة اسباب يمكن ذكر منها ان الكميات الزائدة في تقدير الطرق الكهروكيميائية الفولتامترية الحلقية هي كميات المواد المضادة للاكسدة التي متشابه في خصائصها الكهروكيميائية للمركب القياسي الذي اتخذ ناه كمرجع

كما يمكن القول ان يكون الفارق في الكمية المركبات الطبيعية المستخلصة التي لم يتم تقديرها بالطريقة الكروماتوغرافيا السائلة HPLC فالمركبات القياسية لدينا تسعة فقط و من المعلوم ان المنتجات المدروسة تحتوي على عدد هائل من هذه المركبات الطبيعية المستخلصة تتجاوزها بعشرات او مئات المرات لهذا فإن التقدير في بواسطة الطريقة الكهروكيميائة اكبر من التقدير بالطريقة الكروماتوغرافيا السائلة HPLC.

الطرق الكهروكيميائية في هاته الحالة تصلح كطريقة للتحليل الكمي للمركبات المتشابهةفي خصائصها الكهروكيميائية كمون الاكسدة و الارجاع، اما الكروماتوغرافيا السائلة فهي تعتمد على اكثر من خاصية فهي تعتمد علي حجم الجزيئة وقطبيتها و طول موجة الامتصاص الاعظمي λ، هذه الخصائص تجعلها اكثر انتقائية خاصة من ناحية التحليل الكيفي و بالتالي تقدير كل مركب على حدى.

.

الخاتمة

الخاتمة

يندرج هذا العمل في اطار تثمين محتوى عباد الشمس لثلاث عينات على مستوى ثلاث مناطق من ولاية الوادي قمار المتمثلة في الهود والجديدة ومية صالح، وذلك بدراسة الخصائص الكيميائية للزيوت المستخلصة من بذور عباد الشمس، ودراسة المستخلصات الفينولية وكذا دراسة فعاليتها المضادة للأكسدة

حيث أنجز هذا العمل في مخابر الكيمياء بكلية العلوم الدقيقة بجامعة حمة لخضر بالوادي في الفترة الممتدة من فيفري إلى ماي 2018.

وكخطوة أولية في دراستنا قمنا باستخلاص الزيت من عينات عباد الشمس المدروسة فتحصلنا على نسب تراوحت بين % 27-35 ، ومنه فانه يمكن تصنيف عينات عباد الشمس المدروسة ضمن المواد الغنية للمواد الدهنية ، وعليه يمكن اعتبار عباد الشمس عمليا كمصدر هام للزيوت النباتية ، وبعد ذلك قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيوت المستخلصة ، فأعطت النتائج قيم الثوابت الفيزيوكيميائية قيم تنتمي إلى مجال الثوابت الخاصة بالزيوت النباتية مما يؤكد على جودة ونوعية الزيوت المدروسة.

وبعد ذلك تم استخلاص المركبات الفينولية باستعمال الميثانول حيث أعطت نتائج استخلاص المركبات الفينولية مردود استخلاص يتراوح بين (% 12.48-14.51)

وللتقدير الكمي للفينولات بمساعدة كاشف Folin Ciocaltu تم تقدير كمية المركبات الفينولية حيث تراوح مقدارها بين (%123.009-35.14)للمستخلصات

وكذلك تم تقدير كمية الفلافونويدات باستعمال ($AlCl_3$)، حيث تراوحت كمية الفلافونويدات بين 1.54-1.11 mg/g

من خلال النتائج المتحصل عليها توصلنا إلى أن عينات عباد الشمس تحتوي على كمية من الفينولات وتحتوي على كمية صغيرة من الفلافونويدات و هذا راجع إلى أن الفلافونويدات جزء من الفينولات ، وراجع كذلك إلى عدم تعرض البذور إلى الضوء .

تم القيام بتحليل الفينولات بواسطة كروماتوغرافيا السائل عالية الأداء (HPLC)، حيث أظهرت النتائج تباين في محتوى العينات المدروسة من المركبات الفينولية حيث تبين أن جميع العينات غنية بمركب الكلوروجينيك بالدرجة الأولى مقارنة بالمركبات الأخرى، كما أنها تحتوي على المركبات الأخرى الغاليك الكافينيك والفاليين وبارا كومارين والروتين وكريستين باستثناء فانيلينك غير موجود في جميع العينات ، ونطرا لاحتواء عباد الشمس على متعدد الفينول فهذا يمكننا من أن نصنفه من ضمن الأغذية المضادة للأكسدة .

كما قمنا أيضا بدراسة الفعالية المضادة للأكسدة والفعالية الفعالية المضادة للجذور الحرة للمستخلصات الفينولية، وتم ذلك بواسطة اختبار DPPHو TAC، حيث توصلنا إلى أن جميع المستخلصات تملك فعالية مضادة للأكسدة وذلك بمقارنة النتائج المتحصل عليها بمركب قياسي متمثل في حمض الأسكوربيك ، حيث أن جميع العينات تملك فعالية أكبر بكثير من فعالية المركب القياسي وبالتالي فان عباد الشمس يصنف من ضمن الأغذية المضادة للأكسدة .

كنتيجة عامة توصلنا إلى أن عينة منطقة الهود بقمارA تحتوي على أكبر عدد من متعدد الفينولات ، ثم تليها العينتين لمنطقة مية صالح Mومنطقة الجديدة R ، وعليه يمكن أن نعتمد على منتوج هذه المناطق كمصدر غذائي جيد .

وفي الأخير وكنظرة مستقبلية نأمل أن دراسة عباد الشمس لا تنتهي عند استخلاص المركبات الخام وفعاليتها المضادة للأكسدة بل يجب أن يتعداها إلى دراسة كبسة عباد الشمس وفوائدها ونسبة الزيت فيها، ودراسة المركبات الفينولية في الزيت.

الملاحق

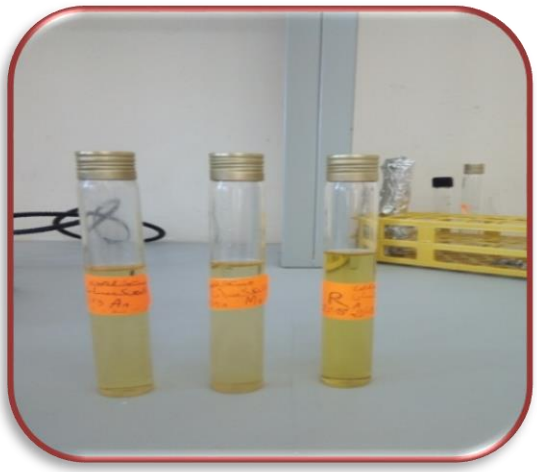
الملحق رقم (1) :عينات عباد الشمس المدروسة

عينة منطقة الهود

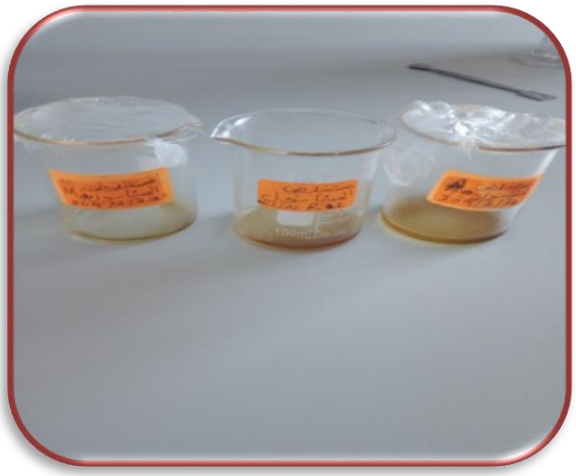
عينة منطقة مية صالح

عينة منطقة الجديدة

الملحق رقم(2) : نتائج استخلاص العينات

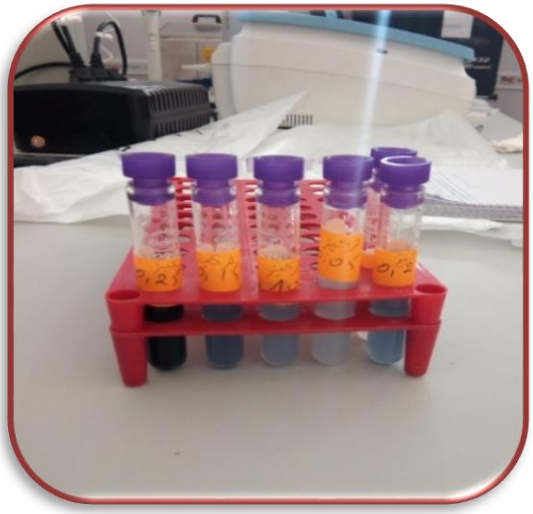


المستخلص الميثانولي

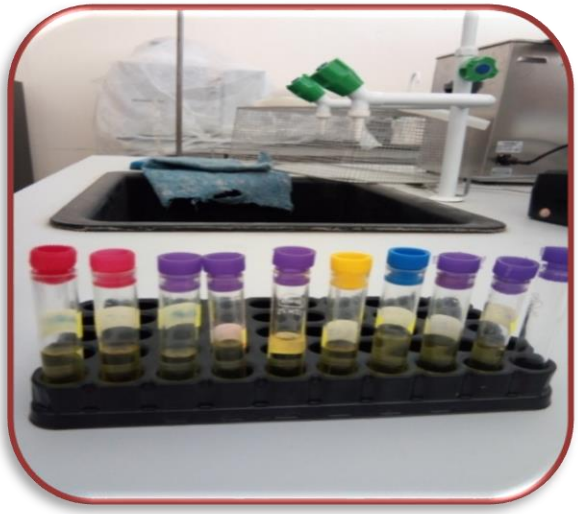


المستخلص الهكساني (الزيت)

الملحق رقم (3): نتائج التقدير الكمي للفينولات والفلافونويدات



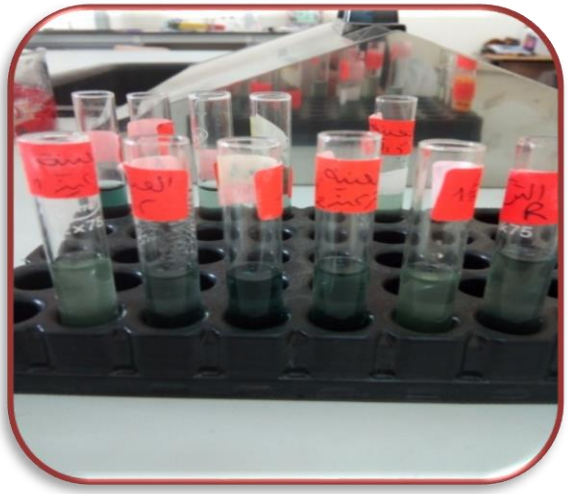
نتيجة الفينولات



نتيجة الفلافونويدات (الروتين)

الملحق رقم (4) :نتائج اختبار الفعالية المضادة للأكسدة

نتيجة اختبار DPPH



نتيجة اختبارTAC

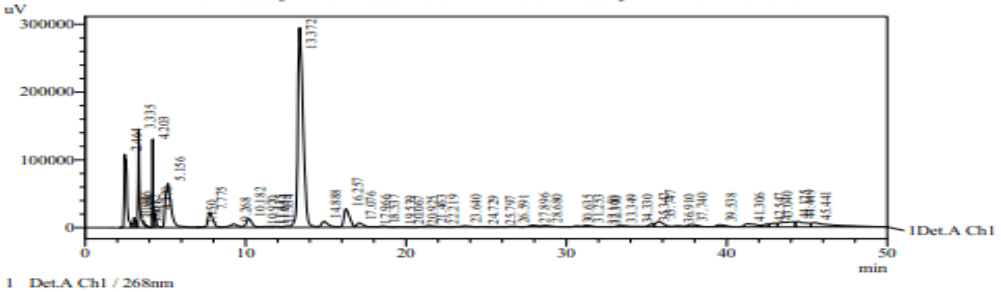
الملحق رقم (5): نتائج HPLC للعينة A

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
Université Echahid Hamma Lakhdar d'EL Oued
مخبر الموارد الصحراوية ترقيتها وتكنولوجيتها
Laboratoire de Valorisation et Technologie des Ressources Sahariennes

Sample Information

Acquired by	: Admin
Sample Name	: SE-Kaddouj-A
Sample ID	: SE-Kaddouj-A
Vail#	:
Injection Volume	: 20 uL
Data Filename	: SE-Kaddouj-A
Method Filename	: Noumia21 mc
Batch Filename	:
Report Filename	: dis0.lcr
Date Acquired	: 14-05-2018 1
Data Processed	: 14-05-2018 1

Chromatogram
SE-Kaddouj-A14 C:\LabSolutions\Data\2018\SE-Kaddouj-A14.14-05-2018-43.lcd



1 Det.A Ch1 / 268nm

PeakTable

Detector A Ch1 268nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	2.464	1269006	108275	7.308	11.264
2	3.046	131385	14772	0.757	1.537
3	3.168	52143	8970	0.300	0.933
4	3.335	949529	143719	5.468	14.951
5	3.612	9409	2085	0.054	0.217
6	3.816	5304	1694	0.031	0.176
7	4.203	508621	130760	2.929	13.603
8	4.370	185289	22002	1.067	2.289
9	5.156	1627138	65101	9.370	6.773
10	7.150	1292	95	0.007	0.010
11	7.775	498121	22282	2.869	2.318
12	9.268	182967	5164	1.054	0.537
13	10.182	319962	12342	1.843	1.284
14	10.970	19154	1092	0.110	0.114
15	11.435	37295	1492	0.215	0.155
16	11.654	13929	1415	0.080	0.147
17	11.934	41078	1515	0.237	0.158

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
18	13.372	6843366	294683	39.409	30.656
19	14.888	270807	8973	1.559	0.933
20	16.257	668965	27280	3.852	2.838
21	17.076	187500	6423	1.080	0.668
22	17.966	21756	902	0.125	0.094
23	18.537	56671	1662	0.326	0.173
24	19.539	20719	633	0.119	0.066
25	20.067	8282	365	0.048	0.038
26	20.925	12807	729	0.074	0.076
27	21.463	83546	2028	0.481	0.211
28	22.219	19525	769	0.112	0.080
29	23.640	83648	1828	0.482	0.190
30	24.729	15236	481	0.088	0.050
31	25.797	10048	344	0.058	0.036
32	26.591	36293	1097	0.209	0.114
33	27.896	97157	2675	0.559	0.278
34	28.680	92480	2207	0.533	0.230
35	30.635	38657	1442	0.223	0.150
36	31.253	82732	2445	0.476	0.254
37	32.150	4263	234	0.025	0.024
38	32.390	4659	251	0.027	0.026
39	33.349	99288	2187	0.572	0.228
40	34.330	32494	896	0.187	0.093
41	35.342	100900	4485	0.581	0.467
42	35.747	283695	7969	1.634	0.829
43	36.910	61657	1797	0.355	0.187
44	37.740	164083	3736	0.945	0.389
45	39.538	137381	3126	0.791	0.325
46	41.306	251874	4715	1.450	0.491
47	42.547	98475	4157	0.567	0.433
48	43.040	167875	5698	0.967	0.593
49	44.125	461407	7713	2.657	0.802
50	44.449	377814	8059	2.176	0.838
51	45.441	617512	6484	3.556	0.674
Total		17365193	961248	100.000	100.000

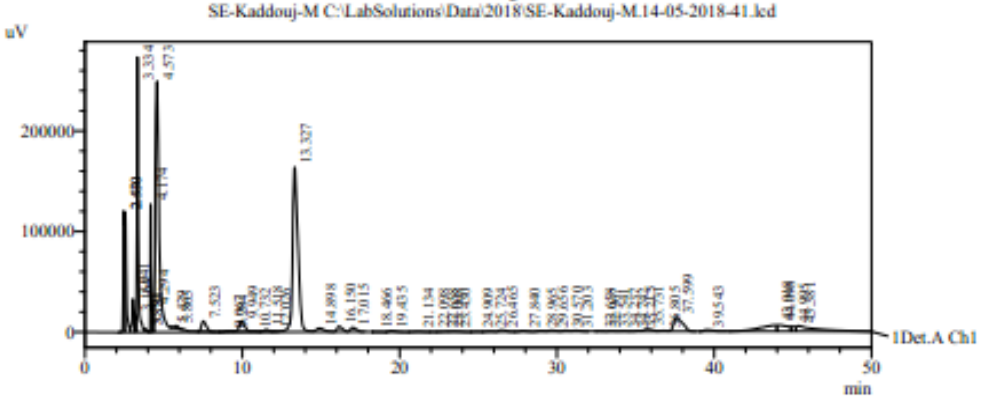
الملحق رقم(6) : نتائج HPLC للعينة M

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
Université Echahid Hamma Lakhdar d'EL Oued
مخبر الموارد الصحراوية ترقيتها وتكنولوجيتها
Laboratoire de Valorisation et Technologie des Ressources Sahariennes

Sample Information

Acquired by	: Admin
Sample Name	: SE-Kaddouj-M
Sample ID	: SE-Kaddouj-M
Vail#	:
Injection Volume	: 20 uL
Data Filename	: SE-Kaddouj-M
Method Filename	: Noumia21 mc
Batch Filename	:
Report Filename	: dis0.lcr
Date Acquired	: 14-05-2018 9
Data Processed	: 14-05-2018 1

Chromatogram
SE-Kaddouj-M C:\LabSolutions\Data\2018\SE-Kaddouj-M.14-05-2018-41.lcd



1 Det.A Ch1 / 268nm

PeakTable

Detector A Ch1 268nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	2.470	546979	120614	3.454	9.830
2	2.550	893350	119243	5.641	9.719
3	3.041	263337	33215	1.663	2.707
4	3.164	99863	17621	0.631	1.436
5	3.334	1571541	273587	9.923	22.298
6	3.791	2660	933	0.017	0.076
7	3.884	6530	1215	0.041	0.099
8	4.174	500718	127196	3.162	10.367
9	4.294	113584	25411	0.717	2.071
10	4.573	4593370	249568	29.004	20.340
11	5.429	2268	502	0.014	0.041
12	5.805	47728	2584	0.301	0.211
13	7.523	219834	10339	1.388	0.843
14	9.067	17766	909	0.112	0.074
15	9.284	15332	921	0.097	0.075
16	9.949	251241	10464	1.586	0.853
17	10.732	7824	454	0.049	0.037

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
18	11.518	35821	1888	0.226	0.154
19	12.026	2174	200	0.014	0.016
20	13.327	3862246	163848	24.387	13.354
21	14.898	126167	3547	0.797	0.289
22	16.150	127751	5397	0.807	0.440
23	17.015	106662	4209	0.673	0.343
24	18.466	2680	94	0.017	0.008
25	19.435	38105	1167	0.241	0.095
26	21.134	17749	456	0.112	0.037
27	22.098	2054	100	0.013	0.008
28	22.658	5071	317	0.032	0.026
29	23.008	11160	461	0.070	0.038
30	23.430	26325	627	0.166	0.051
31	24.909	4397	166	0.028	0.014
32	25.724	19603	562	0.124	0.046
33	26.465	51650	1615	0.326	0.132
34	27.840	26743	845	0.169	0.069
35	28.965	24082	737	0.152	0.060
36	29.656	37174	1085	0.235	0.088
37	30.570	28294	914	0.179	0.075
38	31.203	25566	841	0.161	0.069
39	32.658	4134	229	0.026	0.019
40	32.967	1623	143	0.010	0.012
41	33.541	9684	300	0.061	0.024
42	34.237	9430	270	0.060	0.022
43	34.742	1679	140	0.011	0.011
44	35.215	14380	627	0.091	0.051
45	35.731	82394	2392	0.520	0.195
46	36.805	22996	664	0.145	0.054
47	37.599	544534	14119	3.438	1.151
48	39.543	54947	1414	0.347	0.115
49	43.918	463513	6183	2.927	0.504
50	44.098	296190	6211	1.870	0.506
51	44.995	89898	4873	0.568	0.397
52	45.381	506221	5552	3.196	0.453
Total		15837021	1226966	100.000	100.000

الملحق رقم (7): نتائج HPLC للعينة R

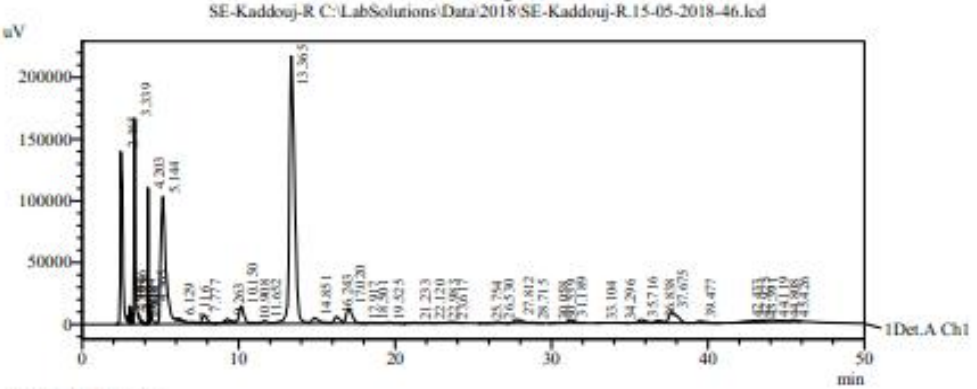
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
Université Echahid Hamma Lakhdar d'EL Oued
مخبر الموارد الصحراوية ترقيتها وتكنولوجيتها
Laboratoire de Valorisation et Technologie des Ressources Sahariennes

Sample Information

Acquired by	: Admin
Sample Name	: SE-Kaddouj-1
Sample ID	: SE-Kaddouj-1
Vail#	:
Injection Volume	: 20 uL
Data Filename	: SE-Kaddouj-1
Method Filename	: Noumia21 mc
Batch Filename	:
Report Filename	: dist0.lcr
Date Acquired	: 15-05-2018 1
Data Processed	: 15-05-2018 1

Chromatogram

SE-Kaddouj-R C:\LabSolutions\Data\2018\SE-Kaddouj-R.15-05-2018-46.lcd



1 Det.A Ch1 / 268nm

PeakTable

Detector A Ch1 268nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	2.465	1478010	139775	11.069	16.108
2	2.944	6159	1738	0.046	0.200
3	3.046	99293	14714	0.744	1.696
4	3.171	56373	9112	0.422	1.050
5	3.339	1002105	166011	7.505	19.131
6	3.604	7432	1704	0.056	0.196
7	3.818	4999	1505	0.037	0.173
8	3.948	1142	222	0.009	0.026
9	4.203	429653	110389	3.218	12.721
10	4.365	146251	15804	1.095	1.821
11	5.144	2615003	103213	19.585	11.894
12	6.129	25372	1137	0.190	0.131
13	7.116	6032	404	0.045	0.047
14	7.777	129820	6187	0.972	0.713
15	9.263	59700	2794	0.447	0.322
16	10.150	328881	14341	2.463	1.653
17	10.908	23116	1022	0.173	0.118

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
18	11.652	75210	2289	0.563	0.264
19	13.365	4980141	216715	37.298	24.975
20	14.851	168047	4601	1.259	0.530
21	16.243	141957	5599	1.063	0.645
22	17.020	335502	12324	2.513	1.420
23	17.917	1339	98	0.010	0.011
24	18.501	25950	693	0.194	0.080
25	19.525	29136	829	0.218	0.096
26	21.233	23528	562	0.176	0.065
27	22.120	13114	504	0.098	0.058
28	22.983	8294	311	0.062	0.036
29	23.617	37750	928	0.283	0.107
30	25.754	4256	151	0.032	0.017
31	26.530	29816	1090	0.223	0.126
32	27.812	114038	3088	0.854	0.356
33	28.715	20953	668	0.157	0.077
34	30.058	1930	127	0.014	0.015
35	30.539	14169	515	0.106	0.059
36	31.189	81813	2669	0.613	0.308
37	33.104	1352	96	0.010	0.011
38	34.296	3517	164	0.026	0.019
39	35.716	90873	2664	0.681	0.307
40	36.838	68209	1932	0.511	0.223
41	37.675	336255	8753	2.518	1.006
42	39.477	58496	1436	0.438	0.166
43	42.433	28637	1039	0.214	0.120
44	42.925	44065	1696	0.330	0.196
45	43.391	31210	1776	0.234	0.205
46	44.119	111513	1919	0.835	0.221
47	44.808	19094	914	0.143	0.105
48	45.426	32667	1537	0.245	0.177
Total		13352192	867738	100.000	100.000

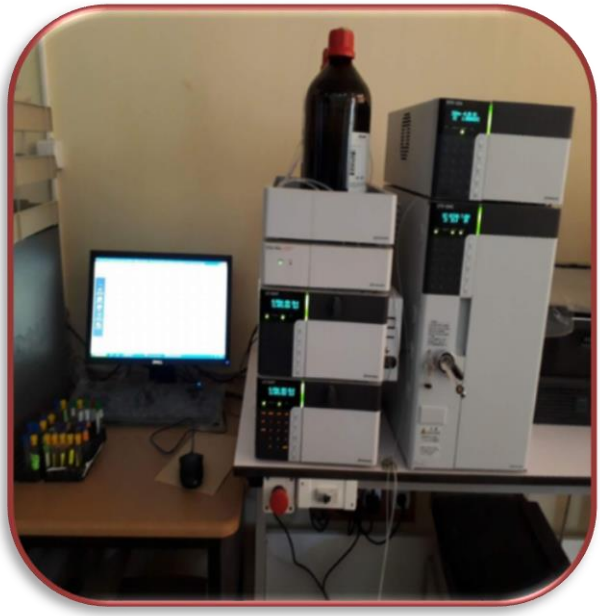
الملحق رقم (8): زمن مكوث وترميز المركبات الفينولية المرجعية

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

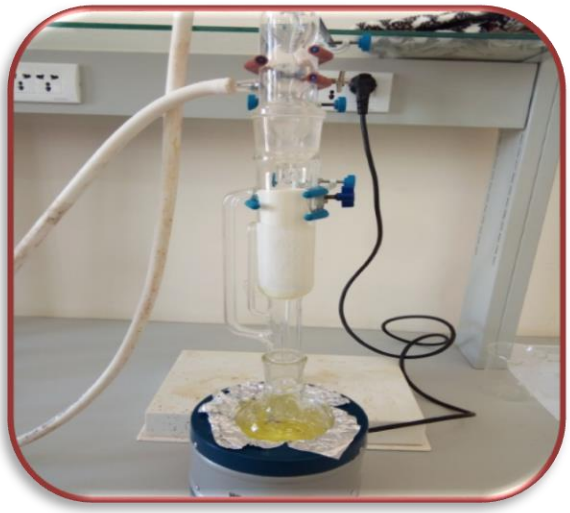
Lamda =268nm

الملحق رقم (9): الأجهزة المستعملة

UV-Visible



كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC



تركيبة السوكسليت

جهاز Réfractométre

الحاضنة

ميزان حساس

جهاز التبخير الدوار

حمام مائي لعينات TAC