رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

المركز الجامعي بالوادي

معهد العلوم والتكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ليسانس أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد الطالبتان: **دحة فاطمة نسرين–سعيدي إلهام**

بعنوان:

التقدير الكمي للمركبات الفينولية في بعض الحمضيات

نوقشت يوم:

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

بوبكري شريفة	**استادة بالمركز الجامعي بالوادي**	رئيسا
التجاني سكينة	**استادة بالمركز الجامعي بالوادي**	مناقشا
بوقوادة مصطفى	**أستاذ مساعد بالمركز الجامعي بالوادي**	مؤطرا

السنة الجامعية: 2011-2012

تشكرات

الحمد لله عز وجل حمدا طيبا مباركا ملأ السماوات و الأرض و ما بينهما على نعمه العظيمة و على توفيقه لنا في انجاز هذا العمل المتواضع الذي يعد من الفيض ذرة راجين من المولى عز وجل التوفيق و السداد و النجاح لمن طرق يوما بابا يطلب فيه علما لينير به أمته.

كما لا يفوتنا أن نتقدم بالشكر الخالص للأستاذ المؤطر " **بوقوادة مصطفى** " الذي شرفنا بقبوله تأطيرنا و الذي أمدنا بالنصح و التوجه بكل أمانة و إخلاص كما نتقدم بالشكر الخالص إلى الأستاذان **ربيعي عبد الكريم** و **محمد الأخضر بالفار** اللذان قدما لنا يد العون وعملا على تحفيزنا ونصحنا.كما نتقدم بخالص تشكراننا إلى الأستاذ الدكتور **التهامي العانز** الذي رحب بنا لانجاز هذا العمل في مخبر تثمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية(VTRS)، كما لا ننسى الأستاذ **طلبة علي** الذي كان لنا عونا وقدم لنا النصح و الإرشاد سعيا من أجل إنجاح عملنا هذا.

إلى الأستاذ الفاضل **خلف عبد الحميد**.

كما وجب علينا تقديم الشكر و التقدير لمن كد و تعب معنا و سهر على إنجاح عملنا هذا من قريب أو بعيد.

فاطمة نسرين -إلهام

الإهداء

بسـم الله الرحمن الرحيم

واعشق عمري لأني إذا متت أخشى من دمع أمي.

إلى أغلى هدية وهبني الله إياها أمي الغالية التي صورت لي الحياة شجرة حب وتحملت مني متاعب هذا المشوار بصبر جميل ....."

أبي العزيز الذي وفر لي سبل التعلم وجعلته شعار وجودي وعنوان دربي ....."

إلى جدتاي الغاليتين إلى من كانوا حشدا لهمتي كلما راو ضجرا أو توان مني في بحثي إخوتي الأعزاء إلى شوقي وخطيبته فاطمة إلى العروسي وخطيبته عائشة إلى يوسف و محمد إلى أحلام والجبارية ومنيا وأخيرا بن سالم، إلى من أحبني بصمت وتحمل مني كل صغيرة وكبيرة، إلى من كانوا ملاذي وملجئي، إلى من آثروني على أنفسهم، إلى من قاسموني كل لحظة من حياتي رفيقتي دربي في مدرسة الحياة قعيد أمنة ورضواني جبارية إلى من صبرت عليا وتحملتني في أسوء ظروفي شريكتي في المذكرة سعيدي الهام، إلى من ساندتني وكانت دعما لي في دراستي همامي هادية، إلى رجاء وأمينة وحبيبة والى كل أفراد دفعتي دون استثناء إلى من تتلمذت على أياديهم والى من أمدوني بنصائحهم وتوجيهاتهم " أساتذتي " إلى الساهرين على حمل مشعل العلم ليضيئوا للأجيال طريق الهدى والتقدم.

إلى كل الأهل والأحباب كل باسمه .

فاطمة نسرين

الإهداء

بسـم الله وصلاة والسلام على رسول الله الرحمة المهداة والسراج المنير
بعد الحمد الله والثناء لمن جلت صفاته وأسمائه العلى أهدي ثمرة هذا العمل المتواضع:
إلى سندي وقوتي وملاذي إلى دنياي وبهجتي وفؤادي
إلى نبع الصفاء... إلى كنز الدنيا... إلى من سهرت الليالي لراحتي رغم الشقاء... إلى التي رافقتني دعواتها دائما فكانت الأنيس في وحدتي... إلى من يهتز لها كياني وروحي... إلى من علمتني الصبر... إلى التي لو أفنيت عمري لأرضيها ما أوفيت حقها... إلى من أحيا لسعادتها ... إليك أنت **"أمي"**الغالية حفظك الله.
إلى من احمل اسمه بكل فخر ... وجعلته شعار وجودي... وعنوان دربي... وعلمني من أكون وكيف أكون ... وتحمل معي متاعب هدا المشوار بصبر جميل... ووفر لي سبيل التعلم ... إليك أنت **"أبي "**العزيز حفظك الله .
إلى الذي كان لي عونا وسندا في هدا المشوار أخي العزيز **" محمد"** حفظه الله ورعاه.
إلى أختي الكبرى والغالية **"فتيحة"** وزوجها المحترم**"جابر".**
إلى عصافير البيت **"حكيمة ,صابرين , يوسف"** رعاهم الله.
إلى روح جدي الطاهرة رحمه الله وجدتاي وجدي أطال الله في أعمارهم.
إلى أعمامي وعماتي وأخوالي وخالاتي وأبنائهم كل باسمه.
إلى كافة أفراد **"عائلة سعيدي"**من قريب أو بعيد.
إلى توأم روحي بيت سري " **إلهام ".**
إلى التي قاسمتني مر وحلاوة هدا العمل الصديقة الغالية والوفية **"فاطمة نسرين".**
إلى اللواتي كنا رفقا لي طيلة دراستي الجامعية **أمينة و حبيبة** والغاليتان **"هادية همامي و جهاد غربي".**
إلى اللواتي كنا ذخرا وسندا لي في السراء والضراء صديقاتي الغاليات والمخلصات **"فوزية , إيمان ,رشيدة ,عبلة , عايدة , كريمة ....** والى أهل بلدية تغزوت الكرام بالأخص **عائلة دحه صلاح الدين** وعائلة **"عوادي عبد الكريم" .**
إلى كافة معلمي وأساتذتي الكرام طيلة الفترة الدراسية.
إلى كل من أنار بعلمه عقل غيره أهدى بالجواب الصحيح حيرة سائليه.
إلى كل طلبة الكيمياء العضوية دفعة 2012.
إلى كل من ذكره قلبي ونسيه قلمي .

إلـهام

الفهرس

العنوان	الرقم الصفحة
مقدمة عامة	
الفصل الأول :عموميات حول الحمضيات	
I – الحمضيات	03
1-I تعريف الحمضيات	03
2-I بعض الصفات الهامة للحمضيات	03
1-2-I الظروف الملائمة للنمو	03
3-2-I الوصف الظاهري العام لأشجار الحمضيات	03
I- 3 التوزيع الجغرافي للحمضيات	04
I- 4 إنتاج الحمضيات في الجزائر	04
5-I التصنيف النظامي للحمضيات	05
6-I أنواع وأصناف الحمضيات	06
1-6-I البرتقال	06
1-1-6-I تعريف	06
2-1-6-I التصنيف العلمي	07
3-1-6-I دلائل الجودة	07
4-1-6-I الفوائد العلاجية لفاكهة البرتقال	07
2-6-I الليمون	08
1-2-6-I تعريف	08
2-2-6-I التصنيف العلمي	09
3-2-6-I دلائل الجودة	09
4-2-6-I الفوائد الليمون العلاجية	09
7-I القيمة الغذائية لثمار الحمضيات	10
الفصل الثاني: المركبات الفينولية الطبيعية	
II- المركبات الفينولية الطبيعية	13
1-II تعريف	13
2-II الاصطناع الحيوي الأولي للمركبات الفينولية (مصدر المركبات الفينولية)	14
II -2-1 الاصطناع انطلاقا من حمض شكيميك	14
2-2-II الاصطناع انطلاقا من عديد الأستات	15
3-II أقسامها	15
II-3- 1 عائلة المركبات الفينولية البسيطة	15

II-3-1-1 أحماض هيدروكسيبنزويك	15
II-3-1-2 أحماض هيدروكسيسيناميك	16
II-3-1- 3 الكومارينات	17
II-3-1-3-1-3 تعريف	17
II-3-1- 3-2 تصنيف الكومارينات	18
II-3-1- 3-3 الدور الفيزيولوجي	18
II-3-1-3-4-3 التوزيع	18
II-3-2 الفلافونيدات	19
II-3-2-1-3 تعريف	19
II-3- 2-2 التوزيع	19
II-3-2-3-3 تصنيف الفلافونيدات	19
II-3-3-3 المركبات الفينولية المتواجدة على صورة بوليميرات	20
II-4 الخصائص العامة للفينولات والفلافونيدات	22
II-5 الاصطناع الحيوي للفينولات	26
II -6 العلاقات بين البنى الالكترونية و الخواص الكيميائية للفينولات	26
II-6-1-البنية الالكترونية و الخاصية الحامضية للفينولات	26
II-6-2-الخواص الذاتية لمجموعة هيدروكسيل الفينولات	27
II-6-2-1-تشكيل الرابطة الهيدروجينية	27
II-5-2-2- تشكيل معقدات مع المعادن	28
الفصل الثالث: الجانب العملي	
III - الأجهزة و الأدوات المستعملة وطرق العمل	30
III- 1 الأجهزة و الأدوات و المواد المستعملة	30
III-1 -1 الأجهزة المستعملة	30
III-1 -1-1 جهاز مطيافية الأشعة (*UV-Visible*)	30
III-1 -1-2 جهاز كروماتوغرافيا السائل عالية الأداء (HPLC)	31
III-1 - 2 الأدوات المستعملة	32
III-1 - 3 - المواد الكيميائية المستعملة	34
III- 1- 4 العينات المستعملة	34
III -2- طرق العمل	35
III- 2 - 1 التجربة الأولى	35
III- 2 -1-1 تقدير كمية الفينولات الكلية	35

III- 2- 2 التجربة الثانية	38
III- 2 - 2 -1 تقدير كمية سكر الفراكتوز	38
III - 3- مناقشة النتائج التجربة الأولى والثانية	40
III- 3- 1 تقدير كمية الفينولات	40
III - 3- 2 تقدير كمية سكر الفراكتوز	40
قائمة المراجع	42
الخاتمة	45
ملحق	48
ملخص	53

قائمـــة الرمـــوز

PH	درجة الحموضة
IR	الاشعة تحت الحمراء
UV-VIS	الأشعة الفوق البنفسجية- المرئية
HPLC	كروماتوغرافيا السائلة عالية الاداء
λ_{MAX}	طول الموجة الأعضمي
A	الإمتصاصية (الشدة الضوئية)

قائمة الجــداول

الجدول	العنوان	الصفحة
الفصل الأول		
الجدول رقم I-1	يوضح التصنيف النضامي للحمضيات	05
الجدول رقم I -2	يوضح الأحماض المتواجدة و الصيغ الكيميائية لها	11
الفصل الثاني		
الجدول رقم II-1	يوضح تصنيف أحماض هيدروكسيبنزويك	16
الجدول رقم II-2	يوضح تصنيف أحماض هيدروكسسيسينناميك	17
الجدول رقم II-3	أنواع المركبات الفلافانويدية	20
الجدول رقم II-4	بعض المركبات الفينولية المستعملة في الطب و الصيدلة	23
الجدول رقم II-5	بعض المركبات الفلافونيدات المستعملة في الصناعة الدوائية	25
الفصل الثالث		
الجدول رقمIII-1	بعض الخصائص لعصير العينتين (ليمون – برتقال)	35
الجدول رقمIII-2	النتائج المتحصل عليها لكمية الفينولات المقدرة للعينتين	38
الجدول رقمIII-3	يوضح الشروط التجريبية لجهاز HPLC	38
الجدول رقمIII-4	يوضح نتائج جهازHPLC لعصير العينتين من الفراكتوز .	39

قائمة الأشكال

الشكل	العنوان	الصفحة
الفصل الاول		
الشكل رقم I-1	صورة لأنواع مختلفة من الحمضيات	06
الشكل رقم I-2	صورة لحمضيات البرتقال	07
الشكل رقم I-3	صورة لحمضيات الليمون	09
الشكل رقم I-4	الصيغة الكميائية للفراكتوز	10
الشكل رقم I-5	الصيغة الكميائية لحمض الاسكوربيك	10
الفصل الثاني		
الشكل رقم II-1	نموذجين لمركبين غير فينوليين	13
الشكل رقم II-2	تصنيع الفينولات انطلاقا من حمض شيكيميك	14
الشكل رقم II-3	تصنيع الفينولات انطلاقا من عديد الأسيتات	15
الشكل رقم II-4	تشكل الكومارينات	17
الشكل رقم II-5	تصنيف الكومارينات	18
الشكل رقم II-6	الهيكل الفلافانويدي	19
الشكل رقمII-7-A	وحدة التانينات المتراكمة	21
الشكل رقمII-7-B	وحدة التانينات المتحللة	21
الشكل رقم II-8	جزيئة ليقنين	21
الشكل رقم II-9	الاصطناع الحيوي للفينولات	26
الفصل الثالث		
الشكل رقم III-1	مخطط لجهاز UV-VIS ثنائي الحزمة	31
الشكل رقم III-2	مخطط لجهاز HPLC	32
الشكل رقم III-3	التركيب التجريبي لعملية الترشيح	33
الشكل رقم III-4	صورة توضح ماصة دقيقة	33
الشكل رقم III-5	:صورة توضح الميزان	33

الشكل رقم III-6	صورة توضح جهاز pH متر	33
الشكل رقم III-7	صورة توضح انابيب اختبار	33
الشكل رقم III-8	صورة لبيشر	33
الشكل رقم III-9	صورة توضح جهاز قياس الناقلية	34
الشكل رقم III-5	صورة توضح كمية العصير من برتقالة فيA وليمونة في B	36

قائمة المنحنيات

المنحنى	العنوان	الصفحة
الفصل الثالث		
المنحنى رقم III-1	يوضح تغيرالشدة الضوئية بدلالة التركيز	36
المنحنى رقم III-2	يوضح المنحنى القياسي للفراكتوز	39

لقد خلق الله سبحانه وتعالى هذا الكون وجعله نظاما محكما، تعتمد فيه المخلوقات على بعضها البعض، فالإنسان منذ القديم بدأ يستعمل "الصيدلية الطبيعية"، فقد ربط العلاقة بين النباتات البرية التي تغطي وجه الأرض وبين الأمراض التي يصاب بها، فاستعمل الحشائش والأعشاب أو جزء منها (كالجذور، الأوراق، البذور،الثمار) في المداواة إلى جانب استعمالات أخرى، فالحضارات القديمة على اختلاف ثقافاتها ومواطنها كلها تقدم أدلة قاطعة على استعمال النباتات واستخلاص مواد عديدة منها، وهذا ما دفع الباحثين لدراستها و تحليلها كميائيا.

فثمار الحمضيات مثلا كانت هدفا للعديد من الدراسات الفيتوكميائية التي ادت الى فصل عدد كبير من المركبات اهمها الفينولات والفلافونيدات والكومارينات، حيث اختبرت الحمضيات على اسس كميائية و بيولوجية، فمن الناحية الكميائية هو احتواء الحمضيات على المركبات الفينولية فالكثير من انواع الحمضيات اثبتت قدرتها العلاجية لكثير من الامراض حيث تستعمل في الطب الشعبي .

يوجد في الجزائر عدة انواع من الحمضيات وقد انجز على البعض منها العديد من الابحاث و تم فصل منها عدد كبير من المركبات الكينيائية .

و من بين انواع الحمضيات التي قمنا بدراستها بمخبر تثمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية بالمركز الجامعي بالوادي والمتمثلة في عينتي الليمون , البرتقال

و قد تم تقسيم هذا العمل الى ثلاثة فصول:

- ✓ الفصل الاول: هوعبارة عن مدخل للحمضيات: تعريفها , تصنيفها و استعمالاتها الطبية.
- ✓ الفصل الثاني: تم فيه التحدث عن المركبات الفينولية تعريفها تصنيفها وخصائصها مع تحديد الصيغ الكيميائية لمختلفها .
- ✓ الفصل الثالث: خص الطرق العملية المخبرية المتبعة خلال هذا البحث من طرق التحليل الطيفي باستعمال جهاز الاشعة فوق البنفسجية والمرئية والكروماتوغرافية السائلة عالية الاداء.

متبوع بتحليل النتائج المتحصل عليها و مناقشتها.

و اخيرا الخاتمة قيمنا فيها نتائج هذا البحث.

الملخص:

تحتوي النباتات على عدة مركبات فعّالة من بينها ما هو ناتج عن الأيض الثانوي، لذلك تشكل هذه المنتجات الطبيعية و خاصة تلك التي تنتج المركبات المتعدّدة الفينولات حيزا كبيرا من البحث في المجال الصيدلاني لأن هذه المركبات تستعمل كمضادات للالتهاب و مثبطات للإنزيمات و مضادات للأكسدة.

في هذا السياق حاولنا تقدير الكمي للمركبات الفينولية لعصير الحمضيات البرتقال (*citrus urantium*) والليمون(*citrus limonium*) ، بينت نتائج التقدير الكمي لهذه المركبات بطريقة Folin-Ciocateu أنها تحوي بين 0.13 و 0.22 ميليغرام مكافئ حمض الغاليك / غرام

دل التحليل بواسطة HPLC للسكريات في العصائر المدروسة على وجود الفراكتوز بـ 3.45 – 19.95 مغ/غ

يمكننا القول من خلال هذه الدراسة أن عصائر الحمضيات المدروسة لها كمية معتبرة من المركبات الفينولية وسكر الفراكتوز .

الكلمات المفتاحية: الحمضيات، البرتقال(*citrus urantium*) ، الليمون(*citrus limonium*) ، المركبات الفينولية، سكر الفراكتوز، مطيافيةUV-Visible ،كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC .

Résumé

Les plantes renferment de nombreux principes actifs où certains sont issus du métabolisme secondaire. A cet effet, les métabolites secondaires font l'objet de nombreuses recherches, ceci est notamment le cas des polyphénols végétaux qui sont largement utilisés en thérapeutique comme vasculoprotecteurs, anti-inflammatoires, inhibiteurs enzymatiques ou antioxydants.

Dans ce contexte nous avons tenté d'évaluer la quantification phénoliques des jus des agrumes : orange (*citrus aurantium*) et citrus(*citrus limonium*) . L'analyse quantitative de ces jus en composés phénoliques par méthode Folin-Ciocateu , a donné des teneurs allant de 0,13 à 0,22 mg GAE/ g .

L'analyse par la chromatographie HPLC des sucres , montre que les jus contient de 3.45-19.95 mg/g fructuse

D'après les résultats obtenus dans ce travail, on peut dire que les jus des agrumes possèdent une quantité considérable de composés phénoliques et de fructose.

Mots clés : agrumes, orange (*citrus aurantium*) , citrus(*citrus limonium*), composés phénoliques, fructose, spectrophotomètre UV-Visible , HPLC

الفصل الاول
عموميات حول الحمضيات

I – الحمضيات

I–1 تعريف الحمضيات:

الحمضيات أو الموالح عبارة عن مجموعة من الأشجار، تواجد غدد زيتية في أوراقها تكسبها رائحة عطرية مميزة، وثمار الحمضيات ذات قيمة غذائية عالية لما تحتويه من فيتامين(C) ومن أملاح معدنية وبعض العناصر مثل الكالسيوم و البوتاسيوم والفسفور والحديد وغيرها، [1] وهي من أهم الفواكه الشتوية التي يجب تناولها لأنها تدعم مناعة الجسم، نستعمل بعض ثمار الحمضيات طازجة وبعضها تستعمل كعصير وأحيان مع الماء والسكر وفي بعض الاحيان تستعمل قشورها، وهي ذات فوائد عديدة والتي سنحاول الغوص في محيطها الواسع، في البداية نتعرف على موطنها الأصلي واشتقاق اسمها: الموطن الأصلي لها حسب أقوال رجال التاريخ هو الصين ويصفونه رمزا للسعادة تم نقله إلى البلد الأوروبي البرتغال ومنه اشتق اسم البرتقال. [2]

I-2 بعض الصفات الهامة للحمضيات:

I-2-1 الظروف الملائمة للنمو:

معظم الحمضيات يمكنها أن تنمو في أنواع مختلفة من التربة، ولكن تبين أن التربة الرملية الخفيفة والجيدة الصرف والتهوية أفضل بكثير من بقية الأنواع، كما أن مستوى الماء الأرضي يجب أن يكون لا يقل عن120سم، وأن تكون حامضية التربة (pH) ما بين 5-7 وهناك علاقة كبيرة بين نمو الجذور وكمية الأكسجين الذي يتخلل جزيئات التربة، ولهدا يجب تفكيك التربة وإضافة المواد العضوية التي تزيد من خصوبتها، وتساعد على سهولة حركة الهواء، وتحسين خواص التربة.[1]

I-2-2 الوصف الظاهري العام لأشجار الحمضيات:

• **<u>الأوراق:</u>** أنواع هذا الجنس بسيطة يميزها وجود انتفاخ بين نصل الورقة والعنق، الأوراق ذات أعناق مجنحة أو عديمة الأجنحة بدرجات متفاوتة تبعا لأنواعها، ونصل الورقة جلدي ذو ملمس ناعم يختلف في الشكل والحجم وطبيعة القمة ودرجة تسنين الحافة تبعا لأنواعها وبأنسجة النصل غدد زيتية عديدة شفافة تظهر بوضوح إذا ما فحصت الأوراق وهي معرضة للضوء.[3]

• **الزهرة:** خنثى حشرية التلقيح، بتلات التويج منفصلة سميكة جلدية بيضاء اللون قد تكون ملونة من سطحها السفلي بلون أحمر، لها رائحة جذابة ومميزة، ويتميز البرتقال بوسرة واليوسفي والليمون العجمي بعقم الطلع ويتميز عضو التأنيث في أزهار الموالح عموما بإلتحام الطبقات الخارجية. [3]

• **الثمرة:** لبية متحورة تعرف بالبرتقالية وتميزها القشرة بطبقتها الملونة والبيضاء، واللب المكون من الفصوص بأكياسها العصيرية المميزة لثمار الموالح والتي لا توجد بثمار من أنواع الفاكهة الأخرى .[3]

• **البذرة:** وغالبا ما تحتوي على أكثر من جنين واحد (بذرة متعددة الأجنة) وفي بعض أنواع التهجين تكون بذورها وحيدة الأجنة، وقد تخلو الثمار من البذور تماما أو تشتمل على عدد ضئيل من البذور أو قد تحتوي علي بذور كثيرة.[3]

I- 3 التوزيع الجغرافي للحمضيات:

يتجه رأي معظم المؤرخين والعلماء إلى أن موطنها الأصلي هو المنطقة الاستوائية لجنوب شرق أسيا والممتدة من جزر الهند إلى الملايو وأوساط الصين، [2] أما الجزائر فتضم 32 ولاية منتجة 7 منها تنتج 80 % من نسبة الإنتاج وسجلت اثنتان منها فقط ارتفاعا بـ15 % مقارنة بالحملة السابقة، ويتعلق الأمر بولايتي الجزائر و غليزان، وانخفض إنتاج ولاية البليدة التي تمتلك 33 % من الإنتاج الوطني للحمضيات من مليون قنطار في الثلاثي الرابع لسنة 2010 إلى 602 ألف قنطار خلال نفس الفترة لسنة 2011. [4]

I- 4 إنتاج الحمضيات في الجزائر:

تنتج الجزائر حوالي 40 نوعا من الحمضيات منها 20 من البرتقال و 15 من الكليمنتين واليوسفي (المنذرين) و5 أنواع من الليمون الذي ينضج في الفصول الأربعة، و يعود تحسن الإنتاج خلال السنوات الثلاثة الأخيرة أساسا إلى الظروف المناخية الجيدة، حيث تتشكل زراعة الحمضيات في الجزائر 72 % من البرتقال 16 % منها من الكلامنتين و4 % من اليوسفي (المندرينة) و7 % من الليمون و1 % من الأنواع الأخرى، و تشهد الحمضيات في السوق وفرة كبيرة، ومن المنتظر أن تتراجع هذه الوفرة لتترك المجال لأنواع أخرى، حيث انخفضت نسبة المردودية بالقنطار إلى 185 قنطار للهكتار للموسم 2012/2011 مقابل 200 قنطار

للهكتار خلال الحملة السابقة، وتتربع زراعة الحمضيات على مساحة تقدر بـ65 ألف هكتار منها 55 ألف هكتار مخصصة للإنتاج.

وبهدف تشجيع الفلاحين لتجديد بساتينهم تمنح الدولة دعما لاقتلاع الأشجار القديمة وغرس أشجار جديدة وكذا في مجال نظام اقتصاد الماء، وتجدر الإشارة إلى أن إدخال تقنيات جديدة وأنواع جديدة ساهم في تحسين مردود البساتين فضلا عن العلاج ضد ذبابة الحمضيات (سيراتيت) مما أدى إلى تقليص تساقط الثمار. [4]

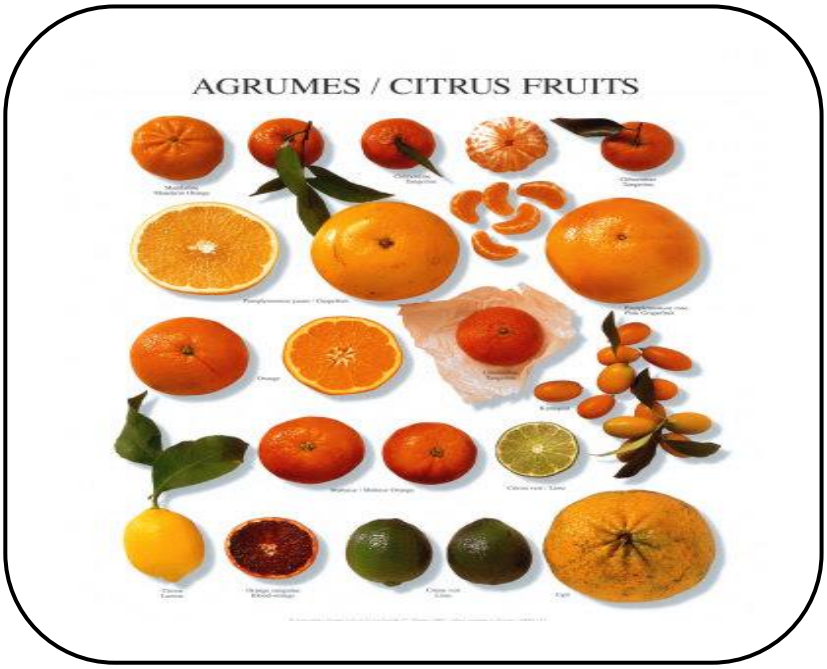
I-5 تصنيف النظامي للحمضيات:

الجدول(I-1) يوضح التصنيف النظامي للحمضيات[5]:

المملكة النباتية	
العالم	Eucariota
العويلم	Cormobionta
القسم	Spermaphyta
تحت قسم	Mamgnalaphytions
الصنف	Magnsliopsida
الرتبة	Rutales
العائلة	Rutaceae
تحت العائلة	Aurantiodese
القبيلة	Aurantiees
الجنس	Citrus

I-6 أنواع وأصناف الحمضيات:

تقسم أنواع وأصناف الحمضيات تبعا لخصائص ثمارها إلي أربعة مجاميع رئيسية هي:



أولا: البرتقال.

ثانيا: اليوسفي *mandarin* .

ثالثا : الموالح الحمضية.

رابعا : الليمون.

شكل(I-1): صورة لأنواع مختلفة من الحمضيات

I-1.6 البرتقال *citrus aurantium*:

I-1-6-1 تعريف:

يعتبر البرتقال من الفواكه المثيرة لشهية الطعام وهو منشط للدورة الدم، وكذلك يعتبر علاجا فعالا في حالة سوء الهضم المزمن حيث ينشط جهاز الهضم ويثير تنظيم العصارات الهضمية، يعرف علميا باسم *citrus aurantium*، فتناول برتقالة واحدة قبل الطعام يعتبر مشهيا وهناك 200 نوع من البرتقال والثمار الحمضية المشابهة له، يحتوي على 23 عنصرا جوهريا من العناصر الغذائية مثل، سكر الفواكه، الحديد، الكلس، الفسفور، وغيره ...[6]

I-6-1-2 التصنيف العلمي:

الشكل(I-2): صورة لحمضيات البرتقال

مملكة: نبات

النطاق: حقيقيات النوى.

الطائفة: ثنائيات الفلقة.

الرتبة: *Sapindales* .

الفصيلة: *Rutaceae* .

الجنس: *citrus*.

الاسم العلمي :*citrusaurantium c*[3].

I-6-1-3 دلائل الجودة:

من دلائل جودته: كثافة اللون وتجانسه وصلابة ثماره وكبر حجمها وشكلها الدائري ونعومة قشرتها وخلوها من العفن والعيوب بما في ذلك الأضرار الميكانيكية كالاحتكاكات والكدمات وسوء تلوين قشرة الثمرة وأضرار التجميد والتبريد والأضرار الناتجة عن الحشرات كما أن وجود النكهة تعتمد على نسبة المواد الصلبة الذائبة إلى الحموضة وعدم وجود أية مركبات تسبب النكهة غير المرغوبة بما في ذلك المركبات الناتجة عن عمليات التخمر[7].

I-6-1-4 الفوائد العلاجية لفاكهة البرتقال:

للبرتقال الكثير من الفوائد العلاجية نذكر منها:

- يصفي الدم ويقوي الأعصاب والقلب وينضم عمل الجهاز التنفسي.
- البرتقال يقوي العظام والشعر والأسنان ومشهي خصوصا للذين يشتكون من فقر الدم.
- مضاد للسعال والأنفلونزا وطرد للغازات ويزيد الكالسيوم في الجسم.
- يساعد على إزالة أثار التسمم نتيجة استعمال المواد الكيماوية ونافع لحالات القي .

• للبرتقال فائدة كبيرة في قشرته الخارجية وبعد غسله وتجفيفه وطحنه ينفع للاستعمال مع الحليب أو صنع الحلوى حيث له نكهة طيبة وعطر ولون طبيعي.

• البرتقال وعصيره مقوي للمعدة والأسنان ويزيل بعض أمراض اللثة ويفتت الحصى ويذيبها ويقلل من نسبة الدهون في الجسم (الكولسترول).

وهذا ويمتاز البرتقال باحتوائه على نسبة عالية من الفيتامين(C) والفلافونويدات مما يجعله غذاء مفيدا لتقوية الجهاز المناعي وتدعيم الأنسجة الضمة مثل الموجودة في المفاصل ... كما ثبت أيضا انه مقاوم للإصابة بالسرطان .

وللبرتقال قيمة غذائية كبيرة حيث أن (120)غرام تحتوي على (104) غرام ماء و(59) سعرة حرارية. **[8]**

I-6-2 الليمون ***Citrus limoniom*:**

I-6-2-1 تعريف:

نبات الليمون نبات شجري معمر يعرف علمياً باسم *Citrus limon* ويعتبر الليمون من أهم النباتات للاستعمال المنزلي سواء كغذاء أو كدواء ويعتبر الأسبانيون أكثر الأجناس استخداماً لليمون وتشير مؤلفاتهم إلى ذلك، حيث لا يوجد مرجع طبي خالياً من الحديث عن الليمون.

تحتوي ثمار الليمون على زيت طيار بنسبة 2.5% والذي يوجد في الغلاف الثمري للثمرة ويشكل مركب الليمونيين 70% من محتوى الزيت الطيار، كما تحتوي الثمرة على كومارينات وفلافونيدات وفيتامينات: (C) ومجموعة فيتامين (B) بالإضافة إلى مواد هلامية و سكاكر.[1]

I-6-2-2 التصنيف العلمي:

الشكل (I-3): صورة لحمضيات الليمون

المملكة: النبات.

النطاق: حقيقيات النوى.

الطائفة: ثنائيات الفلقة.

الرتبة: *Sapindales* .

الفصيلة: *Rutaceae* .

الجنس: *Citrus*.

الاسم العلمي: *Citrus limoniom*.

I-6-2-3 دلائل الجودة:

من دلائل جودته: كثافة وتجانس لونها الأصفر وحجم ثمارها و شكلها و نعومة قشرتها وصلابة ثمارها وخلوها من الإصابات المرضية والعيوب التي تشمل: أضرار التجميد، جفاف الثمار والأضرار الميكانيكية، صبغ القشرة أو وجود بقع حمراء والذبول أو سوء التلوين في القشرة .[7]

I-6-2-4 الفوائد الليمون العلاجية:

يحتوي الليمون على العديد من الفيتامينات التي لكل منها فائدة طبية مختلفة في مقاومة الأمراض من ناحية ومن ناحية أخرى للوقاية منها نذكر:

• للإقلاع عن التدخين: يشرب قشرة الليمون مغليا كالشاي صباحا لأنه ينقي الدم ويساعد على التخلص من التدخين.

• للبرص: يحرق قشر الليمون ويعجن في عسل ويدلك به البرص يوميا.

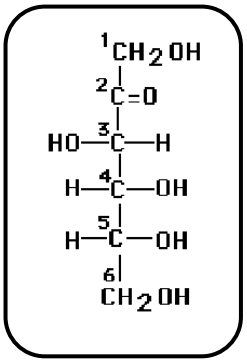
• للصداع: يدلك الرأس والصدغان والجبهة والعنق والكتفان بليمون تدليكا قويا مع التزام الدفء وشرب مغلي النعناع والقرنفل، ودهن النافوخ بزيت الحبة السوداء وتدليك بعد ذلك بليمونة.

• للنزيف الانفي: تغمس قطعة من القطن في عصير الليمون ويسد به الأنف.

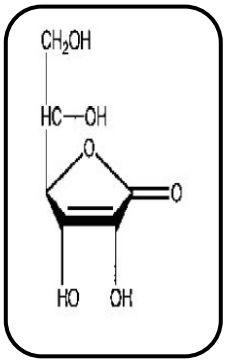
وعرف الليمون منذ القدم بتأثيراته العلاجية والجمالية، بل تأثيراته النفسية أيضا بمجرد أن تشم رائحته ترتفع المعنويات وينشرح الصدر، ويؤكد ذلك خبراء العلاج بروائح النباتات العطرية ولا يقتصر دور الليمون فقط على جعل الروح المعنوية أفضل، فهو يؤدي دور المادة المقوية للبشرة والمغذية لها وإستخدامه يؤدي إلى إنكماش المسامات الواسعة[8].

I-7 القيمة الغذائية لثمار الحمضيات:

تحتوي ثمار الحمضيات على فيتامين B_1 وفيتامينB_2 و B_{12} وفيتامين A وفيتامين P الذي ينظم قوة ونفاذية جدار الأوعية الدموية، كما تحتوي الحمضيات على أحماض سكرية مثل حامض أسكوربيك (فيتامين C) حيث يكون بين 42-55 ملغم لكل 100سم^3 من العصير، [3] وهو مركب غير ثابت يتحول بالأكسدة إلى حامض ديهيدروأسكوربك، ويسبب نقص فيتامين (C) في غذاء الإنسان مرض الإسقربوط، وتحتوي أيضا على مجموعة من الكربوهيدرات (السكريات) مختلفة مثل الجلوكوز والفراكتوز وهذا الأخير هو سكر أحادي كيتوني سداسي يوجد بصورة حلقية تشبه حلقة الفيران و يحتوي على ذرة كاربون أنومارية (غير متناظرة) وفي ما يلي نوضح الصيغ الكيميائية لكل من الفراكتوز في الشكل (I-4) وحمض الأسكوربيك في الشكل (I-5) [9].



الشكل (I-4): الصيغة الكميائية للفراكتوز.

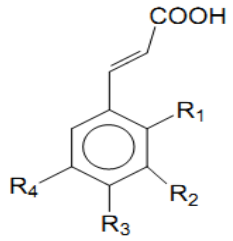
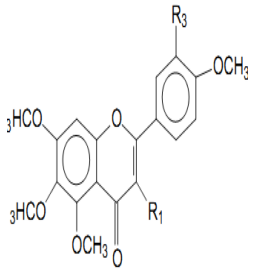
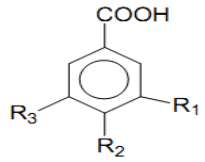
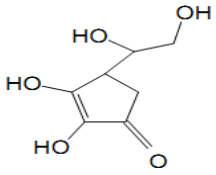
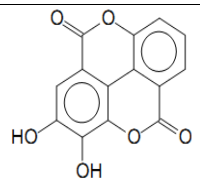


الشكل (I-5):الصيغة الكميائية لحمض الاسكوربيك.

كما أن ثمار الحمضيات غنية ببعض الأملاح المعدنية كالبوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم كما توجد كميات قليلة من معادن أخرى كالفسفور والبروم والكلور واليود والبورون والحديد والصوديوم والنحاس.

ويوجد بثمار الحمضيات أحماض مثل الترتريك، البنزويك، السكسنيك، الأكساليك، الفورميك والستريك، وهي تتلخص في الجدول التالي:

الجدول (I-2) يوضح الأحماض المتواجدة والصيغ الكيميائية لها:[10]

الصيغة	R_1	R_2	R_3	R_4	التسمية
	H	H	OH	OCH_3	Acide férulique
	H	H	OH	H	Acide –p- coumarique
	H	H	OH	OH	Acide caféique
	H	OCH_3	OH	OCH_3	Acide simapique
	H	H	OCH_3	/	Sinenétine
	H	OCH_3	H	/	Hexamethoxyflavone
	H	H	OCH3	/	Nobileine
	H	H	H	/	Seutelarime
	OCH_3	OCH_3	OCH_3	/	Heptamethoxyflavane
	OCH_3	H	OCH_3	/	Tamgérétim
	OH	OH	OH	/	Gallique
	/	/	/	/	Acide ascorbique
	/	/	/	/	Ellagique

الفصل الثاني
المركبات الفينولية

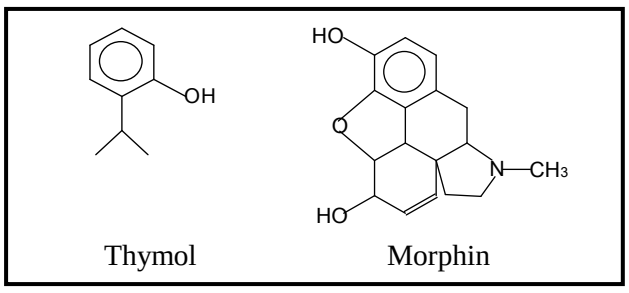
II-المركبات الفينولية الطبيعية

1-II تعريف:

تشكل المركبات الفينولية المستخلصة من النباتات حيزا كبيرا في حقل المنتجات الطبيعية نظرا لكثرة عددها ولتباين هياكلها البيانية، الأمر الذي يستدعي دراستها في مراجع متخصصة على هيئة مجموعات وفقا لهذه الهياكل.

والعنصر الأساسي المميز لها هو وجود حلقة بنزينية واحدة على الأقل، حاملة لمجموعة هيدروكسيلية حرة أو مرتبطة بوظيفة أخرى (إيثر، أستر، سكر) غير أن تعريفا كيميائيا صرفا للفينولات بهذه الطريقة يعد غير كاف لتشخيص المركبات الفينولية النباتية، إذ أن هناك منتجات أيضية ثانوية أخرى تشمل هذا التعريف أيضا ولكنها تنتمي إلى مجموعات كيميائية نباتية مختلفة مثل بعض القلويدات (كالمورفين Morphin) وبعض التربينات (كالتيمول Thymol) الشكل رقم (1-II) التي تضم في بنائها حلقة بنزينية ومجموعة هدروكسل فينولية مما يستوجب إدخال شرط الاصطناع الحيوي لحصر حدود هذه المجموعة، وعليه ليكون تعريف المركبات الفينولية أكثر ضبطا، يستوجب أن يكون على النحو التالي:

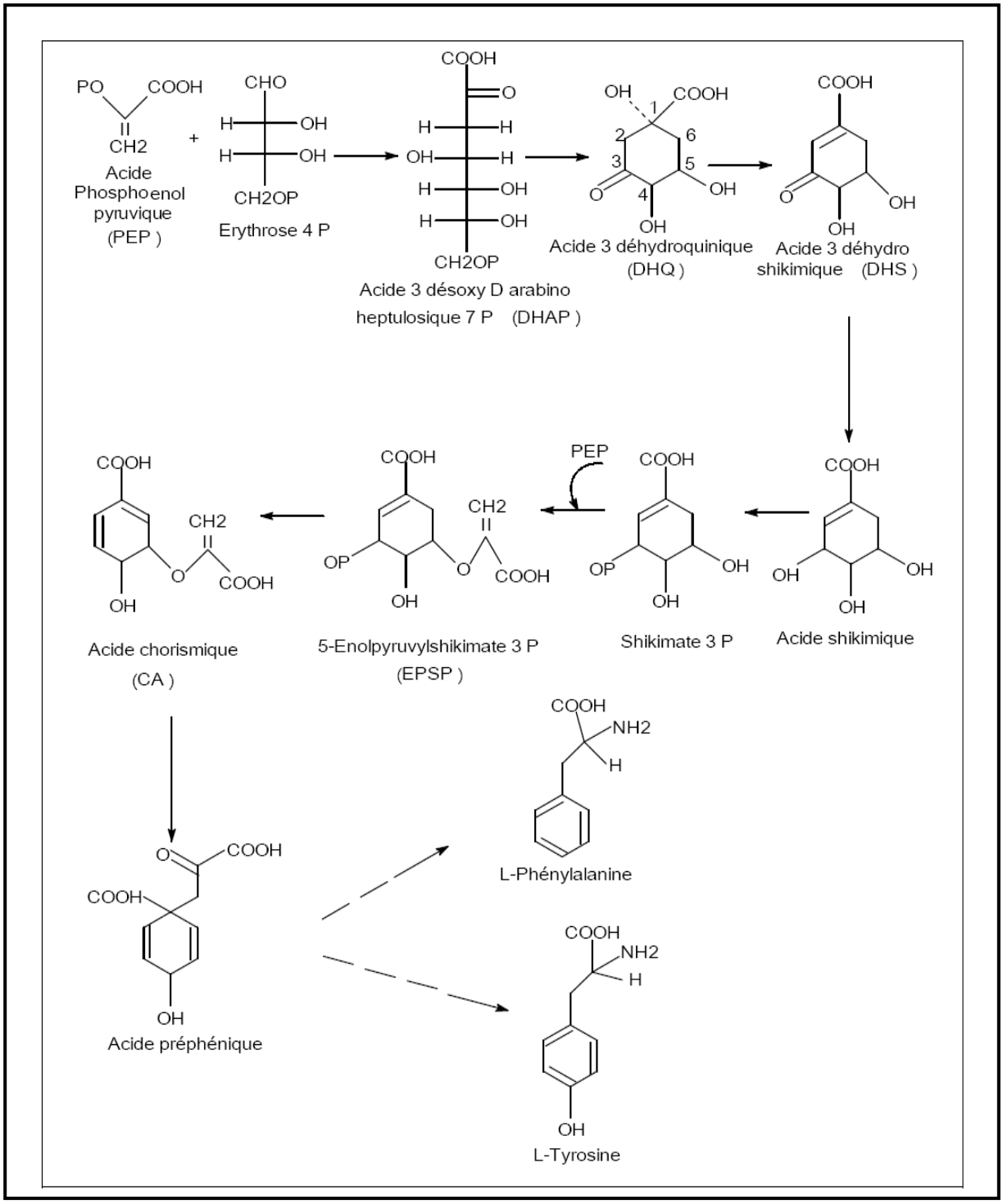
مشتق غير آزوتي حاوي على حلقة بنزين أو أكثر تحمل مجموعة هدروكسل حر أو مرتبطة بوظيفة أخرى تكونت حلقاتها العطرية إما من حمض شيكيميك أو عديد الأستات. [11]



الشكل (1-II): نموذجين لمركبين غير فينوليين

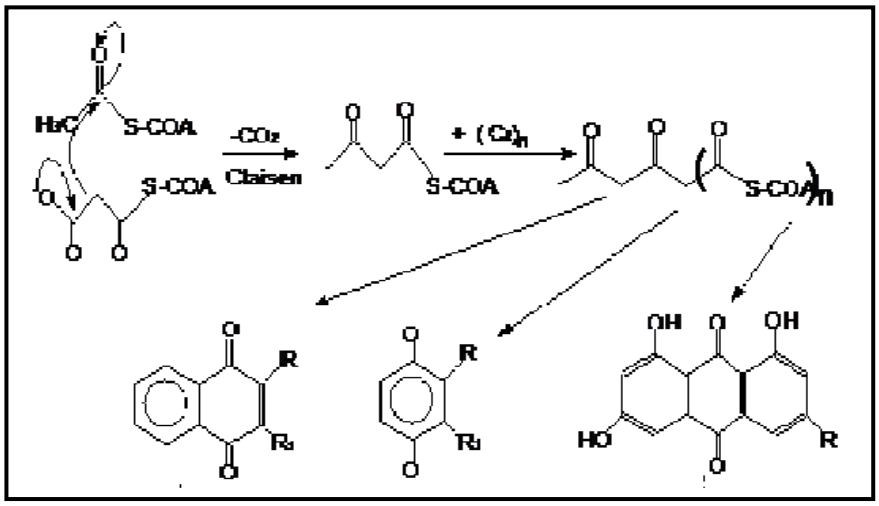
2-II الاصطناع الحيوي الأولي للمركبات الفينولية (مصدر المركبات الفينولية) :[12]

1-2-II الاصطناع انطلاقا من حمض شكيميك: كما هو موضح في الشكل(2-II)



الشكل (2-II): تصنيع الفينولات انطلاقا من حمض شيكيميك

2-2-II الاصطناع انطلاقا من عديد الأستات:كما هو موضح في الشكل(3-II):[11]



الشكل (3-II): تصنيع الفينولات انطلاقا من عديد الأسيتات

3-II أقسامها:

يمكن تقسيم المركبات الفينولية الطبيعية تبعا لتواجدها وتعقيداتها و حسب ***Harborne et simmonds* (1964)** إلى:[11]

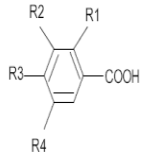
1 -3-II عائلة المركبات الفينولية البسيطة:

الفينولات البسيطه وهى التى تحتوى على حلقة بنزين مرتبطة بواحد أو أكثر من مجموعات الهيدروكسيل وتنقسم الى:

1-1-3-II أحماض هيدروكسيبنزويك:

- هي مشتقات من حمض البنزويك.
- بنيتها العامة من الشكل (C_6-C_1).
- تتواجد في كثير من الأحيان على هيئة استر او غليكوزيدات.
- أحماض هيدروكسيبنزويك الأكثر تواجد موضحة في الجدول (1-II).

الجدول (II-1): جدول يوضح تصنيف أحماض هيدروكسيبنزويك

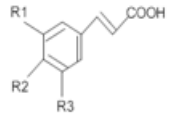
Structure	R1	R2	R3	R4	Acides phénoliques
	H	H	H	H	Acide benzoïque
	H	H	OH	H	Acide p hydroxy benzoïque
	H	OH	OH	H	Acide protocatechique
	H	OCH3	OH	H	Acide vanillique
	H	OH	OH	OH	Acide gallique
	H	OCH3	OH	OCH3	Acide syringique
	OH	H	H	H	Acide salicylique
	OH	H	H	OH	Acide gentisique

II-1-3-2 أحماض هيدروكسيسينناميك:

مركبات لا يخلو أي عنصر نباتي من إحداها على الأقل:

- مشتقات من أحماض السيناميك .
- بنيتها العامة من الشكل (C_6-C_3) .
- تتواجد في شكل مشترك مع الجزيئات العضوية.
- درجة الهدروكسيل والمثيل من حلقة البنزويك يؤدي إلى تفاعلات كيميائية كثيرة من هذه الجزيئات والجدول (II-2) يوضح أهم أحماض هيدروكسيسيناميك .[12]

الجدول (II-2): يوضح تصنيف أحماض هيدروكسيسيناميك

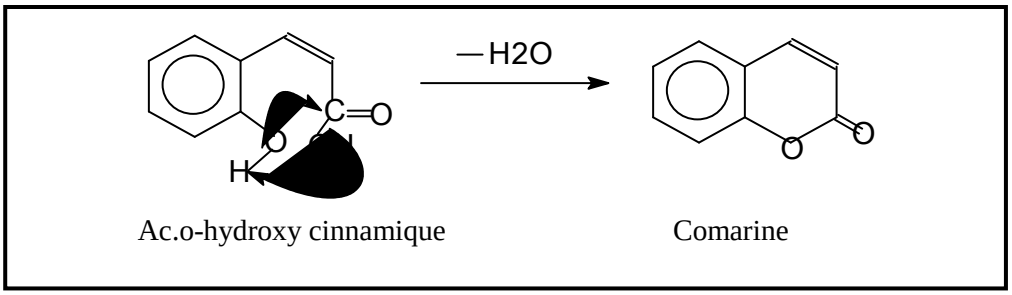
Structure	R1	R2	R3	Acides phénoliques
	H	H	H	Acide cinnamique
	H	OH	H	Acide p coumarique
	OH	OH	H	Acide caféique
	OCH3	OH	H	Acide férulique
	OCH3	OH	OCH3	Acide sinapique

II-3-1- 3 الكومارينات:

II-3-1-3-1 تعريف :

اشتقت هده التسمية من النبات الذي فصلت منه أول مرة و هو *Dipterix odorata willd* من قبل الباحث Vogel عام 1820، إذ تتشكل الكومارينات أساسا من العنصر ذي البنية C_6-C_3 إذ تمثل السلسلة من حلقة أكسجينية غير متجانسة، ويمكن إلحاق الكومارينات بأحماض السيناميك إذ تتحلل هذه الأخيرة بسهولة عند احتوائها على هيدروكسيل في الموقع ortho لتعطي كومارينات. [13]

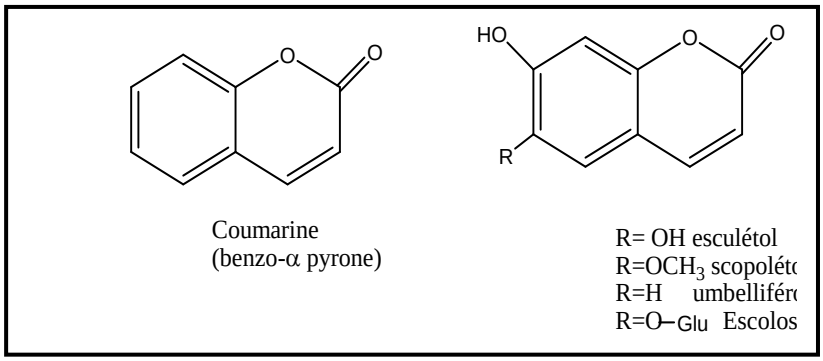
و تتشكل من حلقتين سداسيتين إحداهما عطرية والأخرى مغايرة ذات البنية C_6-C_3 شكلها العام وكيف تتكون موضح أدناه في الشكل (II-3). [14]



الشكل(II-4): تشكل الكومارينات

II-1-3- 2-3 تصنيف الكومارينات :

تعتبر الـ *Ombelliferone* المركب الام للكومارينات، ويمكن لهيدروكسيلات الكومارينات البسيطة أن تكون ميثلية *methylés* وقد تكون احداها روابط إتيروزيدية [14].



الشكل (II-5): تصنيف الكومارينات

II-1-3- 3-3 الدور الفيزيولوجي:

يعتبر الكومارين فسيولوجيا من أنشط الفينولات فهو المسؤول عن تثبيط نمو الكائنات الدقيقة التي قد تهاجم النبات وهو السبب في تثبيط إنبات بعض البذور واستطالة الخلايا. والمركبات التابعة لتلك المجموعة تنشط إنزيم أوكسيد اندول حمض الخليك والذي يؤدي إلى هدم الفيتواكسين ولعل النشاط الفسيولوجى للكومارين راجع إلى خفضه لمستوى الأوكسجين الداخلي بالنبات. أما الكومارين في حد ذاته فإننا نجد له تأثير يعرف بالتأثير المتضاعف (*Synergesting effect*) للمعاملة بمنظمات النمو التابعة لمجموعة الأوكسينات. [13]

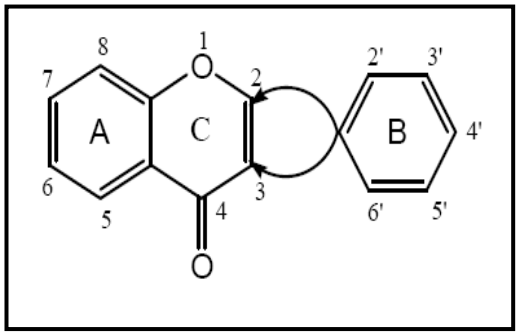
II-1-3-4-3 التوزيع:

تتواجد الكومارينات بوفرة في بعض فصائل ثنائيات الفلقة مثل الفصيلة الخيمية (*Mbellifereae*)، السذبية (*Rutaceae*)، البقولية (*Fabacea*)، المركبة (*Compositae*) والباذنجانية(*Solanaceae*)، كما تتواجد بشكل محدود في أحاديات الفلقة لاسيما الفصيلة النجيلية (*Gramineae*) والأراشيدية(*Orchideae*) تكون في الطبيعة على هيئة حرة أو جليكوسيدية أو مرتبطة ببعض أنواع التربينات مثل السيسكوتربينات. [14]

II-3-2 الفلافونيدات :

II-3-2-1 تعريف: تمثل المركبات الفينولية قسما بالغ الأهمية في حقل المنتجات الطبيعية وذلك لتعددها وتباين هياكلها البنائية، من هذه المركبات منتجات أيضية ثانوية تسمى الفلافونويدات.

أصل تسمية الفلافونويد يرجع إلى الكلمة الإغريقية *flavus* التي تعني اللون الأصفر، تنتشر الفلافونويدات في الأجزاء النباتية الهوائية، خاصة في الأوراق والبراعم والأزهار، توجد في معظم الأصناف النباتية بالأخص الراقية منها، و منعدمة تقريبا عند الطحالب.[15]



الشكل(II-6): الهيكل الفلافانويدي

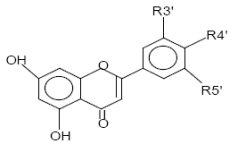
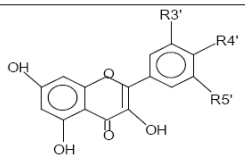
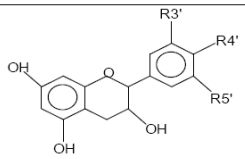
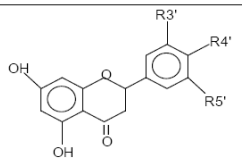
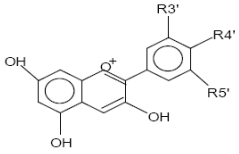
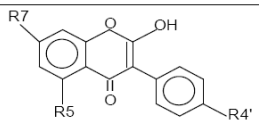
II-3- 2-2 التوزيع:

تشكل الفلافونيدات قسم منتجات الأيض الثانوي الأكثر شيوعا عند المملكة النباتة، حيث تتواجد في معظم أجزاء النبتة، و في الأغلب نجدها بشكل ايتيروزيدات (*hétérosides*) ذائبة، و هي شبه غائبة عند *algues*، و تظهر عند *bryophytes* و تتواجد عند *gymmospermes* و *fougèrees* بأنواع بنيوية قليلة، أما عند *anyiospermes* فهي واسعة التواجد، و أنواعها البنيوية عديدة. [13]

II-3-2-3 تصنيف الفلافونيدات:

بنيويا تتفرع إلى عدة أنواع تبعا لعدد، موضع و طبيعة المستبدلات التي تكون في أغلب الأحيان عبارة عن مجموعات مثوكسيل أو جليكوز. [13] والجدول (II-3) يوضح مختلف أقسام هذه المركبات.[12]

الجدول(II-3): يوضح أنواع المركبات الفلافانويدية

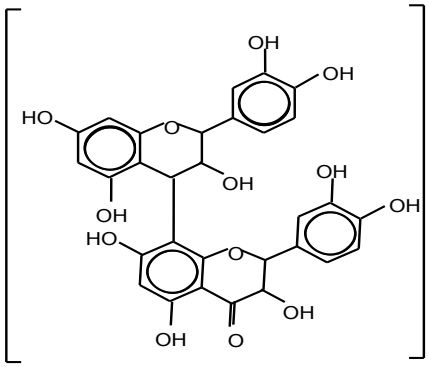
Classes	Structures chimiques	R3'	R4'	R5'	Exemples
Flavones		H	OH	H	Apigénine
		OH	OH	H	Lutéoline
		OH	OCH3	H	Diosmétine
Flavonols		H	OH	H	Kaempférol
		OH	OH	H	Quercétine
		OH	OH	OH	Myrecétine
Flavanols		OH	OH	H	Catéchine
Flavanones		H	OH	H	Naringénine
		OH	OH	H	Eriodictyol
Anthocyanidines		H	OH	H	Pelargonidine
		OH	OH	H	Cyanidine
		OH	OH	OH	Delphénidine
Isoflavones		R5	R7	R4'	
		OH	OH	OH	Genisteine
		H	O-Glu	OH	Daidezine

II-3-3 المركبات الفينولية المتواجدة على صورة بوليميرات:

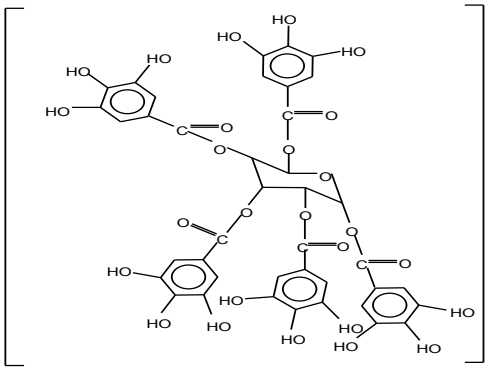
أ - **التانينات**: هي مركبات ذات بنى معقدة وزنها الجزئي من 500 إلى3000 وحدة، تستعمل في الدباغة طعمها غير مستساغ ترسب القلويدات والبروتينات وهي نوعان:

- **التانيتات المتحللة:** هي عبارة عن شق سكري مرتبط بوحدات من حمض غاليك وتذوب في الماء.

- **التانينات المتراكمة :** لا تذوب في الماء تملك البنية العامة للفلافونيدات الشكل رقم (II-6).

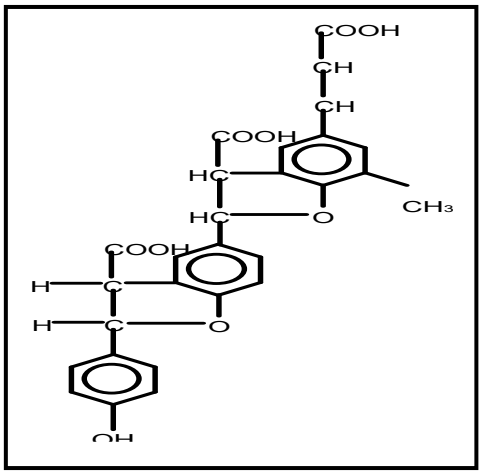


الشكل(II-7-A): وحدة التانينات المتراكمة



الشكل(II-7-B): وحدة التانينات المتحللة

ب - ليقنين: هي بوليمرات ذي بنية منتظمة كارهة بشدة للماء مكونة من أساس من وحدات فنيل بروبانC_6-C_3، وهي كذلك شق غير سكري للأغشية الخلوية قليلة التواجد في الخضر والفواكه.[14]



الشكل (II-8): جزيئة ليقنين

II-4 الخصائص العامة للفينولات و الفلافونيدات

أ- **الفينولات:** بالرغم مما تقدمه المركبات المستخلصة من النباتات من فوائد عظيمة للإنسان، فإن دورها للنبات نفسه لم يكن معروفا، فكثفت الأبحاث على زراعة الأنسجة النباتية داخليا التجارب التي تحدث على النبات وهو يقوم بجميع وظائفه vivo وخارجيا التجارب التي تتم داخل أنابيب الإختبار vitro أدت إلى معرفة الدور الفسيولوجي لمنتجات الأيض الثانوي، فهي تؤمن العيش للنبات في ظروف حياته القاسية، يكمن دور الفينولات في مراقبة نمو تطور النباتات بطريقة مباشرة أو غير مباشرة وذلك بتشكيلها معقدات مع هرمون النمو وقد لوحظ أيضا أن الفينولات تلعب دور في وقاية النباتات من الأمراض التي تسببها البكتيريا والفطريات فهي مبيدات الحشرات أو مضادات حيوية، فبعض النباتات تفرز مركبات فينولية على مستوى الأوراق والجذور كمواد سامة ضد نمو النباتات المتطفلة. [11]

في المجال الاقتصادي: لها أهمية كبيرة في الصناعات الغذائية حيث تستعمل كمضادات للتأكسد ومثبطات للإنزيمات. كما يتم إستعماله في صناعة مواد التجميل حيث تحمي البشرة الخارجية من الأشعة فوق البنفسجية.

في المجال الطبي: تملك خصائص علاجية متنوعة إذ تؤدي دورا كبيرا في ميدان الطب والصيدلة لما لها من تأثيرات على الكائنات الحية عامة[16]، وعلى الإنسان خاصة فهي تحمي الأوعية الدموية، مضادة للالتهابات، منها مثبطة ومنها محفز للإنزيمات، مضادة للأورام. تحتوي الفينولات على المجموعات الهيدروكسيلية (OH) فكلما كثر وجودها في المركب زادت في النشاط المضاد (المقاومة للأورام)، كما تعد قناصات (مفخخة) للجذور الحرة فهي تمنح الهيدروجين ليوقف عملية انتشار الجذور، وتستعمل في علاج الأمراض الجلدية عامة والبهاق خاصة، توسع الحالب في حالات الحصى الموجود في الكلى.

ونبين في الجدول (II-4) الآتي بعض المركبات الفينولية التي تستعمل لعلاج العديد من الأمراض: [11]

الجدول(II-4): بعض المركبات الفينولية المستعملة في الطب و الصيدلة

المركب الفينولي	الأمراض المعالجة
▪ ليقنان	▪ مضادات لسرطان
▪ الكومارنات	▪ حماية الأوعية الدموية ▪ مضاد للأمراض الجلدية (البهاق)
▪ الفلافونيدات	▪ مضاد للالتهاب ▪ مضاد للسرطان ▪ يخفض ارتفاع الدم ▪ مدر للبول ▪ مضاد للأكسدة ▪ تمنع تخثر الدم
▪ التانينات المتراكمة و متحللة	▪ مضادات للأكسدة
▪ الأحماض الفينولية	▪ مضاد البكتيريا ▪ مضاد للطحالب. ▪ مضاد للأكسدة
Proanthocyanidines	▪ تمتن العظام ▪ مضاد للسرطان ▪ مضاد للالتهابات

ب- الفلافونيدات:

- تتواجد في أغلب الأحيان على شكل جليكوزيدات مرتبطة بوحدة سكر أو أكثر.
- توفر الحماية للنباتات من الأشعة فوق بنفسجية المؤذية.
- لما كانت الفلافونيدات مركبات هيدروكسيلية فإنها لا بد أن تتصف بصفات وخواص الفينولات، فهي مركبات ذات صفة حمضية ضعيفة ذوابة في القواعد

القوية مثل هيدروكسيل الصوديوم، وتتصف الفلافونيدات التي تحمل عدد أكبر من مجموعات الهيدروكسيل الحرة أو مجموعة سكر بالصفة القطبية وعليه فهي تذوب في المذيبات القطبية، مثل الميثانول والإيثانول وثنائي مثيل سلفوكسيد والأسيتون والماء أما الفلافونيدات الاقل قطبية مثل الأيزوفلافونات وكذلك الفلافونات التي تحمل عددا من مجموعات الميثوكسيل فإنها تذوب في الكلوروفورم أو الإيثر. [16]

أهمية الفلافونيدات:

في السنوات الأخيرة كثر الإهتمام بالفلافونويدات بسبب خواصها المضادة للأكسدة، فلقد وجد أن الكثير من هذه المركبات أكثر فاعلية في تأثيرها من مضادات الأكسدة المعروفة، فالخاصية الرئيسية للفلافونويدات هي قدرتها على أكسدة الجذور الحرة للأكسجين والتي هي مصدر لتدهور العديد من الجزيئات الحيوية المؤكسدة مثال الدهون غير مشبعة والبروتينات والأحماض النووية...[16]

بينت الكثير من الدراسات و الابحاث ان للفلافونيدات دور مهم لعلاج الكثير من الأمراض[17،18،19]، وقد لوحظ وجود ارتباط بين التركيبة الكيمائية للفلافانويد وخصائصه العلاجية، فوجود زيادة في مجاميع الهيدروكسيل ينتج عنه زيادة في النشاط المضاد للأورام، [20] والزيادة في عدد مجاميع الميتوكسيل ينتج عنه الزيادة في النشاط المضاد للسرطان .

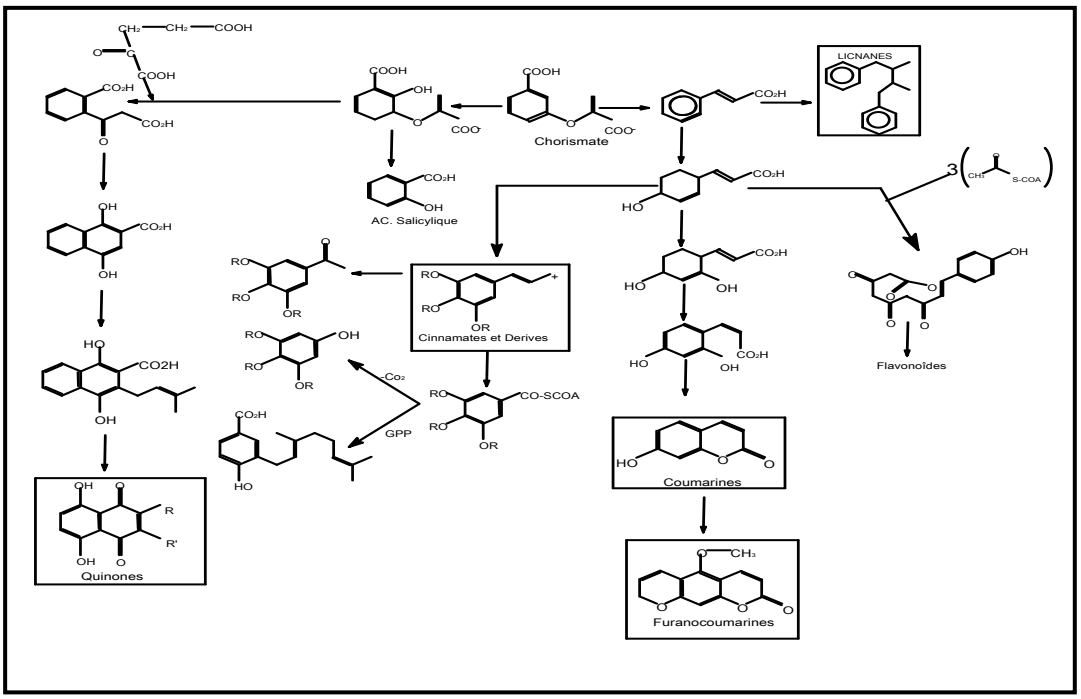
كما أن لبعض الفلافونويدات تأثيرات مضادة للالتهاب، للحساسية، للميكروبات، للفيروسات. هذه الميزات العلاجية أعطتها أهمية بالغة في الصناعة الصيدلانية والجدول(II-5) يوضح بعض المركبات الفلافونيدية المستعملة في الصناعة الدوائية.[11]

الجدول(II-5) : بعض المركبات الفلافونيدية المستعملة في الصناعات الدوائية

اسم الفلافونيد	الأمراض المعالجة
Cirsiliol	ضد الإسهال، مساعد للهضم
Nepitrine	ضد الالتهاب، ضد الروماتيزم
8-glycoside hypolatine	ضد الالتهاب، ضد القرحة
Dimethyl ether apigenine fesetine	مضاد للالتهاب
Khellin(dimethyloxy-methyl- furano-chromone)	ضد الحساسية
8-methoxycirsisilineol	ضد التشنج، نافع للمعدة
Baicaleine	مضاد للتعفن
Cirsimaritine	مضاد للحك
Nepetine , Eupatorine, Eupatiline , Jaceosidine, Hispidulin 5.7.4 trihydroxy-6- methoxy flavones	معالج للأمراض الخبيثة (السرطان)
3-Glucosidekaempferol 3-Rutinosidekaempferol	معالج لأزمة البواسير معالج الاضطرابات العرقية القلبية
Morine	معالج شلل الأطفال الفيروسي
Quercetine	مضاد للملا ريا
Rutinoside-7-Hesperetin	معالج الأمراض العرقية النخاعية معالجة لارتفاع ضغط الدم
3-Rhamnosidekeampferol 3-Glucosidekaempferol	فعال في التخدير
G-glycosideflavonoide	معالج لأمراض الكلى

الفلافونيدات هي مركبات غير سامة ومتقبلة لدى الإنسان، إن كمية 1غ من المركبات الفلافونيدية المختلطة كافية من الناحية الصيدلانية لتفي احتياجات الأنسجة من هذه المواد وعدم الوقوع في الأمراض. [14]

II-5 الاصطناع الحيوي للفينولات والفلافونيدات: [11]



الشكل (II-9) الاصطناع الحيوي للفينولات والفلافونيدات:

II -6 العلاقات بين البنى الالكترونية و الخواص الكيميائية للفينولات:

II-6-1 البنية الالكترونية و الخاصية الحامضية للفينولات:

الفينولات يحوي على مجموعة هيدروكسيل مثبتة على حلقة بنزين، فهناك علاقة تداخل بين الإلكترونات المتحركة للحلقة وإلكترونات الأزواج الحرة لذرة الأكسجين حيث يلعب الأكسجين دورا ميزوميريا مانح (+M) للإلكترونات، وعليه فنقصان الكثافة الالكترونية تعمل على اجتذاب إلكترونات الربط الهيدروكسيلية نحو الأكسجين، وكنتيجة لذلك فإن الحلقة البنزينية تعمل على تسهيل انفصام الرابطة بين O وH بخلاف انفصام الرابطة بين O وC التي تكون أكثر صعوبة.

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

وتشكل حركية هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل الاختلاف الجوهري بين الكحولات والفينولات مما يترتب عنه خواص مميزة لكل من الوظيفتين.

فالفينولات تتأين في الوسط القاعدي و تكون في صورة Phenolate و Phenate عالية كالأملاح، حيث تكون أيونات من نمط $C_6H_5O^-$ ذات خواص طيفية مختلفة عن تلك التي للفينول الموافق، وهذه الخاصية تستعمل كثيرا في دراسة أطياف امتصاص المركبات وكذا استظهار الكروماتوغرامات.

وحامضية الوظائف الفينولية يمكن أن تتغير كثيرا تبعا للبنية العامة للجزئية فعلى سبيل المثال: 2,4,6 trinitrophénol(picrique) يعتبر حمضا قويا (pH=0.71) وهكذا نجد أن مجموعة الكربونيل (C=O) في المركبات (flavonol وFlovone) ذات تأثير ميزوميري ساحب (M-) للإلكترونات الحلقة البنزينية تزيد من استقطاب الرابطة O-H و بالتالي حركية H أي خاصية الحمضية. [11]

II-6-2 الخواص الذاتية لمجموعة هيدروكسيل الفينولات:

II-6-2-1 تشكيل الرابطة الهيدروجينية: الفينولات- شأنها شأن الكحولات- هي مواقع لاتحاد بين الجزئيات بفضل الروابط الهيدروجينية، كما يمكن أن تتشكل روابط هيدروجينية داخل الجزيئة أيضا في الجزيئات الفينولية المعقدة.

ومعروف عن الروابط الهيدروجينية أنها تغير الكثير من الخواص الفيزيائية ، درجات حرارة الانصهار، الغليان، الذوابانية، أطياف الأشعة فوق البنفسجية UV و تحت الحمراء IR.

وتنشأ الرابطة الهيدروجينية عن اتصال الهيدروجين بأحد الذرات عالية الكهروسالبة كالأكسجين مثلا فينشأ عنه استقطاب الرابطة O-H، ويفقد الهيدروجين جزئيا لالكترونه، فيتجه نحو ذرة أكسجين لجزئية أخرى بكثافة الكترونية عالية.

ويعمل وجود الروابط الهيدروجينية على التقليل من فعالية المجموعات الفينولية كالذوبانية في الوسط القلوي، وقابلية تشكيل الإستر والإيثر، وبالرغم من ذلك فإن الروابط الهيدروجينية تكون أقوى حالة تكوينها لحلقة سداسية (1.8-dihydroxy naphthalene) من حالة تكوينها لحلقة خماسية مثل (Catéchol).

هذه الروابط الهيدروجينية تجعل أيضا تنقية المركبات الفينولية صعبة، وعليه فإن هذه المركبات تميل إلى تشكيل بنى سداسية الأشكال، تتضمن ست مجموعات فينولية متحدة بروابط هيدروجينية، مشكلة تجاويف (Cavités) تسمح للمركبات بالاتحاد مع عدد كبير من الجزيئات العضوية، وبخاصة مع المذيب المستعمل أثناء عملية التنقية والفصل.[14]

II-6-2-2 تشكيل معقدات مع المعادن: تشكيل معقدات لمركبات فينولية مع المعادن (Al، Fe أساسا) واسعة الاستعمال، و خاصة عند استظهار الكروماتوغرامات، عند تحديد هذه الجزيئات و بالأخص عند إجراء أطياف الامتصاص، كما تتدخل هذه المعقدات في الطبيعة و تشارك في تلوين النباتات و قد لاحظ الباحثان Jurd et Geissman (1956) خلال أشغالهما على العديد من المركبات الفينولية الطبيعية الممتلكة لبعض المجموعات البنيوية قدرتها على تشكيل معقدات مع المعادن.

كما بين هذان الباحثان أيضا البنية العامة للجزيئات بإمكانها أن تتدخل في تشكيل المعقدات فعلى سبيل المثال يتغير كلوريد الألمنيوم $AlCl_3$ بدرجة أقل طيف امتصاص Pyroctéchol عن طيف 3.4-dihydroxychalcone الممتلك لمجموعة كربونيل CO مترافقة مع مجموعة ceréchol [18].

يشكل كلوريد الأمنيوم $AlCl_3$ معقدات مع كمركبات الفلافونيدية نلخص مجملها في الحالتين الآتيتين:

معقدات مستقرة: تتشكل في حالة تواجد مجموعة هيدروكسل في الوضع C_3 و C_5 مع مجموعة كربونيل في الوضع C_4.

معقدات غير مستقرة: تتشكل في حالة توجد مجموعتين الهيدروكسيل في الموضعين (C_4 و C_3) أو (C_8 و C_7) أو (C_6 و C_5). [11]

الفصل الثالث
الجانب العملي

III - الأجهزة و الأدوات المستعملة وطرق العمل:

III - 1 الأجهزة و الأدوات و المواد المستعملة:

III-1-1 الأجهزة المستعملة: أثناء إنجازنا هذا العمل تم الاستعانة بالتجهيزات الموجودة على مستوى مخبر تثمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية بجامعة الوادي والمتمثلة في ما يلي:

III-1-1-1 جهاز مطيافية الأشعة (*UV-Visible*):

يعد هذا الجهاز من الأجهزة الأساسية ومن أقدم التقنيات المستخدمة للتحليل الكيفي والكمي للمركبات الكيميائية، وكذلك تحديد شكلها الكيميائي يستخدم هذا الجهاز مدى الأشعة المرئية والأشعة فوق البنفسجية من الأشعة الكهرومغناطيسية بطول موجة 190- 900 نانومتر لقياس المرجع والعينة المراد تحليلها، وبذلك يعطي طيف العينة فقط، كما يعتبر من أفضل الأجهزة المستخدمة في كشف الشوائب في المركبات العضوية، ويمكن تحديد الأوزان الجزيئية لبعض المركبات بعد تحليلها إلى مشتقات بمعاملة معينة، إن جهاز الأشعة فوق البنفسجية ينفرد باستخدامه الشعاع المنفرد وبذاكرة حاسب آلي تساعد على تخزين الطيف واسترجاعها للمقارنة متى ما دعت الحاجة لذلك[21].

- **مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة (*UV-Visible*)**:

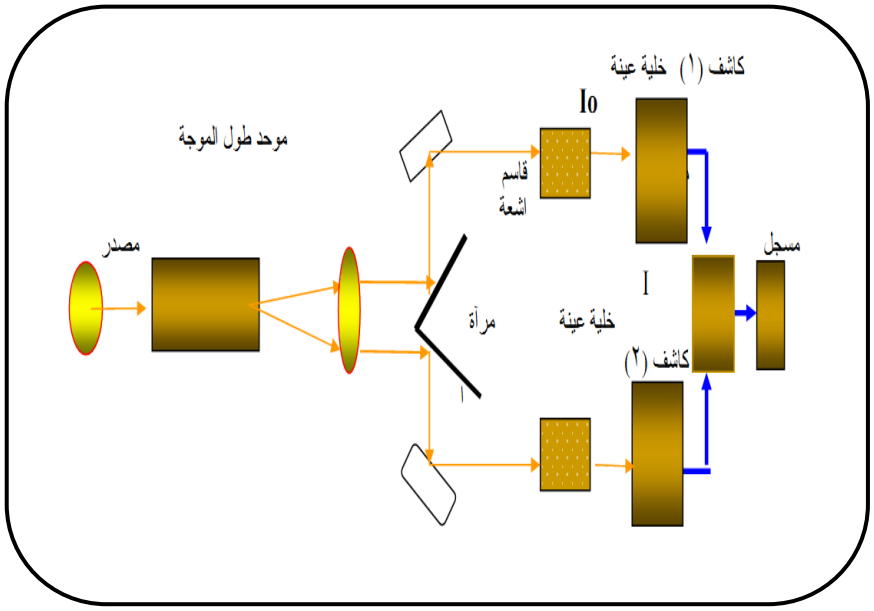
يتكون جهاز الطيف الذري من قسمين رئيسين هما المصدر الضوئي لأي طول موجي محدد و Photometer (مقياس كثافة الضوء)، حيث يتم وضع السائل المراد قياس العناصر بداخله في أنبوب (Cuvette) ، ثم يتم وضع العينة بين المصدر الضوئي و Photometer، وبالتالي فان كمية الضوء المار من خلال العينة يقاس بواسطة الـ Photometer .

عند تعرض Photometer للضوء فانه يتولد على أقطابه إشارة كهربائية تتغير بتغير كمية الضوء الممتصة من قبل السائل، حيث يعتمد تغير امتصاص العينة للضوء على تغير تركيز المادة في المحلول و بالتالي يمكن حساب التركيز بالاعتماد على امتصاص

الضوء عند طول موجي محدد، فعندما نمرر ضوء ذو طول موجي محدد خلال المحلول فانه هناك علاقة بين تركيز المذاب و كمية الضوء المنقولة حسب (la loi de beer lambert)

$$A = \varepsilon cl$$

وأجهزة الامتصاص في هذا المجال يمكن تصنيفها طبقا لنظام أحادي أو ثنائي الحزمة و في عملنا هذا استخدمنا النوع الثاني و الموضح في الشكل التالي :[22]



الشكل (III-1): مخطط لجهاز UV-VIS ثنائي الحزمة

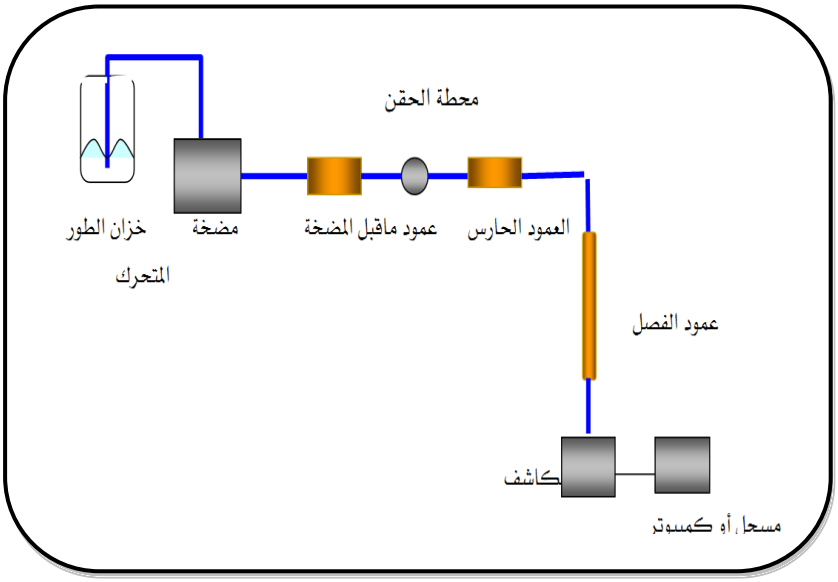
III-1-1-2 جهاز كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC):

تستخدم هذه التقنية من طرق الفصل الكروماتوجرافي لفصل المركبات العضوية المتطايرة وغير الثابتة حراريا ويتضمن ذلك فصل الهرمونات والأدوية والفيتامينات و الأحماض النووية والمبيدات الحشرية والمركبات العضوية المحضرة وتنقيتها من الشوائب، ولذا فإن هذه التقنية مهمة في عمليات البحث العلمي في تحضير المركبات العضوية ومتابعة تحضيرها وتفاعلاتها ودراسة فعاليتها الحيوية، إضافة إلى تحليل الملوثات الجوية المختلفة.

- **مبدأ عمل جهاز كروماتوغرافيا نظام سائل عالي الأداء (HPLC):**

يستعمل في مثل هذه التقنية من الكروماتوغرافيا ضغط عالٍ على السائل المستعمل كطور متحرك، ولذا تربط بالجهاز أو تقع ضمن مكونات الجهاز الأساسية مضخة خاصة تؤدي هذا الغرض وتعمل على دفع السائل خلال العمود بسرعة عالية ولهذا يتم الحصول على طور متحرك ذي سرعة عالية يتناسب مع التعبئة الشديدة للعمود المستعمل في عملية الفصل.

فيكون الطور المتحرك عندئذٍ سائلاً تحت ضغط عالٍ أما الطور الثابت فإما أن يكون مادة صلبة لها القابلية على الامتزاز (Adsorption) حيث يعبأ العمود بحجوم صغيرة من السليكا المسامية أو الألومينا أو الراتنج أو مبادل أيوني عضوي، [21] وتعتبر التقنية الأفضل لفصل وتحليل الخلائط المعقدة في وقت قصير وتعتمد على حقن مكونات العينة ثم يتم فصلها عن بعضها [22].



الشكل (III-2): مخطط لجهاز HPLC

III-1- 2 الأدوات المستعملة:

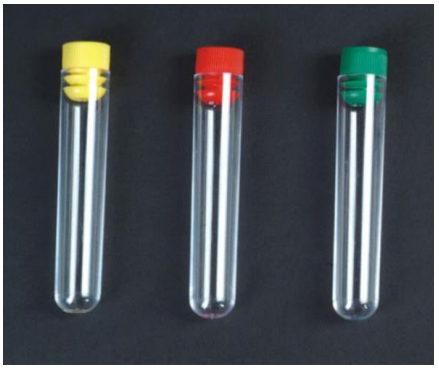
ميزان , جهاز قياس الناقلية، جهاز pH متر، تركيب تجريبي لترشيح (مضخة، بخنر، حوجلة)، ماصة دقيقة أنابيب اختبار، بياشر.

الشكل (III-3): التركيب التجريبي لعملية الترشيح

الشكل (III-4): صورة توضح ماصة دقيقة

الشكل (III-5):صورة توضح الميزان

الشكل (III-6):صورة توضح جهاز Hpمتر



الشكل (III-7):صورة توضح أنابيب اختبار

الشكل (III-8):صورة لبيشر

الشكل (III-9):صورة توضح جهاز قياس الناقلية

III-1 - 3 المواد الكيميائية:

- ماء التقطير.
- الكاشف فولين (*Réactif de Folin Ciocaltau*) .
- كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) ذات نقاوة (99%).
- حمض الغاليك ($C_6H_2COOH,H_2O)_3(OH)$) ذو نقاوة (99%) .

III- 1- 4 العينات المستعملة :

تم اقتناء عينات الحمضيات من السوق بمنطقة الوادي، استخدمنا في هذا العمل التطبيقي عينتين (برتقال وليمون).

حيث قمنا بعصرها وتسجيل بعض الخصائص لعصيرهما وتم تلخيصها في الجدول التالي:

الجدول (III-1) : يوضح بعض الخصائص لعصير العينتين:

العينة	البرتقال	الليمون
الوزن (g)	114.236	124.532
الحجم (ml)	33.2	22.25
درجة الحرارة (C^0)	24.4	24.2
درجة الحموضة Ph	3.23	2.30
الناقلية ($ms.cm^{-1}$)	3.260	3.424

III-2 طرق العمل:

III- 2-1 التجربة الأولى:

III-2-1-1 تقدير كمية الفينولات الكلية:

يمكننا هذا التحليل من معرفة كمية الفينولات الكلية للعينة، ومقدار الفينولات تقاس بطريقة (*Single ton*، *Ross 1965*) باستعمال الكاشف فولين (*Réactif de Folin Ciocaltau*) ، وحمض الغاليك كأساس مرجعي، هذا الكاشف يتغير لونه من الأصفر إلى الأزرق بالأكسدة .

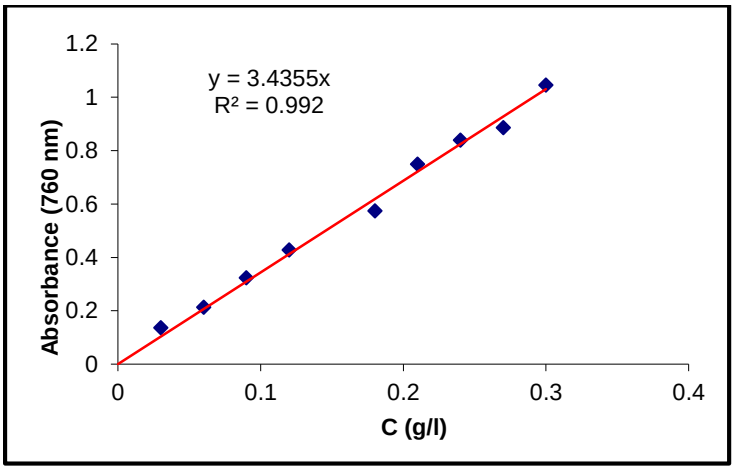
ترجع المركبات الفينولية كاشف (folin) إلى أكاسيد كل من *Phosphomolyblique* $H_3Po_{12}O_4$ و Acide phosphoungstique $Pw_{12}O_{40}$ ذو اللون الأزرق والذي تقاس إمتصاصيته عند $\lambda_{MAX} = 760\,nm$.

أ- رسم المنحنى القياسي

تحضير المحاليل: تم تحضير تراكيز مختلفة من حمض الغاليك ونأخذ من كل محلول 100 µl و نضعها في أنبوب إختبار نضيف لها 0.5ml من كاشف (folin) الممدد، ثم نضيف 2 ml من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) تركيزه 20%، نرج الأنابيب جيدا ليتجانس المحلول و نضعها

في الظلام لمدة 30 دقيقة تتم القراءة الامتصاصية بجهاز(UV-Visible) عند طول الموجة $\lambda_{MAX} = 760\,nm$.

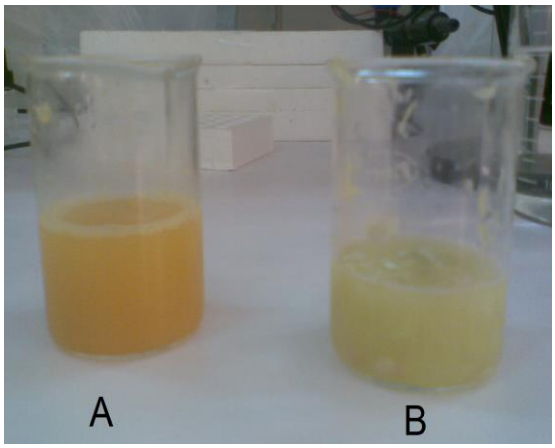
إنطلاقا من قيم الشدة الضوئية لمحاليل حمض الغاليك نرسم المنحنى القياسي الذي يبين تغير الشدة الضوئية بدلالة التركيز .[23]



المنحنى (III-1) :يوضح تغير الشدة الضوئية بدلالة التركيز

ب - التقدير الكمي للفينولات في العصير :

عاملنا العصير بنفس الطريقة التي عاملنا بها حمض الغاليك، نأخذ 100µl من كل عصير ونعامله بـ 0.5 ml من كاشف فولين و2 ml من (Na_2CO_3) ونتركها في الظلام مدة 30 دقيقة.



الشكل(III-10) : صورة توضح كمية العصير الناتجة من برتقالة فى A وليمونة فىB

نستخدم المنحنى القياسي لحمض الغاليك لحساب تراكيز الفينولات في مختلف العصائر،وذلك حسب الطريقة التالية:

لدينا

البرتقال:

K=3,435. A=0,264 . V=33,2ml

عدد مرات التخفيف 10

الليمون:

K=3,435 . A=0,232 . V=22,25ml

عدد مرات التخفيف 10

ومنه يمكن الحساب كالتالي:

$$c = \frac{A}{K} = \frac{0,264}{3,435} \times 10 = 0,768mg$$

0,768mg ⟶ 1 ml

X ⟶ 33,2ml

X=25,2mg

25,2mg ⟶ 114.236 g

X ⟶ 1g

X =0,223 mg/g

0,768m g ⟶ 1 ml

X ⟶ 100ml

X=76,855mg/100ml

نفس الطريقة بالنسبة لليمون.

تدون النتائج المتحصل عليها في الجدول (2-III) .

الجدول (III-2) :يوضح النتائج المتحصل عليها للفينولات .

العصير	الفينولات mg/g	mg/100ml
البرتقال	**0.2233**	**76.855**
الليمون	**0.1373**	**67.54**

III- 2 – 2 التجربة الثانية :

III- 2 – 2 -1 تقدير كمية سكر الفراكتوز :

خطوات العمل :

1- حقن العينة المرجعية للفركتوز.

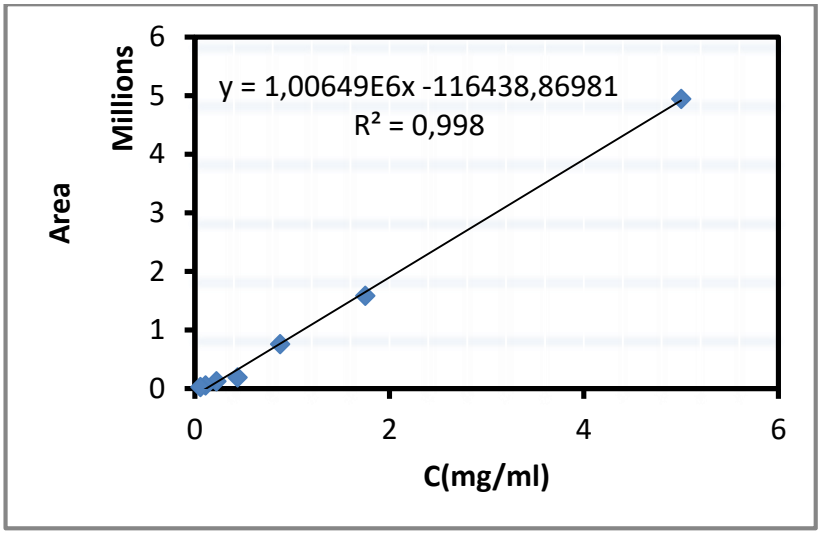
2- ضبط الشروط التجريبية التالية من نافذة الجهاز**.**

الجدول (III-3): يوضح الشروط التجريبية لجهاز HPLC .

الشروط التجريبية	
الزمن	**8 min**
درجة الحرارة	**35° c**
الماء (H_2O)	**100%**
الايثانول (C_2H_5OH)	**0%**
التدفق	1ml/min

تحضير العينة:

نحضر محلول مخفف 10 مرات من عصير كلا العينتين,ثم نغسل إبرة الحقن 10 مرات و بعدها نأخذ بها العينة ونقوم بحقنها في جهاز الكروماتوغرافيا السائل عالية الأداء ' ثم ننتظر إلى غاية ظهور المنحنى التالي.



المنحنى (2-III): المنحنى القياسي للفراكتوز

من خلال النتائج وجدنا أن تركيز سكر الفركتوز في عصير الليمون والبرتقال انطلاقا من مساحة القمة التي شكلها ومقارنتها مع مساحة قمة نفس السكر للعينة المرجعية والمعروفة أعطتنا النتائج التالية.

الجدول (4-III) يوضح نتائج جهازHPLC لعصير العينتين من الفراكتوز .

العينة	كمية الفراكتوز
الليمون	1.98
البرتقال	6.85

III- 3 مناقشة النتائج التجربة الأولى والثانية :

III- 3- 1 تقدير كمية الفينولات:

من خلال النتائج المتحصل عليها لتقدير كمية الفينولات للعينتين المدروستين حيث تتراوح كمية المركبات الفينولية ما بين 0.13 و 0.20 مغ/غ حيث أن كمية الفينولات بالنسبة لعينة البرتقال كانت 0.223 مغ/غ في حين أن كميتها بالنسبة لليمون كانت 0.1373 مغ/غ و من خلال النتائج يتبين ان البرتقال أغنى محتوى من الليمون بالنسبة للمركبات الفينولية و هذا راجع إلى أن حمض الاسكوربيك و الذي يعتبر فينول مرجعي بصفة اكبر في البرتقال منه في الليمون .

و بمقارنة المحتوى الفينولي للعصيرين المدروسين مع بعض العصائر الأخرى [3] يتبين لنا أنها تحتوي على كمية أكبر بـ67.54-76.855 مغ/100غ من هذه المركبات.

III- 3- 2 تقدير كمية سكر الفراكتوز:

من خلال النتائج المتحصل عليها لتقدير كمية سكر الفراكتوز في عينتي الحمضيات (ليمون وبرتقال)حيث وجدنا أن كمية الفراكتوز التي كانت بالنسبة للعينتين على التوالي ليمون وبرتقال 19.91 و3.45 بـ mg/g ومن خلال النتائج يتبين أن الفراكتوز في البرتقال أكثر من الليمون و هذا ما يفسر حلاوة البرتقال مقارنة بالليمون ومن هنا نستطيع أن نراقب جودة البرتقال عن طريق حساب تركيز الفراكتوز.

إن الغاية الرئيسية من هذا العمل هي تقدير كمية الفينولات في عينتين من الحمضيات (الليمون والبرتقال).

اهتمت دراستنا بالتثمين الفيتوكيميائي لنوعين من الحمضيات وذلك بدراسة المكونات الكيميائية الأساسية للعصير المستخلص من الحمضيات و دراسة المستخلصات الفينولية لهذا العصير .

حيث أنجز هذا البحث في مخبر تثمين و تكنولوجيا الموارد الصحراوية المركز الجامعي بالوادي في الفترة الممتدة من جانفي إلى ماي 2012، تحت إشراف **الأستاذ بوقوادة مصطفى** أستاذ محاضر بجامعة الوادي.

وكخطوة أولية في دراستنا قمنا باستخلاص الفينولات من العينات المدروسة فتحصلنا على نسب مقبولة نوعا ما ، ومنه فانه يمكن تصنيف عينتي الحمضيات ضمن المواد الغنية للفينولات، وهذا بمقارنتها مع نظيراتها من الحمضيات الغنية بالمركبات الفينولية، وعليه يمكننا اعتبار الليمون والبرتقال عمليا كمصدر هام للفينولات.

ومن تحليل السكريات للحمضيات المدروسة بتقنية كروماتوغرافيا السائل عالية الأداء(HPLC) أظهرت تواجد سكر الفراكتوز بكميات معتبرة.

وقصد استخلاص المركبات الفينولية طبقنا طريقة جهاز الأشعة فوق بنفسجية UV-VIS في كل مستخلص تم تقدير كمية المركبات الفينولية بمساعدة كاشف Folin ،حيث تراوح مقدارها بين (*mg/g*) 0.137-0.22 بالنسبة لعصير العينتين ليمون وبرتقال على الترتيب.

ومن النتائج المحصل عليها نستنتج أن عينات الحمضيات تحوي كمية معتبرة من الفينولات، وأن جهاز UV-VIS أحسن تقنية تستعمل لتقدير كمية المركبات الفينولية.

ومما سبق ذكره فإننا نأمل أن هذه الدراسة لا تنتهي عند استخلاص المركبات الفينولية، بل يجب أن تتعداها إلى معرفة الصيغ الكيميائية لهذه المركبات و تحديد الفعالية المضادة للأكسدة للمركبات النقية والمستخلصات الفينولية هذا ما يجعلنا نعد هذا العمل كخطوة تمهيدية لأعمال مستقبلية إن شاء الله .

وفي الأخير وكنتيجة أكيدة لهذا العمل الذي يقوم على تجربة دقيقة ونتائج مؤكدة، لا يسعني إلا أن أقول أن تثمين الحمضيات واستغلالها أصبح أمرا ضروري،وعليه فإننا نوصي بإجراء مزيد من الدراسات حول استخدام المخلفات الزراعية سواء كانت حمضيات أو غيرها والتي يمكن استخلاص مكوناتها ودراسة خواصها وقيمتها الغذائية ، وهذا للحد من الاعتماد على استيراد المواد الخام اللازمة للتصنيع في مختلف المجالات ولإيجاد مصادر بديلة لتغذية الإنسان والحيوان.

قائمة المراجع

المراجع باللغة العربية :

[1]- دانة حمزة امام خليفة , سماح حمزة امام خليفة," انتاج نباتات مقاومة للملوحة باستخدام تقنيات زراعة الانسجة النباتية" , الدوحة قطر 2009/2008

[2] – الياس شماس "الحمضيات" الطبعة 6- دمشق سوريا 1981 .

[3]- مديرية مكتب الحمضيات, البرنامج الإرشادي للحمضيات, 2005.

[4]- احمد صالح القويعي, " مشروع مكافحة متكاملة لادارة الافات "2008.

[6]- زاهر اليامي , البرتقال فاتح للشهية ومنشط للدورة الدموية إبـــداعات الصحـــة والبيـــئة 2007,

[8]- عواد حسين, ماجدة رفعت: مقالة علمية بعنوان "حقائق في دقائق"(الليمون البلدي المالح) (البرتقال) القاهرة 1998

[9]-سعد رفعت الورداني :كتاب "العلاج بالخضراوات في ضوء الطب الحديث ", دار النشر الالكتروني2010 .

[10]- كتاب "التركيبات المفتوحة والحلقية للسكريات الأحادية والسكريات الثنائية" دار النشر الالكتروني2010 .

[11]- ربيعي عبد الكريم، تقدير الفعالية المضادة للأكسدة للبروبوليس بالطرق الكيمائية والكهروكميائية، مذكرة ماجستير جامعة ورقلة.

[13] - رجيل سعاد وعزوز الزهرة، الدراسة النظرية لطرق استخلاص بعض المنتجات الطبيعية الفعالة لبعض النباتات الصحراوية، مذكرة تخرج لنيل ليسانس اكادمي المركز الجامعي بالوادي 2009/2008.

[14]- بن عشورة صبرينة, البتول الفعالية المضادة للأكسدة الزيوت الطيارة والمركبات الفينولية لـ «*Deverra scoparia*» مذكرة تخرج لنيل شهادة الماجستير في الهندسة الكيميائية, جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2007/2006.

[15]- باز مسعود, استخلاص وفصل وتحديد بنيات منتوج الايض الثانوي عند نبات جنس Centaurea *C.Sphaerocephala* L. رسالة مقدمة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء العضوية, جامعة منتوري قسنطينة2007/2006.

[16]- كنوش سميرة ،" إستخلاص فصل و تحديد منتوج الأيض الثانوي عند نبات centaurea lippi الفعالية البيولوجية" مذكرة ماجيستير جامعة منتوري قسنطينة 2002.

[17]- .د.باسل كامل دلالي، د.كامل الركابي ، كيمياء الأغذية ،دار الكتب للطباعة والنشر جامعة الموصل 1981.

[18]- فؤاد عبد العزيز الشيخ ،صناعة زيت النخيل ومشتقاته،دار النشر للجامعات الطبعة الأولى 1999.

[19]- د. رضوان صدقي فرج ،كيمياء اللبيدات ،مركز النشر لجامعة القاهرة 1991.

[20]- درويش مصطفى الشافعي،مجلة القافلة،أفريل 2000.

[21]-محفوظ الحمادي, تحليل الآلي (3), اليمن, 2012

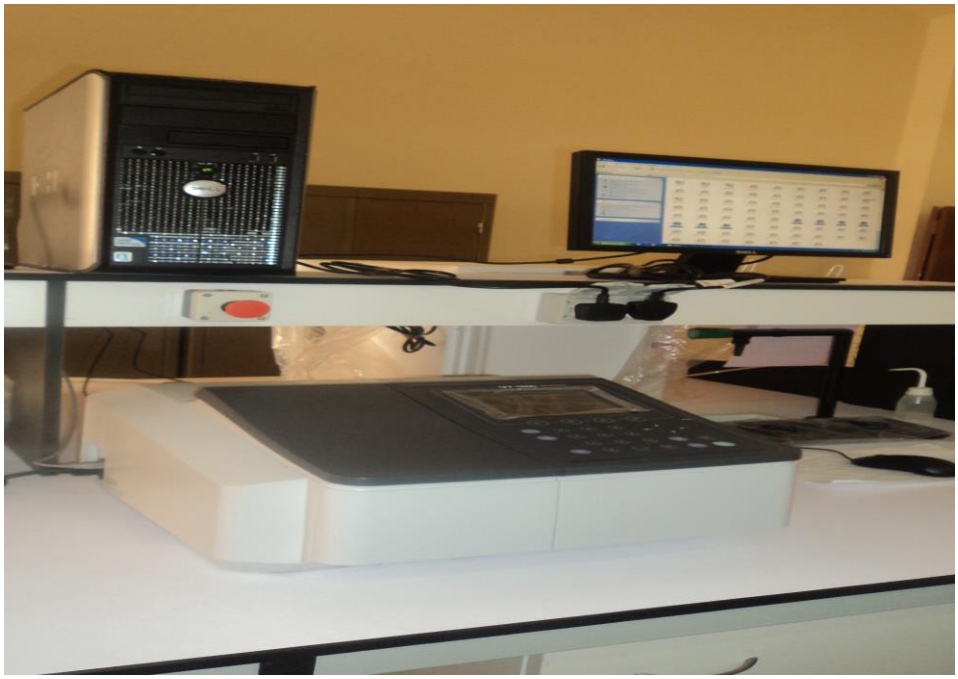
[22]-الادارة العمة لتطوير وتصميم الانتاج الكيميائي, التخليل الكيميائي ,المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني المملكة العربية السودية ,2007.

المراجع باللغة الفرنسية :

[5]- Toussaint BARBONI Contribution de méthodes de la chimie analytique à l'amélioration de la qualité de fruits et à la détermination de mécanismes (EGE) et de risques d'incendie Thèse Pour obtenir le grade de *DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE CORSE ECOLE DOCTORALE ENVIRONNEMENT ET SOCIETE Università di Corsica* – Pasquale Paoli 2006

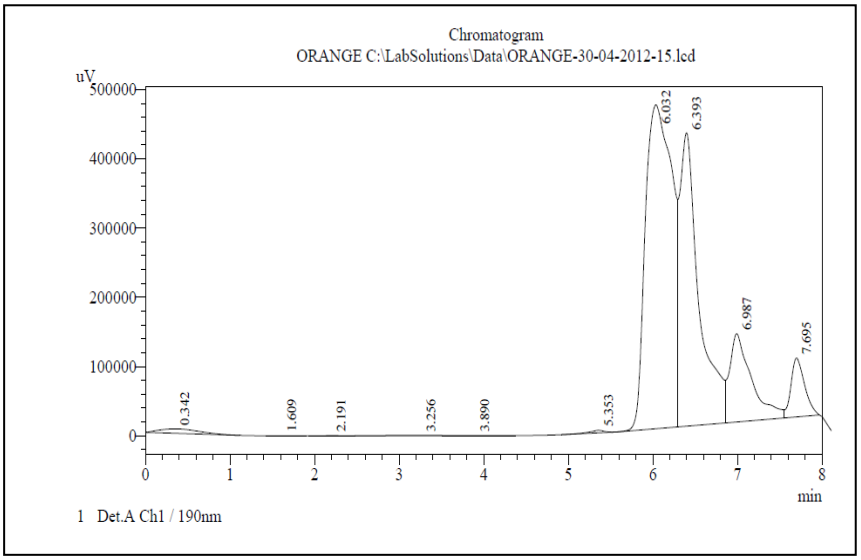
[12] - Zeghad nadia ,étude du contenu poly phénolique de deux plantes médicinales d'intérêt économique (thymus vulgaris rosmarinus officialisât évaluation de leur activité anti bactérienne), mémoire en vue de l'obtention du diplôme de magister (ecole 2008/2009 doctorale) ,*université mantouri constantine.*

[23] –A .Djeridane , M.yousfi , B.nadjemi, D.boutass ouna ,B.stocker, N.vidal, antioxidant activity of some Algerian medicinal plants axtracts phenolic compounds ,*food chemistry* 97(2006)contining

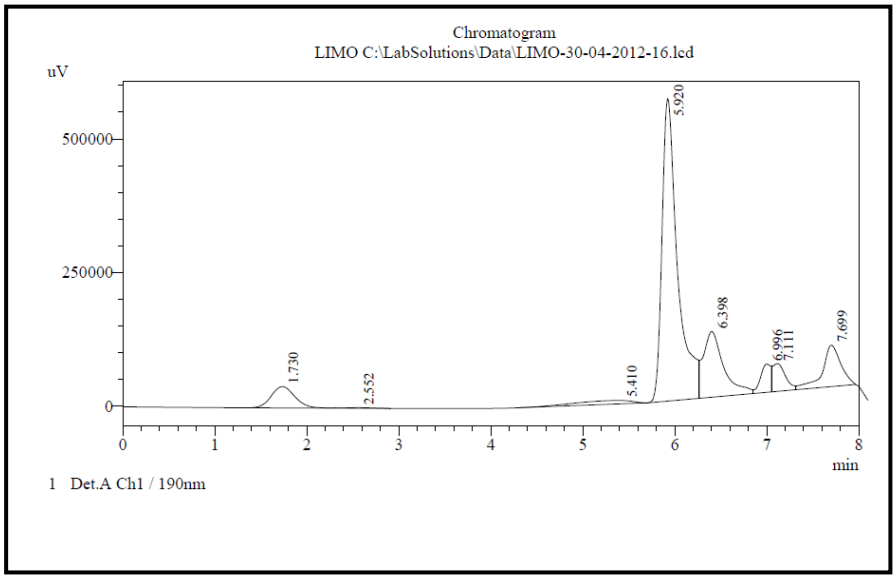


صورة تجهاز الاشعة فوق بنفسجية(UV-VIS)

صرة لجهاز كروماتوغرافيل سائلة عالية الاداء HPLC



منحنى المتحصل عليه عن طريق جهاز كروماتوغرافيا سائلة عالية الأداء لعينة البرتقال



منحنى المتحصل عليه عن طريق جهاز كروماتوغرافيا سائلة عالية الأداء لعينة الليمون

	الحمضيات									جدول الأشجار			
	البرتقال			الليمون			الإجمالي			المساحة		الإنتاج	المساحة الحقيقية
	المساحة		الإنتاج	المساحة		الإنتاج	المساحة		الإنتاج				
		المحصول			المحصول			المحصول			المحصول		
الوادي	3	3	150	1	1	35	4	4	185	3	3	350	0
الرباح	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.5	2.5	130	2.5
واد العلندة	0.5	0.5	30	0.25	0.25	15	0.75	0.75	45	1	1	120	0
البياضة	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.25	1.25	162	1.25
النخلة	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.75	1.75	225	1.75
قمار	10	9	390	9	8	400	19	17	790	13	13	1650	6
كونين	1	1	50	0.5	0.5	20	1.5	1.5	70	2	2	250	0
الرقيبة	0	0	0	3.5	3.5	163	3.5	3.5	163	7	7	880	3
الحمراية	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	7	870	3
تغزوت	5.5	5.5	280	5	5	243	10.5	10.5	523	16	16	2020	9
دبيلة	0	0	0	0	0	0	0	0	0	21	23	2735	19
حساني .ع.ك	0.5	0.5	13	1.5	1.5	30	2	2	43	17	18.5	2212	15
حاسي خليفة	0	0	0	0	0	0	0	0	0	33	37	4292	31
الطالب عربي	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0.2	20	0
دوار الماء	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0.1	10	0
سيدي عون	0	0	0	0.5	0.5	10	0.5	0.5	10	13.5	15	1718	12

طريفاوي	0	0	0	0.5	0.5	10	0.5	0.5	0	0	10	0.5	13
مقرن	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16	13
بن قش	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0
ورناس	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	6
اسطيل	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0
المرارة	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6.5	0
سيدي خليل	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
تندلة	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0
عقلة	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5
ميه ونسة	0.5	0.5	25	0.25	15	0.75	0.75	0.75	40	1	1	1	0
المغير	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
جامعة	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0
ام الطيور	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25	2
سيدي عمران	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	40	0
المجموع	21	20	938	22	21	941	43	41	1879	295	268	33651	140