رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

الجمهوريـــة الجزائريـــة الديمقـراطيـة الشعبيـــة

وزارة التعليـم العـالـي والبحث العلمـي

جـــامعـة الشهيـد حمـة لخضـر الـــوادي

كليـــة علـــوم الطبيعـــة والحيـــاة

قســـم البيـولـــوجيـــا

مـــذكـــــرة تخـــــرج

لـنيـــل شهـــادة مـــاستـــر أكـــاديـمـــي

ميدان: علـــوم الطبيعـــة والحيـــاة

شعبـــة علـــوم بيولوجية

تخصص: بيـــولـــوجيـا وتثـمـيـــن النبـــات

الموضوع

التركيب الكيميائي والنشاطية المضادة للأكسدة للزيت الأساسي لنبات الحارة

Malcolmia aegyptiaca spr.

من إعداد:

ندى شرادة و كريمة غربي

نوقشت يوم ..../..../2015 من طرف لجنة المناقشة :

عدالة شنة	أستاذ مساعد (أ)	رئيسا	جـامعـة الـــوادي
أحمد الخليفة شمسة	أستاذ مساعد (أ)	مؤطرا	جـامعـة الـــوادي
الجيلاني غمام ع	أستاذ مساعد (أ)	ممتحنا	جـامعـة الـــوادي

الموسم الجامعي: 2015/2014

شكر وعرفان

نحمد الله العلي القدير الذي أعاننا و ووفقنا على إنجاز هذا العمل الذي

نرجو أن يكون قيما و هادفا

نتقدم بالشكر الجزيل إلى لجنة المناقشة ونخص بالذكر الأستاذ المؤطر شمسة أحمد الخليفة ومساعدته الدائمة لنا وملاحظاته القيمة و على تواجده باستمرار عند الحاجة إليه و الأستاذة شنة عدالة و الأستاذ و غمام عمارة الجيلاني والدكتور حليس يوسف الذي لم يبخل علينا بمعلوماته القيمة و إرشاداته الهادفة.

كما نتقدم بالشكر الجزيل إلى عميد الكلية جمهرة علي بوتليليس كما لا يفوتنا أن نتقدم بالشكر لكل الأساتذة: عسيلة إسماعيل وشويخ عاطف و بشير خزاني وزعتر عبد المالك وبالمسعود رشيد وإلى على نصحهم و توجيههم.

وإلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد لإتمام هذا البحث.

إلى كل هؤلاء الأساتذة فائق التقدير و الإحترام

المقدمة	الصفحة
الجزء النظري	
الفصل الأول: الزيوت الطيارة	
1- تعريف زيوت الطيارة	5
2- انتشارها و أماكن تواجدها	5
3- أهميتها و مجالات استعمالها	6
4- طرق استخلاص الزيوت الأساسية	7
4-1- طرق الاستخلاص بالتقطير	7
4-1-1- التقطير المائي	7
4-1-2- التقطير المائي البخاري	7
4-1-3- التقطير البخاري	7
4-2- الاستخلاص بالمذيبات العضوية	7
4-2-1- الاستخلاص بالمذيبات العضوية الطيارة (مثل الهكسان، الايثر)	7
4-2-2- الاستخلاص بالمذيبات العضوية الثابتة	7
4-3- الاستخلاص بالعصر أو الوخز	8
4-4- الاستخلاص بغاز ثاني أكسيد الكربون السائل	8
4-5- الاستخلاص بالتقطير الفراغي	8
5- طرق تحليل الزيوت الأساسية	8
5-1- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة	8
5-2- كروماتوغرافيا الغاز	9
5-3- الدمج بين كروماتوغرافيا الغاز و المطيافية الكتلية	9
5-4- الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء	9
6- كيمياء الزيوت الطيارة	9
6-1- المركبات الهيدروكربونية	10
6-1-1- الاصطناع الحيوي لمختلف التربينات	11
6-1-2- تصنيف التربينات	12
6-1-3- أحاديات التربين	13
6-1-4- السيسكوتربان	13

2-6- المركبات الأكسيجينية	13
1-2-6- المركبات الكبريتية	13
2-2-6- الكحولات	13
3-2-6- الأسترات	13
4-2-6- الألديهيدات	13
5-2-6- الكيتونات	14
6-2-6- الفينولات	14
7-2-6- الأكسيدات	14
8-2-6-الاكتونات	14
الفصل الثاني:الفعالية المضادة للأكسدة	
I- الأكسدة	17
I-1- الاجهاد التاكسدي	17
I-2- الجذور الحرة	17
I-3- أهم الأنواع الأوكسيجنية الحرة	18
I-4- مصادر الأنواع الاوكسيجنية النشطة	19
I-5- أضرار الجذور الحرة	22
I-6- الأمراض التي تسببها الجذور الحرة	23
II - مضادات الأكسدة	23
II-1- مضادات الأكسدة الإنزيمية	24
II-2- مضادات الأكسدة الغير انزيمية	25
الجزء التطبيقي	
الفصل الأول: المواد و طرق البحث	
I- دراسة الفصيلة الصليبية أو الفصيلة الكرنبية Brassicaceae	29
I-1- التعريف بالعائلة الصليبية Brassicaceae	29
I-2- الوصف النباتي للعائلة Brassicaceae	29
I-3- الانتشار الجغرافي للعائلة الصليبية Brassicaceae	30
I-4-نبات الحارة *Malcolmia aegyptiaca* Spr.	30

I-4-1- الوصف النباتي	30
I-4-2- النمو والإزهار	31
I-4-3- أماكن التواجد	31
I- 4-4- التصنيف النباتي	31
I-4-5 الانتشار الجغرافي لنبات *M. aegyptiaca* في إفريقيا	32
II- مواد وطرق البحث	34
II- 1- الأدوات والوسائل المستعملة	34
II- 2- طرق العمل	34
II-2-1- المادة النباتية	34
II-2-2- استخلاص الزيوت الطيارة	34
II- 2-3- تحليل الزيت الأساسي باستعمال GC/MS	35
II-2-4- الفعالية المضادة للأكسدة	36
II-2-4-1- مبدأ عمل جذر DPPH	36
II-2-4-2- مبدأ عمل جهاز UV Spectrophotometer	36
II-2-4-3- تحضير التراكيز	37
II-2-4-4- مبدأ العمل التطبيقي	38
الفصل الثاني: النتائج و المناقشة	
I- النتائج	41
I-1- استخلاص الزيوت الأساسية	41
I-2- التحليل الكيميائي للزيت الأساسي	41
I-3- نتائج النشاطية المضادة للأكسدة	49
II- المناقشة	52
II-1- مناقشة نتائج تحليل زيت *M. aegyptiaca*	52
II-2- مناقشة نتائج النشاطية المضادة للأكسدة	53
الحوصلة العامة	55
المراجع	57
الملخص و الكلمات المفتاحية	

الرقم	العنوان	الصفحة
شكل01	.(2-methyl-1. 3-butadiene) isoprene	10
شكل02	إتحاد وحدات الإيزوبرين لتشكيل التربينات.	10
شكل03	المسار الأيضي لاصطناع التربينات.	11
شكل 04	الجذر الحر.	17
شكل 05	أهم المصادر الداخلية للأنواع الأكسيجينية النشطة.	21
شكل 06	مخطط يوضح التكامل بين عمل مضادات الأكسدة الإنزيمية.	25
شكل 07	آلية التخلص من الجذور اللبيدية بواسطة مضادات الأكسدة الغير إنزيمية.	26
شكل 08	المسقط الزهري العام للعائلة الصليبية Brassicaceae.	29
شكل 09	صورة نبات الحارة *M. aegyptiaca* .	30
شكل 10	الإنتشار الجغرافي لنبات الحارة *M. aegyptiaca* في إفريقيا.	32
شكل 11	جهاز كليفنجر.	35
شكل 12	جهاز كروماتوغرافيا الطور الغازي المدمج مع مطيافية الكتلة varian saturn.	36
شكل 13	مسار الضوء عبر الخلية.	37
شكل 14	مخطط يوضح طريقة تحضير مختلف التراكيز من زيت *M. aegyptiaca* .	37
شكل 15	مخطط للخطوات العملية تدراسة النشاطية المضادة ةللأكسدة.	38
شكل 16	المنحنى الكروماتوغرافي لزيت *M. aegyptiaca*.	42
شكل 17	مقارنة طيف الكتلة للمركب السائد المجهول بمثيله في البنوك المعلوماتية المخزنة.	44
شكل 18	البنية الكيميائية لـ Hexahydrofarnesyl acetone بعدعملية تطابق الأطياف الكتلية مع البنك المعلوماتي .	44
شكل 19	مقارنة طيف الكتلة للمركب الثاني المجهول بمثيله في البنوك المعلوماتية المخزنة.	45
شكل 20	البنية الكيميائية لـ n-Hexadecanoic acid بعدعملية تطابق الأطياف الكتلية مع البنك المعلوماتي.	45
شكل 21	مقارنة طيف الكتلة للمركب الثالث المجهول بمثيله في البنوك المعلوماتية المخزنة.	46

شكل 22	البنية الكيميائية للـ Phytol بعدعملية تطابق الأطياف الكتلية مع البنك المعلوماتي	46
شكل 23	المنحنى البياني للفعل المضاد للأكسدة بدلالة التراكيز للتكرارالأول لزيت *M. aegyptiaca*.	49
شكل 24	المنحنى البياني للفعل المضاد للأكسدة بدلالة التراكيز للتكرار الثاني لزيت *M. aegyptiaca*.	50
شكل 25	المنحنى البياني للفعل المضاد للأكسدة بدلالة التراكيز للتكرار الثالث لزيت *M. aegyptiaca*.	50
شكل 26	المنحنى البياني للفعل المضاد للأكسدة للعينات الثلاثة لزيت *M. aegyptiaca*.	50
شكل 27	المنحنى البياني للفعل المضاد للأكسدة بدلالة التراكيز للشاهد المرجعي Vit. C.	51

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
جدول 01	أمثلة عن بعض أنواع التربينات.	12
جدول02	أمثلة عن بعض المركبات الأوكسيجينية	14
جدول03	بعض الأمراض التي تسببها الجذور الحرة داخل جسم الإنسان.	23
جدول 04	المركبات الكيميائية للزيت الأساسي لنبات *M. aegyptiaca*.	43
جدول 05	جميع المركبات الناتجة من عملية تحليل زيت *M. aegyptiaca* مع البنية الكيميائية.	47
جدول 06	نتائج الفعل المضاد للأكسدة لزيت *M. aegyptiaca* للتكرارات الثلاث	49
جدول 07	نتائج الفعل المضاد للأكسدة لـحمض الأسكوربيك	51

قائمة الإختصارات

CCM: Cromatography Couche Mince

GC: Gaz chromatography

MS: Mass spectrometry

HPLC: High Performance Liquid Cromatography

ROS: Reactive Oxygen Species

NOS: Nitric oxide synthase

LOX: Lipoxygenase

SOD: Super oxidedismutase

GR : Glutathione reductase

DPPH: 2,2diphenyl 1- picryl hydrazyl

Abs: Absorbtion

AA: Antiaxident activity

GPx: lutathione peroxidase

Vit. **C**: vitamine C

RT: Retention time

منذ القدم ربط الإنسان الأول العلاقة بين النباتات البرية التي تغطي وجه الأرض وبين الأمراض التي يصاب بها، فأصبحت الأعشاب المصدر الطبيعي للوصفات الطبية و التداوي الشعبي ضد الأمراض البشرية و الحيوانية أو للوقاية منها وكذلك في مجالات التجميل من خلال استخدام العقاقير النباتية ذات الفعالية البيولوجية التي سميت بالنباتات الطبية والعطرية.

والنباتات الطبية هي تلك النباتات التي تستخدم في علاج الأمراض والآلام وتحتوي مواد ذات فعالية وتأثير فسيولوجي تعرف بالمواد الفعالة، كما أنها تعتبر المصدر الذي نحصل منه على المواد أو المركبات المستخدمة في الصناعة الصيدلانية لتحضير الأدوية بأشكالها المختلفة، ومن أمثلة تلك المواد الصمغ العربي المستخدم في تحضير الأقراص والمستحلبات، وكذلك الزيوت العطرية مثل زيت قشر البرتقال و زيت النعناع وزيت الليمون والتي تضاف إلى الأدوية لتحسين مذاقها ونكهتها.

فاستعمل هذه النباتات أو جزءًا منها في التداوي حتى وصل إلى درجة عالية من المهارة دلت عليها الآثار الباقية من الحضارات القديمة خاصة الحضارة المصرية والصينية والهندية، فقد أسهم الرومان والإغريق في التطور العلمي للنباتات الطبية حيث ضمنت مراجعهم وصفًا لنحو 5000 نوع من النباتات والمواد الطبية، كما أن لا ننسى ما أسهم به المسلمون وما جاء عن رسولنا الكريم صلى الله عليه وسلم من طبِ نبوي يتداول إلى يومنا هذا.

ولقد ظهرت بصمات المسلمين واضحة من خلال علماءِ أبدعوا في هذا المجال وغيرهم من العلماء الذين ترجمت مؤلفاتهم وكانت أساس الحضارة في القرن التاسع عشر منهم ابن سينا ومرجعه " القانون في الطب " وكذا ابن البيطار وكتابه " مفردات الأدوية والأغذية. " حيث تمكن من وضع مخطوط يضم 1400 دواء ونبات طبي، كان العرب يستعملونها بطريقة عشوائية (آيت كاكي.،2011)، وبتقدم العلوم الكيميائية وطرق التحليل الحديثة فصلت المواد الفعالة من النباتات الطبية على صورة نقية، وأصبحت تستخلص من النباتات وتحدد بنيتها الكيميائية، وتصنع في شركات الأدوية على شكل أقراص، وحقن، ودهانات، وخلافها بما يتماشى مع آلية العلاج، أما البيولوجيين فهم أكثر من سابقيهم في الإهتمام باكتشاف الجديد من المواد العلاجية وينظرون إلى النباتات الطبية كمصدر وذخيرة كبيرة لإنتاج هذه الأدوية، ومن جملة الاهتمامات استعمال كثير من الأدوية في الطب الشعبي لتثبيط البكتيريا الممرضة، أما الإهتمام الأكبر في العشرين سنة الأخيرة فهو ذلك المتمثل في دراسة مضادات الأكسدة على أنها مواد حافظة للمواد الغذائية وكذا المساهمة في حماية الخلايا من التسرطن. ولكون الشعوب العربية لازالت تهتم بالتطبيب والتداوي بالأعشاب، نجد أن الجزائر إحدى هذه الدول التي لازالت فيها هذه الممارسة قائمة ونظرا لغنى هذا البلد بكثير من النباتات الهامة، دفعنا التفكير في الربط بين نوعية النبات المختار واستعماله في الطب الشعبي (لبيب.،2010).

حيث وقع اختيارنا في هذه الدراسة على أحد النباتات الصحراوية والذي يعرف محليا باسم الحارة *Malcolmia aegyptiaca* Spr. وذلك قصد تسليط الضوء عليه، حيث أن هذا النبات يعتبر من النباتات الجد معروفة بالجنوب الجزائري والذي لم يلقى الاهتمام الذي يستحقه، كون هذا النبات يمتلك عدة خصائص توفي بأهميته الكبيرة حيث أن له أهمية كبيرة خاصة في جانب تغذية الحيوانات، بحيث أن هذا النبات لديه رائحة قوية تشبه رائحة اللفت تظهر في لبن الحيوانات المتغذية عليه (حليس.،2007) مما يوحي بأنه يحتوي مواد كيميائية فعالة، وعلى هذا الأساس فقد تم تقييم هذه الدراسة إلى جزئين، جزء نظري والذي ينقسم إلى فصلين، الأول يتحدث عن الزيوت الأساسية وأهميتها في حياة النبات والإنسان وكذلك طرق استخلاصها وتحليلها، والثاني يتحدث عن مضادات الأكسدة وأنواعها وعلاقتها بالجذور الحرة.

وجزء عملي تناولنا فيه دراسة فيتوكيميائية على نبات الحارة *M. aegyptiaca* من أجل معرفة المواد التي يحتويها هذا النبات وتثمين الزيت الأساسي له بإجراء الاختبار المضاد للأكسدة باستعمال جذر $DPPH^{\cdot}$.

فما هي المركبات التي يحتويها زيت *M . aegyptiaca* وهل هذه المركبات لديها نشاطية مضادة للأكسدة معتبرة و قادرة على كسح جذر $DPPH^{\cdot}$ أم لا ؟.

الجزء النظري

الفصل الأول
الزيوت الأساسية
Essetial Oils

1- تعريف الزيوت الأساسية Essential oils

الزيوت الاساسية هي مواد زيتية ذات روائح عطرية مميزة، تتجزأ وتتطاير عند درجات الحرارة العادية دون أن تتحلل, على عكس الزيوت الثابتة والتي لا تتطاير ولكنها تتحلل إذا عرضت للتبخير أو التسخين (زيدي.،2012)، وحسب عبد الجليل (2008) هي من منتجات الأيض الثانوي وقابلة للذوبان مع الإيثانول و الكلوروفورم و الإيثر ولا تذوب في الماء ويتغير لونها وتسوء رائحتها وتزداد لزوجتها إذا تعرضت للهواء ،كما أنها سريعة الاشتعال، تشمل الزيوت الطيارة مواد أحادية التربين Monoterpénesو Sesquiterpénes .

و حسب Dubai(2005) و Kholaidi تسمى الزيوت الطيارة بعدة أسماء منها:

- الزيوت العطرية (Aromatic oils)
- الزيوت الأثيرية (Ethereal oils)
- الزيوت الاساسية (Essential oils) وبالرغم من اختلاف مكونات الزيوت الأساسية في تراكيبها الكيميائية، إلاّ أنها تشترك في بعض الصفات العامة مثل:
  - قابلة للتحلل أو التأكسد، ولو أن بعضها ذات لون أصفر فاتح أو أحمر خفيف.
  - لها رائحة عطرية مميزة ولكل زيت رائحة خاصة به.
  - لا تذوب في الماء، ولكنها تذوب في المركبات العضوية كالإيثر والكحول والأسيتون و الكلوروفورم.
  - لها معامل انكسار ضوئي عالي، ولها خاصية الدوران الضوئي والذي يعد أهم اختبار لمعرفة نوعية الزيت و نقاوته (ميثاق.، 2010).
  - أخف من الماء عدا زيت القرفة والقرنفل اللذان تبلغ كثافتهما على التوالي:1.04 ،1.05 .
  - البعض منها يترسب بالتبريد تاركاً جزءاً منه سائلاً مثل زيت الزعتر والنعناع .

(BEKHECHI., 2010)

2-انتشارها وأماكن تواجدها

يضم قسم النباتات الزهرية من المملكة النباتية العديد من العائلات (الفصائل)النباتية التي تندرج تحتها أجناس وأنواع نباتية عديدة وفي نفس الوقت فإنها منتجة اقتصاديا للزيوت الأساسية، لذلك فإن هناك ما يقارب 60 عائلة نباتية تضم نحو 3000 نوع نباتي تحتوي على الزيوت الأساسية، و حسب (لبيب.، 2010) فإن الزيوت الأساسية تختلف كذلك في أماكن تواجدها بالأجزاء النباتية المختلفة أو الأنسجة النباتية للنباتات الحاملة لها، فهي تتواجد في :

1- خلايا زيتية كما في العائلة الفلفلية و الزنجبيلية.
2- تركيبات إفرازية متخصصة كما في العائلة الشفوية والعائلة المركبة.
3- قنوات إفرازية كما في العائلة المظلية.
4- ممرات (شبكة من القنوات) زيتية كما في ثمار العائلة الصنوبرية و السذبية.

وكما سبق فالزيوت العطرية الطيارة نباتية المصدر غالبا إلا أن هناك أنواع قليلة (أو نادرة) منها أمكن الحصول عليها من مصادر حيوانية برية مثل المسك الذي يتحصل عليه من المعدة الرابعة لبعض الغزلان الرضيعة، أو من مصادر حيوانية بحرية مثل العنبر والذي يتحصل عليه من بعض أنواع الحيتان (زيدي.، 2012) .

3- أهميتها ومجالات استعمالها

- المانعات الحشرية: بعض الزيوت الأساسية المستخلصة من أنواع معينة من النباتات العطرية تتصف بالفاعلية الحيوية في مقاومة الآفات الحشرية، ويعزى إلى التأثير المانع لنمو حشراتها بإبادتها أو تشويه يرقاتها بضعفها أو تقليل عدد البيض أو عدم فقسه بعقمها.
- أما بالنسبة لاستخداماتها أو فوائدها للنبات فهي تعمل على:
  - ✓ التئام الجروح.
  - ✓ جذب الحشرات لإتمام عملية التلقيح في النباتات وزيادة الإنتاج والمحافظة على النوع.
  - ✓ عامل دفاعي ضد آكلات الأعشاب والطفيليات.
  - ✓ التخلص من بعض نواتج العمليات الحيوية خارج أنسجة النبات (أبو زيد.، 2000).

- أما ما يخص تطبيقاتها الصناعية، فهي تستعمل في الروائح والعطورو مستحضرات التجميل وفي العلاج الحيوي الطبي، كما تستعمل كحافظات للطعام ومطهرات بيولوجية (لبيب.، 2010).

4- أهمية الزيوت الأساسية

للزيوت الأساسية أو النباتات الحاوية لها استخدامات طبية وغير طبية (زيدي.، 2012) عديدة منها:

- ✓ تستخدم كمطهرات ومضادات للفطريات والطفيليات والبكتيريا.
- ✓ تستخدم في مجال تصنيع العقاقير.
- ✓ تدخل في مستحضرات التجميل ومواد الزينة.

5 - طرق استخلاص الزيوت الأساسية

لاستخلاص الزيوت الأساسية يوجد العديد من طرق الاستخلاص ، ولكن يوجد طريقة أفضل من أخرى وذلك حسب التركيب الكيميائي للزيت الأساسي وكميته المتواجدة في النبات واستعمال الطريقة الأقل كلفة لكي نحصل على زيت عطري بجودة عالية ، و من أهم الطرق لاستخلاص الزيوت الأساسية ما يلي:

5 - 1- طرق الاستخلاص بالتقطير

تستعمل هذه الطريقة إذا كانت جميع مكونات الزيت لا تذوب في الماء ولا تتأثر بالحرارة وهي:

5- 1-1- التقطير المائي

تستخدم هذه الطريقة للنبات الجاف الذي يحوي على نسبة عالية من الزيوت الأساسية.

5- 1-2- التقطير المائي البخاري

تستخدم للنباتات الطازجة حديثة القطف التي تحتوي على زيوت في الأوراق.

5- 1- 3- التقطير البخاري

تستعمل النباتات الطازجة حديثة القطف حيث تتعرض إلى بخار الماء فيتبخر الزيت العطري فتكثف ثم تفصل عن الماء.

5 -2- الاستخلاص بالمذيبات العضوية

تستخدم هذه الطريقة للأزهار غالية الثمن والتي تتخرب بالحرارة وقليلة الزيوت الطيارة (كالياسمين، الزنبق والنرجس) وتنقسم إلى:

5-2-1- الاستخلاص بالمذيبات العضوية الطيارة (مثل الهكسان ، الإيثر)

بعد القطف مباشرة تغمس الأزهار في المذيبات العضوية ، ثم يكثف المستخلص للتخلص من المذيب ، والراسب المتبقي عبارة عن زيت عطري خام.

5-2-2- الاستخلاص بالمذيبات العضوية الثابتة

تسمى هذه الطريقة بالتزهير يستخدم فيها الشحوم الحيوانية ، والتي تطلى على ألواح زجاجية، ثم توضع الأزهار الحديثة القطف وتغطى بطبقة زجاجية شحميه، توضع كل زهرة بين طبقتين شحميتين

تترك لمدة يومين ثم يستبدل الزهر إلى أن يتشبع الشحم بالزيت الطيار ثم يستخلص الزيت الطيار من الشحم بالكحول ثم يكثف المستخلص و الراسب عبارة عن زيت عطري خام.

5 -3- الاستخلاص بالعصرأو الوخز

وتتم بضغط الأجزاء النباتية كقشور الحمضيات الغنية بالغدد الزيتية ، ثم توضع العصارة في أقماع الفصل داخل الثلاجة ليتم فصل الطور الزيتي عن المائي، وهذه الطريقة جيدة لاستخلاص قشور الليمون والبرتقال.

5 -4- الاستخلاص بغاز CO_2 السائل

من احدث طرق الاستخلاص من النباتات الحساسة للحرارة، حيث يمر غازCO_2 السائل تحت ضغط مرتفع فيستخلص الزيوت الطيارة ويمكن التخلص من CO_2 بخفض الضغط.

5-5- الاستخلاص بالتقطير الفراغي

تتم عملية الاستخلاص في بيئة فراغية (مفرغة من الهواء) وبدون استخدام المذيبات، إنما بتسخين النسيج النباتي في المايكروويف في درجة حرارة اقل من50 م° وتتم هذه الطريقة في دقائق معدودة (زيدي،2012).

6- طرق تحليل الزيوت الأساسية

غالبا ما يتم التحليل باستعمال جهاز الفصل أو الكروماتوغرافيا (Chromatographie) حيث تعمل على فصل مكونات المزيج عن طريق تحميلها بواسطة طور متحرك سائل أو غازي ضمن طور ثابت صلب أو سائل (Audigie et *al*., 1995 ، دحية،2010).

6-1- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM)

ويعتمد في هذه الطريقة على مبدأ الامتزاز (adsorption) ويكون فيها طورين :

- **الطور الثابت Stationary phase**

هو السيليس عادة الموضوع على صفيحة من الزجاج أو على ورقة نصف-صلبة من مادة بلاستيكية أو من الألمنيوم .

- **الطور المتحرك Mobile phase**

وهو المذيب أو مزيج من مذيبات والذي يتحرك عبر الطور الّثابت، بحيث أن كل مركب في العينة يتحرك حسب سرعته الخاصة به، وهي متعّلقة من جهة بالقوى الإلكتروستاتية التي تحبس المركب في الطور الثابت، ومن جهة أخرى بذوبانية هذا المركب في الطور المتحرك، فيتجزأ المزيج بين الطور الثابت و المتحرك (KAMOUN., 1997).

وفي هذا النوع من الكروماتوغرافيا ، تهاجر المواد ذات القطبية الضعيفة بسرعة أكبر من تلك التي لها قطبية أكبر.

6-2- كروماتوغرافيا الغازGC

وهي تعنى بتحليل الجزيئات الطيارة طبيعيا، وهي وسيلة شائعة الاستعمال باحتوائها كواشف التأينٍ (FID) ويوجد نوعان من الكروماتوغرافيا الغازي، وذلك تبعا لطبيعة الطور الّثابت. فهناك الكروماتوغرافيا غاز-صلب، حيث أن الطور الثابت هو السيليس أو الألومينوم، وهناك الكروماتوغرافيا غاز - سائل، ويكون الطور الثابت غازا غير طيار(AUDIGI., 1995).

6-3- الدمج بين و المطيافية الكتلية GC / MS

وهذه الطريقة تسمح بالتعرف على بنية المواد الكيميائية الموجودة في العينة النباتية (GROB.,2004) ومبدؤها، هو تحويل المركبات ألّتي تم فصلها بواسطة الكروماتوغرافيا، وبواسطة الغاز الناقل و تهاجر إلى جهاز المطيافية الكتلية، حيث تجزأ إلى أيونات مختلفة الكتل، ويتم فصلها بحساب كتلتها .ويتم التعرف على المكونات تبعا لمقارنة أطيافها مع أخرى موجودة في بنوك معطيات أعدت لهذا الغرض.(DESJOBERT., 1997).

6 -4 - الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC

تشكل المواد الطبيعية غير الطيارة وتلك ألّتي تتأّثر كثيرا بالحرارة ما يمّثل 75% من المركبات الكيميائية، و من هنا تأتي أهمية استعمال هذه التقنية، حيث نقوم بحقن كمية قليلة من العينة المراد تحليلها في المحلول و بعد فصل المكونات، يتم الكشف عنها في مخرج العمود، بواسطة جهاز يقوم بمعالجة كل المعطيات (MEBARKI., 2010).

7- كيمياء الزيوت الطيارة Chemistry of volatile oils

تتكون معظم الزيوت الطيارة عموما من مزيج من الهيدروكربونات والمركبات الأوكسجينية المشتقة من الهيدروكربونات، وبعض الزيوت الطيارة تتكون فقط من الهيدروكربونات ولا يحتوي إلا على كمية محدودة من المركبات الأوكسجينية، والبعض الآخر يتكون من المركبات الأوكسجينية فقط مثل

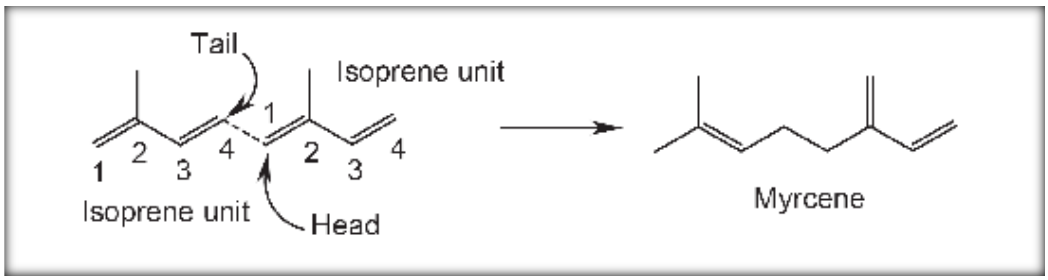
زيت القرنفل، وتعتمد رائحة الزيت أو طعمه بصفة أساسية على مثل هذه المركبات الأوكسجينية التي تذوب في الماء بنسب متفاوتة كما في ماء الزهر وماء الورد، ومن المركبات الأوكسجينية التي تتواجد بالزيوت الطيارة الكحولات، الإيثيرات، الأكسيدات، الكيتونات، الفينولات و البيروكسيدات، هذا بالإضافة إلى كل من المركبات الكبريتية والنتروجينية بنسب ضئيلة، وتنتمي المركبات الهيدروكربونية إلى مجموعة التربينات (هيكل و عمر.،1993).

7-1- المركبات الهيدروكربونية Hydrocarbons compounds

وهي التربينات و تؤلف المجموعة العظمى من منتجات المملكة النباتية. فهي مركبات مشتقة من مزيج من اثنين أو أكثر من وحدات الأيزوبرين، وهي الوحدة البنائية لها ذات 5 ذرات كربون (5C) (شكل 01)، تجمع مجموعات من وحدات Isoprène يعطي مركبات تدعى التربينات (عبد الجليل .، 2008).

شكل 01: isoprene (2-methyl-1. 3-butadiene).

وتتكون التربينات باتحاد رأس مع الذيل (شكل 02) كما هو موضح في المثال التالي:

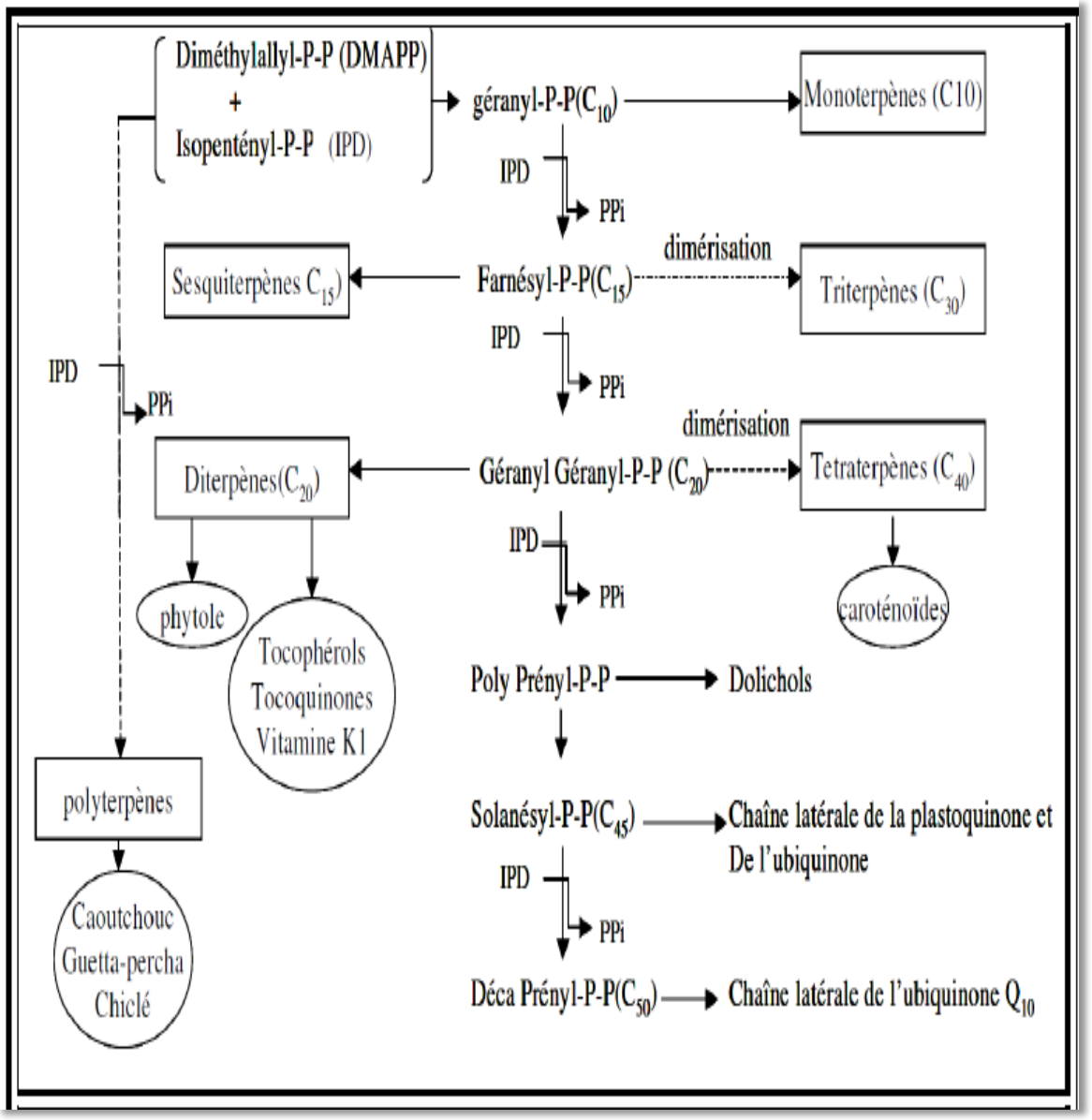


شكل 02: إتحاد وحدات الإيزوبرين لتشكيل التربينات.

توجد التربينات في جميع النباتات العليا كما يمكن أن توجد في الطحالب والفطريات، كما تم العثور على بعض التربينات في الحشرات و الجراثيم (بو ديار.،2008).

7-1-1- الاصطناع الحيوي لمختلف التربينات

تتميز التربينات بأنها تشترك في الوحدة الأساسية، وتصنف على أساس عدد الوحدات الأساسية المكررة (BRAHIM., 2011)، ويتم تركيب التربينات في الصانعة الخضراء وفق مسار الأيض و بالإستناد للوحدة IPD كما هو موضح في(شكل 03):



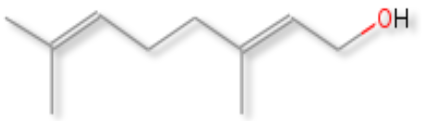
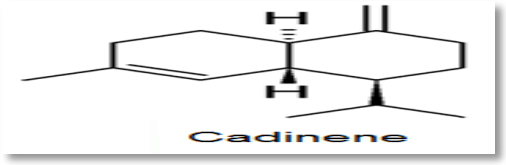
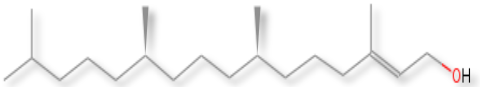
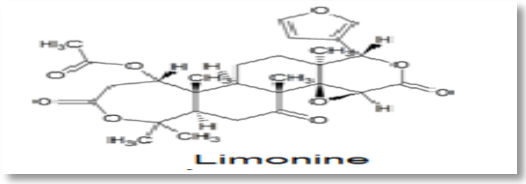
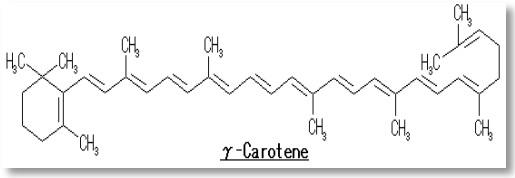
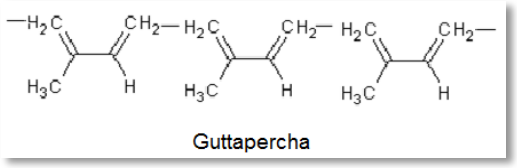
شكل03: المسار الأيضي لاصطناع التربينات (حوة، 2010).

7-1-2- تصنيف التربينات

تصنف التربينات على حسب عدد وحدات الإيزوبرين الداخلة في تشكيل المركب كما هو موضح في الجدول (01).

جدول 01:أمثلة عن بعض أنواع التربينات.

.(BELKHIRI.,2009)

التركيب الكيميائي	مثال	عدد وحدات الإيزوبرين	عدد ذرات الكربون	نوع التربين
	Geraniol	2	10	Monoterpénes
	Cadinene	3	15	Sesquiterpénes
	Phytol	4	20	Diterpénes
	Limonine	6	30	Triterpénes
	B_carotene	8	40	Tetraterpénes
	Gutapercha	Several n>8	Several n>8	Polyterpénes

7-1-3- أحاديات التربين Monoterpénes

يتواجد منها ما يقارب 9000 مركبا تتكون من وحدتين إزوبرين تندمجان غالبا من الرأس إلى الذيل بارتباط بين ذرة الكربون رقم 1 في الوحدة الأولى مع ذرة الكربون رقم 4 في الوحدة الثانية وهذه المجموعة تعتبر الأهم بالنسبة للنباتات العطرية، ينقسم أحادي التربين بدوره إلى عدة مجموعات إما خطي و إما وحيد الحلقة و إما ثنائي الحلقة، أو حتى ثلاثية الحلقة (JOHN., 2006) الجدول (01).

7-1-4- السيسكوتربينات Sesquiterpénes

عدد ذرات الكربون فيها 15 ذرة مما يعني أنها تتشكل من ارتباط ثلاث وحدات إيزوبرين ، لها هياكل مختلفة كثيرة حوالي 3000 مركبا، تنقسم إلى مركبات ذات سلاسل مفتوحة (لا حلقية) و مركبات أحادية الحلقة وكذلك متعددة الحلقات وقد تحتوي على مجموعات كحولية، كيتونية، ألدهيدية و إسترات (BRAHIM., 2011) الجدول (01).

7-2- المركبات الأوكسجينية Oxygenated compounds

وهي عبارة عن مشتقات أوكسجينية للمواد الكربونية والتي يرجع إليها طعم ورائحة الزيت الطيار ويرجع إليها أيضا المفعول الطبي أو الفيسيولوجي في معظم الأحيان وكما أن المركبات الأكسوجينية تنقسم إلى ثمانية أنواع (جدول 02) و على أساس هذه الأنواع تقسم الزيوت العطرية وهي:

7-2 - 1 - المركبات الكبريتية Sulphur compunds

وهذه المركبات تمتاز بقدرتها على قتل الميكروبات كالمركبات الموجودة في زيت الثوم *Allium sativum* و الخردل الأسود *Brassica nigra*.

7-2 -2- الكحولات alcohols

حسب تركيبها الكيميائي تنقسم إلى كحولات أليفاتية وأخرى عطرية حلقية.

7-2-3- الأسترات Esters

وهي أملاح عضوية، ويمكن أن تكون أسترات لأحماض أليفاتية أو أسترات لأحماض عطرية.

7-2- 4- الألدهيدات Aldehydes

حسب تركيبها الكيميائي تنقسم إلى ألدهيدات أليفاتية وأخرى عطرية حلقية.

7-2- 5- الكيتونات Ketones

في الزيوت العطرية الكيتونات الأليفاتية نادرة أما الكيتونات الحلقية هي الغالبة وتكون إما أحادية أو ثنائية الحلقة.

7-2-6- الفينولات Phenols

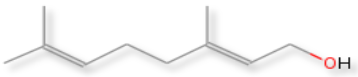
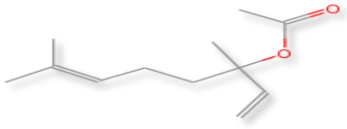
الزيوت العطرية التي تحتوي على الفينولات تستعمل كمطهرات كما تستخدم في التخدير الموضعي.

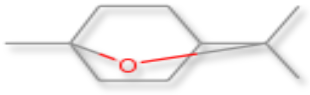
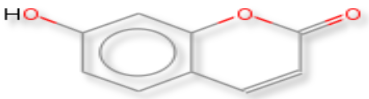
7-2-7- الأكسيدات Oxides

7-2- 8- اللاكتونات Lactones

جدول02:أمثلة عن بعض المركبات الأوكسيجينية .

(دحية،2010 ، زيدي،2012).

نوع المركب الأوكسجيني	مثال عن زيت النبات الغني بهذا المركب	التركيب الكيميائي
الكحولات الألفاتية Aliphatic alcohols	زيت الوردRose Oil	 Geraniol
الكحولات العطرية الحلقية Alicyclic	زيت النعناع الفلفي *piperita Menta*	Menthol
ألدهيدات الألفاتية Aliphatic Aldehydes	لزيت قلف القرفةCinnamic Park	Cinamic acid
الألدهيدات العطرية الحلقية:	زيت اللوز المر Biher almond oil	Benzaldehyde
الأسترات Esters	زيت الخزامى Lavender Oil	

Linalyl acetate		
Camphor	Camphor Oil زيت الكامفور	**Ketones الكيتونات**
Eugenol	Clove oil زيت القرنفل	**Phenols الفينولات**
 Cineole	Eucalyptus oil زيت الكافور	**الأكسيدات وفوق الأكسيدات Oxides and Peroxides**
 Umbelliferone	زيوت ثمار الفصيلة الخيمية Apiaceae	**ـ اللاكتونات Lactones**

الفصل الثاني
مضادات الأكسدة

تعتبر مضادات الأكسدة ثورة العالم الحديث ، فهي من المواد ذات أهمية بالغة كونها تحمي الجسم عن طريق محاربة الجذور الحرة و الناتجة عن الإجهاد التأكسدي و ذلك بخلق التوازن بين المواد المؤكسدة من جهة و المواد المضادة للأكسدة من جهة أخرى (CRISTINA et ILONKA ., 2009).

I - الأكسدة Oxidation

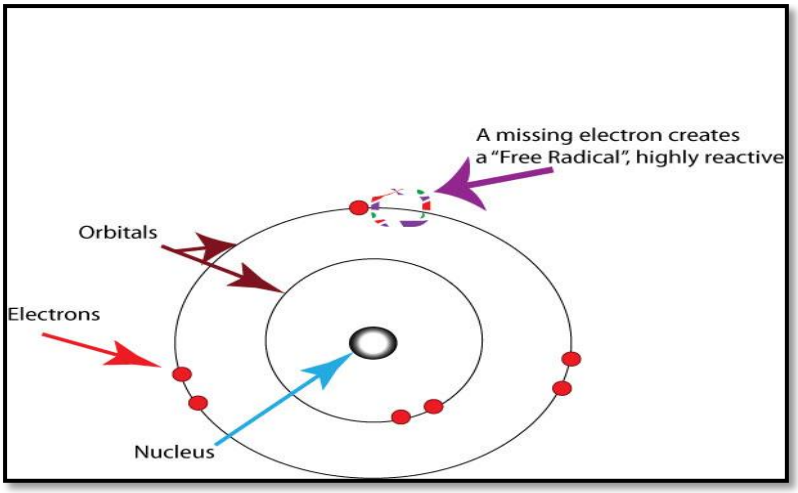
تعرف الأكسدة بأنها عملية فقدان الإلكترونات من قبل الذرات، الجزيئات أو الأيونات ينتج عنها زيادة في الشحنة الموجبة أو نقصان في الشحنة السالبة (TUNEZ et *al*., 2011).

I-1- الإجهاد التأكسدي Oxidativ strees

يُعرف الإجهاد التأكسدي في النظام البيولوجي على أنه اختلال في التوازن بين مضادات الأكسدة ومولدات الأكسدة، هذا الاختلال راجع إلى الإنتاج المفرط لمولدات الأكسدة و/أو نقصان في مضادات الأكسدة (KIRSCHVINK et *al*., 2008).

I -2 -الجذور الحرة Free radicals

هوعبارة عن جزيء أو ذرة تحتوي على إلكترون غير مزدوج في مداره الخارجي وتبقى الإلكترونات فى الحالة العادية في الجزيئات مزدوجة (الشكل04)، وحين يفقد الجزيء أحد هذه الإلكترونات يصبح في حالة نشاط و بحث دائم عن الإلكترون المفقود ليكون زوجاً من الإلكترونات المستقرة وهذا ما يجعله ينتزع إلكتروناً من الجزيئات المجاورة مما يسبب إتلاف جزيئات الخلية الطبيعية في الجسم . وبالرغم من قصر فترة حياة الجذر الحر التي لا تتجاوز أجزاء من الثانية، إلا أن جذراً حراً واحداً قد ينشر حالة من الفوضى أو عدم التوازن وبالتالي نشوء الأمراض (ZIYATDINOVA., 2005).



الشكل 04: الجذر الحر (ZIYATDINOVA., 2005).

تعتبر عملية إنتاج الجذور الحرة في الجسم من الأمور الطبيعية وتحصل نتيجة عملية تدعى الأيض الخلوي، وتعتبر بيوت الطاقة (الميتوكوندريا) داخل الخلية المصدر الرئيسي للإنتاج هذه الجذور، و تتسرب من 2% إلى 5% من الأوكسجين المستخدم في الأيض الأوكسجيني داخل الميتوكندريا خارج النظام لتشكل ما يطلق عليها الجذور الحرة (حوة .،2013).

I-3- أهم الأنواع الأوكسيجينية النشطة Reactive Oxygen Species (ROS)

✓ **جذر فوق الأكسيد ($O_2^{\bullet-}$) Superoxide anion**

يعتبر جذر($O_2^{\bullet-}$) بداية العملية التأكسدية داخل الخلية، إذ يمكنه التحول إلى أنواع أكسيجينية أخرى، حيث ينتج هذا الجذر عن الإرجاع الأحادي لجزيئة الأكسجين عند استقبالها لإلكترون (VIEL et *al*.,2008)، تقوم مجموعة من الأنظمة الخلوية الإنزيمية الإرجاعية بإنتاج جذر ($O_2^{\bullet-}$) حيث 4% من الأكسجين الموجود داخل الميتوكوندري يتحول إلى جذرفوق الأكسيد ($O_2^{\bullet-}$) .(DRANKA *et al*., 2010)

$$O2 + 1é \xrightarrow{\text{Oxydases}} O_2^{\bullet-}$$

✓ **فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) Hydrogen peroxide**

يتكون H_2O_2 إبتداءا من جذر فوق الأكسيد ($O_2^{\bullet-}$) في وجود إنزيم Super oxidedismutase **SOD** و تعرف هذه العملية ب عملية الدسمتة (dismutation) (عملية الأكسدة و الإرجاع الذاتية) (VINATIER et *al*., 2010) عبر التفاعل التالي:

$$2O_2^{\bullet-} + 2H^+ \xrightarrow{SOD} H_2O_2 + O_2$$

يعتبرH_2O_2 من الأنواع الأكسيجينية الأكثر سمية، لأن غياب شحنة عليه يجعله قابل للمرورعبر الأغشية البيولوجية.

✓ **جذور الهيدروكسيل Hydroxyl radicals (OH•)**

يمكن أن تتكون من H_2O_2 في تفاعل غير إنزيمي يتم تحفيزه بأيونات الحديدوز(Fe^{+2}) و يسمى هذا التفاعل بتفاعل Fenton (AUST et *al*., 2010).

يعتبر جذر(OH•) الأكثر نشاطا والأقل استقرارا من بين مجاميع ROS يتفاعل (OH•) بسهولة مع العديد من الجزيئات التي تكون قريبة منه خاصة الدهون حيث يعمل على إزالة أو إضافة الهيدروجين لروابط غير مشبعة، مما يؤدي إلى مضاعفة الأضرار و زيادة بشكل كبير في السمية الخلوية التي تحدثها ROS (Cheng et *al*., 2002).

$$H_2O_2 + O_2^{\cdot-} \xrightarrow{Fe^{+2}/Cu^{+2}} HO^{\cdot} + HO^{\cdot} + O_2$$

✓ **جذر Nitric oxide (NO•)**

ينتج جذر (NO•) عن طريق أكسدة L-arginine بواسطة إنزيم Nitric oxide synthase (NOS) في وجود الأكسجين في العديد من الأنواع الخلوية مثل الخلايا الطلائية و الأعصاب، حيث يلعب دورا في نقل الإشارة الخلوية وفي الدفاع ضد العضيات الدقيقة (JONES et *al*; 2010)، يمكن لجذر (NO•)أن يتحد مع جذر ($O_2^{\cdot-}$) لإعطاء جذر peroxynitrite (ONOO-) الذي يعتبر مؤكسد قوي جدا وعالي النشاطية.

✓ **جذر Chlorid hydroxyl (HOCl)**

يرتبط إنتاج الانواع النشطة المكونة من الكلور أساسا بالخلايا البالعة للبكتيريا، التي تحتوي على إنزيم myeloperoxidase حيث تقوم هذه الخلايا بإنتاج كميات عالية من جذر ($O_2^{\cdot-}$) و بوجود إنزيم Super oxidedismutase يتشكل H_2O_2 بدلا من أن يتحول إلى ماء ، و بوجود كميات عالية من الكلور يقوم إنزيم myeloperoxidase بإنتاج HOCl الذي يعتبر مؤكسد قوي. يتفاعل هذا الأخير مع ($O_2^{\cdot-}$) لإعطاء جذر (OH•) (MALLE et *al*., 2007).

$$H_2O_2 + Cl + H \xrightarrow{MPO} HOCl + H_2O$$

I-4- مصادر الأنواع الأوكسيجينية النشطة

تنشأ الجذور الحرة في جسم الإنسان من مصادر داخلية وخارجية، وتزداد في حالات المرض و الإرهاق النفسي والجسدي وبتقدم العمر شيئاً فشيئاً (POULOSE et *al*., 2005).

أ - المصادر الداخلية

يعتبر النشاط الأيضي داخل الخلايا مصدراً داخلياً للجذور الحرة (Valko et *al*., 2007) بحيث تنتج الأنواع الأكسجينية النشطة داخل العضوية كآلية للحماية ضد الجزيئات الغريبة أو كجزء من نواتج العملية الأيضية عبر العديد من الآليات الموجودة داخل الجسم (شكل05) (YINGKUM et *al*., 2002).

✓ **الميتوكوندري**

تمثل الميتكوندري المصدر الرئيسي للأنواع الأكسيجينية النشطة، إذ تنتج حوالي % 90 من ROSعبر الميتبويزم الخلوي و السلسلة التنفسية (BALABAN et *al*., 2005).

يعتبر كل من المركبين NADH -ubiquinone oxidoreductase وubiquinone-cyt c reductase من إنزيمات المتيكوندري التي تنتج ($O_2^{\bullet-}$) و H_2O_2، كما تقوم المتيكوندري بإنتاج H_2O_2 و جذر •OH من خلال تحول ($O_2^{\bullet-}$)، و تفاعل Fenton، يتحول حوالي 4% من الأكسجين الموجود داخل الميتوكوندري إلى ($O_2^{\bullet-}$) و تعتبر الأكسدة الذاتية لمادة ubisemiquinone أهم مصدر لـ($O_2^{\bullet-}$) في سلسلة نقل الالكترونات في المتيكوندري وذلك عن طريق إرجاع ubiquinone (BABIOR et *al* .,2002).

✓ إنزيم **NADPH oxidase**

يتواجد هذا الإنزيم في العديد من الخلايا على مستوى الغشاء البلازمي، حيث يلعب دورا أساسيا في الاستجابة المناعية ضد العضيات الدقيقة و ذلك بإنتاج كميات عالية من جذر($O_2^{\bullet-}$) (MEDOW et *al*., 2011) وفق التفاعل التالي:

$$NADPH + O_2 \xrightarrow[\text{Oxidase}]{\text{NADPH}} NADP^+ + O_2^{\cdot-} + H^+$$

✓ **إنزيم Xanthine oxidase**

يتواجد إنزيم xanthine oxidoreductase بتراكيز عالية في الخلايا المبطنة للشعيرات الدموية ويوجد هذا الإنزيم على شكلين xanthine dehydrogenase وهو الشكل الأكثر تواجدا، و xanthine oxidase حيث انه خلال أكسدة hypoxanthine أو xanthine إلى حمض اليوريك يقوم الشكل الأول بإرجاع +NAD في حين يقوم الأخير بإنتاج H2O2 و جذر •OH خلال عملية الإحتقان وإعادة الحقن (VANIN et *al*., 2007 ,GRIENDLING et *al*., 2000).

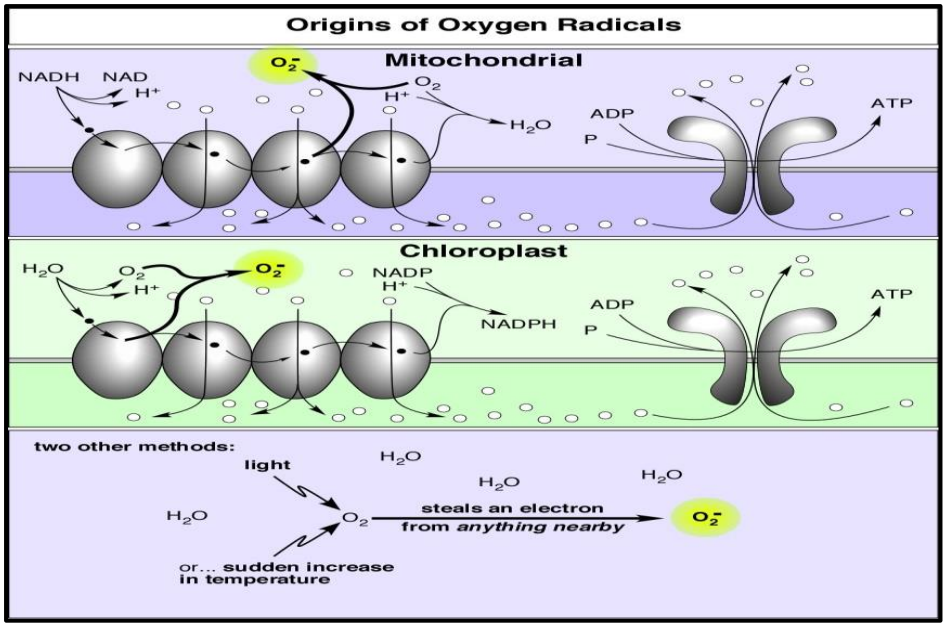
✓ **إنزيم(Nitric oxide synthase (NOS**

يحفز إنزيم NOS تحت الظروف الفيزيولوجية أكسدة L-arginine إلى L-citrulline و °NO- حيث يتطلب هذا الإنزيم وجود tetrahydrobiopterin كعامل مساعد على تنشيطه والذي يرتبط بنواة الهيم الموجودة في مجال oxygenase من أجل نقل الإلكترونات إلا أنه في غياب L-arginine أو

tetrahydrobiopterin لوجود تهديم تأكسدي لهذا العامل يحدث إرجاع الأكسجين الجزيئي إلى H_2O_2 و $(O_2^{\bullet-})$ (VANIN et *al*., 2007).

✓ **إنزيم Lipoxygenase (LOX)**

يمثل إنزيم LOX مصدر للجذور الحرة في جدران الأوعية الدموية حيث يتدخل إنزيم 5-LOX في أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة لإعطاء مشتقات هيدروبيروكسيد الأحماض الدهنية التي تعتبر سامة بالنسبة للخلايا، كما يتدخل في إنتاج أنواع أكسيجينية أخرى عند تنشيط اللمفاويات البائية (WERZ et *al*., 2000 , KOSHIISHI ., 2009).



شكل 05: أهم المصادر الداخلية للأنواع الأكسيجينية النشطة (WERZ et *al*., 2000 , KOSHIISHI ., 2009).

ب - المصادر الخارجية

يتعرض الجسم لمختلف العوامل الخارجية التي يمكن أن تؤدي إلى تكوين الجذور الحرة، حيث تتسبب الأشعة فوق البنفسجية في إنتاج $O_2^{\bullet-}$ و $OH^{\bullet}$ (PAVLOU et *al*., 2009)، كما تؤدي أكسدة الأدوية و الكحولات على مستوى الكبد إلى زيادة إنتاج الجذور الحرة (MARI et *al*., 2010).تعتبر المعادن السامة مثل الكروم ، (Cr) و النحاس (Cu) و vanadium (V) محفزات قوية لتفاعلات الأكسدة وإنتاج الجذور الحرة ، كما يمكن للمخدرات مثل الكوكايين أن تسبب أضرارا تأكسدية على مستوى الجلد وذلك بتنشيطها لإنزيمي NOS و XOR (PORTUGAL et *al*; 2010).

I -5 - أضرار الجذور الحرة

- **أكسدة اللبيدات**

تعتبر الدهون وأساسا الأحماض الدهنية غير المشبعة من الأهداف المهمة لهجوم جذر الهيدروكسيل الذي ينترع ذرة هيدروجين من ذرات الكربون الواقعة بين الروابط المزدوجة لتشكيل جذر conjuguted diene المؤكسد لجذر البيروكسيل، يقوم هذا الأخير بمهاجمة أحماض دهنية أخرى وبهذا تدخل في سلسلة للأكسدة اللبيدات (Koivula et *al*., 2011).

يمكن للهيدروبيروكسيل الناتجة أن تخضع إلى عدة تغيرات فإما أن ترجع بواسطة Glutathion peroxidases وإما أن تواصل أكسدتها و يحدث لها تجزأ إلى أحماض ألدهيدية و ألكان ، فيتم التخلص منها عن طريق المسالك الرئوية، أما جذر البيروكسيل بعد تحوله إلى بيروكسيد حلقي وقطع الجزيئة يحرر ألدهيدات و hydroxynonenal سامة وهي malonaldialdehide (GOD'SWIL ., 2010 et . KAYODE)

ويمكن لهذا الهجوم أن يمس البروتينات الليبيدية الجارية في الدم أو الفوسفوليبيدات الغشائية وينتج عن أكسدة هذه اللبيدات LDL المؤكسد الذي يلتهم من طرف البالعات مشكلا بذلك ترسبات ليبيدية وهذا ما يعرف به عند الأمراض القلبية الوعائية، أما أكسدة الليبيدات الغشائية فيغير من ميوعة الغشاء وبالتالي تغيير وظائف العديد من المستقبلات الغشائية (Maia et *al*., 2010).

- **أكسدة الـــ ADN**

يعتبر الحمض النووي ADN جزيئا حساسا جدا لهجوم الجذور الأكسجينية، بحيث تتعرض القواعد المكونة له وخاصة القوانين إلى الأكسدة مؤديا إلى تشكيل قواعد متغيرة منها :

8-nitro guanine، 8- oxo adenine ، وقد يؤدي الإجهاد التأكسدي إلى قطع الرابطة الموجودة بين القاعدة والسكر الريبي (ABDOLLAHI et *al*., 2004) ، ويمكن أن يهاجم السكر نفسه كما أن الألدهيدات الناتجة عن أكسدة الليبيدات تشكل إضافات على القواعد الأزوتية من النوع Guanine والهجوم الجذري على البروتينات التي لها اتصال ب الـ ADN الهيستونات والإنزيمات وعوامل الاستنساخ والتضاعف (AVOUAC et *al*., 2010).

- **أكسدة البروتينات**

تعتبر البروتينات من المكونات السائدة في الخلية لذا فهي هدف من أهداف الجذور الحرة، إذ تطرأ على الجزيئات البروتينية تغيرات جوهرية من خلال تفاعلات الأكسدة التي تستهدف الأحماض الأمينية . (NEGRE et *al*., 2008). ترتبط حساسية البروتينات تجاه الجذور الحرة بأنواع الأحماض الأمينية المكونة لها، حيث أن الأحماض الحاملة إلى thiol SH و الأحماض الأمينية العطرية أكثر عرضة

للأكسدة، بحيث تؤدي أكسدة مجاميع (SH) للوظيفة تشكيل جسور ثنائيةالكبريت، كما تؤدي التغيرات التأكسدية في الأحماض الأمينية العطرية إلى قطع السلاسل عديدات الببتيد (GHEZZI et *al*., 2005).

تؤدي أكسدة البروتينات إلى حجب مجموعة الأمين المؤينة أو إظهار المناطق الكارهة للماء المركزية، هذا التغيير يؤدي إلى تشكل كتل بروتينية- لبيدية تعرف ب lipofuscins المميزة للأنسجة المسنة . كما أن البروتينات المتغيرة بالأكسدة تفقد نشاطها و خصائصها البيولوجية و تصبح أكثر عرضة للتحلل بواسطة الإنزيمات الحالة للبروتينات (HUTTER et *al* ., 2007).

I-6-الأمراض التي تسببها الجذور الحرة

تقوم الأنواع الأكسجينية النشطة بتراكيز ضعيفة بأدوار فيزيولوجية مهمة حيث تستعمل كوسائط منظمة للوظائف البيولوجية مثل توسع الأوعية الدموية أو استعمالها كمراسيل عصبية، كما تنتج من أجل الدفاع عن الجسم ضد الأجسام الغريبة، إلا أن الإنتاج المفرط لها يؤدي إلى أضرار على مستوى الجزيئات الخلوية(جدول03)، و التي نذكر منها :

جدول03: بعض الأمراض التي تسببها الجذور الحرة داخل جسم الإنسان.

الأمراض	المراجع
أمراض القلب و الأوعية	(LAKSHMI et *al*., 2009).
السكري	(KASHIHARA et *al*., 2010).
السرطان	(MARTINEZ et *al*., 2010).
Alzheimer	(FILOSTO et *al*., 2011).
الحساسية	(LI et *al*., 2010).
إلتهاب المفاصل	(SYRKINA et *al*., 2011).
إرتفاع ضغط الدم	(TOUYZ et SCHIFFRIN ., 2004).

II - مضادات الأكسدة

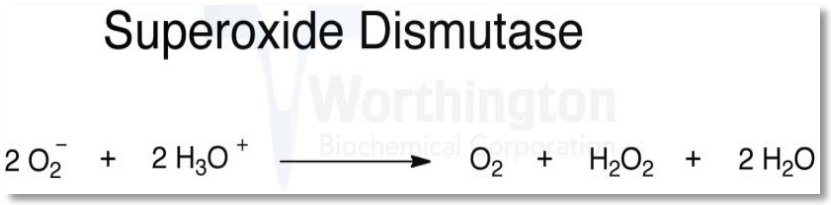
يطلق مصلح مضادات الأكسدة على كل مادة أو مركب له فعالية ضد الأضرار التأكسدية و يعمل على تأخير أو الوقاية من فعل الجذور الحرة، تعمل مضادات الأكسدة على الحماية بعدة طرق إما بالتثبيط المباشر لإنتاج ROS (MIQUEL ., 2002)، أو منع انتشارها أو هدمها وتتكون مضادات الأكسدة من بعض الإنزيمات التي يصنعها الجسم وبعض العناصر الغذائية التي يتناولها الإنسان الفيتامينات و المعادن وغيرها ضمن طعامه اليومي. تنقسم مضادات الأكسدة إلى قسمين :

II- 1مضادات الأكسدة الإنزيمية

يمتلك الجسم العديد من الإنزيمات المضادة للأكسدة (شكل 06) أهمها:

أ – إنزيم Superoxide dismutase

يعتبر إنزيم Superoxide dismutase (SOD) من الإنزيمات التي تدخل في تحليل النواتج السامة للميتابوليزم الخلوي، فهو يقوم بإزالة الجذر $O_2^{\bullet-}$ وذلك بتسريع معدل تحوله إلىH_2O_2 بمساعدة بعض المعادن مثل السيلينيوم والنحاس والزنك (YEN et *al*., 2009) حسب التفاعل التالي:



ب- إنزيم Catalase

يتواجد إنزيم Catalase في أغلب أعضاء الجسم إلا أنه يتواجد بتراكيز عالية في الكبد ، وتكون نشاطيته عالية في البيروكزيزوم ، ففي وجود تراكيز عالية من H_2O_2 يقوم هذا الإنزيم بتحويله إلى ماء و أوكسجين (ODAJIMA et *al*., 2010) وفق التفاعل التالي:

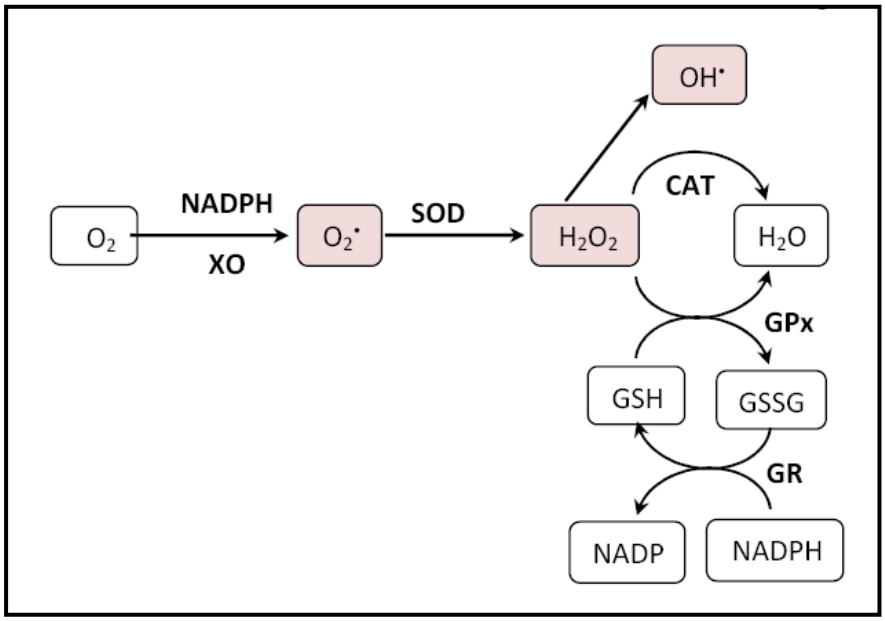
جـ- إنزيم Glutathion peroxidase و إنزيم Glutathion reductase

ينتشر كل من Glutathione peroxidase (GPx) و Glutathione reductase (GR) في العديد من الأنواع الخلوية، حيث يتمركزان في الميتوكندري والسيتوزول. ويعتبران من أهم الأنظمة الانزيمية المضادة للأكسدة، وذلك لقدرتهما على ازاحة عدد من الجذور والهيدروبيروكسيدات الناتجة عن الأكسدة (HERBETTE et *al*., 2007) وفق التفاعلات التالية:

$$H_2O_2 + 2GSH \longrightarrow 2H_2O + GSSG$$

$$LOO^{\bullet} + 2GSH \longrightarrow LOH + H_2O + GSSG$$

يقوم انزيم (GR) بإعادة تجديد GSH انطلاقا من GSSG، ويتطلب هذا التفاعل عامل مساعد هو NADPH



شكل 06: مخطط يوضح التكامل بين عمل مضادات الأكسدة الإنزيمية (SHILINA ., 2009).

II-2 مضادات الأكسدة الغير إنزيمية

على عكس مضادات الأكسدة الإنزيمية، معظم هذه المركبات لا تنتج من طرف العضوية وقد تأتي من تناولنا لبعض الأغذية (شكل 07)، تشمل هذه المركبات كل من:

أ- الفيتامين E و الفيتامين C

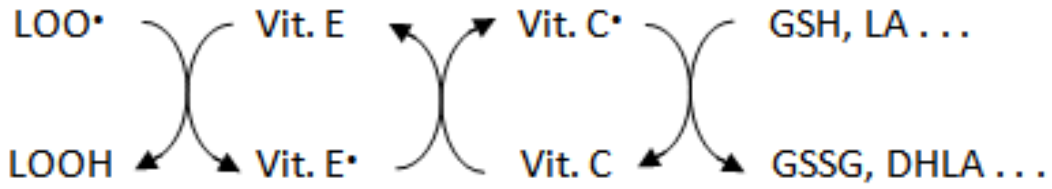
يقوم كل من Vit. C و Vit. E بمساعدة النظام الدفاعي للجسم على إزالة سمية بعض المواد الكيميائية وذلك عن طريق عملية الأكسدة والاختزال في الجسم ، يمكن لـ Vit. C أن يقوم بإزاحة كل من O2، OH• NO• و الناتجة عن الأيض الخلوي كما يمكنه إستخلاب المعادن و منع أكسدة LDL . يعتبر α-tocopherol و المعروف باسم Vit. E من المركبات المضادة للأكسدة الذائبة في الدهون، يتواجد على مستوى الأغشية ويثبط سلسلة تفاعلات أكسدة الدهون (TRABER., 2007).

يتفاعل فيتامين E مع الجذور الليبيدية و يمنع انتشارها، حيث يعمل على إستخلاب هذه الجذور ويتحول بدوره إلى جذر حر لكنه أقل نشاطا مقارنة بجذر البيروكسيل (LOO•) ، كما يعمل Vit. C على الرفع من فعالية Vit. E ، و ذلك بإرجاع جذر α-tocopheryl (α-TO•) (RYAN et *al*., 2010).

ب- الجلوتاثيون Glutathion

هو عبارة عن ببتيد قصير مكون من ثلاثة أحماض أمينية هي cysteine و glycine وglutamic يوجد الجلوتاثيون (GSH) في الأنسجة الحيوانية ويلعب دوراً مهماً كمضاد للأكسدة داخل الجسم، حيث يحمي الخلية من التلف التأكسدي عبر اختزال البيروكسيداز و جذر α-TO• (JAN et *al*., 2011)، كما

يعمل GSH كمساعد لإنزيم GPx ، و يستطيع GSH التفاعل مباشرة مع الجذور الحرة مثل ، •LOO و •LOو O2• OH• (RYBKA et *al*., 2011) ، يعمل GSH على حماية البروتينات التي تحمل مجموعة SH من الأكسدة.



شكل07: آلية التخلص من الجذور اللبيدية بواسطة مضادات الأكسدة الغير إنزيمية (RYAN et *al*., 2010).

الجزء التطبيقي

الفصل الأول

مواد وطرق البحث

I- دراسة الفصيلة الصليبية أو الفصيلة الكرنبية Brassicaceae

I-1- التعريف بالعائلة الصليبية Brassicaceae

العائلة الصليبية أو العائلة Cruciferaceae هي واحدة من أكبر العائلات النباتية انتشارا تنتمي إلى النباتات كاسيات البذور، تحتوي هذه العائلة على 340 جنس و أكثر من3350 نوع والتي تعيش خاصة في المناطق المعتدلة والباردة، وهي نباتات عشبية في الغالب حولية أو معمرة (KADRY.,2005).

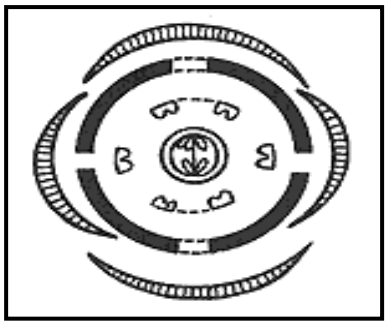
I-2- الوصف النباتي للعائلة Brassicaceae

الأوراق: أوراقها بسيطة، متبادلة و مفصصة، و ذات تعريق ريشي.

الأزهار: الكأس يضم 4 سبلات، سبلتين في الداخل و الأخرى في الخارج و يتكون التويج من 4 بتلات غير ملتحمة (بيضاء، صفراء أو وردية)، تتكون من 6 أسدية سداتين قصيرتين جانبيتين و 4 أسدية كبيرة خارجية، النورة عنقودية الشكل عديمة القنابات (شكل08)، الثمار كبسولة ذات غشاء داخلي يعرف بالخردلة silique إذا كانت طويلة و Silicle إذا كان طولها لا يتجاوز ثلاث أضعاف عرضها (Ozenda., 1977).

$$Ca_4\ Co_4\ A_{2+4}\ G_1\ \female\oplus$$

المعادلة الزهرية للعائلة الصليبية Brassicaceae



شكل 08: المسقط الزهري العام للعائلة الصليبية Brassicaceae (الخطيب.، 1991).

I-3- الانتشار الجغرافي للعائلة الصليبية Brassicaceae

تتوزع الفصيلة الصليبية في جميع أنحاء العالم تقريبا، حيث تنتشر بصورة رئيسية خارج المناطق المدارية، في المناطق المعتدلة من النصف الشمالي للكرة الأرضية (HEDGE., 1976).

ومن بين النباتات البرية التي تحتويها هذه العائلة الموجودة في منطقة الوادي نجد :

- الحارة *Malcolmia aegyptiaca* - أشناف *Diplotaxis harra*

- الجرجير *Diplotaxis pitardiana* - الشقارة *Matthiola livid*

I-4- نبات الحارة *Malcolmia aegyptiaca* Spr.

I-4-1- الوصف النباتي

الساق أسطوانية تحمل شعيرات، الأوراق رقيقة متطاولة شبه لاطئة، الأزهار محمولة على نورة نهائية عنقودية، كأس الزهرة أخضر اللون و البتلات بنفسجية أو وردية و الثمرة طويلة شبه أسطوانية تنتهي بنهاية مدببة (شكل09) (OZENDA.,1977).

شكل 09: صورة نبات الحارة *M. aegyptiaca* (الأصلية).

I-4-2- النمو والإزهار

نبات معمر ينمو و يزدهر خلال فصل الربيع, وفي أوائل فصل الصيف يموت هذا النبات تاركا الأغصان والأفرع الجافة المتشابكة التي تلعب بها الرياح.

I-4-3- أماكن التواجد

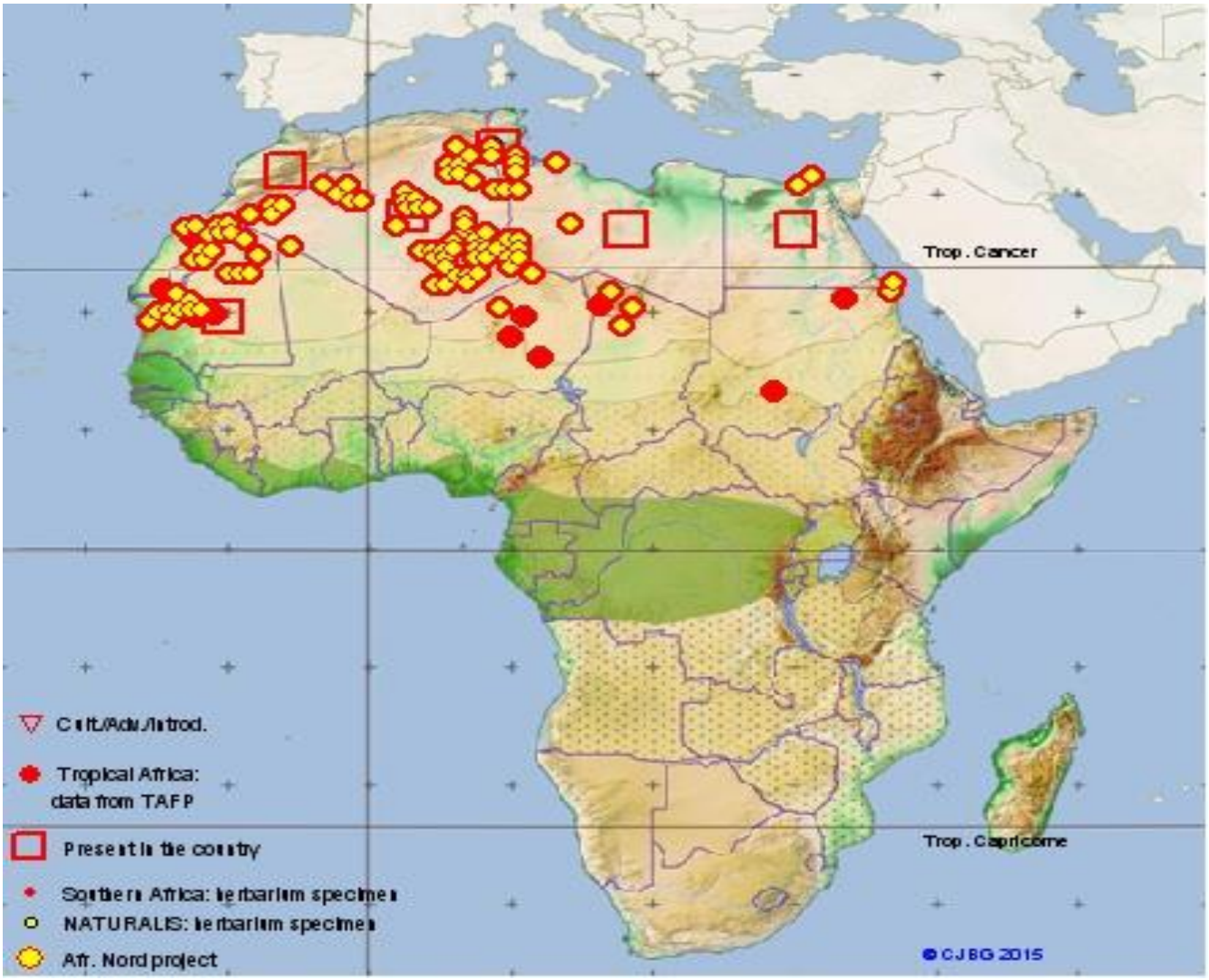
ينمو نبات الحارة في معظم المناطق، وهو يفضل الأماكن المحمية ذات التربة الثابتة مثل المنخفضات المتواجدة بين الكثبان الرملية وعلى حواف المرتفعات والروابي المحيطة بالأهواد و المزارع، ويتطور نبات الحارة وينمو جيدا عندما تتوفر له الظروف المناسبة.

I- 4-4- التصنيف النباتي حسب الخطيب (1991).

النطاق	حقيقيات النوى	Eukaryote
المملكة	النباتات	Plantae
الفرع	النباتات الجنينية	Embryophytes
القسم	النباتات الوعائية	Magnoliopsida
الشعبة	حقيقيات الأوراق	Euphyllophytina
تحت الشعبة	البذريات	Spermatopsida
الصف	كاسيات البذور	Magnoliophyta
الطائفة	ثنائيات الفلقة	Dicotyledons
الرتبة	الروديات	Rhoeadales
الفصيلة	الصليبية	Brassicaceae
الجنس	Malcolmia	Malcolmia
النوع	الحارة	*Malcolmia aegyptiaca* Spr.

I-4-5 الانتشار الجغرافي لنبات *M. aegyptiaca* في إفريقيا لسنة 2008

ينتشر في المنطقة الصحراوية العربية (شكل 10)



شكل 10: الانتشار الجغرافي لنبات *M. aegyptiaca* في إفريقيا (www.teline.fr).

على العموم، حسب البحث الببليوغرافي حول نبات الحارة *M. aegyptiaca* يتبين بأن هذا النوع لم يحصل على دراسات علمية كافية، والمراجع القليلة التي تحصلنا عليها كلها تتحدث عن الوصف النباتي والانتشار الجغرافي لهذا النوع، حيث لا توجد دراسات مفصلة سواء تشريحية أو كيميائية أو غيرها حول هذا النبات، وهو الشيء الذي يبرر اختيارنا لهذا النوع لإجراء الدراسة الكيميائية وهذا بطبيعة الحال من أجل توفير بعض المعطيات الجديدة التي تساعد باقي الباحثين لفهم بيولوجيا وفسيولوجيا نبات الحارة.

إن دراسة نبات الحارة *M. aegyptiaca* تكتسي أهمية كبيرة ليس فقط كونه من النباتات الصحراوية ولكن لأن هذا النبات يعتبر من بين الأنواع التي مازالت غامضة ولا تتوفر حولها معلومات كافية.

هناك العديد من العوامل تجعلنا نركز على هذا النوع، أولا هو من النباتات الرعوية الهامة في المناطق الصحراوية ويتوفر بشكل جيد في الأوقات الصعبة من السنة ويمكنه أن يعوض النباتات العلفية الأخرى. ثانيا هو أن هذا النبات يتميز برائحة عطرية قوية شبيهة برائحة اللفت تظهر في لبن الحيوانات المتغذية عليه (حليس،2007). وبالتالي هذا يمثل جانبا كيميائيا مهما ويدل على وجود مركبات فعالة حيوية يمتصها الجسم.

II- مواد وطرق البحث

II- 1- الأدوات والوسائل المستعملة

- المادة النباتية الحارة *M. aegyptiaca*

- أكياس ورقية- ميزان حساس- قمع – بيشر- قارورات زجاجية صغيرة - ورق ألمنيوم - ماء مقطر - إيثانول - جهاز كليفنجر - جهاز GC/MS - مركب DPPH (2,2diphenyl 1- picryl hydrazyl) (الجذر الحر)

- الشاهد فيتامينC - جهاز UV Spectrophotometer لقياس شدة الامتصاص.

العينة البيولوجية المراد إختبارها (الزيت الأساسي لنبات *M. aegyptiaca* بعد عملية الاستخلاص)

II- 2- طرق العمل

II-2-1- المادة النباتية

تم قطف نبات الحارة *M. aegyptiaca* في المرحلة الزهرية يوم 2015/03/15 ببلدية حاسي خليفة ولاية الوادي و التي تبعد عن مقر الولاية حوالي 30 كلم، و هي تقع على خط طول 33° و خط عرض 7°، وذلك من مناطق زراعية مختلفة (أهواد و مزارع)، حيث قمنا بوضع العينات النباتية داخل علب ورقية، مع الأخذ بعين الاعتبار عدم تعرض النبات لبعض العوامل التي تؤدي إلى فقدان المادة الفعالة مثل التعرض للشمس و الرطوبة.

II-2-2- استخلاص زيوت طيارة

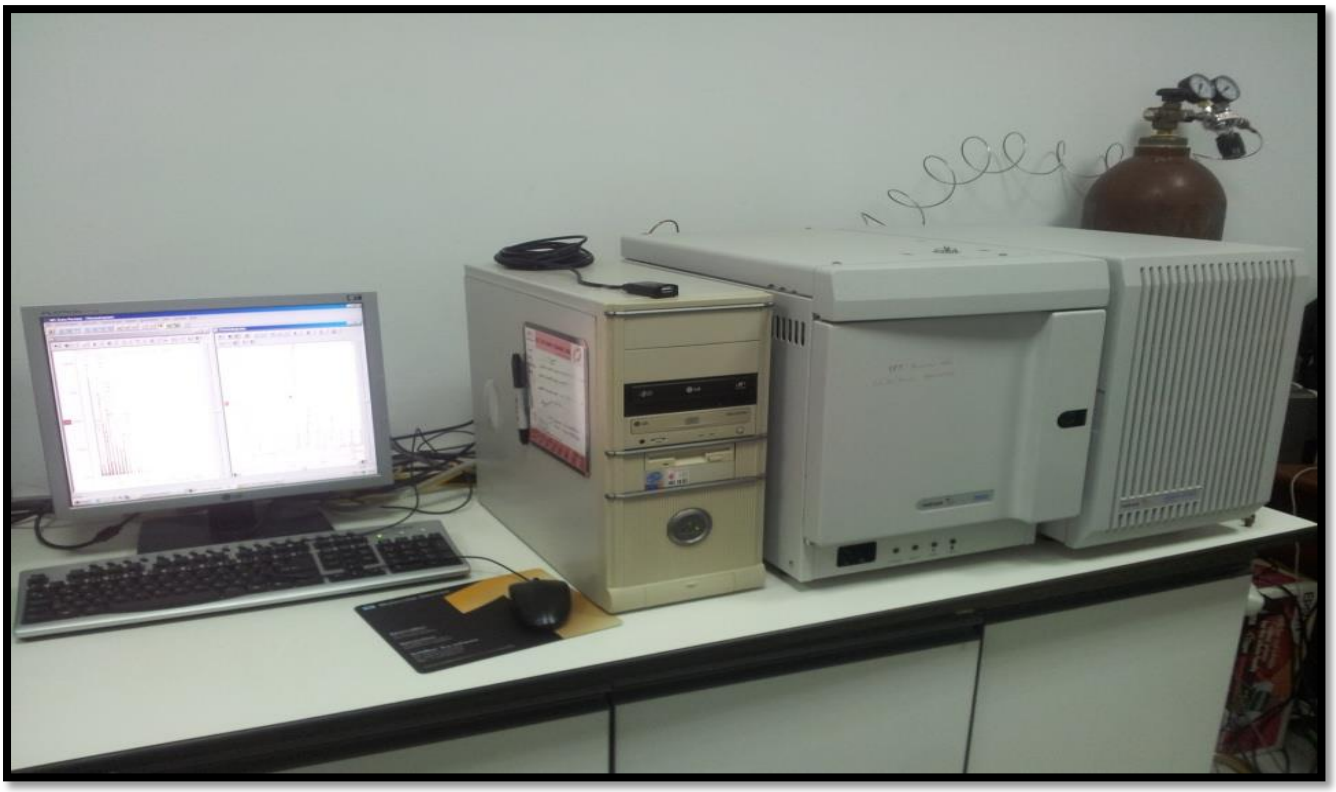
في كل مرة تم وزن كتلة 50 غ من الجزء الهوائي للنبتة المدروسة بعد تقطيعها إلى قطع صغيرة ثم تم غمرها بالماء المقطر, حيث تتم عملية الاستخلاص باستعمال المذيب والمتمثل في الماء المقطر و بواسطة جهاز كليفنجر(استخلاص صلب - سائل) (شكل11)، بحيث يتم الاستخلاص المتواصل لمدة 3 ساعات، قمنا بتكرار العملية 6 مرات ، بعد عملية التقطير وجمع الماء المشبع بالزيت قمنا بإضافة 10 مل من الهكسان وذلك كمذيب جامع للزيت وتكوين طبقة مائية وعضوية، بعد فصل الطبقة العضوية، تم تجميع الزيت في قارورات زجاجية عاتمة و محكمة الغلق وحفظ عند درجة حرارة 4 C° - قبل عملية التحليل.

شكل11: جهاز كليفنجر (الأصلية .، 2014).

II- 2-3- تحليل الزيت الأساسي باستعمال GC/MS

تم تحليل الزيت الأساسي لنبات *M. aegyptiaca* بواسطة كروماتوغرافيا الطور الغازي المدمج مع المطيافية الكتلية (GC/MS)، على عمود غير قطبي (DB-1) طوله 30 متر وقطره الداخلي 0.25 مليمتر، تم باستخدام جهاز كروماتوغرافيا الطور الغازي (Varian Saturn) صنف 2100 ذو كاشف انتقائي يعمل بالأثر الالكتروني Elerctronic Imapct (EI) تم ضبطه عند 70 الكتروفولط. تم استعمال الهيليوم He كغاز ناقل بتدفق قدره 1.4 mL/minute. ترفع درجة حرارة الفرن من 60°C إلى 240°C بسرعة 4 درجة في الدقيقة الواحدة.

تم التعرف على مكونات الزيت الأساسي عن طريق مقارنة أطيافها الكتلية وزمن احتباسها Retention time مع مثيلاتها من المركبات الصافية في بنك المعلومات NIST 2008.



شكل12: صورة أصلية لجهاز كروماتوغرافيا الطور الغازي المدمج مع المطيافية الكتلية (Varian Saturn)

II-2-4- الفعالية المضادة للأكسدة

II-2-4-1- مبدأ عمل جذر DPPH

جذر الـ $DPPH^{\cdot}$ هو جذر مستقر نسبيا، الحالة الفيزيائية صلبة، لونه بنفسجي مسود يصبح لونه أرجواني إلى بنفسجي عند التحضير، و في حالة التفاعل يتحول لونه إلى الأصفر.

يعتمد مبدأ دراسة الفعالية ضد الأكسدة على تحديد المقدار IC_{50}، وهو التركيز اللازم للمركب المدروس لكسح 50% من جذر الـ $DPPH^{\cdot}$. (BLOIS .,1958).

II-2-4-2- مبدأ عمل جهاز UV Spectrophotometer

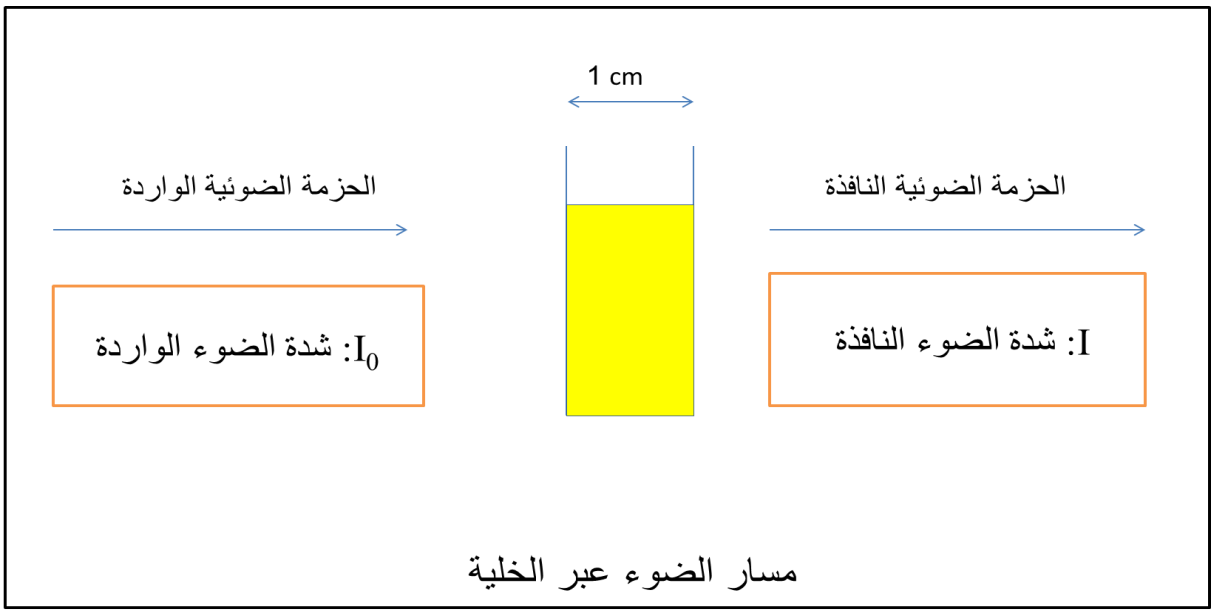
يتم الحصول على استعلام مفيد من طيف الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية لمركب ما من خلال قياس شدة الامتصاص بدقة عند طول موجة الامتصاص الأعظمي، فمثلا في حالة الجذر الحر تكون قيمة طول الموجة هي $\lambda max = 517$ nm و يجب أن يكون المركب منحلا في محل ملائم بحيث لا يمتص المحل نفسه الضوء في المنطقة الخاضعة للتقصي. ينقسم إشعاع المنبع الضوئي إلى حزمتين، تمر إحدى الحزمتين عبر خلية تحوي المحل المرجع. و الثانية عبر خلية تحتوي المحلول المراد تحديد امتصاصيته، يعمل المطياف إلكترونيا بطرح امتصاصية المحل في الحزمة المرجع من امتصاصية العينة في الحزمة

العينة و يسجل أغلب المطايف منحني الامتصاصية (شدة الامتصاص) بدلالة طول الموجة (حوة،2013). و تعطى الامتصاصية أو الكثافة الضوئية حسب قانون (Beer-lambert) بالعلاقة :

$$A= Log (I0 / I)$$

$A= \varepsilon LC$ وتكتب العلاقة بين التركيز و الامتصاصية بالشكل التالي: $C=A/L$

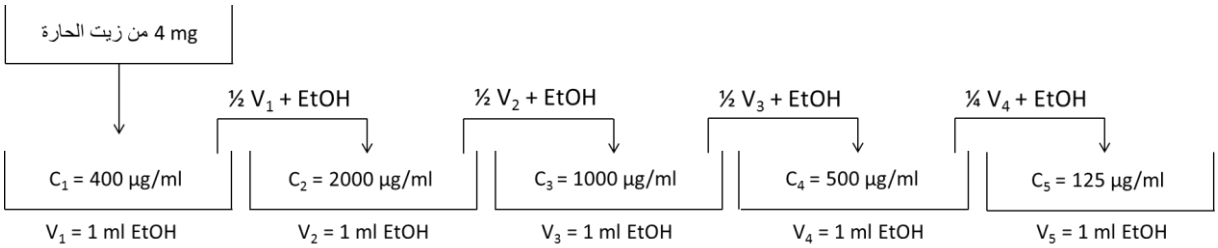
ε :معامل الانتشار-L : طول الخلية (1سم) -A : الامتصاصية -C: التركيز المولي للمحلول (شكل13).



شكل 13: مسار الضوء عبر الخلية (حوة،2013).

II-2-4-3- تحضير التراكيز

لتحضير المحلول الأصلي تم أخذ 4mg من الزيت الأساسي لنبات*M aegyptiaca*. ومزجه مع 1mlمن الإيثانول (EtoH) فأصبح تركيز المحلول الأصلي4000µg/ml، وانطلاقا من هذا التركيز قمنا بتحضير بقية التراكيز المخففة بإضافة الإيثانول بالعلاقة التالية: $C_1V_1=C_2V_2$، وكانت التراكيز كالتالي: 2000µg/ml, 1000µg/ml, 500µg/ml, 125µg/ml (شكل 14).



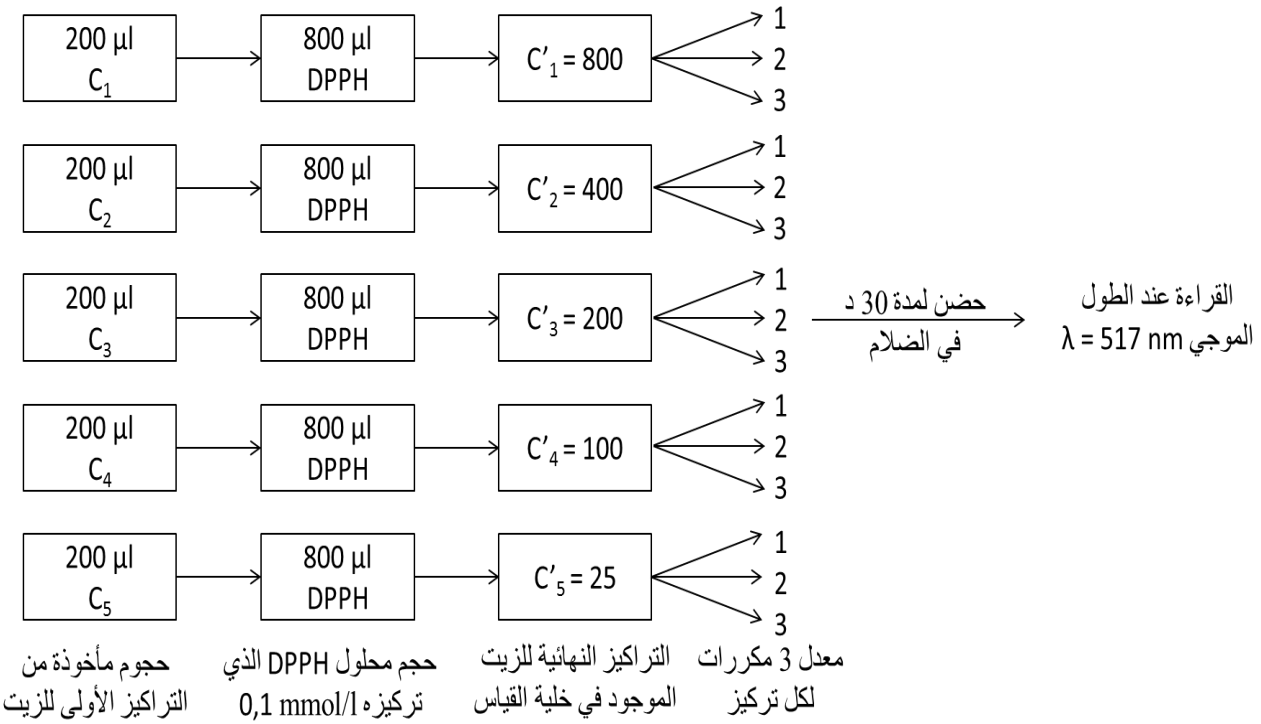
شكل 14: مخطط يوضح طريقة تحضير مختلف التراكيز من زيت *M. aegyptiaca*

❖ **تحضير محلول من $DPPH^{\cdot}$**

تمت إذابة 4mg من جذر $DPPH^{\cdot}$ في 100ml من الإيثانول (ETOH) أي أن تركيز $DPPH^{\cdot}$ هو 0.1 mmol/L

II-2-4-4- مبدأ العمل التطبيقي

في خلية ضوئية سعتها 1ml تم أخذ 200µl من كل تركيز من التراكيز المحضرة مسبقا من زيت نبات *M. aegyptiaca* ومزجه مع 800µl من محلول $DPPH^{\cdot}$، فنتجت لدينا التراكيز النهائية (تركيز الزيت الموجود في الخلية الضوئية) و ذلك بمعدل 3 مكررات من كل تركيز، كما أن قد تم استعمال نفس الطريقة مع الشاهد المرجعي Vit c للمقارنة به ثم حضنت لمدة نصف ساعة في الظلام، و بعد ضبط الجهاز على الطول الموجي 517nm، قمنا بوضع الماء المقطر في خلية القياس الخاصة بالجهاز ومن ثم ضبط الجهاز على الصفر بعدها تمت القراءة (شكل 15).



شكل 15: مخطط للخطوات العملية لدراسة النشاطية المضادة للأكسدة

حيث يتم قياس الامتصاصية الابتدائية A_0 في البداية في كل مرة عند طول الموجة $\lambda max = 517$ nm بوجود المذيب المستعمل لكل استخلاص كما نقوم بقياس قيم الامتصاصية A_I بعد عملية الحضن وبعدها نقوم بحساب نسبة التثبيط حسب (BLOIS .,1958) و المعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$AA\% = \frac{Acontrol - Asample}{Acontrol} \text{x} 100$$

حيث

Acontrol: امتصاصية الشاهد

Asample: امتصاصية العينة المدروسة

الفصل الثاني
النتائج والمناقشة

I- النتائج

I-1- استخلاص الزيوت الأساسية

بعد عملية التقطير لـ 300 غ من نبات *M. aegyptiaca* على عدة مرات لحوالي 3 ساعات في كل مرة تحصلنا على كمية من الزيت الأساسي تقدر بـ 0.08mL أي بمردود 0.027%.

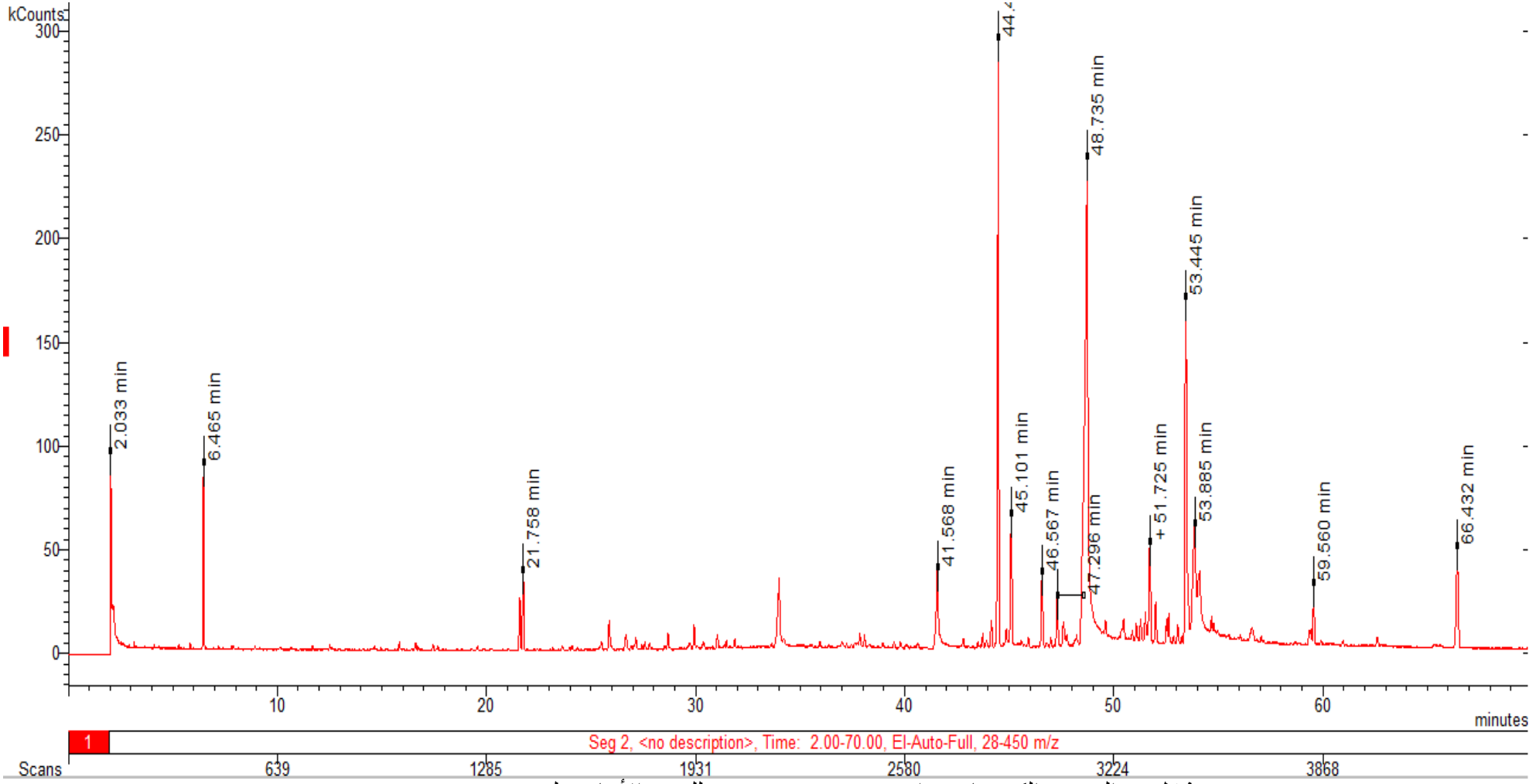
يعتبر هذا المردود جيد نسبيا حيث أن النبات ينتمي إلى العائلة الصليبية (BRASSICACEAE) المعروفة بضعف مردود الزيوت الأساسية بها حيث في دراستين مختلفتين حول الزيوت الأساسية وجد Bendimerad وآخرون مردود 0.034% عند *Pseudocytisus Integrifolius* الذي ينتمي للعائلة الصليبية (BENDIMERAD.,2005)، وأيضا وجد Miyazawa وآخرون مردود 0.007% في دراسة أجريت على نبات *Eruca sativa* (MIYAZAWA.,2001).

كما أن النباتات الصحراوية عموما تتميز بعدم غناها بالزيوت الأساسية إلا نادرا كما هوا الحال عند نبات *Ammodaucus leucotrichus* الذي يصل المردود في بعض الحالات إلى 3% (ZARGAABU.,2013).

يتميز الزيت المستخلص من *M. aegyptiaca* ظاهريا بعدة خصائص فهو يتميز بلون أصفر فاتح و رائحة عطرية مميزة وكثافة أقل من كثافة الماء و ذو لزوجة عالية حيث يظهر ككتل شبه جامدة. مع أنه شديد الذوبان في الهكسان.

I -2- التحليل الكيميائي للزيت الأساسي

بعد إجراء التحليل الكيميائي للزيت الأساسي بواسطة جهاز GC/MS تحصلنا على المنحنى الكروماتوغرافي (chromatogramme) الموضح في (الشكل 16).



شكل16:المنحنى الكروماتوغرافي chromatogramme للزيت الأساسي لـ *M. aegyptiaca*

بإستعمال تقنية GC/MS أمكن التعرف على العديد من المركبات الكيميائية للزيت الأساسي للجزء الهوائي لـ *M. aegyptiaca*، بلغ عدد المركبات 15 مركبا، وهي تمثل 99.92% من الزيت الأساسي. يبين (الجدول 04) مختلف المركبات الكيميائية المكونة للزيت الأساسي وأيضا نسبة كل منها مع زمن الاحتباس Retention Time (RT).

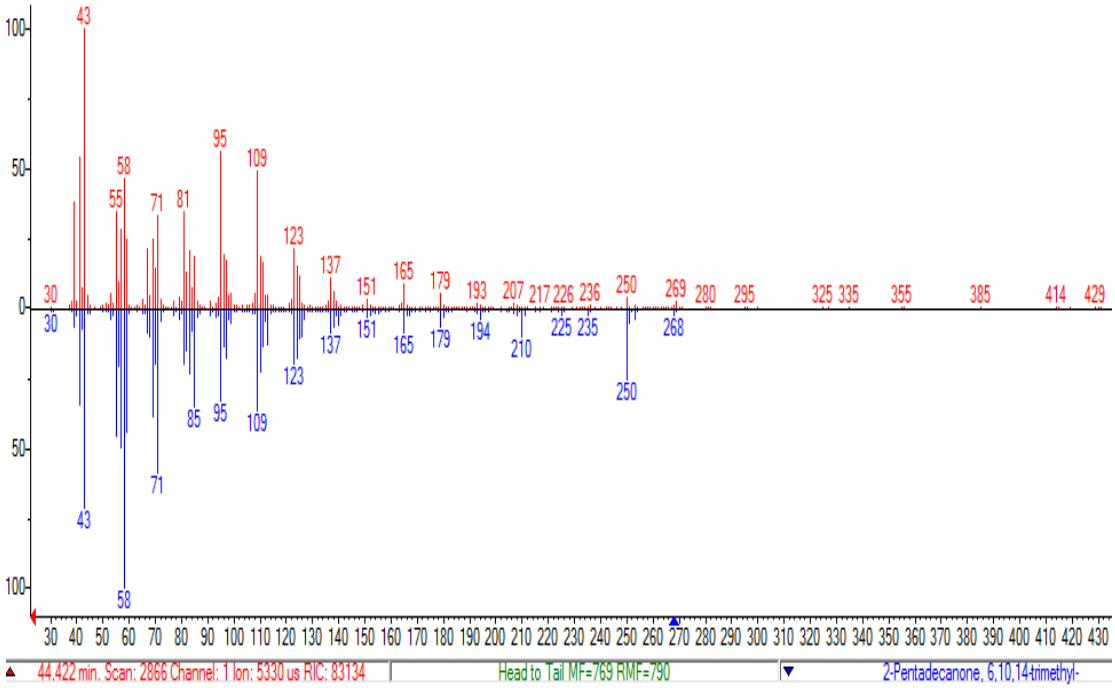
جدول 04: المركبات الكيميائية للزيت الأساسي لـ *M. aegyptiaca*.

Peaks:	RT	Compound Name	Area	%
1	2.033	Pyridine	189780	2.71
2	6.465	3-Butenyl isothiocyanate	245046	3.51
3	21.758	Dihydroedulan	146188	2.09
4	41.568	Tetradecanoic acid	119725	1.71
5	44.472	**Hexahydrofarnesyl acetone**	1.20E+06	**17.15**
6	45.101	Trimethylsilylmyristate	268280	3.84
7	46.567	Farnesyl acetone	161417	2.31
8	47.296	Phthalic acid	121181	1.73
9	48.735	**n-Hexadecanoic acid**	2.49E+06	**35.66**
10	51.725	Trimethylsilylpalmitate	225848	3.23
11	52	9-Hexadecenoic acid	85096	1.21
12	53.445	**Phytol**	938105	**13.44**
13	53.885	Linolenic acid	370125	5.30
14	59.56	1-Hexadecanol، 2-methyl-	114860	1.64
15	66.432	7-n-Hexyleicosane	306393	4.39
	Total			99.92

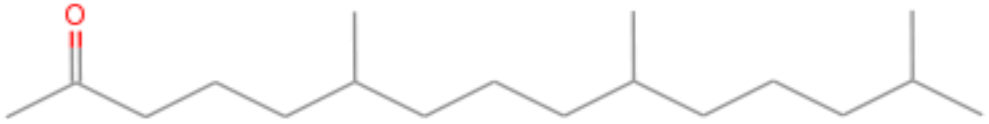
تم التعرف على المركبات الكيميائية المكونة للزيت الأساسي لـ *M. aegyptiaca* بمقارنة طيف الكتلة للمركبات المكونة للمنحى الكروماتوغرافي مع مثيلاتها المخزنة في قاعدة البيانات NIST 2008 باستعمال برنامج مصمم لهذا الغرض MS workstation.

توضح الأشكال من 17 إلى 22 أطياف الكتلة للمركبات السائدة في الزيت الأساسي مع مثيلاتها في قاعدة البيانات وأيضا التركيب الكيميائي لها.

جميع الصيغ الكيميائية التالية مأخوذة من موقع www.nist.gov

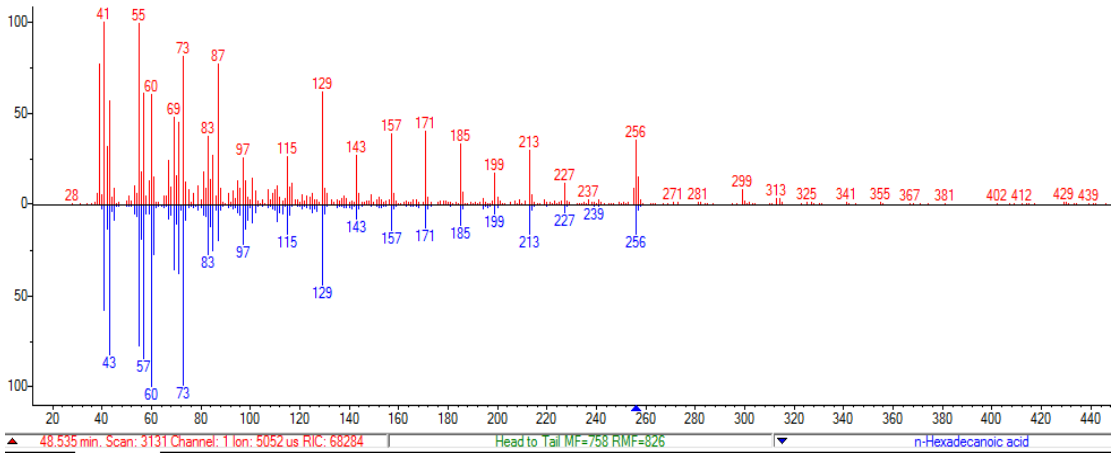


شكل 17: مقارنة طيف الكتلة للمركب 5 المجهول بمثيله في البنوك المعلوماتية المخزنة

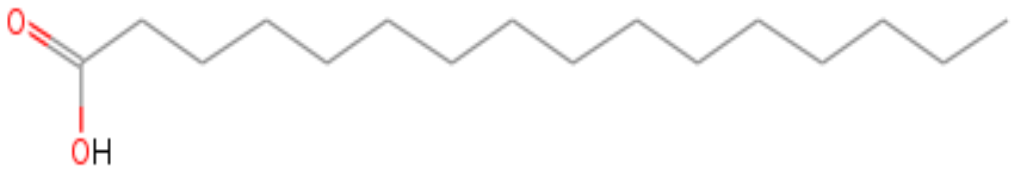


شكل 18: البنية الكيميائية لـ Hexahydrofarnesyl acetone بعدعملية تطابق الأطياف الكتلية مع البنك المعلوماتي

الـ Hexahydrofarnesyl acetone يمكن اعتباره العامل الحيوي لتكوين المركبات السيسكوتربينية انطلاقا من المركب المعروف (الميفالونيك)(CHRISTOS et *al*., 2007).

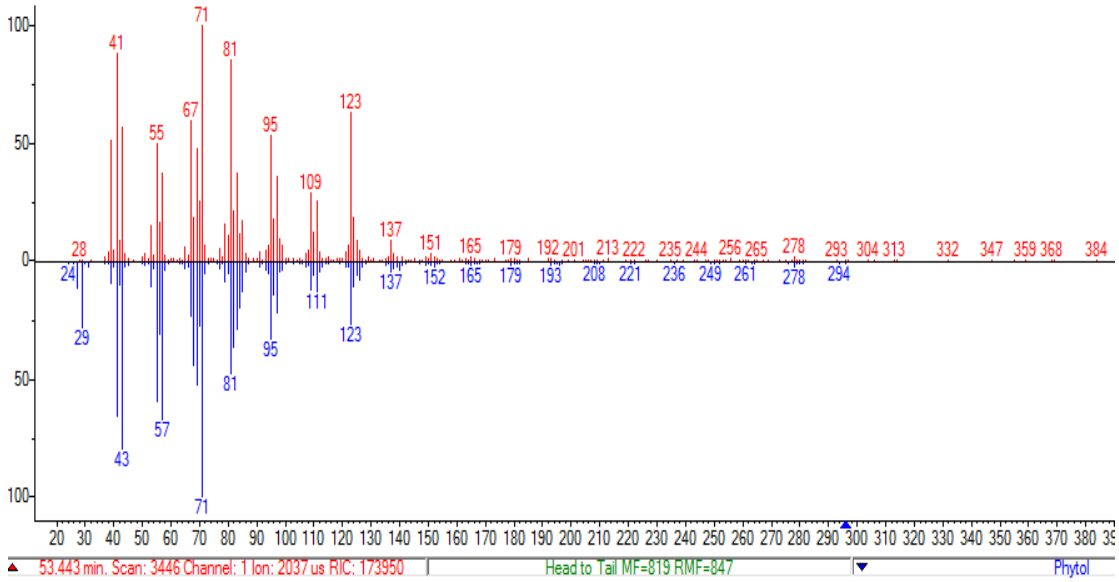


شكل 19: مقارنة طيف الكتلة للمركب 9 المجهول بمثيله في البنوك المعلوماتية المخزنة.

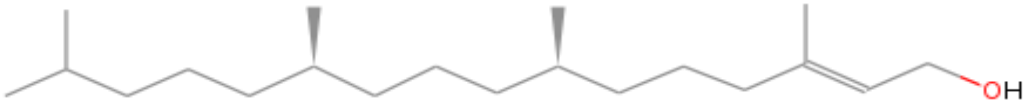


شكل 20: البنية الكيميائية لـ n-Hexadecanoic acid بعدعملية تطابق الأطياف الكتلية مع البنك المعلوماتي

n-Hexadecanoic acid أو Palmitic acid أو حمض النخليك: هو واحد من أكثر الحموض الدسمة المشبعة شيوعًا والموجودة في الحيوانات والنباتات. وكما يدل اسمه فهو مكون رئيسي للزيت المستخرج من أشجار النخيل (زيت النخيل). وهو مضاد الأكسدة ومركب فيتامين أ يضاف إلى الحليب منخفض الدسم لتعويض فقد الفيتامينات نتيجة إزالة دسم الحليب (WIERZBICKI., 2007).



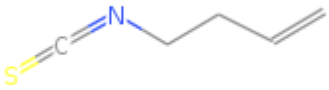
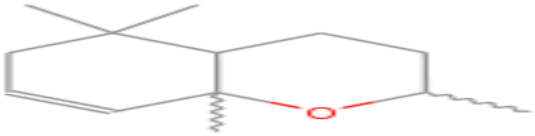
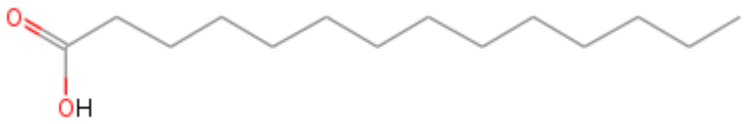
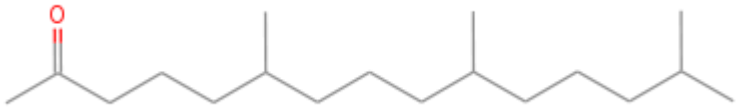
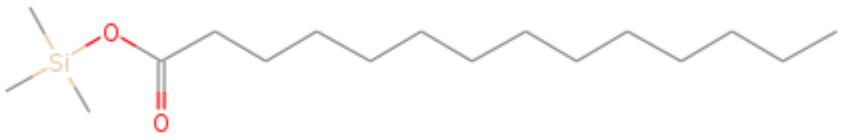
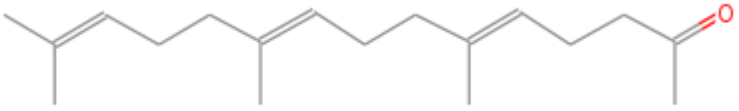
شكل 21: مقارنة طيف الكتلة للمركب 12 المجهول بمثيله في البنوك المعلوماتية المخزنة

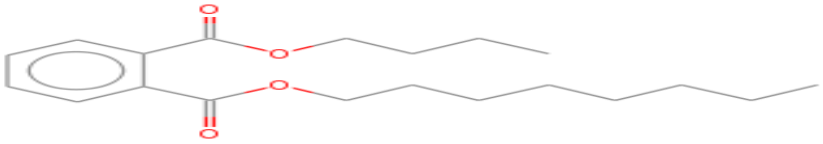
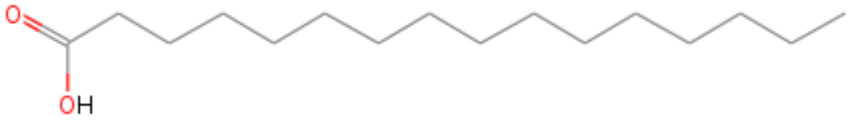
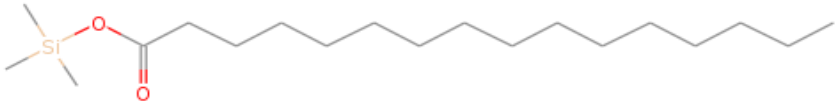
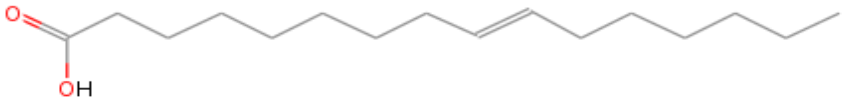
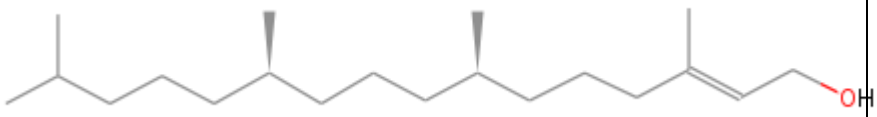
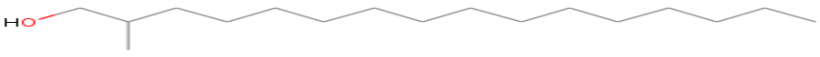
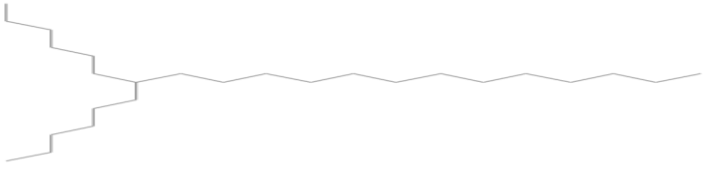


شكل 22: البنية الكيميائية للـ Phytol بعدعملية تطابق الأطياف الكتلية مع البنك المعلوماتي

الفتول هو كحول حلقي ثنائي التربين يمكن استخدامه كمادة أولية في صناعة العطور و يستخدم في مستحضرات التجميل، الشامبو و المنظفات (van., 2006).

جدول 05: جميع المركبات الناتجة من عملية تحليل زيت *M. aegyptiaca* مع البنية الكيميائية.

اسم المركب	البنية الكيميائية
Pyridine	Heterocyclic compounds
3-Butenyl isothiocyanate	
Dihydroedulan	 Ethers
Tetradecanoic acid	Fatty acids 
Hexahydrofarnesyl acetone	Terpenes 
Trimethylsilylmyristate	Fatty acids 
Farnesyl acetone	Terpenes 

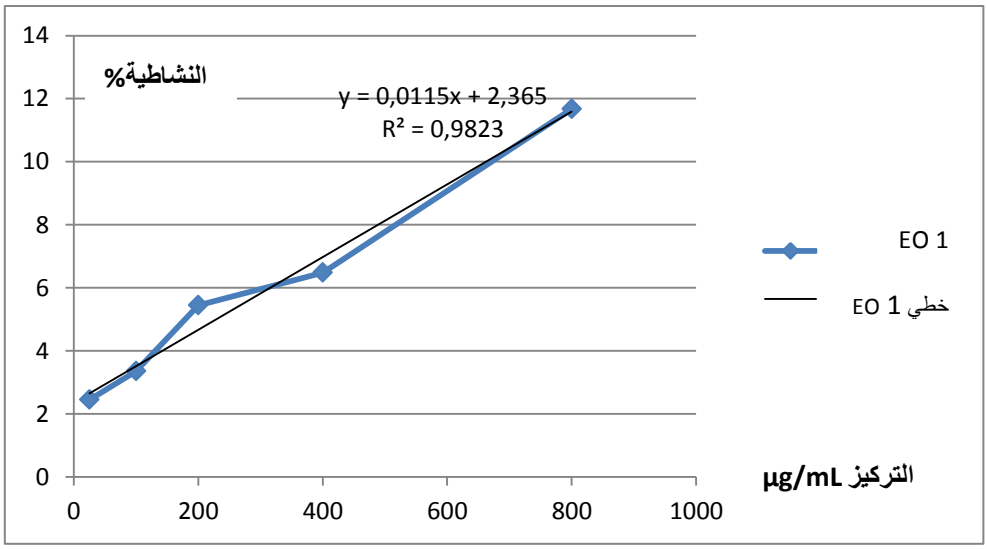
Phthalic acid	Fatty acids 
n-Hexadecanoic acid	Fatty acids 
Trimethylsilylpalmitate	Fatty acids 
9-Hexadecenoic acid	Fatty acids 
Phytol	Terpenes 
Linolenic acid	Fatty acids
1-Hexadecanol، 2-methyl-	Alcohols 
7-n-Hexyleicosane	Heterocyclic compounds 

I -3- نتائج النشاطية المضادة للأكسدة

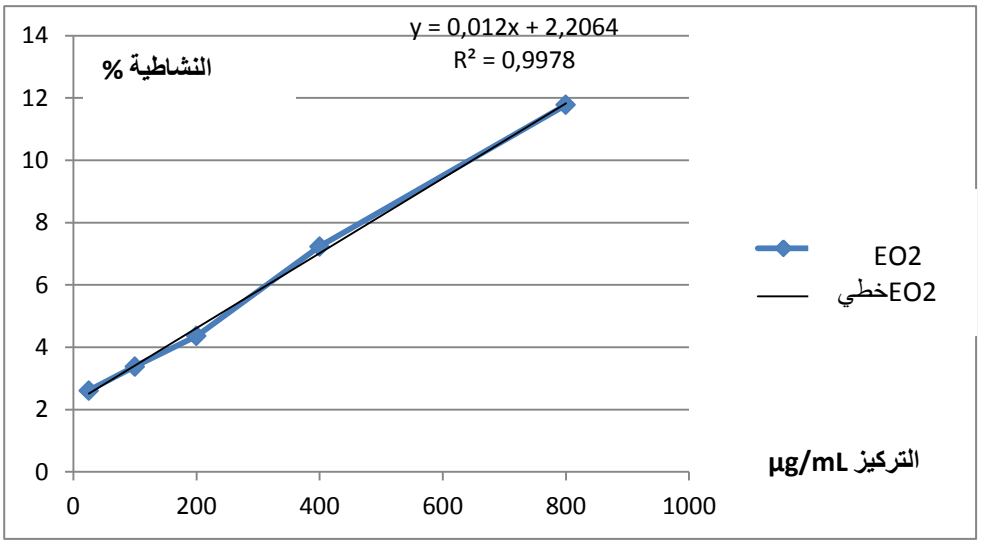
من خلال قياس مقدار كسح الجذور عند تراكيز مختلفة لزيت *M. aegyptiaca* بمعدل 3 تكرارات لكل تركيز وكذلك المضاد المرجعي Vit C باستخدام جذر الـ DPPH·، و النتائج ملخصة في (جدول 06 وجدول07).

جدول 06: نتائج الفعل المضاد للأكسدة لزيت *M. aegyptiaca* للتكرارات الثلاث

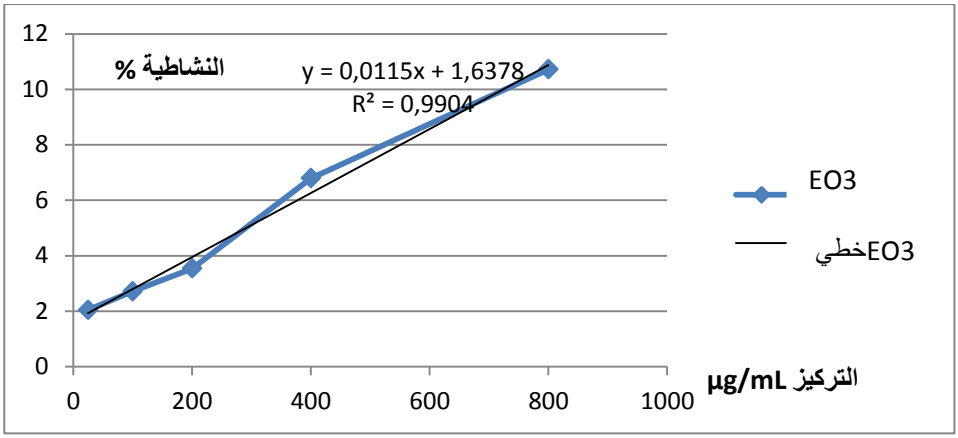
التراكيز µg/mL	الامتصاصية 1	2 الامتصاصية	3 الامتصاصية	AA_1	AA_2	AA_3	AA%
25	0.3695	0.37	0.3694	2.45	2.60	2.04	2.37±0.29
100	0.3704	0.3689	0.3732	3.35	3.38	2.71	3.15±0.38
200	0.3661	0.3703	0.3735	5.44	4.36	3.53	4.45±0.96
400	0.3621	0.3592	0.3609	6.48	7.23	6.79	6.84±0.38
800	0.342	0.3416	0.3457	11.67	11.77	10.71	11.39±0.58
الشاهد	0.3867	0.3844	0.3905				
IC_{50} (mg/mL)				4.14	3.98	4.20	4.11±0.11



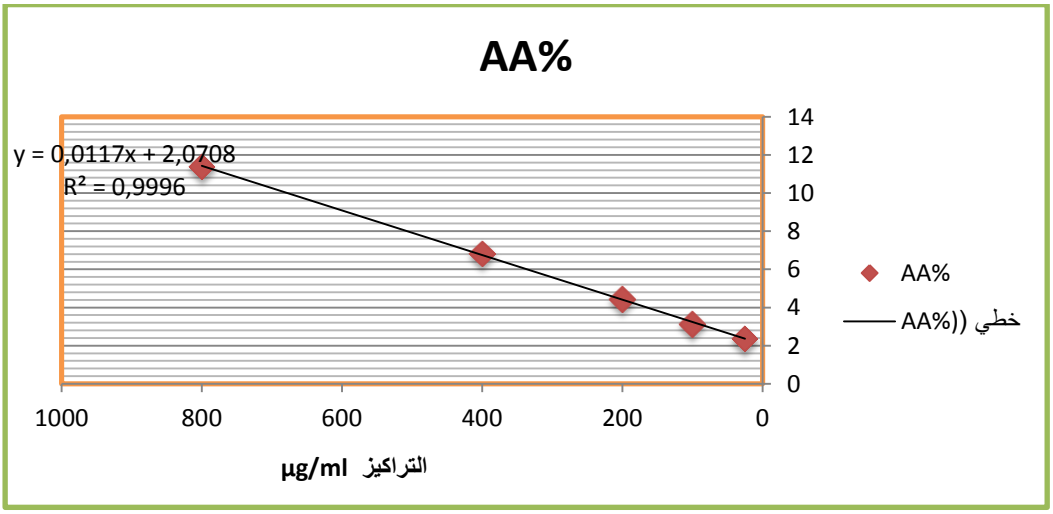
شكل 23: المنحنى البياني للفعل المضاد للأكسدة بدلالة التراكيز للتكرار الأول لزيت *M. aegyptiaca*



شكل 24: المنحنى البياني للفعل المضاد للأكسدة بدلالة التراكيز للتكرار الثاني لزيت *M. aegyptiaca*



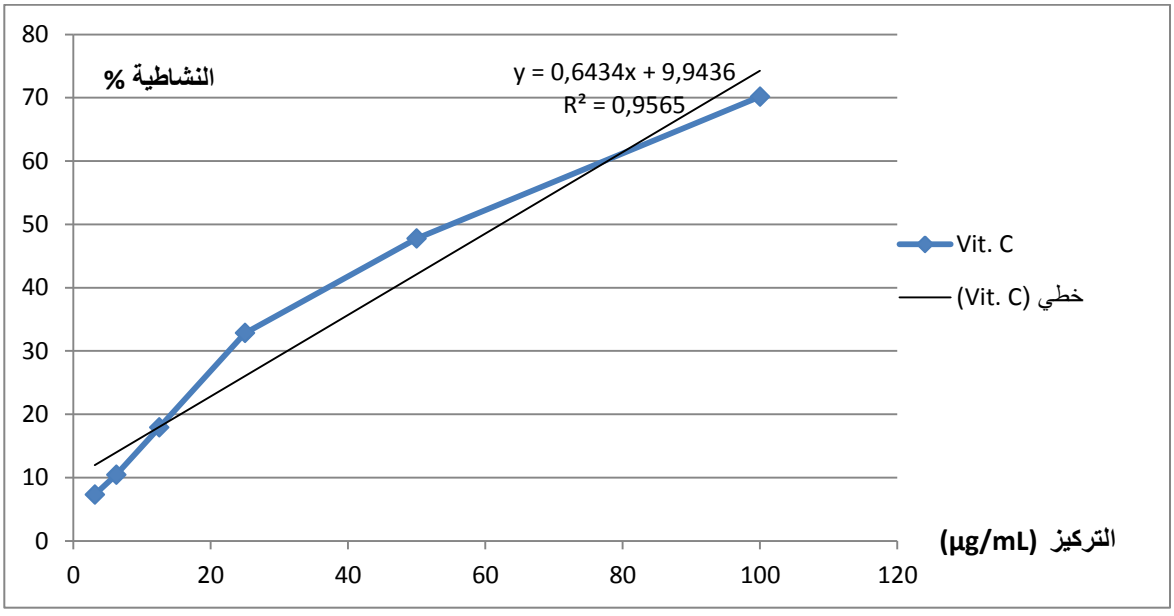
شكل 25: المنحنى البياني للفعل المضاد للأكسدة بدلالة التراكيز للتكرار الثالث لزيت *M. aegyptiaca*



شكل 26: المنحنى البياني للفعل المضاد للأكسدة بدلالة التراكيز لمتوسط للتكرارات الثلاثة لزيت *M.aegyptiaca*

جدول 07: نتائج الفعالية المضاد للأكسدة لـحمض الأسكوربيك

التراكيز µg/mL	الامتصاصية 1	الامتصاصية 2	AA_1	AA_2	AA%
3.125	0.621	0.621	8.68	5.91	7.29±1.95
6.25	0.6	0.6	11.76	9.09	10.43±1.89
12.5	0.55	0.55	19.12	16.67	17.89±1.73
25	0.45	0.45	33.82	31.82	32.82±1.41
50	0.35	0.35	48.53	46.97	47.75±1.10
100	0.2	0.2	70.59	69.70	70.14±0.63
الشاهد	0.68	0.66			
IC_{50} (µg/mL)			61.07	63.40	62.24±1.64



شكل 27: المنحنى البياني للنشاطية المضاد للأكسدة بدلالة التراكيز للشاهد المرجعي Vit. C

II - المناقشة

II -1- مناقشة نتائج تحليل زيت *M. aegyptiaca*

إن إخضاع الزيت لعملية التحليل بجهاز GC/MS و تحليل الأطياف الكروماتوغرافيا الناتجة (شكل16) بين أن هذه الأطياف تدل على وجود 15 مركب في هذا الزيت (جدول04).

كما يتضح في النتائج المدونة في الجدول السابق أن الزيت الأساسي لـ *M. aegyptiaca* يتكون من نسبة كبيرة من الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة ممثلة في (n-Hexadecanoic acid، Linolenic acid، Trimethylsilylmyristate، Trimethylsilylpalmitate، Phthalic acid، Tetradecanoic acid، 9-Hexadecenoic acid) بنسب (35.66، 5.30، 3.84، 3.23، 1.73، 1.71، 1.21%) على الترتيب. بمجموع 52.68%.

هناك عدد قليل من الزيوت الأساسية والتي يظهر في تركيبها الكيميائي تواجد نسبة كبيرة من الأحماض الدهنية، ومن بين هذه الدراسات فقد وجد RADULOVIC وآخرون في دراسة أجريت على التركيب الكيميائي للزيت الأساسي لـ *Geranium columbinum* و *G. lucidum* أن نسبة الأحماض الدهنية كانت 65.0% و 86.3% على الترتيب (RADULOVIC.,2011).

كما أن المركب السائد في التركيب الكيميائي للزيت الأساسي لنبات *M. aegyptiaca* فقد كان الحمض الدهني n-Hexadecanoic acid بنسبة 35.66% أي تقريبا ثلث الكمية من الزيت والذي يعتبر واحد من أكثر الحموض الدسمة المشبعة شيوعًا والموجودة في الحيوانات والنباتات وذو فعالية كبيرة مضادة للأكسدة.

في دراسة أخرى حول نبات *Genista microcephala* (LOGARDIA., 2012) وجد أن نسبة n-Hexadecanoic acid حوالي 29.6% وهي تعتبر قريبة من النسبة التي تحصلنا عليها، حيث أظهر الزيت الأساسي فعالية واضحة اتجاه 3 أنواع بكتيرية وهي *S. aureus*، *P. aeruginosa* و *E. coli*.

أما مركب Hexahydrofarnesyl acetone فهو موجود بنسبة 17.15%، والذي يعتبر العامل الحيوي لتكوين المركبات السسكوتربينية بداية من الميفالونيك، والذي وجد كمركب أساسي في العديد من الزيوت الأساسية وكان له دور مضاد للأحياء الدقيقة كما وجد (KEAWSA ETA., 2012) من خلال دراسة زيت أوراق نبات *Solanum spirale*.

ثم يليه مركب Phytol الذي وجد بنسبة 13.44%، حيث أن هذا المركب عبارة عن كحول حلقي ثنائي التربين يدخل في الصناعات التجميلية.

أما المركبات الأخرى و التي تشكل فيما بينها نسبة 33.75% من الزيت فهي متواجدة بنسب متقاربة وضئيلة جدا من 1% إلى 4%.

ويتضح من خلال هذه النتائج أن الزيت الأساسي لنبات *M. aegyptiaca* معظمه يتكون من أحماض دهنية مشبعة مثل n-Hexadecanoic acid وغير مشبعة مثل 9-Hexadecenoic acid، أما ما يخص المواد أو المركبات العطرية فيحتويها بنسبة أقل من الأحماض الدهنية وأهمها كان مركب الـ Phytol وبنسبة 13.44%.

II -2- مناقشة نتائج النشاطية المضادة للأكسدة

نلاحظ من خلال قراءتنا للجدول 06 أن النشاطية المضادة للأكسدة تزداد كلما زاد تركيز الزيت عند التكرارات الثلاث المدروسة، ويتضح ذلك من خلال تحليل المنحنيات (شكل 23)، (شكل 24)، (شكل 25)، من خلال قيمة معامل الإرتباط للعينات الذي يقارب $r^2=0.99$ الذي يفسر وجود إرتباط خطي قوي بين تركيز الزيت والنشاطية المضادة للأكسدة، هذا من جهة، ومن جهة أخرى فالنشاطية المضادة للأكسدة لزيت نبات *M. aegyptiaca* ضعيفة نوعا ما مقارنة مع الشاهد المرجعي Vit. C، حيث تبلغ الحد الأقصى لكسح الجذر $DPPH^{\cdot}$ لمتوسط العينات AA=11.39% عند أكبر تركيز للزيت C=800µg/mL في حين أنها تصل عند التركيز 100 µg/mL للشاهد المرجعي Vit. C إلى AA=70.14% (جدول07).

أما بالنسبة لقيمة IC_{50} للشاهد المرجعي Vit. C فهي $IC_{50}=0.062mg/mL$ وقيمة IC_{50} لمتوسط عينات الزيت هي $IC_{50}=4.11mg/mL$.

وبما أن $0.062<<4.11$ فإن الفعل المضاد للأكسدة الذي أجري على زيت نبات *M. aegyptiaca* ضعيف نوعا ما مقارنة بالشاهد المرجعي والذي هو Vit. C.

وبناءا على النتائج المسجلة فإن نبات *M. aegyptiaca* يملك نشاطية مضادة للأكسدة ضعيفة نوعا ما مقارنة بالنتائج التي حققها الشاهد المرجعي Vit. C وهذا في ما يخص كسح جذر $DPPH^{\cdot}$.

قد تحتوي معظم الزيوت الأساسية على كميات معتبرة من المركبات التي يعزى لها الفعالية البيولوجية المضادة للأكسدة، على عكس الزيت الأساسي لنبات *M. aegyptiaca* الذي تغلبت فيه نسبة الأحماض الدهنية وهذا ما يفسر عدم تسجيله لنتائج كبيرة في كسح جذر $DPPH^{\cdot}$. ومع هذا فربما يمتلك الزيت الأساسي لـ *M. aegyptiaca* خصائص كمضاد بكتيري وذلك كون أغلب المركبات التي يتكون منها مثل مركب Hexahydrofarnesyl acetone و n-Hexadecanoic acid واللذان أظهرا فعالية معتبرة اتجاه العديد من الأنواع البكتيرية الممرضة.

الحوصلة العامة

ازداد الاهتمام في السنوات الأخيرة بتثمين النباتات البرية و خاصة المحلية منها و استغلالها في عدة مجالات حسب المواد التي تحتويها، وهذا ما قادنا إلى إجراء دراسة فيتوكيميائية حول أحد النباتات الشائعة في منطقتنا والتي لم تدرس من قبل و هو نبات *M. aegyptiaca* وتثمين منتجاته.

تحدثنا في هذا البحث عن مضادات الأكسدة بأنواعها وكيفية عملها من خلال كسح الجذور أو بفعلها التثبيطي للعمليات التأكسدية، أما بالنسبة للجزء التطبيقي فقد اشتمل التعريف بنبات، *M. aegyptiaca*الذي هو محل اهتمام دراستنا وتثمينه من خلال استخلاص الزيت الأساسي له بواسطة التقطير المائي باستعمال جهاز كليفنجر.

كما قمنا بتحليل هذا الزيت باستخدام جهاز GC/MS ونتج عن ذلك 15 مركب مختلفة في بنياتها الكيميائية ومن أهمها تلك التي كانت بنسب معتبرة مثل (n-Hexadecanoic acid 35.66% - Phytol 13.44% –Hexahydrofarnesyl acetone 17.15%) ومن جهة أخرى قمنا باختبار هذا الزيت في عملية كسح الجذور الحرة وذلك من خلال تحضير تراكيز مختلفة منه و التأثير بها على جذر DPPH· وحساب النشاطية المضادة للأكسدة انطلاقا من قيم الامتصاصية التي أبداها جهاز Spectrophotometre uv ومقارنتها مع نتائج النشاطية المضادة للأكسدة لـ Vit. C باعتباره شاهد مرجعي، فأبدت النتائج نشاطية ضعيفة نوعا ما لزيت *M. aegyptiaca* مقارنة مع Vit. C.

ومنه نستنتج أن هذا النبات ليس له فاعلية بيولوجيا في ما يخص منع عمليات الأكسدة الخاصة بكسح جذر DPPH· وذلك راجع لغياب المركبات التي يعزى لها التأثير المانع للأكسدة مثل الفينولات.

بحيث أن هذه النتائج لم يسبق لها وأن وجدت في بحوث علمية سابقة، لذا يمكن إعتبارها بداية لدراسات أخرى ينقاد بها إلى نتائج أكثر دقة في مجال دراسة فيتوكيمياء وتثمين هذا النبات أو أحد أجناسه.

قائمة المراجع

المراجع العربية:

- أبو زيد أ.، 2000- الزيوت الطيارة. الدار العربية للنشر والتوزيع بالإسكندرية. 236 ص.
- آيت كاكي ف.، 2011- فصل وتحديد نواتج الأيض الثانوي ودراسة الفعالية البيولوجية المضادة للبكتيريا لمستخلص خلات الإيثيل لنبتة *origanumvulgare L. sbsp. Glandulosum (Desf)*. مذكرة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء العضوية. جامعة منتوري- قسنطينة. 149ص.
- بوديار ط.، 2008- فصل وتحديد نواتج الأيض الثانوي ودراسة الفعالية المضادة للأكسدة لنبتة *Euphorbia guyoniana*. مذكرة تخرج لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء العضوية. جامعة منتوري- قسنطينة.128ص.
- حليس ي . ،2007- الموسوعة العلمية لنباتات المنطقة الصحراوية. مكتبة الوليد. كوينين- الوادي- الجزائر.252 ص.
- حوة إ.، 2013- دراسة الفعالية البيولوجية لبعض نباتات العائلة الشفوية والفعالية ضد الأكسدة. مذكرة تخرج لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء. جامعة قاصدي مرباح- ورقلة. 72ص.
- الخطيب أ.، 1991- الفصائل النباتية. ديوان المطبوعات الجامعية، بن عكنون، الجزائر . 263 ص.
- دحية م.، 2009- النباتات الطبية في مناطق الجلفة، بوسعادة والمسيلة- دراسة نبات القزاح *pituranthos*، أنواعه، التركيب الكيميائي والنشاطية البيولوجية للزيوت الطيارة للسيقان. أطروحة مقدمة لنيل شهادة دكتوراه في العلوم. جامعة فرحات عباس - سطيف. 142 ص.
- زيدي م.، 2012- المساهمة في الدراسة الفيتوكيميائية لنبات *Deverra scoparia* (البسباس البري)- الزيوت الطيارة واللبيدات. مذكرة ماستر أكاديمي. جامعة قاصدي مرباح- ورقلة. 109ص.
- عبد الجليل م.، 2008- كيمياء المنتجات الطبيعية. دار الفكر - المملكة الأردنية- عمان. 240ص.
- عنبر م.،2006- محاضرات عامة عن النباتات الطبية و العطرية. كلية الزراعة، جامعة سوهاج، 199 ص.

- لبيب ع.، 2010- دراسة فينوكيميائية لنبات *Thymclalamicrophylla* وتثمين الفعالية البيولوجية. مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء العضوية. جامعة منتوري - قسنطينة. 121ص.
- ميثاق أ.، 2010- بحث وتحديد نواتج الأيض الثانوي لنبات القات *cathaedulis* من العائلة (Celastraceal) ونبات البوليكاريا *pulicariajaubertu* من العائلة (Asteraceac) وتقسيم الفعالية البيولوجية. رسالة مقدمة لنيل شهادة الدكتوراه علوم في الكيمياء العضوية. جامعة منتوري - قسنطينة. 142ص.
- هيكل م و عمر س . ، 1993- النباتات الطبية- كيمياؤها- إنتاجها و فوائدها. منشأة المعارف بالإسكندرية. 286 ص.

المراجع الأجنبية:

- ABDOLLAHI M., RANJBAR A., SHADNIA S., NIKFAR S., REZAIE A., 2004- Pesticides and oxidative stress. *Med Sci Monit*. 10: RA141-RA147. (*Ssp LIVIDA*) GROWING IN TUNISIA Journal de la Société Algérienne de Chimie19(2), PP: 159-166.
- ABU ZARGA M H., AL-JABER H I., BABA AMER Z Y., SAKHRIB L., AL-QUDAH M A., AL-Humaidi J Y., AFIFI F U., 2013- Chemical composition, antimicrobial and antitumor activities of essential oil of Ammodaucus leucotrichus growing in Algeria. *Journal of Biologically Active Products from Nature, 3*(3).PP: 224-231.
- AUST S D., HEBDON T., HUMBERT J. and DIMALANTA R., 2010- Hydroxyl free radical production during torsional phacoemulsification. *J Cataract Refract Surg*. 2146.PP: 36-2149.
- AVOUAC J., BORDERIE D., EKINDJIAN O., KAHAN A., ALLANORE Y., 2010- High DNA oxidative damage in systemic sclerosis. *J Rheumatol*. 37.PP: 2540-2547.
- BABIORB M., LAMBETH DJ., NAUSEEF W., 2002- *Arch Biochem Biophys*. PP: 397- 342.
- BALABAN R S., NEMOTO S., FINKEL T., 2005- Mitochondria, oxidants, and aging. *Cell*. 120.PP: 483-495.
- BEKHECHI C., Abdelmouahed D., 2010- Huiles Essentielles. Office de publication universitaires. 55p.
- BELKHIRI F., 2009- Activite antimicrobienne et antioxydante des extraits du Tamus communis L. et Cartha,uscaeruleus L. mémoire du magister. Universite farhat abbes-setif.141p.
- BELKHIRIF., 2009- activité amtimicrobienne et antioscydante des extraits du Tamuscommunis L. et Carthamuscalruleus L. mémoire Magister. UniversiteFarhat ABBES-SETIF.141p.
- BENDIMERAD N., TALEB BENDIAB S A., BENABADJI A B., FERNANDEZ X., VALETTE L. and LIZZANI-CUVELIER L. 2005- Composition and antibacterial activity of Pseudocytisus integrifolius (Salisb.) essential oil from Algeria. *Journal of agricultural and food chemistry, 53*(8).PP: 2947-2952.

- BLOIS M S., 1958- antioxidant determinations by theuse of astable free radical.nature.181.PP: 1199-2000.
- BRAHIM H., 2011- valorisation et identification structurale des principes actifs de la plante de la famille Asteracceae: Scorzonera Undulata, DOCTORAT, Universite MENTOURI- CONSTANTINE, 104 p
- CHENG F C., JEN J F. and TSAI T H., 2002- Hydroxyl radical in living systems and its separation methods. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*. 781.PP: 481-496.
- CHRISTOS L., HOCINE L., NACIRA B., OLGA G., and IOANNA C 2007- Chemical Composition and Antimicrobial Activity of the Essential Oil of Algerian *Phlomis bovei* De Noé subsp. *Bovei.* Full Paper, Molecules. 12.PP *:* 772-781.
- CRISTINA P., ILONKA S., 2009- Evaluation de l'activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH. Revue de génie industriel, 4.PP: 25 39.
- DRANKA B P., HILL B G. and DARLEY., 2010- Usmar V. M. Mitochondrial reserve capacity in endothelial cells: the impact of nitric oxide and reactive oxygen species. *Free Radic Biol Med*. 48.PP: 905-914.
- DUBAI A., KHOLAIDI A., 2005- Medicinal and Aromatic Plants in components of effective - uses" Ebadi Center for Studies and Publishing. Sana'a - Yemen. PP: 54-57.
- FILOSTO M., SCARPELLI M., COTELLI M., VIELMI V., TODESCHINI A., GREGORELLI V., TONIN P., TOMELLERI G., PADOVANI A.,2011-The role of mitochondria in neurodegenerative diseases. *J Neurol*.258.PP:1763-74.
- ZIYATDINOVA G K., GIL'METDINOVA D M. and BUDNIKOV GK., 2005- journal of Analytical Chemistry .PP: 49.
- GHEZZI P., BONETTO V., FRATELLI M., 2005- Thiol-disulfide balance: from the concept of oxidative stress to that of redox regulation. *Antioxid Redox Signal*. 7. PP: 964-972.
- GOD'SWIL L., NDUKA A., KAYODE O., OGUNWENM O., 2010- Comparative Antioxidant, Phytochemical and Proximate Analysis of Aqueous and Methanolic Extracts of Vernonia amygdalina and Talinum triangulare. Pakistan Journal of Nutrition 9 (3).PP: 259-26.
- GRIENDLING K., SORESCU D., USHIO-FUKAI M., 2000- NADPH oxidase: role in cardiovascular biology and disease. *Circ Res*. 86.PP: 494-501.

- HAMMAMI S., BERGAOUI A., AYED Z., MIGHR I., 2009- phytochemicals from *matthiola longipetala*
- HEDGE I., 1976- A Systematic And Geographical Survey Of Old World Cruciferae. In: Vaughan, J. G., Macleod, A. J., Jones, B. M. G. (Ed.), The Biology And Chemistry Of The Cruciferae.Academic Press, London.PP: 1–46.
- HERBETTE S., ROECKEL-DREVET P., DREVET J., 2007- Seleno-independent glutathione peroxidases. more than simple antioxidant scavengers. *FEBS J*. 274. PP: 2163-2180.
- HUAIQIONG C., YUN Y., JIAN X., JIANHE W., ZHENG Z. and HONGJIANG C., 2011- Comparison of Compositions and Antimicrobial Activities of Essential Oils from Chemically Stimulated Agarwood, Wild Agarwood and Healthy *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg Trees. Molecules, 16. PP: 4884-4896.
- HUTTER E., SKOVBRO M., LENER B., PRATS C., RABOL R., DELA F., JANSEN-DURR P., 2007- Oxidative stress and mitochondrial impairment can be separated from lipofuscin accumulation in aged human skeletal muscle. *Aging Cell*. 6: 245-256.
- JAN A., ALI A., HAQ Q., 2011- Glutathione as an antioxidant in inorganic mercury induced nephrotoxicity. *J Postgrad Med*. 57.PP: 72-77.
- JOHN B.,2006- Dictionary of Natural Products, England.267p.
- JONES M L., GANOPOLSKY J G., LABBE A., WAHL C. and PRAKASH S., 2010- Antimicrobial properties of nitric oxide and its application in antimicrobial formulations and medical devices. *Appl Microbiol Biotechnol*. 88.PP: 401-407.
- KADRY A., 2005- Morphological studies on trichomes of Brassicaceae in Egypt and taxonomic significance Acta Bot. Croat. South Valley University, Faculty of Science, Botany Department, Sohag, Egypt , 64 (1).PP: 57–73.
- KASHIHARA N., HARUNA Y., KONDETI V K., KANWAR Y.,2010- Oxidative stress in diabetic nephropathy. *Curr Med Chem*. 17.PP: 4256-4269.
- KIRSCHVINK N., DE MOFFARTS B. and LEKEUX P., 2000- The oxidant/antioxidant equilibrium in horses. *Vet J*. 177.PP: 178-191.
- KOIVULA M J., KANERVA M., SALMINEN J., NIKINMAA M ., EEVA T.,2011- Metal pollutionindirectly increases oxidative stress in great tit (Parus major) nestlings. *Environ Res*. 111.PP: 370 -362.

- KOSHIISHI I., 2009- Lipid-derived radicals in lipoxygenase reactions. *Seikagaku*. 81.PP: 793-797.
- LAKSHMI S V., PADMAJA G., KUPPUSAMY P., KUTALA V., 2009- Oxidative stress in cardiovascular disease. *Indian J Biochem Biophys*. 46.PP: 421-440.
- LI Y J., TAKIZAWA H.,KAWADA T., 2010- Role of oxidative stresses induced by diesel exhaust particles in airwa inflammation, allergy and asthma: their potential as a target of chemoprevention. *Inflamm Allergy Drug Targets*. 9.PP: 300-305.
- LOGARDIA T., RAMDANI M., FIGUEREDO G., CHALACHAT J. and CHALARD P., 2012- Essentiel oil composition and antimicrobial activity of Genista microcephala Coss. et Dur. *Int J Med Arom Plants, 2*(1).PP: 75-79.
- LOGRADAT T., RAMDANI M., FIGUEREDO G., CHALCHAT JC., CHALARD P., 2012- Essential oil composition and antimicrobial activity of genista microcephala coss, et dur . Int: JMed. Arom. Plants.Vol,2. No(1). PP: 75-79.
- MAIA M S., BICUDO S., SICHERLE C., RODELLO L., GALLEGO I C., 2010- Lipid peroxidation and generation of hydrogen peroxide in frozen-thawed ram semen cryopreserved in extenders with antioxidants. *Anim Reprod Sci*. 122.PP: 118-123.
- MALLE E., FURTMULLER P G., SATTLER W. and OBINGER C., 2007- Myeloperoxidase: a target for new drug development? *Br J Pharmacol*. 152.PP: 838-854.
- MARI M., COLELL A., MORALES A., VON M C., GARCIA-RUIZ C., FERNANDEZ-CHECA J., 2010- Redox control of liver function in health and disease. *Antioxid Redox Signal*. 12.PP: 1295-1331.
- MARTINEZ-OUTSCHOORNU E., BALLIETR M., RIVADENEIRAD B., CHIAVARINA B., PAVLIDES S., WANG C., WHITAKER-MENEZES D., DAUMERK M., LIN Z., WITKIEWICZA K., FLOMENBERG N., HOWELL A., PESTELLR G., KNUDSENE S., SOTGIA F. ,LISANTI M P., 2010- Oxidative stress in cancer associated fibroblasts drives tumor-stroma co-evolution: a new paradigm for understanding tumor metabolism, the field effect and genomic instability in cancer cells. *Cell Cycle*. 9.PP: 3256-3276.
- MEDOW M S., BAMJI N., CLARKE D., OCON A J. and STEWART J M., 2011- Reactive oxygen species (ROS) from NADPH and xanthine oxidase modulate the cutaneous local heating response in healthy humans. *J Appl Physiol*. 301.PP: 763-768.

- MIQUEL J., 2002- Can antioxidant diet supplementation protect against age-related mitochondrial damage? *Ann N Y Acad Sci*. 959.PP: 508-516.
- MIYAZAWA M., MAEHARA T. and KUROSE K., 2002- Composition of the essential oil from the leaves of Eruca sativa. *Flavour and fragrance journal, 17*(3).PP: 187-190.
- NEGRE-SALVAYRE A., COATRIEUX C., INGUENEAU C., SALVAYRE R., 2008- Advanced lipid peroxidation end products in oxidative damage to proteins. potential role in diseases and therapeutic prospects for the inhibitors. *Br J Pharmacol*. 153.PP: 6-20.
- RADULOVIC N., DEKIC M., STOJANOVIC RADI Z., PALIC R., 2011- Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of Geranium columbinum L. and G. lucidum L. (Geraniaceae). *Turk J Chem.*(35).PP: 499-512.
- ODAJIMA N., BETSUYAKU T., NAGAI K., MORIYAMA C., WANG D H., TAKIGAWA T., OGINO K., NISHIMURA M., 2010- The role of catalase in pulmonary fibrosis. *Respir Res*. 11.PP: 183-194.
- PAVLOU P., RALLIS M., DELICONSTANTINOS G., PAPAIOANNOU G.,GRANDO S., 2009- *In-vivo* data onthe influence of tobacco smoke and UV light on murine skin. *Toxicol Ind Health*. 25.PP: 231-239.
- PORTUGAL-COHEN M., NUMA R., YAKA R., KOHEN R., 2010- Cocaine induces oxidative damage toskin via xanthine oxidase and nitric oxide synthase. *J Dermatol Sci*. 58. PP: 105-112.
- POULOSE S., HARRIS E., PATIL B., 2005- Citrus limonoids induce apoptos is in humain neuroplastoma cells and have radical scarenging activity. J Nut Val. 135.PP: 870-877.
- ROMANO A., SERVIDDIO G., DEM A., BELLANTI F., VENDEMIALE G., 2010- Oxidative stress and aging. *J Nephrol*. 23 S 15.PP: 29-36.
- RYAN M J., DUDASH H J., DOCHERTY M., GERONILLA K., BAKER B., HAFF G., CUTLIP R., ALWAY S., 2010- Vitamin E and C supplementation reduces oxidative stress, improves antioxidant enzymes and positive muscle work in chronically loaded muscles of aged rats. *ExpGerontol*. 45.PP: 882-895.
- RYBKA J., KUPCZYK D., KEDZIORA-KORNATOWSKA K., MOTYL J., CZUCZEJKO J., SZEWCZYK-GOLEC K., KOZAKIEWICZ M., PAWLUK H.,

CARVALHO L., KEDZIORA J., 2011-Glutathione-related antioxidant defense system in elderly patients treated for hypertension. *Cardiovasc Toxicol*. 11. PP: 1-9.

- SAOUSSEN H., INES K., HICHEM B., MONIA B., ZINE M., 2013- Flowers essential oil omposition of Tunisian Matthiola longipetala and its bioactivity against Tribolium confusum insect. Journal of Essential Oil Bearing Plants. Tunisie. PP: 156 – 161.
- SHILINA N M.,2009-[Mechanisms of the antioxidant defense in children. *Vopr Pitan*. 78. PP: 11-17.
- SYRKINA O., JAFARI B., HALES C., QUINN D.,2008- Oxidant stress mediates inflammation and apoptosis in ventilator-induced lung injury. *Respirology*. 13. PP: 333-340.
- TOUYZ R., SCHIFFRIN E., 2004- Reactive oxygen species in vascular biology: implications in hypertention. Histochem. *Cell Biology*. Online first article, DOI/ 10.1007/s00418-004-0696-7.
- TRABER M., 2007- Heart disease and single-vitamin supplementation. *Am J Clin Nutr*. 85 S 11. PP: 293- 299.
- TUNEZ I., SANCHEZ-LOPEZ F., AGUERA E., FERNANDEZ R., SANCHEZ F. ,TASSET I., 2011- Important role of oxidative stress biomarkers in nhuntington's disease. *j med chem*. 54. PP:5602-6.
- UMLAUF D., ZAPP J., BECKER H., 2004- Biosynthesis of the irregular monoterpene Artemisia ketone, the sesquiterpene germacrene D and other isoprenoids in *Tanacetum vulgare* L.(Asteraceae). *Phytochemistry*, *65*. PP: 2463–2470.
- VALKO M., LEIBFRITZ D., MONCOL J., CRONIN M T., MAZUR M. and TELSER J.,2007- Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *Int J Biochem Cell Biol*. 39. PP: 44-84.
- VAN DEN BRINK D M., Wanders R J A. , 2006- Phytanic acid: Production from phytol, its breakdown and role in human disease. *Cellular and Molecular Life Sciences*63 (15): 1752–65. doi:10.1007/s00018-005-5463-y. PMID 16799769.
- VANIN A F., BEVERSL M., SLAMA-SCHWOK A., VAN FAASSEN E E., 2007- Nitric oxide synthase reduces nitrite to NO under anoxia. *Cell Mol Life Sci*. 64. PP: 96-103.
- VIEL E C., BENKIRANE K., JAVESHGHANI D., TOUYZ R M. and SCHIFFRIN E L., 2008- Xanthine oxidase and mitochondria contribute to vascular superoxide

anion generation in DOCA-salt hypertensiverats. *Am J Physiol Heart Circ Physiol*. 295. PP: H281-H288.

- VINATIER V., GUIEU V., MADAULE Y., MATURANO M., PAYRASTRE C. and HOFFMANN P., 2010- Superoxideinduced bleaching of streptocyanine dyes: application to assay the enzymatic activity of superoxide dismutases. *Anal Biochem*. 405. PP: 255-259.
- WERZ O., SZELLAS D., STEINHILBER D., 2000- Reactive oxygen species released from granulocytes stimulate 5-lipoxygenase activity in a B-lymphocytic cell line. *Eur J Biochem*. 267.PP: 1263-1269.
- WIERZBICKI AS., 2007 - Peroxisomal disorders affecting phytanic acid α-oxidation: A review. *Biochemical Society Transactions*35 (5).: 881–6. doi:10.1042/BST0350881. PMID 17956237.
- YEN K., PATEL H B., LUBLIN A.,MOBBS C., 2009- SOD isoforms play no role in lifespan inadlib or dietary restricted conditions, but mutational inactivation of SOD-1 reduces life extension by cold. *Mech Ageing Dev*. 130. PP: 173-178.
- YINGKUM Q., YINGJIE C., YUPIN P., HISASHI M. ET MASAYUKI Y., 2002- Constituents with radical scavenging effect from *Opuntia dillenii*: Structures of new co-pyrones and Flavonol glycoside. *Chem. Pharm. Bull.*, 50 (11). PP: 1507-1510.

Site d' internete

- WWW. nist. gov
- WWW.teline .fr

الملخص

الزيت الأساسي لنبات *Malcolmia aegyptiaca* الذي تم جمعه في الحدود الشمالية للصحراء الجزائرية تم استخلاصه عن طريق التقطير المائي باستعمال جهاز Clevenger. كان مرود الزيت حوالي 0.027 %. تم تحليل الزيت باستعمال GC-MS. أين تم التعرف على 15 مركبا كيميائيا من مجموع 99.92%. المركبات السائدة في الزيت كانت n-Hexadecanoic (35.66%)، Hexahydrofarnesyl acetone (17.15%) و Phytol (13.44%). النشاطية المضادة للأكسدة تم تقديرها باستعمال كسح الجذر الحر $DPPH^{\bullet}$. الزيت الأساسي أظهر نشاطية ضعيفة نسبيا مقارنة بحمض الأسكوربيك (فيتامين C). حيث كانت قيمة IC_{50} عند الزيت الأساسي 4.11 ± 0.11 mg/mL أما عند فيتامين C فقد كانت حوالي 0.062 ± 0.01 mg /mL.

الكلمات المفتاحية: العائلة الصليبية، *Malcolmia aegyptiaca*، الزيوت الأساسية، مضادات الأكسدة، GC/MS، $DPPH^{\cdot}$.

Abstarct

The essential oil of *Malcolmia aegyptiaca*, cultivated in the North fringe of the Algerian Sahara was obtained using hydrodistillation method by Clevenger apparatus. The yield of essential oil was 0.021%, the oil was analyzed by GC-MS. Fifteen compounds were detected and identified, representing 99.92% of the total oil. n-Hexadecanoic acid (35.66%), Hexahydrofarnesyl acetone (17.15%) and Phytol (13.44%) were identified as the main constituents. The antioxidant activity was determined using $DPPH^{\bullet}$ scavenging, the oil exhibited weak inhibition activity comparing with Vitamin C, where we showed the value of IC_{50} = 4.11 ± 0.11 mg /mL and 0.062 ± 0.01 mg /mL, respectively.

Key words: Brassicaceae, *Malcolmia aegyptiaca*, Essential oil, Antioxidants, GC/MS, $DPPH^{\bullet}$.