وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي

جامعـة قاصـدي مربـاح ورقلـة

كليـة الرياضيات وعلـوم المـادة

قسـم الكيمياء

مذكـرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

فـي الكيـمياء

التخصص: كيمياء تطبيقية

من إعداد: عبد الجواد عبد النور - بن جخراب خضرة

بعنـوان

دراسة الفعالية المضادة للأكسدة والمثبطة لتآكل الحديد في وسط ملحي لمستخلص الفلافونيدات لنبات الفقوس البري «*Ecballium elaterium*»

نوقشت وأجيزت علنا بتاريخ: 2022/05/30 و بتوقيت 10:15

أمام اللجنة المكونة من أساتذة:

د. شاوش خولة	أستاذ محاضر "ب" جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا
د. زغدي سعد	أستاذ محاضر "أ" جامعة قاصدي مرباح ورقلـة	مناقشا
د. بن زاهي خديجة	أستاذ محاضر "أ" مدرسة العليا للأساتذة بورقلة	مشرفا ومقررا
د. مقدم خضرة	أستاذ محاضر "أ" جامعة قاصدي مرباح ورقلـة	مساعد المشرف

السنة الجامعية : 2021/ 2022

إهـداء

إلى التي كانت لي عونا دائما وصدرا حاميا وحنانا دافئا التي سقتني عطفا وحبا بدعواتها وبخطواتها التي سرت على دربها "أمي الغالية"

إلى الذي وجهني وصانني وكان دائما الاب والصديق المثالي "ابي الغالي "

إلى اخوتي من كن سندي ومصدر فخري "ماجدة شرين"إلى أول حفيد في عائلتنا "تاج الدين"

إلى من اعتمدت عليها في كل صغيرة وكبيرة الحبيبة "كربوسة ماجدة "

إلى من صبرت وجاهدت ووقفت معي في أصعب الظروف "شيماء"

إلى أساتذتي في كل مراحل الدراسة الذين علموني الطموح والاجتهاد إلى استاذتي المشرفة "خديجة بن زاهي "التي كانت "ام "ونعم القدوة وبدلت جهودها في توجيهنا ومساعدتها

إلى أصدقائي من جمعتني بهم أيام الدراسة وكانوا نعم الأهل والعون إلى كل هؤلاء اهدي هذا العمل المتواضع

عبد النور عبد الجواد

إهـداء

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الامة إلى سيدي رسول الله عليه أفضل الصلاة والسلام

إلى التي سهرت الليالي على راحتي وتعبت بلا مقابل إلى"امي الغالية "

وإلى النجم المضيء بسمائي الله إلى"أبي "اطال الله في عمره

إلى سندي في هذي لحياة "اخوتي السبعة"

إلى"اخواتي "الغاليات "كلثوم وسمية"

وإلى جميع زوجات إخوتي وأولادهم الأعزاء

إلى اخوالي وخالاتي "نورة وزوليخة"

وأعمامي وعماتي وأولادهم إلى كل عائلة بن جخراب

إلى صديقاتي الغاليات

إلى جميع أساتذتي في كل مشواري دراسي وخاصة استاذتي ومشرفتي التي كانت الأم وصديقة "بن زاهي خديجة"

بن جخراب خضرة

شكر وعرفان

بداية نحمد الله ونشكره الذي وفقنا في انجاز هذا العمل

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم " من لا يشكر الناس لا يشكر الله"

يجدر بنا في هذا المقام أن نتقدم بكل عبارات الشكر والامتنان

للأستاذة الدكتورة "بن زاهي خديجة"

التي كانت المدرسة التي تعلم والعون الذي لا ينتهي فقد كانت بمثابة الأم بطيبة قلبها ودعمها المتواصل فلك كل شكر والتقدير والحب والاحترام على ما بدلتيه من مجهودات من يوم ما كان الموضوع عنوانا إلى أن تكلل بأطروحة

ونقدم شكرنا إلى الأستاذة مساعدة المؤطرة الدكتورة " مقدم خضرة "

والشكر الجزيل إلى الأساتذة أعضاء لجنة المناقشة الذين قبلوا مناقشة هذا البحث.

وشكر خاص لأفراد مخبر مدرسة عليا على رأسهم أستاذتنا الموقر مسؤول المخابر" روابح قدور" وجميع الموظفين على ما قدموه من نصائح ومساعدات.

وفي الأخير كلمة شكر إلى كل أصدقاء وإلى كل من مد لنا يد العون والمساعدة من قريب أو من بعيد ولو بكلمة طيبة أو دعاء.

قائمة الجداول

الجداول	الصفحة
I	
الجدول (1.I): قائمة الإنزمات الداخلة في تصنيع الحيوي	16
الجدول (2.I): قائمة الإنزيمات الداخلة في التصنيع الحيوي	18
الجدول (3.I): التصنيف العلمي لنبات الفقوس البري	28
الجدول (3.I): مستويات السكريات والدهون والمعادن في عصير الفاكهة الفقوس البري	30
II	
الجدول (1.II) : الأدوات المستعملة	33
الجدول (2.II) : المواد المستعملة	33
الجدول (3.II) : الأجهزة المستخدمة	34
III	
الجدول(1.III): نسبة مردود المستخلصين	41
الجدول(2.III): معاملات الاحتجاز Rf للمركبات في الطورين المتحركين	43
الجدول (3.III): يمثل تغير سرعة التآكل عند درجة حرارة 22	44
الجدول(4. III): يمثل تغير سرعة التآكل عند درجة حرارة 30	44
الجدول (5. III): يمثل تغير سرعة التآكل عند درجة حرارة 45	45
الجدول (6. III): يمثل تغير سرعة التآكل في غياب المثبط بدلالة زمن الغمر	45
الجدول (7.III) : يمثل تغير سرعة التآكل في الشروط العظمى لتآكل في وجود المثبط	46
الجدول (8.III) : يمثل قيم نسبة التثبيط بدلالة تركيز لمستخلص اسيتات	47
الجدول (9.III): يمثل قيم نسبة التثبيط بدلالة تركيز لمستخلص البيوتانول	48
الجدول (10. III): الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلص اسيتات البيوتانول و الكرسلين لاختبار DPPH	49

قائمة الأشكال

الأشكال	الصفحة
I	
الشكل (I-1) :مختلف انواع التآكل	04
الشكل (I-2) :الاشكال الاساسية للتآكل	06
الشكل (I-3) : رسم تخطيطي للتآكل الغلفاني	07
الشكل (I-4): رسم تخطيطي للتآكل المنظم	07
الشكل (I-5): رسم تخطيطي للتآكل بالنقر	07
الشكل (I-6) : رسم تخطيطي للتآكل بين الحبيبات	07
الشكل (I-7): رسم تخطيطي للتآكل ألإجهادي	08
الشكل (I-8): رسم تخطيطي للتآكل بالتعرية	08
الشكل (I-9): رسم تخطيطي للتآكل الشقي	08
الشكل (I-10): رسم تخطيطي للتآكل الاختياري	08
الشكل (I-11):تصنيف المثبطات	11
الشكل (I-12):الهيكل القاعدي للفلافونيدات	13
الشكل(I-13): الوحدة الأساسية للفلافونيدات	13
الشكل (I-14): الهياكل الأساسية للفلافونيدات	15
الشكل(I -15): هيكل الأنثوسيان	16
الشكل (I-16):الاصطناع الحيوي لمختلف الاقسام الفلافونيدية	17
الشكل (I-17):مخطط عام لاستخلاص الفلافونيدات	22
الشكل (I-18):صورفوتوغرافية للأجزاء نبات الفقوس البري	27
الشكل (I-19):الرسم التوضيحي من الفقوس البري	27
الشكل (I-20): الهيكل الأساسي للقرعيات (2012,Darweesh)	28
الشكل (I-21): التركيب الكيميائي للقرعيات الأكثر وفرة	29
الشكل (I-22): جزيئة DPPH	30
الشكل (I- 23): معادلة تثبيط جذر ال في وجود مضادات الجذر الحر	31
II	
الشكل (1.II):مستخلص ايثر البيترولي	35
الشكل (2.II):مستخلص الاسيتات	35
الشكل (3.II): البيوتانول	35
الشكل (4-II):استخلاص الفلافونيدات من نبات الفقوس البري	36
الشكل (5.II): صورة لعملية تاكل بطريقة فقدان الوزن	38
III	
الشكل (1. III): تمثيل بياني لنسبة الفلافونيدات في مستخلص الفقوس البري	41
الشكل (2. III): بيوتانول/حمض الخل /ماء (4/1/5)	42
الشكل (3. III): طوليان/ايثانول/اسيتات (3/3/4)	42
الشكل (4. III): مدرج تكراري يوضح تغير سرعة التآكل في غياب المثبط بدلالة زمن الغمر	45
الشكل (5. III): تمثيل بياني تغير سرعة التآكل في شروط العظمى لتآكل في وجود المثبط	46
الشكل (6.III): تمثيل بياني لنسبة التثبيط بدلالة تركيز لمستخلص اسيتات	47
الشكل (7.III): تمثيل بياني لنسبة التثبيط بدلالة تركيز لمستخلص البيوتانول	48
الشكل (8.III): تمثيل بياني لمقارنة لمستخلص البيوتانولي و اسيتات و الكرستين	49

قائمة الرموز والاختصارات

S	المساحة
L	الطول
D	العرض
H	الارتفاع
Δm	التغير في الكتلة
v_{corr}	سرعة التآكل في وجود المثبط
V	سرعة التآكل في غياب المثبط
T	الزمن
M	ثابت التحويل
M	كتلة المستخلص
m1	كتلة ارلينة فارغة
m2	كتلة ارلينة + كتلة المستخلص
R%	مردود الاستخلاص
I	النسبة المئوية للتثبيط
IC50	تركيز المستخلص اللازم لتثبيط 50%من جذر DPPH
A_0	الامتصاصية الضوئية للجذر الحر في غياب المستخلص
A_i	الامتصاصية الضوئية للجذر الحر في وجود المستخلص

الفهـــرس

إهـداء II
شكر وعرفان IV
قائمة الجداول V
قائمة الأشكال VI
قائمة الرموز والاختصارات VII
الفهـــرس VIII
المقدمة العامة : 2
الفصل الأول: عموميات حول التآكل الفلافونيدات نبات الفقوس البري
I.التآكل 3
تمهيد: 4
I. تعريف التآكل: 4
1.I. أنواع التآكل : 4
1.1.I.التآكل الكيميائي: 5
2.1.I.التآكل الكهروكيميائي: 5
3.1.I.التآكل البيولوجي: 5
2.I.الأشكال الأساسية للتآكل: 6
1.2.I.التآكل العام المنتظم: 6
2.2.I.التآكل الغلفاني: 6
3.2.I.التآكل بالنقر (الموضعي): 6
4.2.I.التآكل الشقي(الصدعي): 7
5.2.I.التآكل بالتعرية: 7
6.2.I.التآكل بين الحبيبات: 7
7.2.I.التآكل الإجهادي: 7
8.2.I.التآكل الاختياري: 7
3.I.العوامل المؤثرة على التآكل: 8
1.3.I.تأثير الوسط: 8
2.3.I.تأثير pH: 9
3.3.I.تأثير الأكسجين: 9
4.3.I.تأثير درجة الحرارة: 9
5.3.I.تأثير الكلور : 9
6.3.I.تأثير السلفات: 9
4.I.طرق الحماية من التآكل: 10
1.4.I.اختيار المعدن أو السبيكة المناسبة: 10

I.2.4.الحماية بالتغطية:.....10
I.3.4.الحماية بتغيير الوسط: 10
I.4.4.الحماية الكهروكيميائية: 10
I.5.4.الحماية الكاتودية:.....10
I.6.4.الحماية الأنودية: 11
I.7.4.الحماية باستعمال المثبطات:.....11
I.1.7.4.تعريف المثبطات: 11
I.2.7.4.تصنيف المثبطات:.....11
II.الفلافونيدات 12
II-تعريف الفلافونيدات.....13
II .1.تصنيف الفلافونيدات: 14
II.2.الفعالية البيولوجية للفلافونيدات :.....18
II .1.2.التأثير المضاد للسرطان : 19
II .2.2.التأثير المضاد للحساسية:.....19
II .3.2.التأثير المضاد الإلتهاب : 19
II .4.2.النشاط المضاد للفيروسات و البكتيريا : 20
II .3.خواص الفلافونيدات: 20
II.4.الكشف عن الفلافونيدات: 20
II .5.طرق الاستخلاص الفصل و التنقية: 21
II .1.5.تحضير النبتة:.....21
II .2.5.الاستخلاص:.....21
II .6.طريقة التحليل الكروماتوغرافي :.....22
II .1.6.كروماتوغرافيا العمود: 23
II .2.6.كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM:.....24
II .3.6.كروماتوغرافيا الورق CP: 25
II .4.6.كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء (HPLC): 26
III.نبات الفقوس البري: 27
III .1.وصف النبات : 27
III.2.تصنّف النبات: 27
III .3.الاستخدام التقليدي : 30

الفصل الثاني: أدوات وطرق العمل

I . الأدوات والمواد والاجهزة المستعملة:.....33
I .1.الأدوات :.....33
I .2.المواد المستعملة: 33
I .3. الأجهزة المستخدمة :.....34

II . طريقة استخلاص الفلافونيدات 34
II .1.جني النبات 34
II .2. التجفيف 34
II .3. التخزين والطحن 34
II .4.الاستخلاص 35
IV. طريقة دراسة فعالية المضادة للأكسدة بDPPH : 39

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

I. مردود الاستخلاص: 41
II.كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة CCM 42
II.1.معامل الاحتجاز RF 43
II. تركيز مستخلص: 43
III. نتائج دراسة التآكل بطريقة فقدان الوزن 44
III.1. في غياب المثبط 44
IV.2. في وجود المثبط: 46
V. نتائج دراسة فعالية المضادة للأكسدة بDPPH 47
V.1. اختبار DPPH 47
V.1.1. مستخلص أسيتات: 47
V.2. اختبار البيوتانول: 48
الخلاصة العامة: 51
قائمة المراجع 52
الملاحـــق 52
الملخص: 52

المقدمة العامة

المقدمة العامة :

تعدد مناخ الجزائر جعلها تمتلك ثروة هائلة من الأعشاب الطبية والعطرية تنتشر في مساحات شاسعة ومتفرقة وفي بيئات مناخية مختلفة في السواحل والوديان والهضاب والمرتفعات الجبلية والصحاري وفي الحقول الزراعية وغيرها منها ما هي موسميه تظهر بعد هطول الأمطار وتختفي عند الجفاف ومنها المعمرة والشجيرات ولتقييم هذه الثروة وقع اختياري على نبات الفقوس البري Ecballium elaterun (L.)A .Rich)) كما يدعى في بعض الدول ب (الخيار المنفجر) يستعمل لعلاج البواسير و الدوالي و نزيف الأنف يحضر من عصير طازج يتم استخدامه لعلاج الأمراض.

كما أن تطوير المعادن واستغلالها في جميع المجالات,هو ما يزيد من تقدم وازدهار الاقتصاد في العصر الراهن ,هدا لأننا نحتاجها في وسائل النقل والمباني وحتى الأغذية....الخ [1]

فنجد من بينها معدن الحديد,الذي يعتبر من المعادن المهمة والأساسية إذا تم تحويله إلى الحديد الصلب أو ما يعرف بالفولاذ وهو سبيكة معدنية تتكون من الحديد ونسب ضئيلة من العناصر الأخرى مثل الكربون والنحاس والمغنيزيوم.... الخ) فكل الصناعات والتطبيقات تعتمد عليه بنسبة كبيرة وذلك لوفرته وتكلفته المنخفضة ومتانته قوية[2][3] , لكن هذا لا ينفي كونه أكثر المواد عرضة لظاهرة التآكل,والتي تعد ظاهرة طبيعية خطرة لا رجع فيها ولا تستثني أي مادة من التلف أو البلى[1]

ومن هنا تأتى أهمية دراسة تآكل الحديد ومحاولة تثبيط هذا التآكل. وبالرغم من كثرة المركبات التي من الممكن استخدامها لتثبيط تآكله إلا أن معظم هذه المركبات ذات تأثير ضار سواء بالنسبة للبيئة أو الانسان. ولهذا فإنه منذ مطلع القرن الحادى والعشرون تزايد الاهتمام بإيجاد مواد صديقة للبيئة لاستخدامها كمثبطات لتآكل المعادن. وتأتى المستخلصات النباتية على رأس هذه الخيارات نظرا لأن النباتات تعتبر أكبر منتج للمركبات الكيميائية الصديقة للبيئة كما أن المنتجات النباتية هى منتجات متجددة ومن الممكن الحصول عليها بطرق اقتصادية رخيصة حيث أن معظم ما يستخدم من هذه النباتات إنما هي هذه الأجزاء التي لاتستخدم عادة وتكون عرضة للإتلاف وما يترتب على هذا من أضرار أخرى للبيئة.[4]

في هذا الاطار انجزت الاطروحة و قسمت إلى مقدمة عامة ، ثلاثة فصول حيث أدرجنا في الفصل الأول مدخل عام قدمنا فيه الجزء النظري الذي يحتوي معلومات حول نبات الفقوس البري الفلافونبدات التآكل أما الفصل الثاني فقد خصصناه للطريقة العملية المتبعة خلال هدا البحث من استخلاص الفلافونبدات ودراسة تأكل الحديد بطريقة فقدان الوزن ودراسة فعالية المضادة للأكسدة أما الفصل الثالث فقد استعرضنا فيه مردود الاستخلاص ونتائج دراسة التآكل بطريقة فقدان الوزن ومناقشة نتائجها بإضافة لنتائج دراسة فعالية المضادة للأكسدة وفي الأخير أنهيت بخلاصة عامة.

الفصل الأول: عموميات حول التآكل
الفلافونيدات نبات الفقوس البري

I. التآكل

تمهيد:

تعاني جميع دول العالم من مشكلة التآكل وتبرز هذه الظاهرة في صورة صدأ على المعدات الحديدية، ويرجع السبب الرئيسي إلى عدم ثبات واستقرار المعدن وميله للرجوع لحالته الأصلية من خلال عملية التآكل.

ومع أن القضاء على هذا المشكل مستحيل إلا أن العلماء توصلوا إلى إمكانية الحد من مخاطره وأضراره باستعمال مثبطات التآكل ولقد شهد استخدام المثبطات تطورا سريعا في السنوات الأخيرة، ونظرا للأهمية الحيوية لهذه الدراسات فقد أصبح علما مستقلا، له علماء مختصون لتتبع كل المعلومات والبحث عن طريقة للقضاء عليه في أي صورة كان [1][2].

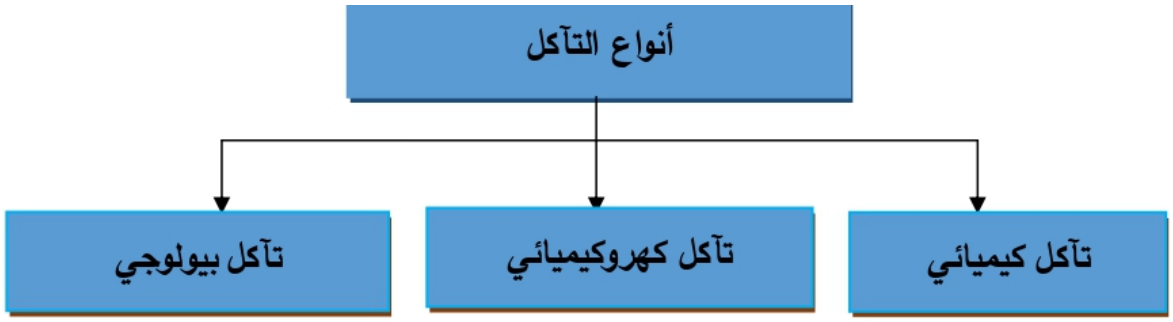
I. تعريف التآكل:

التآكل هو عبارة عن تلف المادة بواسطة تفاعل كيميائي أو كهر وكيميائي مع الوسط المحيط بها، الذي يكون في حالة تلامس مباشر معها، سواء كان هذا الوسط المحيط هو الهواء الجوي العادي أو محيط كيميائي آخر، تحت درجة حرارة ما [2].

كما عرف العلماء التآكل على أنه ظاهرة معقدة درست عمليا سنة 1830 في جميع المجالات منها الفيزيائية، الكيميائية و الترموديناميكية، وأثبت أنها تعتمد كليا على الخصائص الميكانيكية للمعدن [3]

1.I. أنواع التآكل :

تلخص مجمل أنواع التآكل تبعا لطبيعة الوسط الأكال في المخطط الموالي:



الشكل (1.I) مختلف أنواع التآكل

I.1.1.التآكل الكيميائي:

هو الهجوم المباشر على المعدن من طرف الوسط المحيط به [4]. أو هو التأثير الكيميائي المباشر عندما يدخل المعدن في تفاعل كيميائي مع عناصر أخرى مثل : الأوكسجين و الكلور وما شابه ذلك ليكون مركب غير معدني وينقسم هذا النوع من التآكل إلى نوعين [2][5]:

أ. **تآكل كيميائي جاف :**ويحدث بين المعدن والطور الغازي، بوقوع تفاعلا لوسط خالي من الرطوبة تماما.

ب. **تآكل كيميائي رطب :** يحدث بين المعدن والطور السائل حيث يكون الوسط إما معتدلا، حمضيا أو قاعديا.

I.2.1.التآكل الكهروكيميائي:

هو أكثر الأنواع مصادفة في الطبيعة يحدث في المحاليل الالكتروليتية (المحاليل الناقل للكهرباء)، يتبع هذا النوع الطريقة الكهروكيميائية حيث يحدث التفاعل وفق معادلتين نصفيتين يتم فيهما التبادل الالكتروني [5][6].

Métal ⟶ cation métalique + éléctron

Agent corrosif + éléctron ⟶ agent corrosion réduit

I.3.1.التآكل البيولوجي:

يحدث هذا التآكل نتيجة النشاط الحيوي لمختلف الكائنات الدقيقة (البكتيريا، فطريات، محار) حيث تتخذ المعدن كوسط مغذي أو وسط لإفراز نواتج تتلف ذلك المعدن [4][6] .

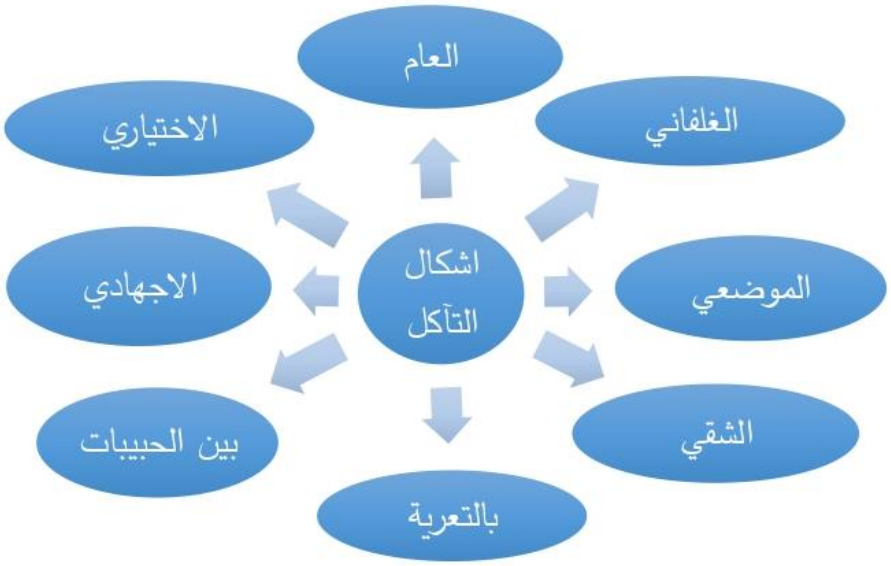
ويوجد نوعان من هذه الكائنات الحية الأكالة:

- **الهوائية:**تنشط في وسط به أوكسجيني0_2 وتتكون من بكتيريا الكبريت وبكتيريا الحديد
- **اللاهوائية:** تنشط في وسط خالي من الأوكسجين 0_2 وتتضمن بكتيريا تقل فيها نسبة السلفات والنترات.

وقد أثبتت الأبحاث التي أجريت حول فعل البكتيريا اتجاه التآكل وجود نوعين من البكتيريا، بعضها ينشط التفاعلات المهبطية لاستخدامها الهيدروجين في معيشتها والبعض الآخر ينشط التفاعلات المصعدية [5].

2.I.الأشكال الأساسية للتآكل:

يستند هذا التصنيف للتآكل إلى خصائص بصرية أو الشكل الظاهري للمعدن وإلى الطريقة المحتملة للهجوم، ومن أهم هذه الأشكال نجد [6]:



الشكل (2.I) الأشكال الأساسية للتآكل

1.2.I.التآكل العام المنتظم:

إن هذا النوع من التآكل هو الأكثر شيوعا، حيث يكون معدل التآكل ثابت على الأسطح الداخلية و الخارجية للمعدن [2][7].

2.2.I.التآكل الغلفاني:

ويسمى كذلك بالتآكل بين معدنين أو ثنائي المعدن، وهو ناتج من تشكيل بطارية كهر وكيميائية بين معدنين إما متصلين أو مرتبطين كهربائيا في محلول أكال أيوني يؤدي إلى إتلاف المعدن الأقل مقاومة[2]

3.2.I.التآكل بالنقر (الموضعي):

يحدث التآكل في هذا النوع بشكل عنيف موضعيا، فهو عبارة عن هجوم بعض الأيونات أوالكاتيونات المتواجدة في الوسط على سطح المعدن، مؤدية إلى ثقوب صغيرة متفاوتة في العمق وأحيانا تكون هذه الثقوب معزولة أو قريبة من بعضها البعض [7].

I.4.2.التآكل الشقي(الصدعي):

هو تأكل موضعي شديد يصيب الأجزاء المعدنية في مناطق الشقوق و المناطق المغطاة سواء كان هذا الغطاء على هيئة مواد معدنية أو على هيئة مواد غير معدنية. وينتج هذا التآكل لاختلاف إمكانية وصول الأكسجين بين جزيئين للبنية [2][6][7].

I.5.2.التآكل بالتعرية:

ينتج هذا التآكل عن فعل ميكانيكي مقترن بفعل كهر وكيميائي ذات اتجاهات متميزة، يعتمد على الحركة النسبية للسائل على سطح المعدن، التي تزيد من سرعة الإتلاف ويكون على شكل حفر أوتموجات[4][6]

I.6.2.التآكل بين الحبيبات:

هو عبارة عن هجوم موضعي بالقرب من حدود الحبيبة مصحوبا بتآكل قليل نسبيا في الحبيبات نفسها. وهو ناتج عن وجود شوائب عند حدود الحبيبات، ارتفاع و انخفاض نسبة أحد عناصر السبيكة في مناطق معينة من حدود الحبيبات أو انعزال الذرات المذابة عند حدود الحبيبية[2].

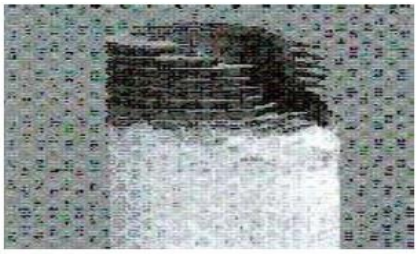
I.7.2.التآكل الإجهادي:

يحدث هذا التآكل بسبب وسط التآكل، مع وجود إجهادات شد خارجية أو داخلية، تؤثر على المعدن بحيث تؤدي إلى شقوق تبدأ من سطح المعدن وتنتشر إلى داخله، وفي غالب الأحيان ينتج عن فعل التلحيم [2][4].

I.8.2.التآكل الاختياري:

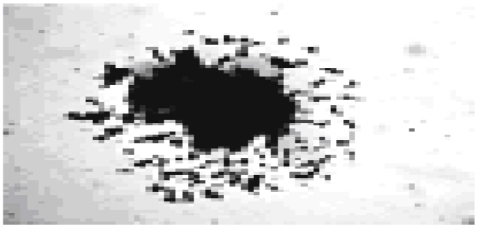
يحدث هذا التآكل بالنسبة للسبائك التي تتكون من معدنين أو أكثر، يبدأ هذا التآكل بسبب اختلاف موضعي في التركيب، ونتيجة لذلك يبقى المعدن الأكثر كاتودية بينما يتآكل المعدن الأكثر أن ودية [2].

الشكل (I-3): رسم تخطيطي للتآكل الغلفاني

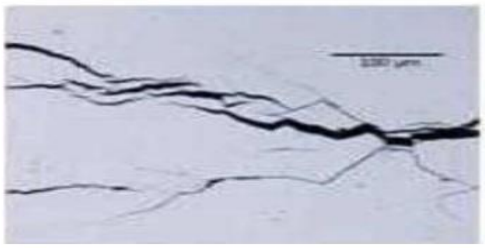


الشكل (I-4) : رسم تخطيطي للتآكل المنظم

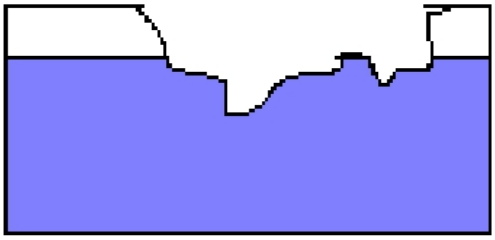
الشكل (I-5) : رسم تخطيطي للتآكل بالنقر



الشكل (I-6): رسم تخطيطي للتآكل بين الحبيبات

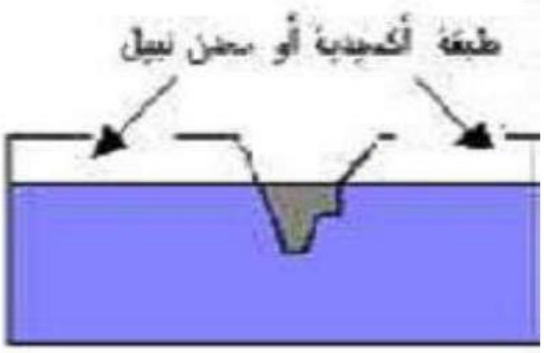


الشكل (I-7): رسم تخطيطي للتآكل ألإجهادي



الشكل (I-8): رسم تخطيطي للتآكل بالتعرية

الشكل(I-9):رسم تخطيطي للتآكل الشقي



الشكل(I-10):رسم تخطيطي للتآكل الاختياري

I.3.العوامل المؤثرة على التآكل:

يتأثر التآكل بعدة عوامل، منها ما ينقص منه ومنها ما يزيد فيه، نذكر منها ما يلي:

I.1.3.تأثير الوسط:

يعتبر الوسط عنصرا أساسيا لعملية التآكل التي ترتبط ارتباطا وثيقا بخصائص المعدن وحالة الوسط [4][5].

I.2.3.تأثير pH:

ترتفع نسبة التآكل في معظم الحالات بانخفاض ال pH (زيادة الحموضة).

• عندما يكون pH الوسط حمضيا (pH<4) فان سرعة التآكل ترتفع نظرا لتحرير غاز الهيدروجين الناتج من تحلل أكسيد الحديد.

•عندما يكون pH الوسط قاعديا (pH>10) فان سرعة التآكل تنخفض لأن معدن الحديد يصبح أقل تأثرا بالأكسجين.

•أما في المجال (10>pH>4) فان سرعة التآكل لا تتعلق بالpH [5] [8] .

I.3.3.تأثير الأكسجين:

يؤثر بطريقتين:

- أولا: يكون عاملا مساعدا لعملية التآكل إذا بلغت نسبة الأوكسجين 0_2 المنحلة في الأوساط المائية (15 - 18 mg/L).
- ثانيا : يكون مثبطا للتآكل في حالة زيادة نسبة الأوكسجين 0_2 المنحلة عن (15 - 18 mg/1) في الأوساط المائية.
- أما إذا وصلت نسبة الأوكسجين 35 mg/L فقد ينعدم التآكل [5].

I.4.3.تأثير درجة الحرارة:

إن زيادة درجة الحرارة يزيد في سرعة التآكل إلا في بعض الحالات النادرة أين يحدث العكس كحالة حذف الأكسجين الذائب في المحلول، والتي تتعلق بخلائط النحاس و الأكسدة في درجات الحرارة العالية للفولاذ غير المؤكسد [4] [5]

I.5.3.تأثير الكلور :

له أهمية كبيرة في زيادة التآكل فهو أحد مسببات تأكل النقر [4].

I.6.3.تأثير السلفات:

تؤثر السلفات بطريقة مباشرة تكمن في زيادة الملوحة ونقص مقاومة الإلكتروليت. كما تؤثر بشكل غير مباشر بترسيب دور بكتيريا السلفات وإرجاع تطور التآكل البكتيري [4]

I.4.طرق الحماية من التآكل:

نظرا لاختلاف طبيعة أشكال التآكل واختلاف الظروف التي تساعد على حدوث هذه الأشكال المختلفة، فهناك أنواع متعددة من أساليب الحماية منه، ونذكر من أهمها:

I.4.1.اختيار المعدن أو السبيكة المناسبة:

تمتاز المعادن النقية بصورة عامة بمقاومة أفضل ضد التآكل من المعادن غير النقية، أما بالنسبة للسبائك المعدنية، فإن السبائك المتجانسة التي تتكون من طور واحد تكون أكثر مقاومة من السبائك التي تتكون من أكثر من طور واحد [2] [4][6].

I.4.2.الحماية بالتغطية:

تعتمد هذه الطريقة بتغطية المعادن والسبائك بطبقة حامية من التآكل بمعدن أو مادة أخرى مقاومة للتآكل وتعد الحماية بالتغطية من أكثر الأنواع شيوعا [2]. ومن الأساليب المتبعة في التغطية نجد:

- التغطية بالغمر في المحاليل المعدنية.
- التغطية بالمعادن المنصهرة.
- التغطية بترسيب معدن في الطور الغازي.
- التغطية بطبقة من الطور المعدني الجامد.

I.4.3.الحماية بتغيير الوسط:

عند تغيير خصائص الوسط المساعد على التآكل يصبح بالإمكان السيطرة بشكل أفضل على عملية التآكل ، ومن أهم الخواص التي يمكن التحكم فيها هي: درجة الحرارة، التركيز و إزالة الأكسجين . [2] [4] [6]

I.4.4.الحماية الكهروكيميائية:

يمكن أن تكون كاتودية أو أنودية، وتعتمد على إزاحة جهد القطب في الاتجاه السالب أو الموجب.وتستخدم بشكل واسع في الصناعة [2]

I.4.5.الحماية الكاتودية:

تستخدم لمنع التآكل في الوسط الإلكتروليتي، حيث ينعدم تأثيرها خارج هذا المحيط، تعمل على تحويل الأقطاب المهبطية إلى أقطاب مصعدية، وتجري حماية المعدن كاتوديا بإيصاله كهربائيا إلى القطب السالب في خلية كهر وكيميائية مع إزاحة جهد قطب المعدن في الاتجاه السالب، إلى قيمة أقل وبذلك تتم حماية المعدن كليا. وتتم الحماية الكاتودية بطريقتين:

- **الطريقة الأولى :** يتم تسليط تيار خارجي مباشر يرتبط قطبه السالب بالمعدن المراد حمايته من التآكل أما القطب الموجب فيرتبط بالمعدن الذي سوف يضحي به.

- **الطريقة الثانية:** يستبدل التيار الخارجي بخلية غلفانية مع إهمال التيار المسلط في حالة إذا كان القطب الموجب معدن أكثر فعالية في السلسلة الغلفانية عن المعدن المراد حمايته [2][6].

I.6.4.الحماية الأنودية:

تستخدم هذه الطريقة للمعادن المقاومة للصدأ وذلك بجعلها أقطابا موجبة بإزاحة فرق جهدها إلى منطقة السلبية لمنحنى الاستقطاب الأنودي.

الحماية الأنودية تناسب المعادن التي لها استعداد للسلبية عندما تستقطب أنوديا [8].

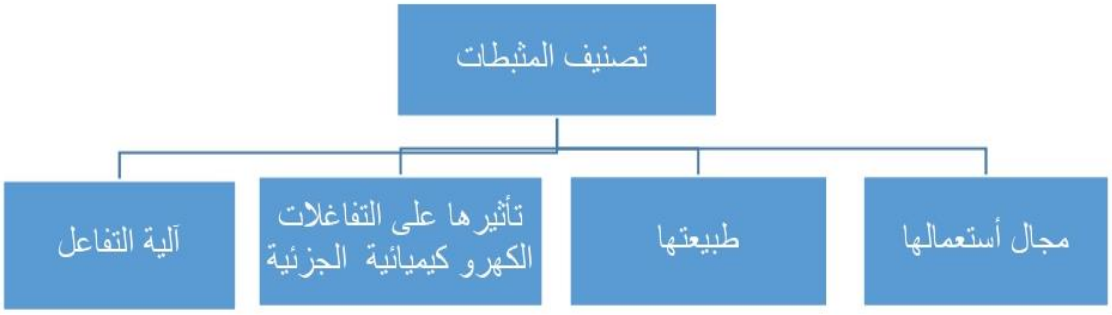
I.7.4.الحماية باستعمال المثبطات:

I.1.7.4. تعريف المثبطات:

هي عبارة عن مواد تضاف إلى وسط التآكل بكميات قليلة، تؤدي إلى حفظ أو إزالة التأثير ألتآكلي لهذا الوسط، أو هي مواد تعترض تدفق الشحنات إلكترون أو أيون) المسببة للتآكل. ويكون عملها من خلال الإمتزاز على سطح المعدن [2][3]

I.2.7.4. تصنيف المثبطات:

إن آلية وطرق عمل المثبطات متنوعة، لكن غالبا ما يصعب أن نخصص آلية عمل واحدة لمثبط لأنها يمكن أن تتغير حسب الشروط العملية. لذا تم تصنف المثبطات على النحو التالي:



الشكل (I.11) : تصنيف المثبطات

أ.**حسب مجال استعمالها :**

- أوساط مائية: هناك مثبطات تستخدم في الأوساط الحمضية وأخرى تستخدم في الأوساط المتعادلة.
- أوساط عضوية: تستعمل كميات معتبرة من مثبطات التآكل في زيوت تشحيم المحرك اتوالوقود.
- أوساط غازية: عموما تستخدم المثبطات من اجل حماية الأجهزة الدقيقة والحساسة من التآكل الذي يمكن أن يسببه الهواء الجوي [4][6].

ب. حسب طبيعتها (تركيبها):

تصنف المثبطات في هذه الحالة إلى عضوية وغير عضوية.

- مثبطات عضوية: هي مركبات تحتوي على الكربون في شكل تسلسل في مجموعات لجزيئاتها وعادة مصدرها نباتي أو حيواني وهي نوعان: مثبطات عضوية أنيونية ومثبطات عضوية كاتيونية [8][9].
- مثبطات غير عضوية: عادة عبارة عن أملاح بلورية تتفكك في المحلول مكونة كاتيونات وايونات. وهي أساسا مركبات من مصادر معدنية لا تحتوي على الكربون في بنيتها، تستعمل بكثرة في الأوساط القاعدية [4][8][9].

ج. حسب تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزيئية:

- مثبطات أنودية (مصعدية): هي التي تقلل من تأكسد المعادن، أو هي مركبات تؤدي إلى تغطية المناطق المصعدية في المعدن وذلك بإتحادها مع شوارد الحديد الثنائي لتشكيل رواسب تؤدي إلى سد المناطق المتآكلة [3][4][6].
- مثبطات كاتودية (مهبطية): هي مركبات إلكتروفيلية لها ميل لاكتساب الإلكترونات، تؤدي إلى تغطية المساحات الكاتودية في المعدن. حيث تعترض تفاعلات الاختزال الحادثة عند المهبط. [6][3]
- مثبطات مختلطة: هي مثبطات تعمل على تخفيض كثافة التيار للتفاعلين الأنودي والكاتودي معا ,مع تغير طفيف في كمون التفاعل [3].

د. على حسب آلية التفاعل: نميز التثبيط بما يلي:

- بالإمتزاز: تضاف المثبطات التي تكون عبارة عن مركبات عضوية إلى الوسط التأكلي، فيحدث لها إمتزاز على سطح المعدن المعرض للتآكل فتمنعه من التفاعل مع الوسط. وعادة ما تستخدم مثبطات الإمتزاز في الأوساط الحامضية [2][7][8].
- بالخمولية: تتفاعل المثبطات مع سطح المعدن مكونة أكاسيد خاملة كيميائيا اتجاه الوسط الأكال، فعند خمولية المعدن الناتجة عن المثبطات تقل سرعة التآكل، حيث تتأثر مثبطات هذا النوع ب pH الوسط[7].
- بالترسيب: في هذه الطريقة تتشكل رواسب تتوضع على سطح المعدن، وتكون إما رواسب الأملاح معدنية أو معقدات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الأكال [8][9].
- بإزالة العنصر الأكال يتم إزالة العامل المساعد على التآكل في الوسط وذلك بالتفاعل الكيميائي مع هذا العامل أو امتصاصه، ومن أهم هذه المثبطات كبريتيد الصوديوم [8].

II. الفلافونيدات

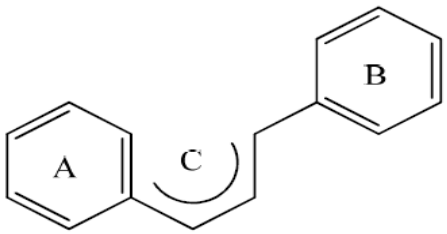
II-تعريف الفلافونيدات

الفلافونيدات عبارة عن مركبات طبيعية تحتل قسما بالغا من نواتج الأيض الثانوي، وهي صبغات نباتية تتواجد في الجزء الهوائي للنبتة خاصة في الأوراق و الأزهار إذ تعطيها خاصية تلوين مميزة [1]. تتواجد منحلة في الفجوات على شكل إيثيروزيدات (Hétérosides), أو كمكونات للبلاستيدات الخاصة، أما الأجليكولات فتتمركز في المناطق الليبوفيلية.

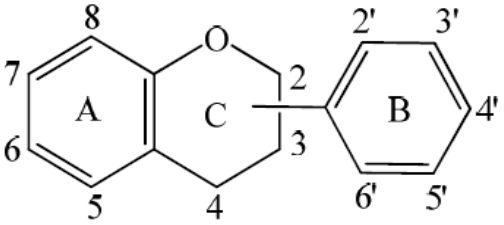
عرفت لأول مرة من قبل العالم "Albert Szent-gy.rgyi"" و الذي صنفها على أساس أنها فيتامينB [2].

تعد الفلافونيدات من المركبات البولي فينولية، تحتوي على مجموعات بديلة هي في الغالب مجموعات هيدروكسي أو ميتوكسي، وقد توجد هذه المركبات على هيئة جليكوزيدات أي يحتوي بنائها على وحدات سكرية، التي قد تكون على هيئة سكر أحادي أو ثنائي، وقد يدخل في بناء السكر أكثر من وحدتين [3].

تظهر الفلافونيدات في النباتات ببني كيميائية مختلفة، إذ تم التعرف على أكثر من 9000 فلافونيد [4], جميعها تشترك في الهيكل القاعدي الذي يتكون من 15 ذرة كربون, تتوزع على حلقتين عطريتين A و B ترتبطان بسلسلة تحتوي ثلاث ذرات كربون، و في غالب الأحيان الجسر الرابط بين الحلقتين A و B يتحلق ليكون الحلقة البيرانية C [1]. **(شكلI-13)**



الشكل (I-12):الهيكل القاعدي للفلافونيدات

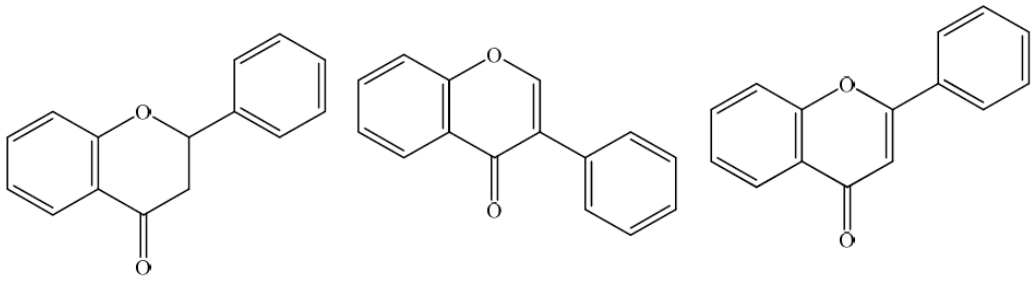


الشكل(I-13) :الوحدة الأساسية للفلافونيدات

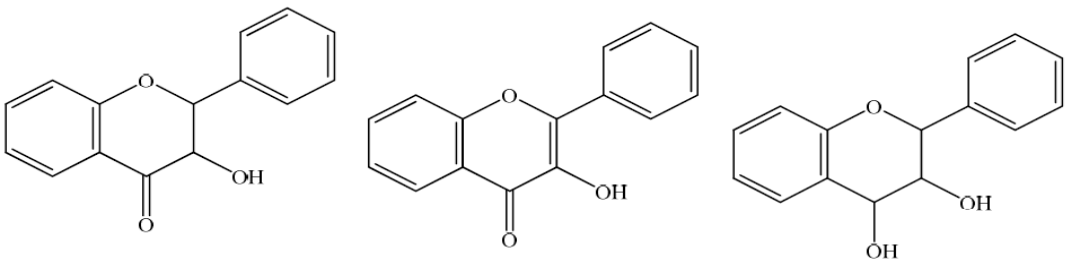
II .1.تصنيف الفلافونيدات:

تصنف الفلافونيدات إلى عدة مجموعات، كل مجموعة حسب درجة تأكسد الحلقة C. وكذلك حسب نوع التحلق، في حين يحدد نوع الفلافونيد داخل المجموعة الواحدة من خلال المستبدلات على الحلقتين A و.B[5]

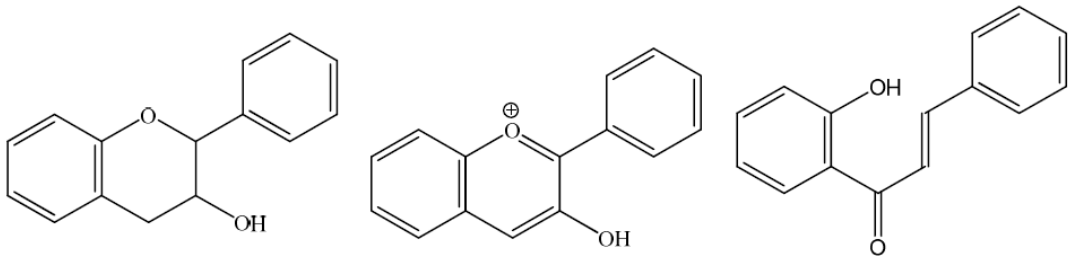
- الفلافون: يمكن للحلقة Bالمشار إليها سابقا أن تتواجد في الموضع 2، و تكون الرابطة C_2-C_3غير مشبعة، سمى المركب حينئذ فلافون.
- الفلافونول: إذا وجدت في الموضع 3 مجموعة هيدروكسيل (OH) حرة أو مستبدلة (OR) لمركب الفلافون حيث يتم تثبيت مجموعة الهيدروكسيل في مرحلة الشالكون سمي المركب بالفلافونول، يشكل هذا الأخير نواة أساسية للعديد من المركبات الطبيعية.
- الفلافانون: هي المركبات التي تكون فيها الرابطة C_2-C_3في هيكل الفلافون مشبعة.
- نيوفلافون: إذا وجدت الحلقة B في الموضع 4 و مجموعة الكربوكسيل في الموضع 2 و الرابطة C_2-C_3كانت غير مشبعة سمي المركب نيوفلافون [6]. فهو قليل الانتشار في الطبيعة خلافا عن الفلافونات والفلافونولات المنتشرة على نطاق واسع [7].
- إيزوفلافون:تختلف في بنائها عن الفلافونات في موضع ارتباط الحلقة B إذ ترتبط هذه الأخيرة في الموضع رقم 3 بدلا من الموضع 2.



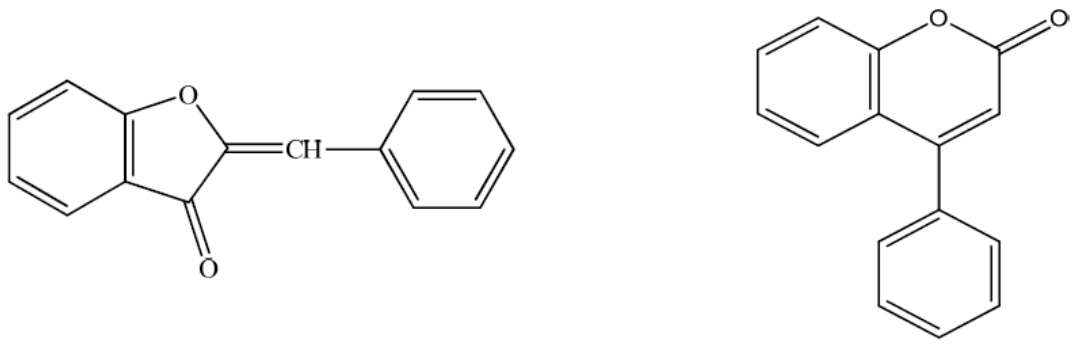
Flavanone **Isoflavone** **Flavone**



Dihydroflavonol **Flavonol** **Flavan-3,4-diol**



Dihydroflavonol **Flavonol** **Flavan-3,4-diol**



Aurone **Neoflavone (4-phenyl-coumarine)**

الشكل (I-14): الهياكل الأساسية للفلافونيدات

تصنع الفلافونيدات في البلاستيدة إنطلاقا من Cnanmoyl CoA الناتجة من الشبكة الأندوبلازمية المحببة، مركبة في شكل إيتروزيدات، حيث أن البعض منها يغادر البلاستيدة و يتراكم في الفجوة (مثل الأونتوسيانات). فالإنزيم المفتاح لتشكيل الهيكل الفلافونيدي هو Chalcone Synthase (CHS) [8]، الذي يحفز تدريجيا تكاثف ثلاث وحدات الخلات من malonyl-CoA4–coumaroyl إلى tetrahydroxychalcone-6,4,2',4'، هذا الأخير يعتبر نقطة الانطلاق لاصطناع العديد من الفلافونيدات الموضحة في الشكل **16.I** و هذا بوجود محفزات إنزيمية تخص كل مرحلة من المراحل المختلفة.

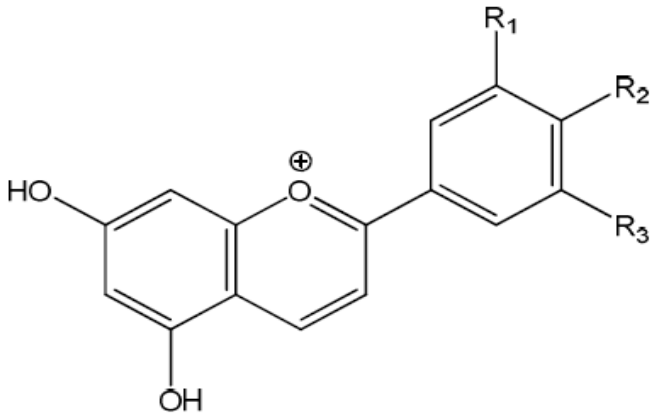
يمثل الفلافانون أهم الفروع الفلافونيدية حيث ينتج من عملية تحوير فراغية نوعية انطلاقا من نواة الشالكون.[9]

كما أن إعادة الترتيب للفلافانون بفعل الإنزيم Iso flavones synthase الذي يقود إلى الإيزوفلافون يعتبر أول تفاعل نوعي للاصطناع الحيوي للإيزوفلافونيدات [10]، حيث أن 2-hydroxyisoflavone هو المركب الوسيط في هذا التفاعل [11]. ويعتقد أن العملية تتم في خطوتين: الأولى هجرة 2,1 aryl مصحوبة

بأكسدة، و الثانية نزع الماء لتشكيل الإيزوفلافون. إما إنزيم Flavonone hydroxylaseيحفز تفاعل hydroxylationللفلافانون إلى Dihydroflavanol وهذا ما أظهرته أبحاث.[12] Forkmann

أهم المركبات الفلافونويدية هي:

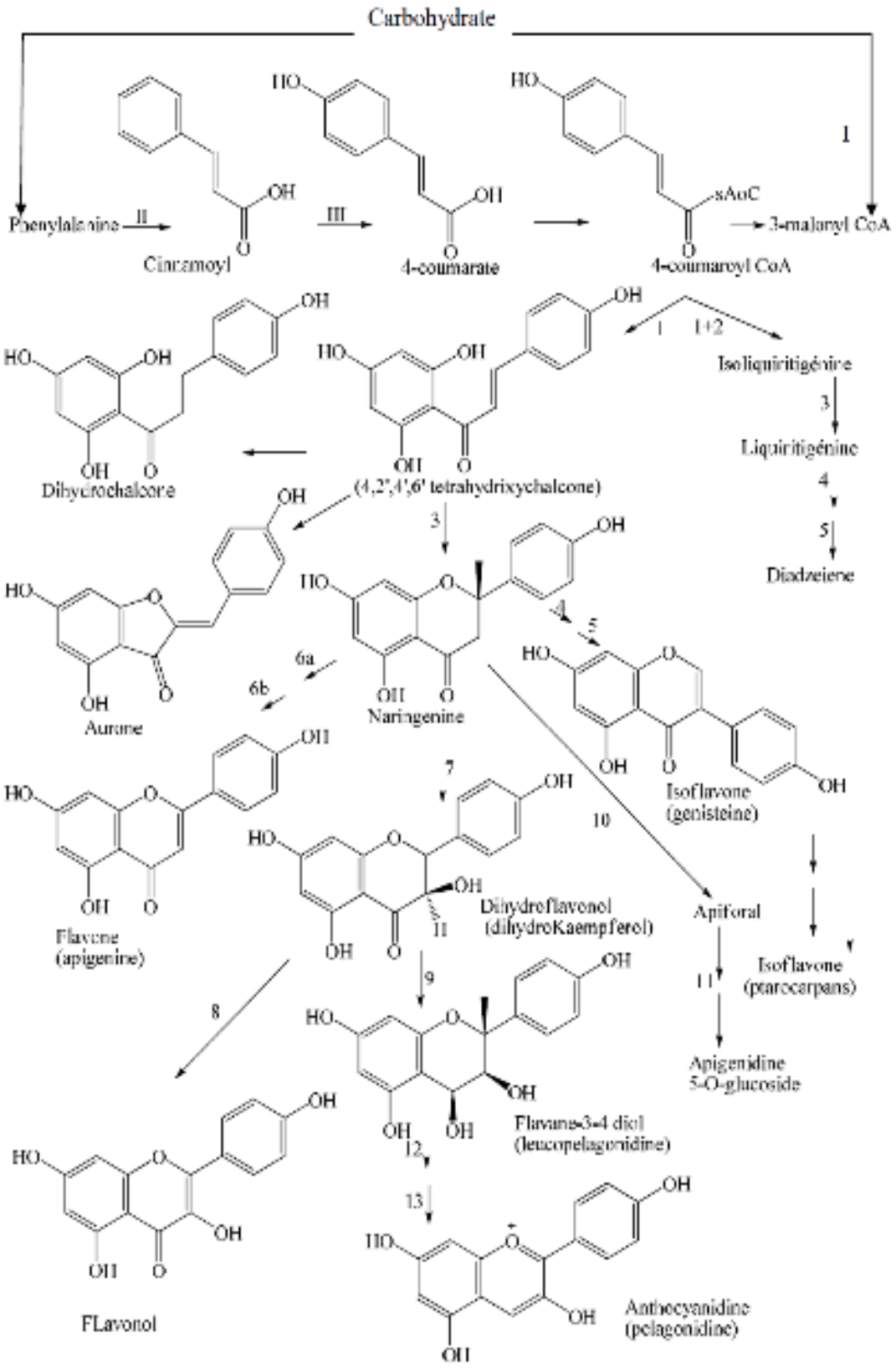
الأنتوسيانات Anthocyanes: هي مركبات فلافونيدية تعطي بعد تأينها ألوان مختلفة من أجل قيم متنوعة لل :pHمن أحمر– برتقالي في وسط حامضي إلى أزرق - نيلي في وسط قاعدي، وفي حقيقة الأمر يرجع اللون كذلك إلى عدد المجموعات الهيدروكسيلية (OH) غير الميثلية التي يحملها هيكل ال anthocyanes ، فال pélagonidine التي تحمل مجموعة (OH) واحدة ذات لون احمر - برتقالي، بينما cyanidine التي تملك مجموعتين (OH) فلونها أحمر أرجواني- قرميزي، أما Delphinidine ذات ثلاث مجموعات (OH) فلونها أزرق – نيلي **الشكل(I -15)**، و الجزيء السكري للإيثيروزيدات فليس له أي علاقة باللون [7].



الشكل(I -15):هيكل الأنثوسيان

الجدول (1.I): قائمة الإنزمات الداخلة في تصنيع الحيوي

	R1	R2	R3
Pérlargonidine	H	OH	H
Cyanidine	OH	OH	H
Delphinidine	OH	OH	OH



الشكل (16.I) :الاصطناع الحيوي لمختلف الأقسام الفلافونبدية

الجدول (2.I): عائلة الإنزيمات الداخلة في التصنيع الحيوي

الرقم	الإنزيم
I	Acétyl-CoA
II	Phénylalanine ammonia-lyase(PAL)
III	Cinnimate 4- hydroxylase (C4H)
VI	4-Coumarate:CoA ligase (4CL)
1	Chalcone synthase (CHS)
2	Polyketide réductase (PKR)
3	Chalcone isomérase
4	2-Hydroxyisoflavone synthase (IFS)
5	2-Hydroxyisoflavanol déshydrathase
6a	6-a Flavone synthase I (FNSI)
6b	6-b Flavone synthase II (FNSI)
7	Flavanone 3-hydroxylase (FHT)
8	Flavonol synthase (FLS)
9	Dihydroflavanol 4- réductase (DFR)
10	Flavanone 4-réductase (FNR)
11	Leucoanthocyanidine 4-réductase
12	Anthocyanine synthase (ANS)
13	Flavonoid 3-O-glucosyltransférase (FGT)

2.II.الفعالية البيولوجية للفلافونيدات :

زاد الإهتمام في السنوات الأخيرة بالمركبات الفلافونيدية بحيث بينت نتائج أبحاث مكثفة في ميدان الطب و البيولوجيا فعاليتها المضادة للسرطان، المضادة للحساسية، المضادة للفيروسات و البكتيريا و المضادة للأكسدة وفعاليات أخرى [13].

II .1.2.التأثير المضاد للسرطان:

أثبتت تجارب عديدة و مكثفة الدور الوقائي للفلافونيدات ضد ظهور السرطان، ويعتبر النشاط المضاد للأكسدة لهذه المركبات إحدى الآليات الأولى التي تمت دراستها. تعمل الفلافونيدات على اقتناص الجذور الحرة التي تؤدي إلى إحداث تشوهات بالحمض الريبي النووي ADN المنقوص الأكسجين و بالتالي حدوث طفرات في المورثات الورمية أو الكابحة لظهور الأورام، التي تعتبر بادرة لظهور هذا المرض[14].

يمكن للفلافونيدات أن تثبط الإنزيمات المتدخلة في تنشيطprocarcinogènes و تحويلها إلى مواد مسرطنة [15]. حيث تم إثبات دور كل من ال kaempférol، quercetine و galangin،وكلها من صنف الفلافونول إضافة إلىapigénine من صنف الفلافون في تثبيت إنزيم Cyt p 450من عائلة Cypl A وهو من إنزيمات المرحلة الأولى للتحول الحيوي في الكبد و يعمل على زيادة نشاط أغلب المواد الكيميائية المولدة للسرطان كالهيدروكربونات العطرية لجعلها قادرة على الارتباط ب ADN و إحداث الطفرات[16].

في حين يعمل كل من narigin وquercetine على تثبيط Cyp 3A4 و هو من الإنزيمات الأكثر تواجد في الكبد ويعمل على إستقلاب عدد كبير من مولدات السرطان و الأدوية [16].

II .2.2.التأثير المضاد للحساسية:

يعود هذا الفعل إلى تأثير الفلافونيدات على إنتاج الهيستامين المسبب للحساسية، فتعمل الفلافونيدات على تثبيط بعض الإنزيمات المحررة للهيستامين من خلايا الماستوسيت والخلايا القاعدية ك phosphodiesterase AMP و dépendante ATPases Ca2+- فمثلا يعمل هذا الأخير على تحرير الطاقة من إماهة ATP لتسهيل إمتصاص الكالسيوم من قبل الأغشية الخلوية هذا الذي يسمح بتحرير الهيستامين المخزن داخل الحويصلات الخلوية.

كما أثبتت الدراسات أن مركب quercetine أظهر قدرة أكبر من تلك التي ل Cromoglycate de sodium و المستعمل كدواء مضاد لتحرير الهيستامين [17].

II .3.2.التأثير المضاد الإلتهاب :

إن إستقلاب حمض الأراشيدونيك arachidonic acide تحت تأثير كل من إنزيمي cyclooxygenase و lipooxygénas يؤدي إلى إنتاج كل من Leucotriènes و prostaglandins المسؤولة على مظاهر الإلتهاب. و قد بين Landofi وفريقه أن بعض الفلافونيدات قادرة على تغيير مسار حمض الأراشيدونيك داخل الصفائح الدموية، حيث ثبت أن كل من myricètine و quercetine بتراكيز عالية يثبطان كل من cyclooxygenase و lipoxygénase أما عند التراكيز المنخفضة فيثبطان إنزيم lipooxygénase في حين كل من chrysin و apigénin يوقفان نشاط cyclooxygenase [18].

II .4.2.النشاط المضاد للفيروسات و البكتيريا :

أكثر ما ركزت عليه الأبحاث فيما يخص نشاط الفلافونيدات المضادة للفيروسات هو دراسة تأثير هذه المركبات على فيروس HIV المسؤول عن أعراض العوز المناعي المكتسب (السيدا) [19]. وقد تم إثبات فعالية الفلافونيدات على كبح تضاعف فيروس السيدا و ذلك بتثبيطها لإنزيم الإستنساخ العكسي revers transcriptase [20,14].لكن تأثيرها الكابح على كل من إنزيمي ARN و ADN بوليمراز للخلية العائل أكبر من ذلك الملاحظ على revers transcriptase الفيروسي [22,21]. بينت تجارب حديثة التأثير الإنتقالي لبعض الفلافونيدات على فيروس HIV و ذلك بتداخلها مع بروتين سكري glycoprotéine موجود على سطحه وهو 20gpl مما يعيق ارتباط هذا الفيروس بالخلية العائل [23].

نظريا الفلافودينات تأثير مضاد للبكتيريا و هذا من خلال إثبات فعاليتها المثبطة لإنزيم ADN gyrase على نماذج مخبرية in vitro [24].

أظهرت دراسات حديثة نشاط الفلافودينات المضادة للبكتيريا Staphylococcus aureus [25]. و تعتبر الآلية التي تؤثر من خلالها الفلافودينات ضد الميكروبات جد معقدة و نذكر من بين الفرضيات ما يلي:

- تثبيط الإنزيمات الميكروبية الخارج الخلوية.
- حجز المواد الضرورية للنمو الميكروبي و التقاط بعض المعادن مثل الحديد.
- تثبيط النشاط الإستقلابي للمكروبات [26].

II .3.خواص الفلافونيدات: [7]

بما أن الفلافونبدات مركبات هيدروكسيلية فإنها لابد أن تتصف بخواص و صفات الفينولات، فهي مركبات ذات صفة حمضية ضعيفة ذوابة في القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم. تتصف الفلافونويدات التي تحمل عددا أكبر من مجموعات الهيدروكسبل الحرة، أو التي تحوي بقية سكر بالصفة القطبية، و عليه فهي ذوابة في المذيبات القطبية مثل الميثانول والإيثانول و ثنائي ميثيل سلفوكسيد و الأسيتون و الماء. و وجود بقية السكر في جزيء المركب يجعله أكثر ذوبانا في الماء، أما الفلافونونات و الفلافونات التي تحمل عددا من مجموعات الميتوكسيل فإنها تذوب في الكلورفورم و الإثر.

II.4.الكشف عن الفلافونيدات: [7]

يمكن الكشف عن المركبات الفلافونيدية بالألوان المميزة التي تعطيها مع الكثير من الكواشف التي تستخدم في الدلالة على المركبات الطبيعية من بينها:

- كلوريد الألومنيووم (5%) : يعطي بقع صفراء في وجود المادة الفلافونيدية النبي تحمل مجموعة هيدروكسيل في الموضع 5.
- هيدروكسيد الصوديوم: يعطي بقع صفراء أو برتقالية مع جميع الفلافودينات.
- حمض الكبريت المركز: يعطي في وجود كل الفلافونيدات ألوان صفراء أو برتقالية.

- محلول الفانيلين HCI (5%) : يحضر بإضافة HCI المركز إلى محلول فانيلين (Vanilline) في الإيثانول بنسبة 4:1 على التوالي. ويستدل على وجود جميع الفلافونيدات في الحال أو بعد التدفئة البسيطة، إلا أن الفلافونات تعطي إيجابية تجاه هذا الكاشف و لكن بصورة أبطأ من الفلافونيدات الأخرى.

II .5.طرق الاستخلاص الفصل و التنقية:

يتم استخلاص الفلافونيدات في عدة مراحل :

II .1.5.تحضير النبتة :

قبل القيام بعملية الاستخلاص، يشترط أن تنقى النبتة من الشوائب، ثم تجفف جيدا في أماكن خاصة تسمح بالتهوية وبعيدة عن أشعة الشمس والرطوبة، بعدها تطحن لتكون جاهزة للاستخلاص.

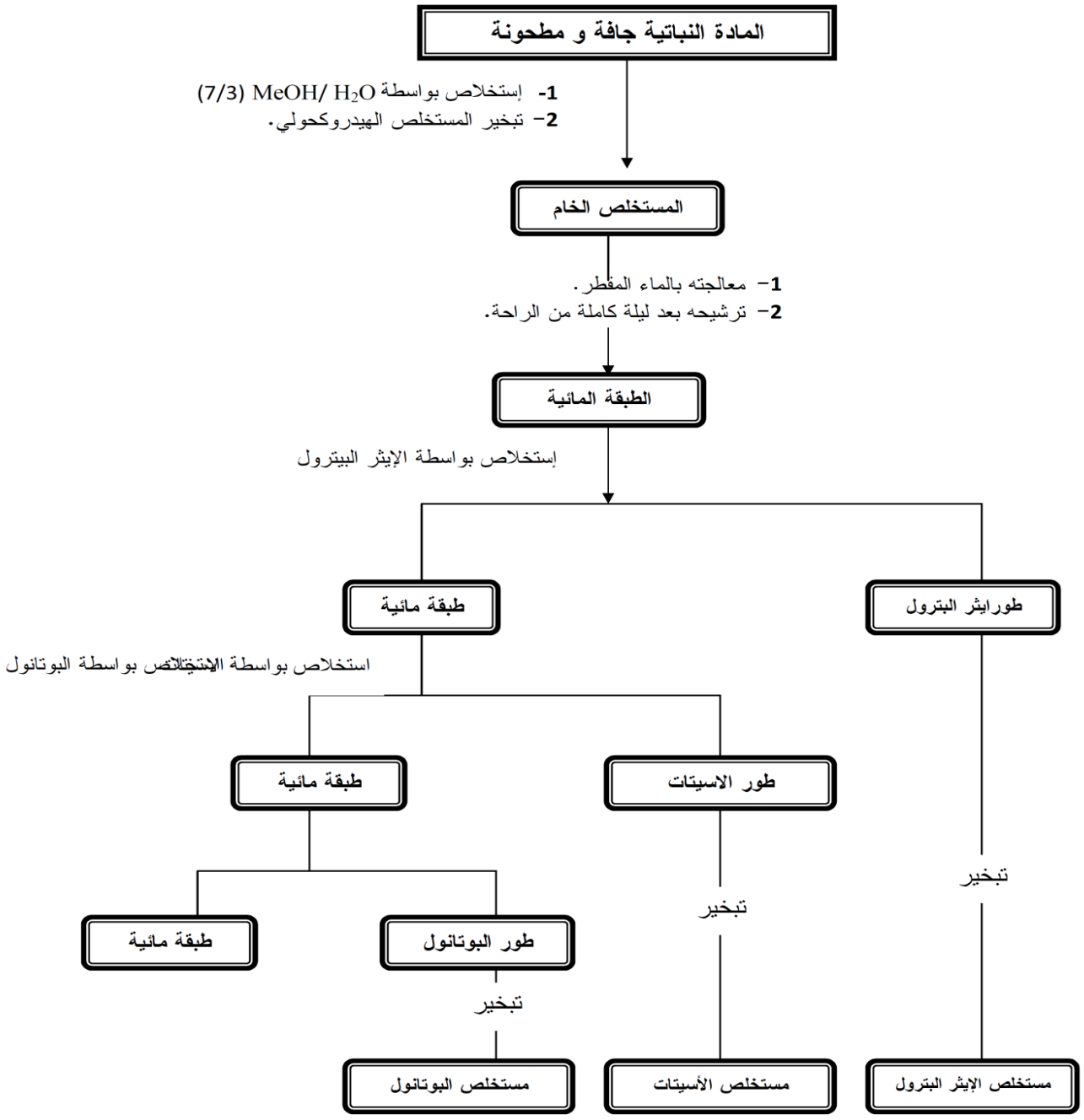
II .2.5.الاستخلاص[27]:

تعامل النبتة بمذيب مناسب، وأكثر المذيبات استخداما هو الميثانول المائي الذي يكون بإحدى النسب التالية:

- ميثانول / ماء 8 : 2
- ميثانول / ماء 7 : 3
- ميثانول 100%

تنقع الأجزاء النباتية في المحلول المائي للميثانول لمدة لا تقل عن يوم واحد مع التحريك من آن لآخر، و من ثم يرشح ويغسل المتبقي من الأجزاء النباتية بالمذيب المستخدم للاستخلاص. يختزل حجم الرشاحة وذلك بتبخير أكبر كمية ممكنة من الميثانول، تعالج الرشاحة المائية بالماء المقطر المغلي ثم تترك ليلة كاملة للراحة، ليرشح بعدها.

يتم استخلاص الطبقة المائية المحصل عليها أولا بواسطة إيثر البترول وهذا للتخلص من المركبات الطبيعية ذات القطبية الضعيفة مثل الدهون والتربينات و الكلوروفيل (قد تحوي رشاحة الهكسان على الفلافونيدات و بالأخص تلك التي تتصف بقطبية ضعيفة، وعليه فإن هذه الرشاحة لا تهمل، و يكشف عن وجود الفلافونيدات فيها). الرشاحة المائية تعامل بخلات الإيثيل في خطوة ثانية عدة مرات، تجمع المستخلصات و تركز تحت ضغط منخفض أما الطور المائي تجرى له عملية إستخلاص أخيرة بواسطة البوتانول العادي، تعاد العملية ثلاث مرات، تجمع كذلك مستخلصات البوتانول وتركز حتى الجفاف، ويتم تذويبها في الميثانول، في النهاية تكون لدينا مستخلصات جاهزة لفصل مركباتها عمليات الاستخلاص المتبعة ملخصة في الشكل**I .17.**



الشكل (I .17) :مخطط عام لإستخلاص الفلافونيدات.

II .6.طريقة التحليل الكروماتوغرافي :

تعتبر الكروماتوغرافيا طريقة تنقية لفصل مكونات خليط ما،وكلمة Chroma معناه بالغة اللاتينية لون، نشأت هذه الفكرة على يد العالم Twestt سنة 1903 وذلك لفصل المواد الملونة في الزهور و الأوراق، ليتسع مجال استعمالها، يمتد حتى إلى المواد غير الملونة سواء الصلبة أو السائلة أو الغازية [28].

كما يمكن اعتبارها طريقة فيزيائية تستعمل أساسا للفصل، أو هي طريقة تحليلية تحضيرية لفصل المركبات أو الخلائط. وتعتمد جميعها على توزيع المادة تحت الدراسة على طورين، أحدهما ثابت و الأخر متحرك. فالطور الثابت جامدا أو سائلا محملا على الدعامة الثابتة، أما الطور المتحرك يمكن أن يكون سائلا عضويا [29].

و لغرض الفصل نستعمل عدة طرق كروماتوغرافية منها :

- كروماتوغرافيا العمود (CC)
- كروماتوغرافيا الورق (CP)
- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM)
- كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء (HPLC)

II .1.6. كروماتوغرافيا العمود:

الهدف من هذه التقنية هو فصل خليط معقد يحتوي على عدد من المركبات المراد فصلها مثل الفلافونيدات، أو جعلها في شكل كسور أقل تعقيدا لتعالج بطرق أخرى، وتعد هذه الطريقة من أساسيات الفصل نظرا لقدرتها العالية على تمليص المركبات تبعا لارتباطها بالدعامة الثابتة، حيث تبدأ المركبات الأقل إمتزازا في التحرك، ثم تليها المركبات الأكثر إمتزازا وهذا بزيادة قطبية المذيب. و يستعمل لهذا الغرض كدعامة ثابتة :السيليكاجال، السيليلوز أو متعدد الأميد.

حيث يستخدم السيليكاجال لفصل الفلافونيدات الأقل قطبية، أما السيليلوز فيستخدم لفصل الفلافونيدات الغليكوزيدية، غير أن متعدد الأميد لقي تطبيقا واسع النطاق في فصل الفلافونيدات الغليكوزيدية عن بعضها البعض على اختلاف أنواعها. وتتحقق هذه التقنية ب:

اختيار العمود المناسب الذي تختلف أبعاده باختلاف كمية المستخلص، و يثبت بواسطة حامل ثم يزود بقليل من الرمل الخاص يدعى Sable de fontainebleau بسمك 0.5 cmو يعبأ بالطور الثابت متعدد الأميد المشبع بالمذيب الأقل قطبية (عادة يعبا العمود إلى ثلثيه) وهذا بأخذ كمية كافية مقارنة بكمية المستخلص حيث يلزم حوالي 10g من متعدد الأميد لكل1 g من المستخلص.

يرص العمود جيدا ليكون جاهزا للاستعمال، بعدها يوضع المستخلص سواء كان :

- على شكل مسحوق :

يتم تذويب المستخلص في كمية قليلة من الميثانول ثم يضاف إليه كمية قليلة من متعدد الأميد حتى يصبح في حالة تجانس، أين يتم تجفيفه تحت الضغط المنخفض ليضاف المسحوق بعناية مباشرة أعلى العمود ثم يغسل بدفعات متتالية بمذيب التولين، بعدها ترفع نسبة الميثانول تدريجيا.

- على شكل سائل :

يتم تذويب المستخلص في أقل كمية من الميثانول بواسطة ماصة باستور يوضع بعناية و بصورة متساوية على السطح ثم يغسل بالتولين للتخلص من الميثانول، بعدها ترفع قطبية المذيب تدرجيا إلى غاية 100 % ميثانول.

تتابع الحزم النازلة بمصباح الأشعة الفوق البنفسجية، تستقبل أسفل العمود على شكل كسور، ليتم اختبارها بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

II .2.6. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM:

هي تقنية سهلة و سريعة، تستخدم بهدف الفصل والتنقية لمختلف الخلائط التي تحتوي على عدد قليل من المركبات، تعتمد على مبدأ الإمتزاز على سطح الدعامة الثابتة (سيلسكاجال، متعدد الأميد أو السيليلوز)، وهي عبارة عن صفائح مصنوعة من الألمنيوم أو البلاستيك أو الزجاج، مربعة الشكل ذات أبعاد 20 cm x 20 ، منها ما يباع جاهز للاستعمال مباشرة ومنها ما يحضر في المخابر.

عمليا بواسطة ماصة شعرية توضع نقطة أو خط من الخليط المراد فصل مكوناته على بعد 1.5 cm من حافة الصفيحة، تغمص هذه الأخيرة في وعاء يحتوي على الملص المناسب، أثناء هجرته إلى الأعلى و مرورا بالنقطة أو الخط يلاحظ تحرر مكونات الخليط في شكل حزم التي تحدد بواسطة مصباح UV، تكشط هذه الحزم كلا على حدا، يتم إذابتها في الميثانول ثم ترشح في قمع زجاجي للتخلص من الدعامة الثابتة، بعدها يركز الراشح و تجرى له عمليات فحص متعددة للتأكد من نقاوته.

أهم الأنظمة المستعملة حسب نوع الدعامة الثابتة لفصل الفلافونيدات [29] :

- على السيليكاجال:

نوع الفلافونويد	جمل المملصات
الجليكوزيدية	EtOAc –Pyr –H2O – MeOH (80 : 20 : 10 : 5) (flavone C-glycosides)
الأجليكونات القطبية متعددة الهيدروكسيل	-CHCl3 – Acétone – Tol (5 : 7 : 8) - EtOAc – H2O – MeOH (63 : 12 : 9) - EtOAc – MEC-HCO2H –H2O (5 : 3 :1 : 1) - HOAc – H2O – MeOH (3 : 3 : 4)
الأجليكونات غير القطبية متعددة الميثيل	- CHCl3 – MeOH (15 : 3) , (3 : 1)

- على لمتعدد الأميد :

نوع الفلافونويد	جمل المملصات
الجليكوزيدات	- H2O- MeOH –MEC- AcAc (13 :3 :3 :1)
الأجليكونية القطبية المتعددة الهيدروكسيل	- MeOH- AcOH – H2O (18 :1 :1) - H2O- EtOH-n BuOH- AcOH (50 :25 :20 :2)
الأجليكونية غير القطبية المتعددة الميثيل	- Tol- Hex – MeC – MeOH (30 :90 :2 :1.5) - Tol- Hex – MeOH (4 :3 :3) - Tol- Ether de petrole – MeC – MeOH(60 :26 :10 :10)

- على طبقات السيليلوز :

صالحة لكل الفلافونيدات :

- ✓ طور عضوي 5: 3: 4 n BuOH- AcOH- MeOH
- ✓ طور عضوي 1: 1: 3 t BuOH- AcOH- MeOH
- ✓ بالنسبة للأجليكونات AcOH %40
- ✓ بالنسبة للأجليكونات AcOH %15

II .3.6.كروماتوغرافيا الورق CP:

تعتبر كروماتوغرافيا التحضيرية على الورقة تقنية متداولة في المخابر خاصة في تحليل الكسور المحصل عليها من العمود الكروماتوغرافي وتعد من أفضل التقنيات الكروماتوغرافية لفصل المركبات الفلافونيدية .

و من أنواع الورق الموجودة هي : ،Arches, Durieux, Schull, schleider, Whatman ، و الأكثر انتشارا هو Whatman، توجد ثمانية أنواع من هذا الورق مرتبة حسب سمكها، وحسب نسيج مساحتها وكذا سرعة انتشار الماء بها.

عمليا بواسطة ماصة يوضع الخليط على كامل عرض الورق من نوع Watman (يعتبر واطمان رقم III الأحسن لفصل المركبات الفلافونيدية) على مسافة قصيرة من الحافة العلوية مع ترك هامش صغير (cm 2). بعد أن تجف الورقة تغمص في المملص حيث تبدأ الحزمة في الهبوط تسلسليا، فعند انقضاء الوقت المناسب تستخرج الورقة وتترك لتجف ثم تحدد الحزم بالإستعانة بمصباح UV. تقص إلى قطع صغيرة و تغمص في الميثانول المغلي. بعد الترشيح تركز الرشاحة ثم تفحص الحزم بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة،

فإذا كانت الحزمة تمثل مركبا وحيدا نتوقف عن عملية الفصل. أما في الحالة العكسية (الحزمة تتكون من عدة مركبات) نستمر في تكرار عمليات الفصل إلى غاية فصل جميع مكونات الخليط.

تستعمل في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية عدة أنظمة [30] نذكر منها:

AcOH بنسب مختلفة 15 – 50%

n BuOH / AcOH / H2O [4 : 1 : 5] BAW الطبقة العضوية

t BuOH / AcOH / H2O [3 : 1 : 1] TBA الطبقة العضوية

MeOH / AcOH / H2O [3 : 1 : 1] MAW

AcOH / H2O / Hcl [3 : 1 : 1] Forestal

II .4.6.كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء (HPLC):

و هي نوع من أنواع التحليل الكروماتوغرافي ألتجزيئي الذي يتطُلب إستخدام ضغوط عالية لدفع المذيب خلال العمود، و هي التقنية الأفضل لفصل و تحليل الخلائط المعقدة في وقت قصي [24]، و أهم المذيبات المستعملة هي:

المذيب 1 : الماء / الأسيتونتريل / حمض الخل : (40/100/900) أو (40/800/200)

III. نبات الفقوس البري

III.نبات الفقوس البري:

III .1.وصف النبات :

الفقوس البري « Ecballium elaterium (L.) A. Rich **الشكل (I-19)**-هو عشب طبي يقتصر على البركة البحر الأبيض المتوسط والمزروعة في أوروبا الوسطى و انكلترا [1][2][3]

الفقوس البريEcballium elaterium المعروف أيضا باسم خبار الحمار[1] ، نبات معمر، خشن بشعر صلب،بسيقان سميكة ، ليس لها محلاق ، يبلغ طولها بين 30إلى 100 cm،بأوراق سميكة ، مثلثة القلب ، مسننة المنحرف ، شائكة وتحتوي البياض في الأدنى زهور صفراء ، هي محصورة بالون الأخضر ويبلغ طولها من 16 إلىmm 30، وتمتد فترة ازدهار من ابريل إلى ديسمبر مع ذروة بين مايو و أغسطس والثمار تتضج من أغسطس،إلى سبتمير الثمرة تكون بيضاوية ،سمينة ، خشينة وخضراء، حوالي 4 cm الطول.[5]

الشكل (I-18): صور فوتوغرافية للأجزاء نبات الفقوس البري

III.2.تصنّف النبات:

يبن لنا **الجدول (I-2)**لتصنيف العلمي لنبات الفقوس البري .« Ecballium elaterium (L.) A. Rich ».

الشكل (I-19):الرسم التوضيحي من الفقوس البري«Ecballium elaterium (L.) A. Rich»] «[5]

الجدول (3.I): التصنيف العلمي لنبات الفقوس البري[6]

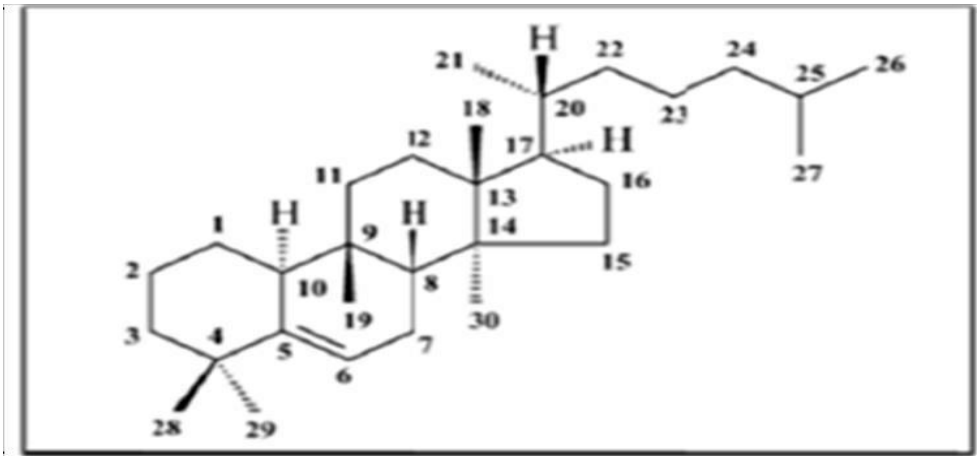
المرتبة تصنيفية	التسمية
تسود	نباتي
التصنيف	بدريات
الانقسام	كاسيات البدور
الفئة	ثنائيات الفلقة
ترتيب	الخبازيات
عائلة	القرعيات
العينة	الفقوس
النوع	الفقوس البري

العنصر الرئّسي في الفقوس البري هو الايلاتين ، حيث يعرف الايلاتين الآن باسم القرعٌيات، كماٌسمى أيضا (Momordicine) [6] [7] [16].

مواد القرعٌيات، طبٌعٌة مستخرجة من النباتات الطبية و أساسا من عائلة القرعية .و هي عبارة عن ستيرول طبٌيعي **Triterpenic-Tetracyclic** غني بالأكسجين، هيكلها الأساسي يتكون من هيكل عظمي لنواة القرع التتريليك، ال$19 - 24\ (10 \rightarrow 9\beta)\text{abeo} - 10\alpha\ \text{lanost} - 5 - \text{éne}$

المعروف ايضا باسم$9\beta\ \text{méthyl} - 19\ \text{morlanosta} - 5 - \text{éne}$ **الشكل (20-I)**- [8].

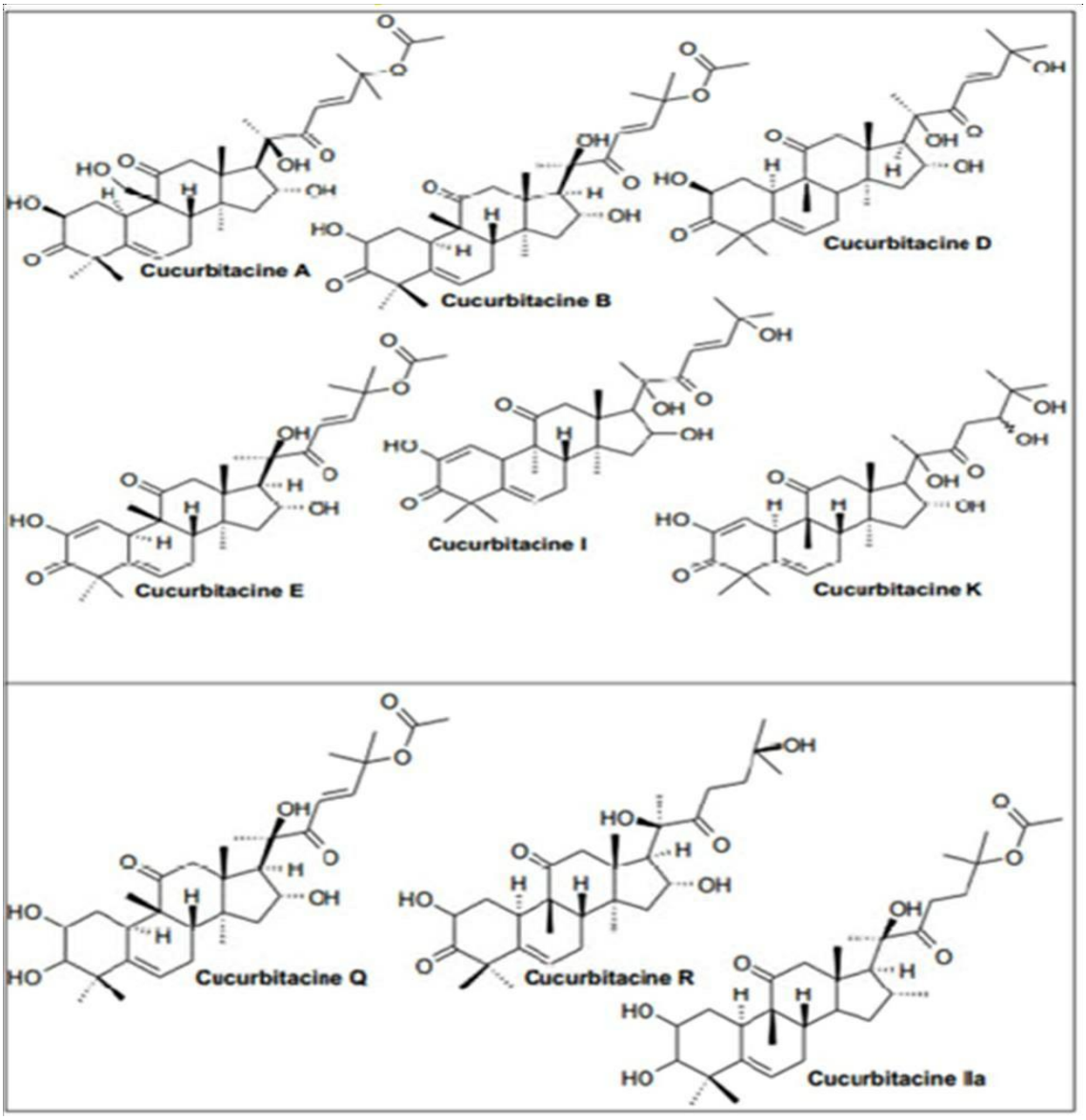
هذه المواد تمثل المركبات الدوائية نشطة للغاية، وعادة ما تكون سامة بالنسبة لخلايا الثدييات فهي المسؤولة أيضا عن الطعم المر لثمار القرعيات .[9].



الشكل (20-I): **الهيكل الأساسي للقرعيات (2012,Darweesh)**

وفقا للعائلات المختلفة وتقع هذه المواد في الجدور جدور ثمار أو بدور النبات باستثناء مشتقات الجليكوسيد من الفقوس البري هذه المواد لها مداق مر للغاية يساعد على حماية النباتات عشب مقتات بلاعشاب .[10]

القرعيات (B, D, E, I) ومشتقاتها مثل الجليكوزيل كوروكيتيتاسين هي من بين القرعيات وفرة في الفقوس البري (حوالي 30%) يعطيها العديد من الانشطة البيولوجية **الشكل (I-21)** [5][11]



الشكل (I-21)- التركيب الكيميائي للقرعيات الأكثر وفرة

بالإضافة إلى ترايتيربينويدس ,الفقوس البري يحوي عدة مكونات أخرى، مثل الكربوهيدرات، المعادن،لوكونتوسيان، العفص والليبتيدات [5][13][14][15] [16] [20].

داخل الفاكهة تحتوي على سائل يعرف باسم عصير الفقوس البري انه يحتوي على العديد من المكونات النشطة بيولوجيا وأكثرها شيوعا القرعيات .A, E, D, Iهذه المركبات التتراسيكلين لها أهمية طبية بسبب نشاطهم السام للخلايا ومضاد الاورام [17].

يحتوي العصير أيضا على البروتينات الدهون السكريات والمعادن الجدول(I-3),[18] يعطينا تراكيز المركبات المختلفة الموجودة في العصير.

الجدول (3.I): مستويات السكريات والدهون والمعادن في عصير الفاكهة الفقوس البري .[11]

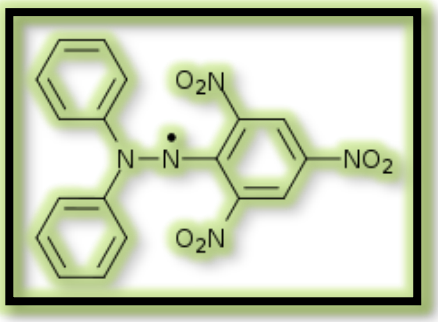
العناصر	المركبات (**g /l**)
السكر	6.32
البروتينات	1.04
الدهون	3
المعادن	3.8

III .3.الاستخدام التقليدي :

الفقوس البري يستخدم لعلاج الحالات المختلفة مثل الإمساك الروماتيزم واليرقان يعتبر نبات مساعد على التقايئ [3][16] تقليديا يستخدم عصير هذه الفاكهة كمضاد الالتهابات مسكن الآلام علاج لالتهاب الجيوب الأنفية المزمن الحمى ارتفاع ضغط الدم وتليف الكبد .[19]

4. دراسة الفاعلية مضاد للأكسدة ب مركب 2, 2- ثنائي فنيل -1- بكريل هدرازين DPPH

هو اختبار مضاد للجذور الحرة ولقد سبق تعريفه من 50 سنة ماضية من طرف العالم "بولواز" سنة 1958 ولقد اعتمد في ذلك على توضيح بعض الحسابات الخاصة بالمضادات الأكسدة .



الشكل (I-22)- جزيئة DPPH

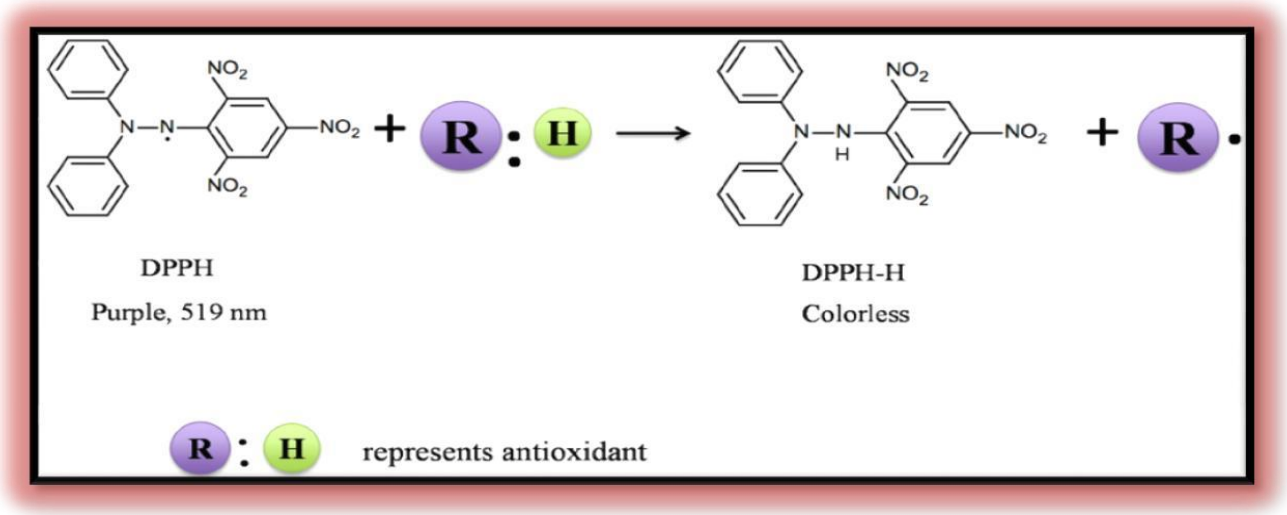
DPPH هو مركب 2,2- ثنائي فنيل -1- بكريل هدرازين DPPH

هي مادة صلبة لونها بنفسجي مسود يشتق هذا الجذر من جزيئة

DPPH-H 2,2- ثنائي فينيل-1- بكريل هدرازين وهي مادة صلبة غير جذرية لونها أصفر [6].

DPPH هو عبارة عن جذر مستقر على خلاف الجذور الحرة الأخرى لأن الالكترون المنفرد تتقاسمه كل ذرات الجزيء عدم ثبات الالكترون المنفرد يعطي اللون البنفسجي الداكن عند اذابته في الايثانول ويتميز بطول موجة امتصاص 515-520 nm [21].

عند خلط محلولDPPH مع المادة المضادة للتأكسد نتحصل على الصيغة المرجعة. يمكن ملاحظة هذا الارجاع بفقدان اللون البنفسجي. وقد تم تطبيق طريقةDPPH على نطاق واسع لتقدير نشاط مضادات الأكسدة في السنوات الاخيرة نظرا للايجابيات التي تتمتع بها هذه الطريقة أهمها : السرعة والفاعلية [20].



الشكل (I-23): معادلة تثبيط جذر DPPH في وجود مضادات الجذور الحرة

الفصل الثاني: أدوات وطرق العمل

تم إجراء العمل في مخابر المدرسة العليا للأساتذة بورقلة باستعمال الأدوات والمواد والأجهزة التالية ذكرها:

I . الأدوات والمواد والاجهزة المستعملة:

I .1.الأدوات :

الجدول (II-1) : الأدوات المستعملة

الأدوات المستعملة	قمع
	مخبار
	محرار
	بيشر
	أوراق كاشطة
	ورق ترشيح
	زجاجة ساعة
	أرلينة
	أوراق CCM

I .2.المواد المستعملة:

الجدول (2.II) : المواد المستعملة

المواد المستعملة	بذور نبات الفقوس البري
	الايثانول
	الايثر الايثيلي
	الملح
	ماء مقطر
	البيوتانول
	قطع من الحديد العادي

I .3. الأجهزة المستخدمة :

الجدول (3.II) :الأجهزة المستخدمة

الأجهزة المستخدمة	**ميزان حساس**
	مرجع كهرومغناطيسي
	مضخة كهربائية
	جهاز التسخين الكهربائي
	جهاز التبخير تحت الضغط
	جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية
	مصباح الأشعة فوق البنفسجية

II . طريقة استخلاص الفلافونيدات

II .1. جني النبات

قمنا بجني النبات من بلدية بن ناصر الواقعة في دائرة الطيبات التي تبعد ب 190 كلم عن ولاية ورقلة

II .2. التجفيف

عملية التجفيف تكون أفضل للاستخلاص ولهذا قمنا بتجفيف النبتة وفق المراحل التالية:

- نقوم بإزالة أجزاء الميتة والشوائب من النبتة
- نقوم بتجزئتها من اجل توقيف العمل الإنزيمي وذلك بفصل الجزء الهوائي عن الجزء الأرضي والأوراق عن الأزهار.
- يتم تجفيفها في أماكن بعيدة عن الشمس والرطوبة وجيدة التهوية مع تقليبها من حين لأخر للحصول علا تجفيف جيد لكافة أجزاء النبتة كما يستحسن وضعها على أوراق أو قطع خشبية.

II .3. التخزين والطحن

بعد التجفيف الجيد والتام لأزهار النبتة نقوم بطحها مع تفادي الطحن الدقيق لتعذر اجراء الترشيح لاحقا نحتفظ بعد ذلك بالمسحوق النباتي إلى حين استعماله.

المسحوق جهاز الطحن الازهار

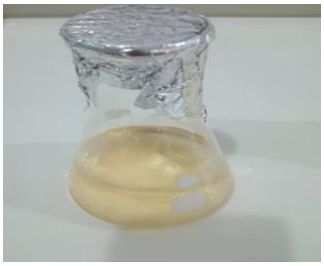
II .4.الاستخلاص

بعد تجفيف وطحن المادة النباتية:

نضع 20 g من المسحوق في200 mL من (ماء+ ايثانول) بنسبة (4/1) ثم نتركه لمدة 24 h في جهاز الرج وتكرر العملية ثلاثة مرات بعدها نقوم بالترشيح و الرشاحة المحصل عليها تبخر في جهاز حتى الجفاف لتنحصل على مستخلص الخام للنبتة اين يعالج بالماء المغلي ثم يرشح للتخلص من بقايا الشوائب لنبدأ عملية الاستخلاص سائل سائل باستعمال مذيبات متفاوتة القطبية (ايثر البترول /خلات الايثر /البيوتانول) كل من هذه المذيبات بكمية 200mL لنتحصل على:

- الدهون في مستخلص ايثر البترولي
- السكريات الاحادية في مستخلص خلات الايثر

أما مستخلص البيوتانول فيحتوي على الفلافونيدات متعددة السكريات.



الشكل (II-1):مستخلص ايثر البيترولي **الشكل (II-2):مستخلص الاسيتات** **الشكل (II-3):البيوتانول**

20من المسحوق النباتي

تنقع في مزيج الايثانول / ماء لمدة 24ساعة (العملية 3 مرات)

الرشاحة

يبخر المحلول ثم يمدد بالماء المغلي ثم يرشح

الرشاحة

استخلاص سائل سائل ثلاث مراتبايثر البترولي (60+70+70)

الطور العضوي مستخلص الايثر البترولي

الطور المائي

الطور العضوي مستخلص خلات الايثر

استخلاص سائل سائل ثلاث مرات بخلات الايثر (60+70+70)

الطور المائي

استخلاص سائل سائل ثلاث مرات بالبيو ثانول (60+70+70)

الطور العضوي مستخلص البيوثانول

الطور المائي

التبخير والراسب يذاب في 5 مل من الايثانول

المستخلاصات العضوية اخضعت الى تجربة فقدان الوزن

الشكل (4.II) :استخلاص الفلافونيدات من نبات الفقوس البري

حيث يتم حساب المردود والتركيز حسب القوانين التالية :

$$R\% = \frac{m_{\text{مستخلصة}}}{m_{\text{نبتة}}} \times 100 \ldots\ldots\ldots (1; II)$$

$$C_m = \frac{m}{v(l)} \ldots\ldots\ldots.. (2; II).$$

II.5. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM:

وتعتبر من أشهر أنواع التحليل الكروماتوغرافي بحيث يظهر كل لون على حدى وبين مركبات الخليط الأساسية بشكل أفضل والسبب راجع لإختلاف درجة الاهتزاز (الادمصاص) تلك المركبات المكونة للخليط عن بعضها البعض فكلما زادت درجة الاهتزاز على سطح الطور الثابت كلما قلت سرعة سريان مكونات المزيج مع الطور المتحرك .

خطوات العمل بالكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM:

- **تجهيز ألواح الطبقة الرقيقة (الطور الثابت)** هذه الألواح مغسولة ومجهزة للاستعمال المباشر حيث نقوم بقصها حسب الأبعاد المرادة .
- **اختيار الطور المتحرك** يعتمد اختباره على أنواع المركبات المراد تحليلها ويكون عبارة عن مذيب أو مذيبين فأكثر ويوضع في الحوض الكروماتوغرافي للتشبع بأبخرته.
- **وضع العينة على لوح الطبقة الرقيقة** يتم وضع حجم معين من العينة (المستخلص) في حدود10-5ɥL بواسطة ماصة دقيقة او محقن دقيق على خط نقطة البداية الذي يبعد 1cm من الحافة السفلية للوحة توضع العينة بأحجام صغيرة عدة مرات مع التجفيف بعد كل إضافة لتركيزها .
- **تظهر البقع** في حالة ظهور البقع الملونة يكون التحليل سهل إلا أنه في أغلب الأحيان تكون البقع عديمة اللون وغير ظاهرة يجب في هذه الحالة جعلها ملونة باستعمال كواشف التظهير ومنها استخدام مصباح الأشعة فوق البنفسجية.

III. طريقة فقدان الوزن :

III.1. تحضير المحلول الملحي :

يحدث التآكل على أساس التفاعلات التي تحدث بين المعدن والوسط المحيط به ولهذا قمنا بدراسة تأثير الحديد في الوسط الملحي.

تم تحضير الوسط من خلال إذابة 17.5g NaCl في 500ml ماء مقطر بحيث نتحصل بدلك على محلول ملحي بدرجة ملوحة ماء البحر و المقدرة ب 35g/L.

مبدأها :

تعتمد هذه الطريقة عن التغير في وزن العينة حيث يتم وزن العينة قبل وبعد غمسها في المحلول رغم طول المدة التي تستغرقها لإيجاد معدن التآكل لمعدن في الوسط ما فإنها من الطرق الفعالة والأكثر شيوعا لما تتمتع به من السهولة والبساطة إذا أنها لا تحتاج إلى وجود أجهزة أو تركيب معين لدراسة سرعة التآكل حيث تعتمد على قياس الفرق في الكتلة Dm من طرق العينة ذات المساحة S خلال زمن t من عمر العينة للحصول على سرعة التآكل نمر بالعلاقات التالية :

$$\Delta m = m_i - m_f \dots\dots\dots\dots . (3; II).$$

$$S = 2[LD + LH + HD] \dots\dots\dots (4; II).$$

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{St}\left({}^{g}/_{Cm^2.h}\right) \dots\dots\dots (5; II).$$

$$V(min/ans) = KV\left({}^{g}/_{Cm^2.min}\right) \dots\dots\dots (6; II).$$

2.III. في غياب المثبط

نقوم بتحضير ثلاث عينات بصقلها بواسطة الأوراق حتى يصبح سطحها لامع كالمراة نأخذ وزن وأبعاد كل عينة ثم يتم غمس كل عينة في درجة حرارة مغلقة وفي كل درجة حرارة يتم تجريب في أزمنة مختلفة وفي كل مرة يتم إخراجها وغسلها مرة أخرى ونغسل بالماء المقطر وتجفيفها ووزنها لقياس الخسارة في كتلة وقياس أبعادها .

الشكل (5.II): صورة لعملية تأكل بطريقة فقدان الوزن

3.III. في وجود المثبط :

نكرر نفس العملية لكن بإضافة المثبط في المحلول قبل غمس العينة ونقوم برج ثم نغمس العينة حيث نقوم بالتجريب في الشروط التي يكون فيها التآكل أعظميا.

IV. طريقة دراسة فعالية المضادة للأكسدة بDPPH :

يسمح هذا الاختبار بتقييم قدرة المستخلصين البيوتانول و أسيتات على أسر و التقاط الجذور الحرة بطريقة اللونية وذالك باستعمال الجذر الحر الثابت الذي يعتبر من أهم الاختبارات المعتمة في تقييم الدور المانع للأكسدة.

يعتمد هذا التفاعل على أساس إرجاع الجذرDPPH للجزيئات المانحة لذرات الهيدروجين للمستخلصين البيوتانول وأسيتات (الجزيئات المضادة للأكسدة)حيث يتم إرجاع جذر DPPHبإضافةذرة الهيدروجين للمركب DPPH-Hويصاحب ذلك تغير في اللون من البنفسجي إلى الأصفر ويترجم هذا التغير بنقص في الامتصاص بدلالة الزمن عند طول موجة 517 nm. [23]

طريقة العمل:

في دراستنا اخترنا استعمال كرستين كأساس مرجعي (مرجع رسالة الدكتوراء للأستاذة بن زاهي خديجة 2017).

يتم إعداد مجموعة من التركيزات (0-200 µg/mL) من المستخلصات النباتية أو كيرسيتين مضادات الأكسدة المرجعية في الميثانول. يخلط حجم 2 mL من هذا المحلول معL2 من (100 µm DPPH) يتم تحضيره أيضا في الميثانول. بعد التجانس، يحضن الخليط في درجة حرارة الغرفة (25°c) بعيدا عن الضوء. بعد 30min من الحضانة ، تتم قراءة الامتصاصية عند 517nm مقابل "أبيض" يحتوي فقط على الميثانول. تحسب النسبة المئوية لتثبيط DPPH الجذري (I%) وفقا للمعادلة.

$$(II.7) \leftarrow I\% : \left(\frac{(A_0 - A_i)}{A_0}\right) \times 100$$

قيست الامتصاصية عند طول موجة 517 nm.

تحضير العينات:

نحضر عدة تراكيز مخففة من المستخلصين (البيوتانول أسيتات) حيث قدرت تراكيز كل منهما بين (0.2 mg/mL -0.00625)،ثم نقارن النتائج المتحصل عليها مع القدرة التثبيطية لمركب الكرستين من مذكرة بن زاهي خديجة (2017) المدروس في نفس الشروط ثم تعين القدرة التثبيطية للمستخلصات بحساب مردود التثبيطي وذالك من العلاقة التالية II.7:

من خلال المعادلة الخطية للمنحنيات تغير نسبة التثبيط بدلالة تركيز المستخلصات وذالك بالعلاقة التالية(II.8) $\leftarrow$ $I\ C_{90}: \frac{50}{K}$

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

:

I. مردود الاستخلاص:

مستخلص خلات الايثر :

Cm	R%	M	m2	m1
0.163*10^+3g/L	4.076%	0.815g	277.176g	276.361g

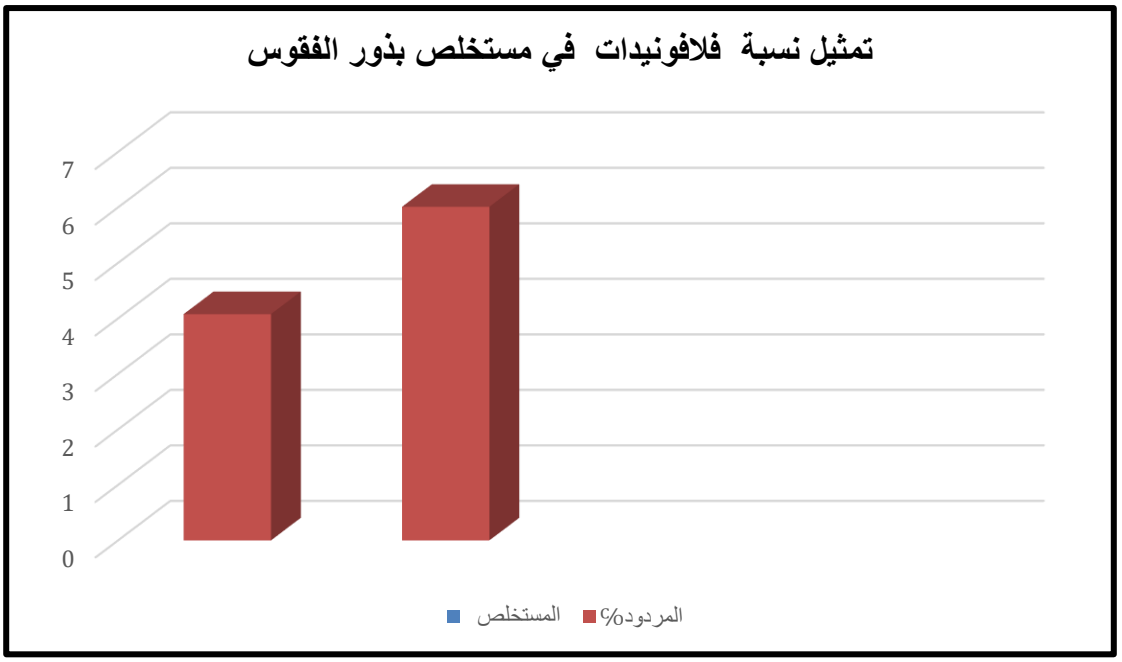
مستخلص البيوتانول :

Cm	R%	M	m2	m1
0.2442*10^+3g/L	6.105%	1.221g	259.889g	258.668g

نبتة تحتوي على 10.18 من الفلافونيدات

الجدول (1.III): نسبة مردود المستخلصين

المستخلص	المردود%
اسيتات	4,076 %
البيوتانول	6,0105 %



الشكل (1.III):تمثيل بياني لنسبة الفلافونيدات في مستخلص الفقوس البري

1.I. تحليل و مناقشة النتائج:

- ❖ من خلال التمثيل البياني بأعمدة نلاحظ أن كمية الفلافونيدات في مستخلص البيوتانول أكبر من كمية الموجودة في مستخلص اسيتات
- ❖ عموما مستخلص البيوتانول يحتوي أكبر كمية من الفلافونيدات وبالتالي أغلب الفلافونيدات الموجودة في النبات فلافونيدات متعددة السكريات

II.كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة CCM

تجرى عملية الكشف على طبقة رقيقة من الهلام السليس أبعادها 5× 10باستعمال مجموعة من الأطوار المشتركة وهي:

طوليان/ايثانول/اسيتات الايثيل(3/3/4)

طوليان /ايثانول/الماء(1/4/5)

بيوتانول /حمض الخل /الماء (4/1/5)

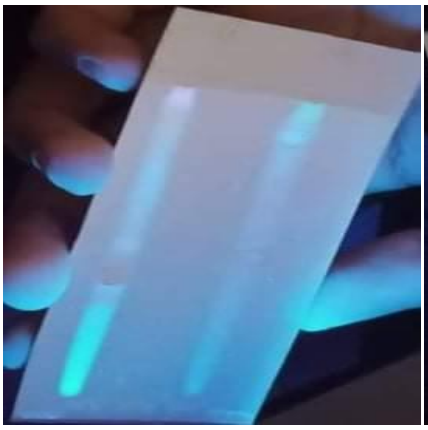
نقوم بغلق البيشر لتفادي تبخر الطور المتحرك

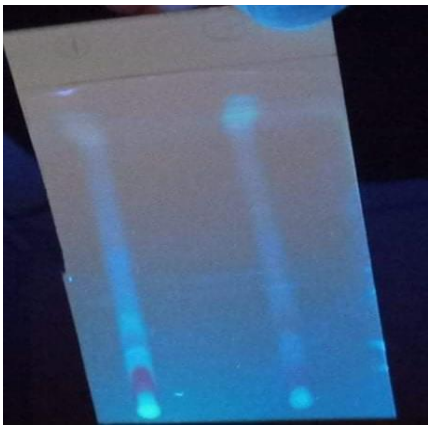
نلاحظ أن أحسن النتائج تظهر في حالة الطورين

طوليان/ايثانول/اسيتات الايثيل(3/3/4)

بيوتانول /حمض الخل /الماء (4/1/5)

كما يظهر في الصورتين التاليتين :





الشكل (2.III) بيوتانول / حمض الخل/ماء (4/1/5) الشكل (3.III) طوليان /ايثانول / اسيتات (3/3/4).

1.II.معامل الاحتجاز Rf

ويعبر عن زمن إحتجاز المركب في الطبقة الرقيقة CCM ويحسب.

بالعلاقة التالية:

$$Rf = d(soluté)/d(solvant)$$

d(soluté):المسافة المقطوعة من طرف المركب

d(solution) : المسافة المقطوعة من طرف الطور المتحرك

معامل الاحتجازRf لمركبات في الطورين المتحركين:

الجدول (2.III): معاملات الاحتجاز Rf للمركبات في الطورين المتحركين

بيوتانول /حمض الخل /الماء (4/1/5)v/v				طوليان/ايثانول/اسيتات الايثيل(3/3/4)v/v			
المستخلص1		المستخلص2		المستخلص1		المستخلص2	
اللون	Rf	اللون	Rf	اللون	Rf	اللون	Rf
الأخضر	0,31250	الأزرق	0,475	الأصفر	0,0625	الأصفر	0,0625
الأحمر	0,375	الاصفر	0,85	الأحمر	0,1875	الأحمر	0,1875
الاصفر	0,4625	البرتقالي	0,9375	الأخضر	0,3125	احمرمخضر	0,875
البرتقالي	0,9375	/		بنفسجي	0,4375	/	/
/	/	/	/	احمرمخضر	0,875	/	/

تحليل ومناقشة:

ظهور عدد أكبر من المركبات في المستخلص الأول بواسطة مذيب أضعف قطبية بالمقارنة مع نتائج فصل مستخلص الثاني بكلا المذيبين.

II. تركيز مستخلص:

خطوة العمل:

قمنا بتحضير هذا المستخلص المائي انطلاقا من مستخلصين (مستخلص اسيتات، مستخلص البيوتانول) بناء على نسبة تواجدهما في النبتة على ترتيب (6,105%.4,076%) حيث حظرنا حجم مقدر ب 10ml من المحلول المائي بإذابة:

m=0.326g من المستخلص الأول مع m=0.7326 من المستخلص الثاني بحيث الكتلة الكلية المذابة في 12.5ml من الماء

m=1.0586 g v =12.5ml

حضرنا محلول بتركيز 42.34g/l انطلاقا من تمديد حجم 3.5ml من محلول ذي التركيز 84.69g/ l بإضافة 3.5ml من الماء المقطر .

III. نتائج دراسة التآكل بطريقة فقدان الوزن

1.III. في غياب المثبط

الطبقة أولى:

ذات الكتلة m_0=51.562 g يتم غمسها في محلول ملحي بتركيز 35 g/l في درجة حرارة 22 °c في الأزمنة (30 ,60 , 120) min

الجدول (3.III): يمثل تغير سرعة التآكل عند درجة حرارة 22

T(c°)	T(min)	g(m)	m (g)	S(cm)	m(gΔ)	V(g/cm^2.min)	v_{corr}(min /ans)
22	30	51.562	51.562	21,58	0	0	0
22	60	51.562	51.561	21,58	0.001	7.723*10^-7	0.520
22	120	51.561	51,559	21,58	0.002	7.723*10^-7	0,520

الطبقة الثانية:

ذات الكتلة m_0=48.849 g يتم غمسها في محلول ملحي بتركيز 35 g/l في درجة حرارة 30°c في الأزمنة (30 ,60 , 120 min)

الجدول(4. III): يمثل تغير سرعة التآكل عند درجة حرارة 30

T c°	T min	gm	gm	S cm	m gΔ	V g/cm^2.min	v_{corr} min /ans
30	30	48,849	48,848	21,58	0.001	1.544*10^-6	1,04
30	60	48,848	48,843	21,58	0.005	3.86*10^-6	2,601
30	120	48,843	48,837	21,58	0.006	2.316*10^-6	1,560

الطبقة الثالثة:

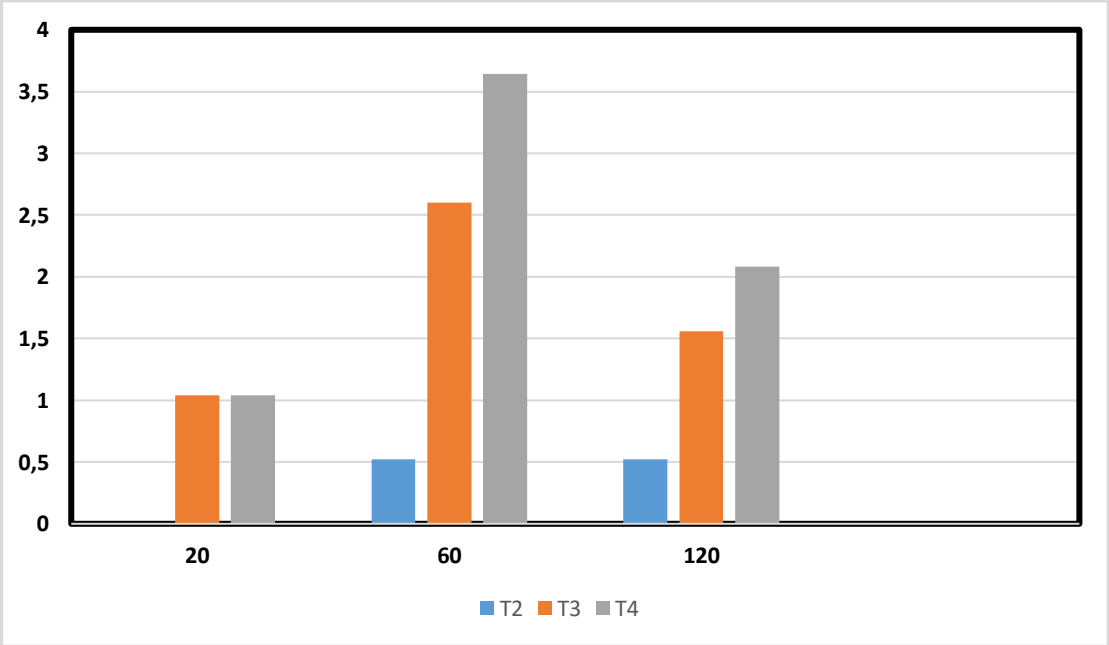
ذات الكتلة g m_0=50.072 يتم غمسها في محلول ملحي بتركيز1g/ 35 في درجة حرارة 45°c في الأزمنة min(30 ,60 ,120)

الجدول (III .5): يمثل تغير سرعة التآكل عند درجة حرارة 45

Tc°	T min	gm	gm	S cm	m gΔ	V g/cm^2.min	v_{corr} min /ans
45	30	50.072	50,071	21,58	0,001	1.544*10^-6	1,040
45	60	50,071	50,064	21,58	0.007	5.406*10^-6	3,642
45	120	50,064	50.056	21,58	0.008	3.089*10^-6	2.081

الجدول (III .6): يمثل تغير سرعة التآكل في غياب المثبط بدلالة زمن الغمر

V3 45°C	V2 30°C	V1 22°C	T
1,040	1,04	0	20
3,642	2,601	0,520	60
2,081	1,560	0,520	120



الشكل (III.4): مدرج تكراري يوضح تغير سرعة التآكل في غياب المثبط بدلالة زمن الغمر

المناقشة:

من خلال الجداول الثلاثة السابقة الشكل (4،III) نلاحظ أن أعلى درجة تآكل سجلت عند درجة الحرارة°c 45 بعد مرور min 60 و عليه يتم دراسة مدى الفعالية التثبيطية للمستخلص.

2.IV. في وجود المثبط:

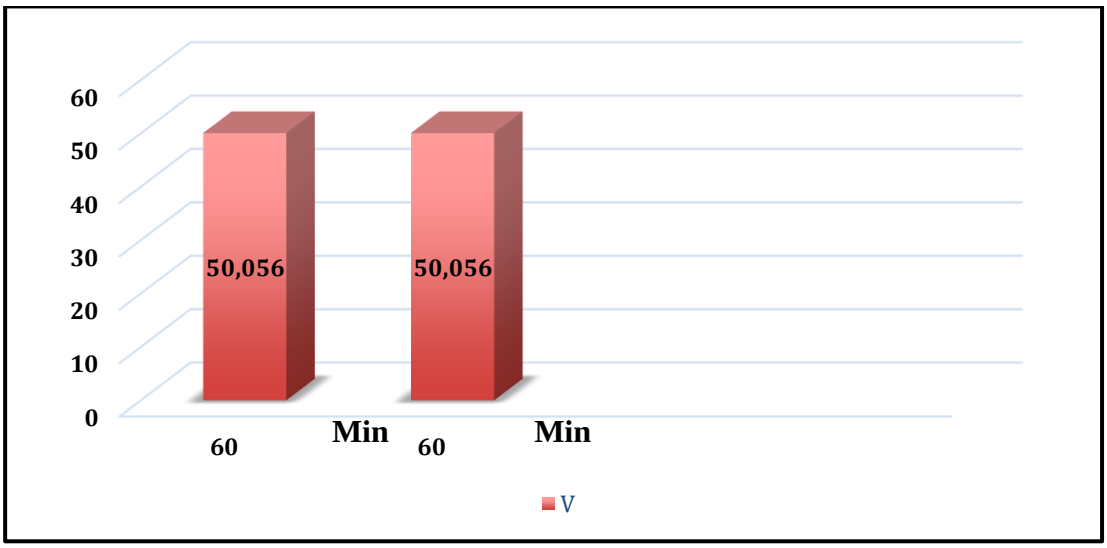
الطبقة الثالثة:

الكتلة m1=50.056 g يتم غمسها في محلول ملحي بتركيز g/l 35 في درجة حرارة°c 45

الجدول (7.III) :يمثل تغير سرعة التآكل في الشروط العظمى لتآكل في وجود المثبط

Tc°	T min	gm0	gm0"	S cm	m gΔ	V g/cm^2.min	v_{corr} min /ans
45	60	50,056	50,056	21,58	0	0	0

V	T
50,056	60 min
50,056	60 min



الشكل (5.III): تمثيل بياني يوضح تغير سرعة التآكل في شروط العظمى لتآكل في وجود المثبط

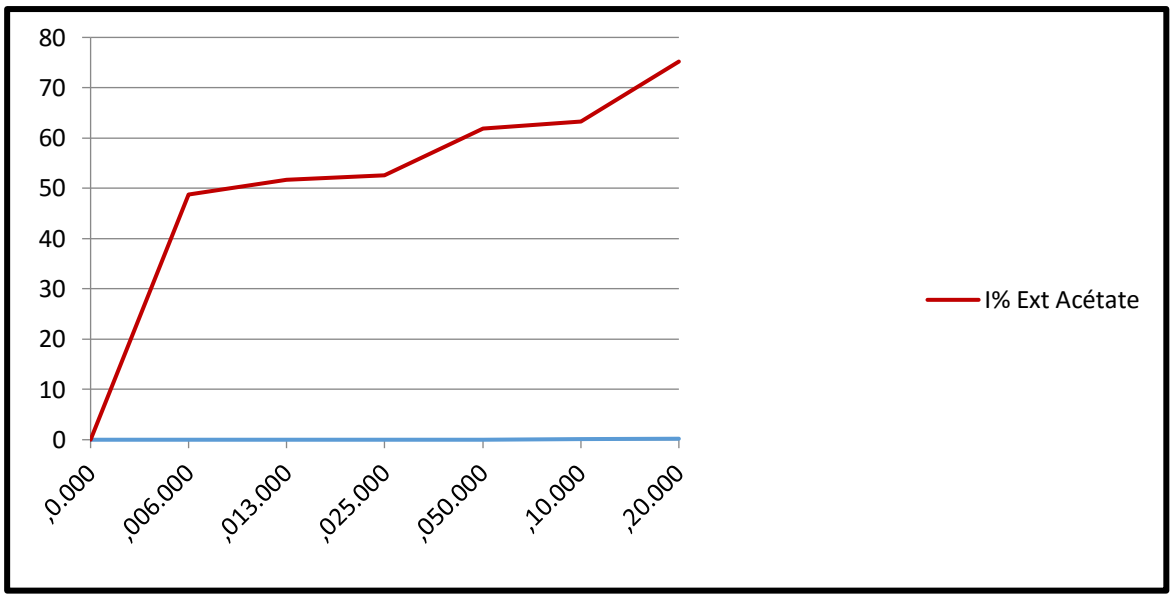
V. نتائج دراسة فعالية المضادة للأكسدة بDPPH

1.V. اختبار DPPH

1.1.V. مستخلص أسيتات:

الجدول (8.III) : يمثل قيم نسبة التثبيط بدلالة تركيز لمستخلص اسيتات

extrait d'acétate d'éthyl	
Concentration (mg/ml)	**I% Ext Acétate**
0	0,00
0,063	48,78
0,013	51,63
0,025	52,64
0,050	61,93
0,100	63,31
0,200	75,20

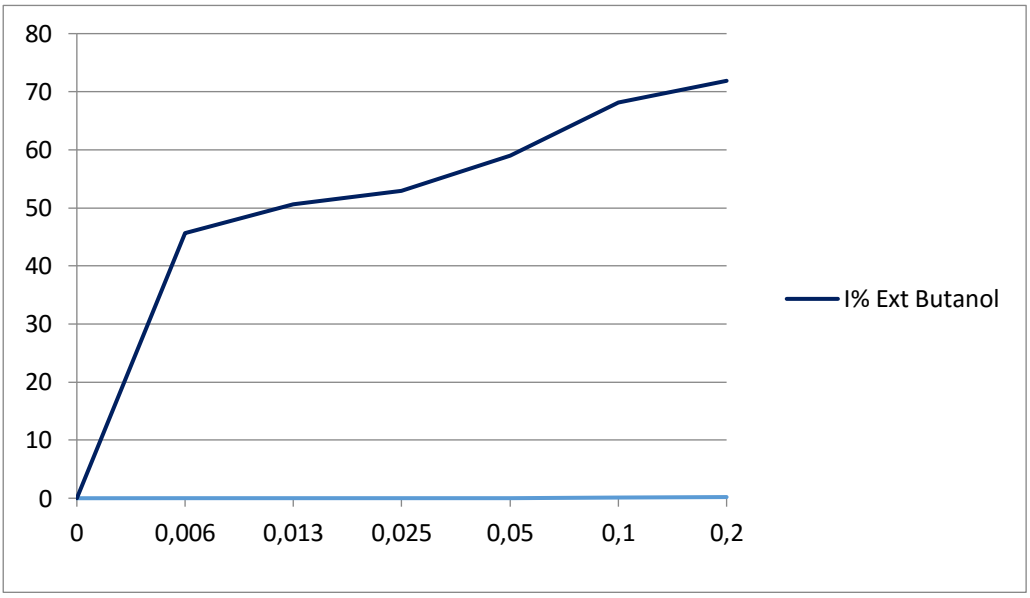


الشكل(6.III):تمثيل بياني لنسبة التثبيط بدلالة تركيز لمستخلص اسيتات

2.V. اختبار البيوتانول:

الجدول (9. III): يمثل قيم نسبة التثبيط بدلالة تركيز لمستخلص البيوتانول

Extrait de n- Butanol	
Concentration	**I% Ext Butanol**
0	0,00
0,063	45,64
0,013	50,57
0,025	52,90
0,050	58,96
0,100	68,18
0,200	71,88



الشكل(7.III): تمثيل بياني لنسبة التثبيط بدلالة تركيز لمستخلص البيوتانول

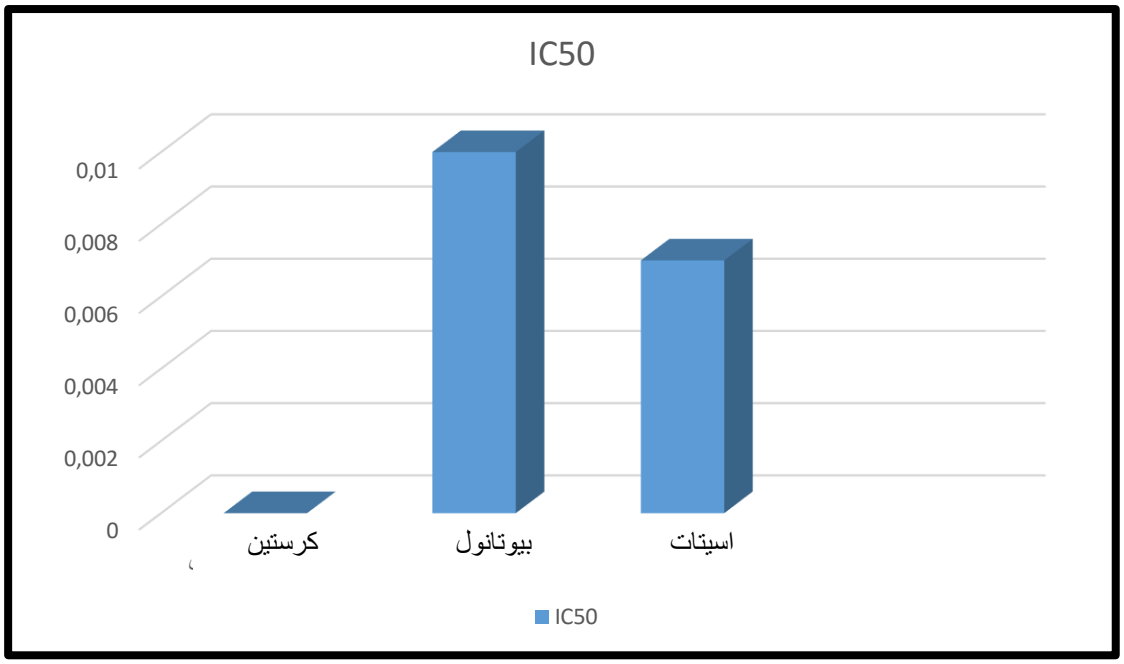
تحديد قيمة IC50 للمستخلصين:

IC50 (مستخلص أسيتات الإثيل) ≃ 0,007813 mg/ml

IC50 (مستخلص البيوتانول) ≃ 0,01094 mg/ ml

الجدول (10.III): الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلص اسيتات البيوتانول و الكرستين لاختبار DPPH

المستخلص	مركب الكرسيتين	مستخلص البيتانول	مستخلص اسيتات
IC50 mg/ ml	0,0018	0,01094	0,007813



الشكل (8.III): تمثيل بياني لمقارنة لمستخلص البيوتانولي و اسيتات و الكرسيتين

تحليل ومناقشة :

من خلال النتائج نلاحظ أن مستخلص الاسيتات له فعالية أعلا من مستخلص البيوتانول.

كما أن خلال النتائج نلاحظ أن التركيز المستخلصين المناسب لتثبيط 50% من الجدور الحرة لـ DPPH أكبر من تركيز الخاص بالكرستين (مذكرة بن زاهي خديجة2017) (Quercitaine) والذي يقارب IC50 ≃ 0,0018 (مذكرة بن زاهي خديجة 2017) [22].

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة:

من خلال هذا البحث الذي كان هدفه الرئيسي المساهمة في الدراسة لفيزيو-كيميائية لنبات الفقوس البري وتقدير الفعالية التثبيطية للمستخلصهذا النبات بالإضافة إلى تقدير الفعالية المضادة للأكسدة له.

من خلال الاختبارات الأولية تأكدنا من وجود الفلافونيدات التي سطرناها محور دراستنا فقمنا باستخلاصها بتطبيق اشهر طرق الاستخلاص (ماء/ايثانول) حيث تحصلنا على أعلى مردود في مستخلص البيتانول ,و المقدرب 6,0105% في حين يقدر مردود مستخلص الاسيتات ب 4,076%، و أظهر لنا التحليل الكروماتوغرافي CCM و بإستعمال الطور المتحرك المتمثل في طوليان/ايثانول/اسيتات الايثيل 3/ 3 / 4 v/v إحتواء مستخلص الأسيتات على عدد أكبر من المركبات بالمقارنة بمستخلص البوتانول

كما قمنا بدراسة الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصين البيوتانولي واستات بطريقة اختيار DPPH حيث قدرت هذه الفعالية بـ 0.007813 mg/mlعلى التوالي اكبر من الفعالية المضادة للأكسدة لمركيب لكريستين المرجعي الذي قدرت ب0,0018 mg/ml (مذكرة بن زاهي خديجة 2017)بالإضافة إلى ذلك وجدنا انا نسبة التثبيط المستخلص نبات الفقوس البري قدرت بـ 60 min و درجة حرارة 45C° والتي يكون فيها التآكل أعظمي.

ومن خلال هذه النتائج المتحصل عليها من هذا العمل نفتح المجال لعدة مجالات صناعية من أجل الحماية من التآكل وعلى مستوى الطبي لما للنبات من فوائد علاجية تخفف استعمال المواد الصناعية.

قائمة المراجع

[1] دغموش مسعودة تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحه المرافقةلتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن أطروحة دكتوراه ورقلة جامعة قاصدي مرباح2014 (- د-2)

[2] عادل عبده الزهراء رشق السعيدي جامعة القادسية دراسة منحنيات الاستقطاب الصلب الكربوني (X56-Steel) في الوسط الحمضي العراق مذكرة ماجستير 2016(ص1)

[3] أحلام الجوجة دراسة تآكل الحديد وكيفية الحماية منه باستخدام طرائق كيميائية وكهربائية مذكرة ماجيستير سوريا جامعة البعث .(ص19-18)

[4] مروه السيد يسن ابو العلا الاعسر دراسة تثبيط تأكل الالمنيوم في المحاليل المائية جامعة بنها.(ص12)

المراجع باللغة العربية :

[1] د. إبراهيم سالم المنصور" هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له"، دار الراتب الجامعية، بيروت 1991، 230 ص.|

[2] قحطان خلف محمد الخزرجى، عبد الجواد محمد الشريف، (2010)، "التآكل . أسبابه . أنواعه . طرق الحماية منه"، الطبعة الأولى، مديرية دار الكتاب للطباعة والنشر، 500 صفحة.

[4] شيحي سمية، (2009)، "دراسة الفعالية التثبيطيةللمستخلصالفلافوني لنبات Euphorbiaguyoniana على تأكل الفولاذ في وسط حمضي"، مذكرة ماجستير في الكيمياء، جامعة ورقلة.

[5] ن. التجاني يحي،(2007)، "دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية كمثبطات للتآكل في أوسط مائية"، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة.

[6] زينب غيابة، (2004)، المساهمة في تحضير بعض مشتقات 4 أريل -1-2- ثنائي ثيول -3- ثيون و4 أريل -1 ، 2. ثنائي ثيول 3- ون. ودراسة فعالية تثبيط لتأكل الفولاذ الكربوني s2X في وسط حامضي وماء صناعي"، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة.

[7] عبد القادر بن المنين، (2007)، "دراسة الفعالية التثبيطية للتآكل لبعض مستخلصات الأعشاب الصحراوية"، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة.

[8] كودية سمية، (2012)، " دراسة الفعالية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي"، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة.

[9] محمد أحمد خليل، (2006)، " التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول الغاز و البترول"، الطبعة الأولى، دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع القاهرة، 302 صفحة.

المراجع الأجنبية:

[3] C.Rochaix , Ed. Nathan, " Electrochimie-Thermodynamique-Cinétique" , 1996, p184

---

[1]. Harborne, J. B. (1988). The flavonoids, Advances in research sinc (1980).

Chapman & Hall. London.

[2]. Mabry, T. J., Thomas, M. B., Markham, K. R. (1970). The systematic

identification of flavonoids, Springer-Verlag. Berlin, 13.

[3]. Harborne, J. B. (1973). Flavonoids in phytochemistry, eds, J. B. Litton

educational publishing inc. London.

[4]. Williams, C. A., Grayer, R. J. (2004). Anthocyanins and other flavonoids. Nat.

Prod. Rep. 21, 539-573.

[5]. Bruneton, J. (1999). Pharmacognosie phytochimie plantes médicinales, ed.Lavoisier, Paris.

[6]. Eyton, W. B., Ollis, W. D., Sutherland, I. O., Gottlieb, O. R., Tavira Magalhaes, M. (1965). Proc. Tetrahedron, 21, 2683.

[7]. El Hazimi, H. (1995). Les produits Naturelles. Université du Roi Saoud, Djada.

[8]. Heller. W., Forkmann. G. (1980). in Flavonoids. Advances in Research since,

editor Harborne, J. B. Chapmann and HALL , London 1988, 400.

[9]. Boland, M. J., Wong, E. (1975). Purification and kinetic properties of chalcone flavanone isomerase from soya. Biochem. 50, 383-389.

[10]. Koch, G., Grisebach, H. (1986). Reaction mechamism of oxidative rearrangement of flavanone in isoflavone biosynthesis. Biochem. 155, 311.

[11]. Hashim, M. F., Hakamastsuka, T., Ebizuka, Y., Sankawa, (1990). U. FEBS Lett.271, 219.

[12]. Stotz, G., Spribille, R., Forkmann, G. (1984). Flavonoid biosynthesis in flowersof Verbena hybrida. Plant Physiol. 116, 173-183.

[13]. Havsteen, B. H. (2002). The biochemistry and medical sinificance of the

flavonoids. Pharmacol &Therapeutics. 96, 67-202.

[14. Nijveldt, R. J., Nood, E. V., EC van Hoorn, D., Booelens, P. G., Norren, K. V.

(2001). Leeuwen PAV. Flavonoids : a review of probable mechanisms of action andpotentiel applicatins. Am. J. Clin. Nutr. 74, 418-425.

[15]. Obermeir, M., White, R. E., Yang, C. (1995). Effects of bioflavonoids on

hepatic P450 activities. Pharm. Res. 25 (6), 575-584.

[16]. Le Marchand, L. (2002). Cancer preventive effects of flavonoids-a review. Bio.Med. Pharmacother. 56, 296-301.

[17]. Di Caarlo, G., Mascolo, N., Izzo, A. A., Capasso, F. (1999). Flavonoids : oldand new aspects of a class of natural therapeutic drugs. Review. Life Sci. 65, 337-53.

[18]. Landolfi, R., Mower, R. L., Steiner, M. (1984). Modiication of platelet function and arachidonic acid metabolism by bioflavonoids. Structure-activity relations. Biochem. Pharmacol. 33, 1525-1530.

[19]. Harborne, J. B., Williams, C. A. (2000). Advances in flavonoid research since

(1992). Phytochemistry. 55, 481-504.

[20]. Spedding, G., Rtty, A., Middieton, E. J. (1989). Inhibition of reverse transcriptase by flavonoids. Antivir. Res. 12 (2), 99-110.

[21]. Ono, K., Nakane, H., Fukushima, M., Mann, J. C., Barre-Sinoussi, F. (1990). Differential inhibitory effect of various flavonoids on the activities of reversetranscriptase and cellular DNA and RNA polymerases. Eur. J.Biochem. 190 (3), 469-76.

[22]. Ono, K., Nakane, H. (1990). Mechanisms of inhibition of various cellular DNA and RNA polymerases by several flavonoids. Biochem. 108 (4), 609-613.

[23]. Mahmoud, N., Pizza, C., Aquino, R., De Tommasi, N., Piacente, S., Colman, S., Burke, A., Hay, A. J. (1993). Inhibition of HIV infection by flavonoids. Antivir. Res.49 (7), 1257-71.

[24]. Ohemeng, K. A., Schwender, C. F., Fu, K. P., Barrett, J. F. (1993). DNA gyraseinhibitoyry and antibacterial activity of some flavones. Bioorg Med. Chem. Lett. 3 (2),225-230.

[25]. Sato, M., Tsuchiya, H., Takase, I., Kureshiro, H., Tanigaki, S., Linuma, M.

(1995). Antibacterial activity of flavanoneisolated from Sophora exigua against methicillin-resistant Staphylococcus aureus and its combination whith antibiotics. Phytother. Res. 9 (7), 509-512.

[26]. Mila, H., Scalbert, A. (1994). Tannin antimicrobial properties through iron deprivation : a new hypothesis. Internationl Symposium on Natural Phenolsin Plant Resistance. 16 (3), 517-544.

[27]. Markham, K. R. (1982). The techniques of flavonoids identification, eds. Academic press. London.

[28]. Yahiaoui, S., Hraoubia, R. (1993). Structure de la matière. 4éme edition.

[29]. Abd Elchakour, A. S. (1987). Chimie organique moderne et pratique. Université du Roi Abd Elaziz, Djedda.

[30]. Randerah, (1971). Chromatographie sur couche mince, eds Gautier Villard.

---

[1]/Attard, E. G. & Scicluna-Spiteri,A.(2001). Ecballium elaterium: an in Vitro source of Cucurbitacins. Phytohérapie,72: 46-53.

[2]/ Ben-yakir,D., Gal,D., Chen, M., & Rosen, D.(1996). Potential of Aspongopus viduatus F. (Heteroptera:Pentatomidae) as a Biocontrol AgenFor Squirting Cucumber,Ecballium elaterium (L.) A.Rich.(Cucurbitaceae).Controle biollogique,7:48-52.

[3]/ Toker,G., Memisoglu,M., Toker,M.C.& Yesilada,E.(2003).CallusFormation and cucurbitacin B accumulation in Ecballium elaterium callus Cultures. Phytothérapie, 74:618-623

[4]/ Adwan,G., Salameh, Y., & Adwan, K., (2011). Effect of ethanolic extract of Ecballium elaterium against Staphylococcus aureus and Candida albicans. Jornal of Asia and the Pacific of tropical biomedecine, 456-460.

[5]/ Darweesh,M., Agha, M., I., H. & Barkil, S. (2012). Étude de contribution sur l'activité de d'Ecballium elaterium L. de la famille des cucurbitacées dans le traitement d'ictère hémolytique sur des rats. Journal arabique des sciences pharmaceutiques- journal d’unité universitaires arabique, 4 : 133-138.

[6]/ Jaradat, N., Jodeh,S., Rinno, T., Kharoof, M., Zaid, A.N., & Hannon, M. (2012). Determination the presence of phytomelin in Ecballium elaterium to approve its folk uses. Journal international de pharmacies ET de sciences pharmaceutiques, 4(2) :233-237.

[7]/ Bar-nun, N. & Mayer, A. M. (1990). Cucurbitacins protect cucumber tissue against infection by botrytzs cznerea. Phytochimie, 29 (3):787-791.

[8]/ Hylands, P.J., & Oskoui, M.T. (1979). The structure of elasterol from ecballium elaterium. Phytochimie, 18: 1543-1545.

[9]/ Bruneton, J. (1999). Pharmacognosie Phytochimie plantes médicinales. tec & toc, Paris, 1120p

[10]/ Abbas,S. (2012). Etude des propriétés de deux séries de substances d'origine naturelle : les cucurbitacines et les parabènes : analyse de leur biotransformation chez l'homme et mesure du pouvoir cytotoxique des cucurbitacines sur une lignée cellulaire de chondrosarcome humain. Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de Docteur de l'université de Lorraine, 164p.

[11]/ Greige-Gerges, H., Abou Khalil, R., Abou Mansour, E., Magdalou, J., Chahine, R., & Ouaini, N. (2007). Cucurbitacins from Ecballium elaterium juice increase the binding of bilirubin and ibuprofen to albumin in human plasma. Interactions Chemico- Biologiques, 169: 53–62.

[12]/ Gaboriaud, C., Vaney, M. C., Bachet, B., Le-Nguyen, D., Castro, B., &Mornon, J. P. (1989). Crystallization and Preliminary X-ray Study of Porcine Trypsin, Free and Complexed with Ecballium elaterium Trypsin Inhibitor, a Member of the Squash Inhibitors Family. Interactive des Macromolecules Biologiques, 210: 883-884.

[13]/ Attard, E., Brincat, M.P., & Cuschieri, A. (2005). Immunomodulatory activity of cucurbitacin E isolated from Ecballium elaterium. Phytothérapie, 76: 439–441

[14]/ Kra¨tzner, R., Debreczeni, J.E., Pape, T., Schneider, T.R., Wentzel, A., Kolmar, H., Sheldrick, G.M. & Uson, I. (2005). Structure of Ecballium elateriumtrypsin inhibitor II (EETI-II): a rigid molecular scaffold. Acta Cryst, 61: 1255–1262.

[15]/ Sommerhoff, C.P., Avrutina, O., Schmoldt, H.U., Gabrijelcic-Geiger, D., Diederichsen,U., & Kolmar, H. (2010). Engineered Cystine Knot Miniproteins as Potent Inhibitors of Human Mast Cell Tryptaseβ. Journal moléculaire biologique, 395: 167–17.

[16]/ Attard, E., Attard, H. (2008). Antitrypsin activity of extracts from Ecballium elaterium seeds. Phytotérapie, 79: 226–228.

[17]/ Salhab, A.S. (2013). Human Exposure to Ecballium elaterium Fruit Juice: Fatal Toxicity and Possible Remedy. Pharmacologie & Pharmacie, 4: 447-450.

[18]/ Favel, A., Le-Nguyen, D., Coletti-Previero, M.A., & Castro, B. (1989). Active site chemical mutagenesis of Ecballium elaterium Trypsin Inhibitor II: New micmproteins inhibiting elastase and chymotrypsin. Communications biochimiques et biophysiques de recherches, 162 : 79-82.

[19]/ Donald, G., Barceloux, MD., Faact, Facmt, Facep. (2008). medical toxicology of natural substances: foods, fungi, medicinal herbs, plants, and venomous animals. America, 876-878p

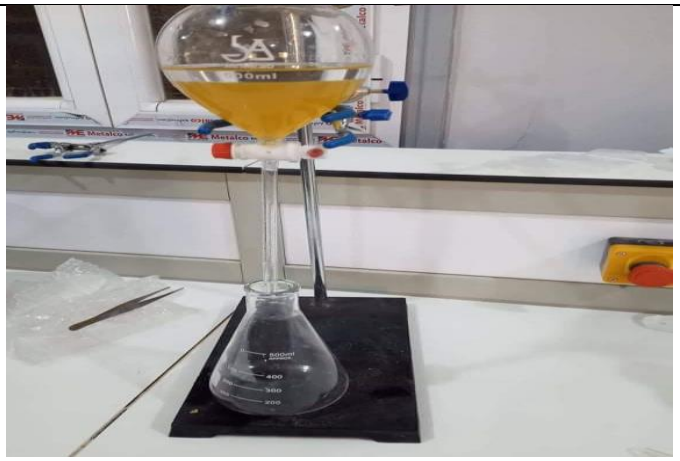
[20] Riberau-gayou J.B (1968) Les composes phénoliques des végétaux.Dunod ,Paris.

[21] MAIRE R : études sur la flore et la végétation du Sahara central ; Mémoire de la société d'histoire naturelle de l'Afrique du nord n° 3 .Mission du Hoggar II. Alger .361 p (1933)

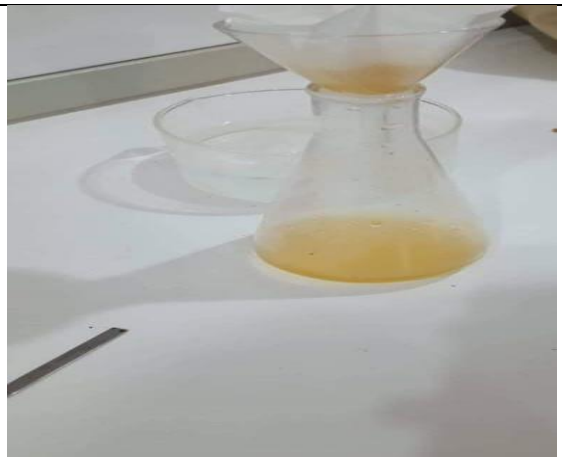
[22]بن زاهي خديجة (2017) دراسة فيزيائية كيميائية للجليكوسيدات الموجودة في سينودون دا كيتلون مذكرة دكتورة جامعة ورقلة.

[23] شبوعات إيمان، د. بن شيخ سلسبيل استخلاص الفلافونيدات وتثمين الفعالية المضادة للأكسدة والفعالية المضادة للتاكل لمستخلص حمضي لنبات طبي مذكرة ماستر ص 60.

الملاحـــق



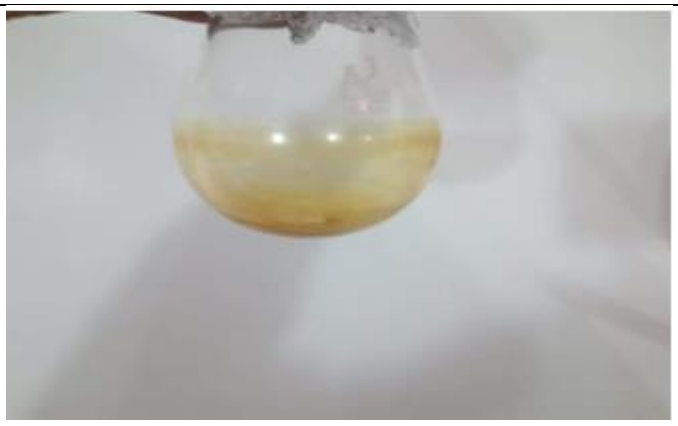
صورة فوتوغرافية لتركيب الاستخلاص سائل سائل



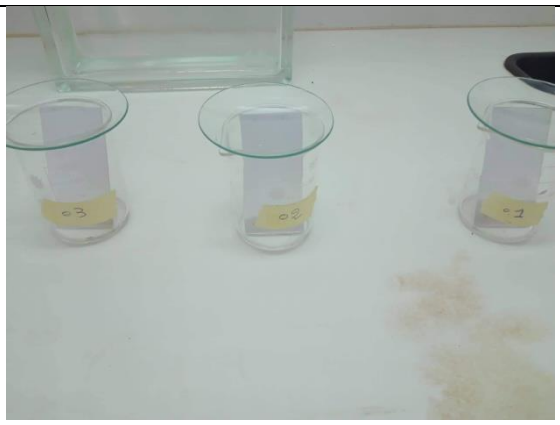
صورة فوتوغرافية لتركيب الترشيح

صورة فوتوغرافية لجهاز التبخير

صورة مستخلص البيوتانول المتحصل عليه



صورة مستخلص الاسيتات المتحصل عليه



صورة للتركيب التجريبي لكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

صورة فوتوغرافية للميزان التحليلي	صورة لعملية التآكل بطريقة فقدان الوزن في وجود المثبط

الملخص:

يتلخص هدا العمل في دراسة الفعل التثبيطي لمستخلص نبات الفقوس البري على عينة الحديد في وسط ملحي اكال دو تركيز35 g/l (تركيز ملوحة البحر) من أجل حساب سرعة التآكل وهذا في غياب وفي وجود المثبط بإستعمال طريقة الضياع في الكتلة حيث تم استخلاص الفلافونيدات بواسطة ثلاث مذيبات متفاوتة القطبية (الايثر البترولي ،اسيتات ،البيوتانول).

كما قمنا بإخضاع مستخلصين (اسيتات ،البيوتانول) إلى اختبار فعالية مضادة للأكسدة ب DPPH بإستخدام مركب الكرسيتين كمرجع.

النتائج المحصل عليها من خلال الدراسة أثبتت أن فلافونيدات نبات الفقوس البري من المثبطات التي لها فعالية جيدة في التثبيط عند شروط العظمى للتآكل قدرت عند (45 °c في 60 min)حيث كانت نسبة تثبيط 100%.

كلمات المفتاحية : التآكل ,الفقوس البري،مذيبات ،مثبطات التآكل

Abstract:

This work is to study the inhibitory action of wildfowl extract on a sample of iron in a saline medium of 35g / l (sea salinity concentration) in order to calculate the speed of erosion and this in the absence and presence of the inhibitor using the method of loss in mass where flavonoids were extracted by three solvents of varying polarity (petroleum ether ,acetate, butanol)

We also subjected two extracts (acetate, butanol) to an antioxidant efficacy test using Christinecompoundas a reference

The results obtained through the study proved that flavonoids wildfowl plant of inhibitors that have a good effectiveness in inhibition at great conditions of erosion was estimated at (45 degrees in 60 Minutes) where the rate of inhibition was 100%

Key words : Corrosion, Wild Arch, solvents, corrosion inhibitors