رقم التـرتيب: .....

رقم التسلسل: .....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كليـة الرياضيات وعلـوم المـادة

قسـم الكيمياء

رسالة محضرة لنيل شهادة الدكتوراه ل.م.د

تخصص: التحاليل الفيزيوكيميائية وفعالية العينات الجزيئية

للطالبة: **بلفار آسيا**

دراسة القدرة المضادة للأكسدة وللبكتيريا وللتآكل للمستخلصات الفينولية لنبات *Limoniastrum guyonianum* (Dur.)

نوقشت يوم: 27/ 06/ 2018

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

أ.د.سعيدي مختـار	أستاذ التعليم العالي	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسـا
أ.د.توهـامي العـانز	أستاذ التعليم العالي	بجامعة حمة لخضر الـوادي	مناقشا
د. بوزيـــان مبـــاركة	أستاذة محاضرة (أ)	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشة
د. غيـــابـــة زينب	أستاذة محاضرة (أ)	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشة
أ.د.حجـــاج محمد	أستاذ التعليم العالي	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	مشرفـا
د. دقموش مسعودة	أستاذة محاضرة (أ)	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	مساعد المشرف

السنة الجامعية 2017- 2018

رقم التـرتيب: .....

رقم التسلسل: .....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كليـة الرياضيات وعلـوم المـادة

قسـم الكيمياء

رسالة محضرة لنيل شهادة الدكتوراه ل.م.د

تخصص: التحاليل الفيزيوكيميائية وفعالية العينات الجزيئية

للطالبة: **بلفار آسيا**

Etude du Pouvoir Antioxydant, Antibactérien et Anticorrosion des Extraits Phénoliques da la Plante *Limoniastrum guyonianum* (Dur.)

نوقشت يوم: 27 / 06 / 2018

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

أ.د.سعيدي مختـار	أستاذ التعليم العالي	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسـا
أ.د.توهـامي العـانز	أستاذ التعليم العالي	بجامعة حمة لخضر الـوادي	مناقشا
د. بوزيـــان مبـاركة	أستاذة محاضرة (أ)	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشة
د. غيـــابـــة زينب	أستاذة محاضرة (أ)	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشة
أ.د. حجـــاج محمد	أستاذ التعليم العالي	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	مشرفـا
د. دقموش مسعودة	أستاذة محاضرة (أ)	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	مساعد المشرف

السنة الجامعية 2017- 2018

الاهداء

اهدي ثمرة عملي هذا إلى

من كافح في دنياه فتحمل ويلات الزمان وتجرع علقم السنين فاعتصر الصخر وأخفى ألامه عنا كي لا نشعر بقسوة الحياة

من علمني الصبر والنجاح وافتقده في مواجهة الصعاب ولم تمهله الدنيا لأرتوي من حنانه وكنت له الأمل الذي راوده في حياته فحلم ان يراني في مثل هذا اليوم لكن قدره سبحانه حال بينه وبين ذلك

أسئل الله ان يتغمده بواسع رحمته ويدخله فسيح جناته.... أبي

من تعجز كلماتي وتنحني هامتي لعظيم عطائها، شمس حياتي التي لا تغيب، وسبيلي إلى الجنّة

أشد أمة الأرض بأسا، واسماها نفسا، وأدقها حسا، وأرسخها في المكرمات أقداما، وارفعها في الحادثات أعلاما وأقرها في المشكلات أحلاما، وأمدها في الكرم باعا وأرحبها في المجد ذراعا

إلى مشعة النور في ظلمات، نعم الجليس، وخير الأنيس

إليك (يا أُمي) أطال الله في عمرك في صحة وخير حال

رفقاء دربي في هذه الحياة، معكم أكون أنا وبدونكم أكون مثل أي شيء، إلى من أرى التفاؤل بعيونهم و السعادة في ضحكتهم

إخوتي وأخواتي طاهر، تيجاني، إبراهيم، عبد الرحمان، مليكه وزوجها مسعود، وهيبة وزوجها احمد، دليلة ونوال

إلى زوجات إخواتي حسيبة، عفاف ووسيلة

أولاد إخوتي احمد، سارة، عبد الحق، عبد المجيب، سجود، ملاك هبة الرحمان، احمد ضياء الدين، هيثم جمال الدين ريم نور اليقين، محمد نور الإسلام، خديجة، احمد ياسين، سيرين، إسراء، إيناس وطه احمد الأمين

عائلة بلفار، صالحي وبدادي

إخوتي اللواتي لم تلدهن أمي ...إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء إلى كل ينابيع الصدق الصافي من معهم سعد، وبرفقتهم في دروب الحياة الحلوة والحزينة سرت إلى من كانوا معي على طريق النجاح

إلى من عرفت كيف أجدهم وعلموني ان لا أضيعهم

بن ساسي شيماء وبالقيدوم مهدي

كل أساتذتي وزملائي

كل شهيد ومخلص لهذا الوطن

شكـــــــر وعـــرفان

اشكر الله العلي القدير الذي انعم علي بنعمة العقل و الدين القائل في محكم التنزيل"وفوق كل ذي علم عليم " سورة يوسف الآية 76 صدق الله العظيم

ثم أتوجه بخالص شكري وتقديري وعظيم امتناني إلى من رعاني طالبة في دكتوراه ومعدا هذا البحث أستاذي ومشرفي الفاضل البروفيسور **حجاج محمد** الذي له الفضل بعد الله تعالى على البحث منذ ان كان الموضوع عنوانا و فكرة إلى ان صار رسالة وعلى ما قدمه لي من توجيهات ونصائح سديدة وملاحظات قيّمة ومستمرة، فله مني الشكر كله و التقدير و العرفان، و أتوجه بشكري إلى أستاذتي الفاضلة القديرة الدكتورة **دقموش مسعودة** على رعايتها ودعمها و مساندتها ورحابة صدرها لي طيلة فترة البحث والتي كان لها الأثر الكبير في التخفيف عن صعوبات ومشقات العمل ما قدمته لي من توجيهات ونصائح وملاحظات

وأتقدم بشكري الجزيل إلى أساتذتي الموقرين في لجنة المناقشة رئاسة وأعضاء لتفضلهم على قبول مناقشة هذه الرسالة، سائلا الله تعالى ان يثيبهم خيرا، أخص بالذكر البروفيسور **سعيدي مختار** على مساعدته وقبوله رئاسة لجنة المناقشة

كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذ البروفيسور **توهامي العانز** على تحمله عناء السفر وقبوله مناقشة هذا العمل والأستاذة غيابة **زينب** على مساعدتها وقبولها مناقشة هذا العمل والأستاذة بوزيان **مباركة** على قبولها مناقشة هذا العمل

كما أشكر كل من ساندني خلال مشواري التعليمي من أساتذة وطلبة أخص بالذكر السيدة **علوي نبيهة** و كل عمال مخبر ترقية و تثمين الموارد الصحراوية (VPRS) بجامعة قاصدي مرباح ورقلة، **فاديه حمامي** و كل عمال مخبر ترقية و تكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة حمة لخضر بالوادي، الدكتور **شربي يوسف** و كل عمال المخبر المركزي بمستشفى محمد بوضياف،كل عمال المخبر البيداغوجي بكلية الرياضيات وعلوم المادة بجامعة قاصدي مرباح،كل عمال المكتبة المركزية كما أتوجه بالشكر الخاص لكل من الأساتذة **دندوقي حسين، بلفار محمد لخضر، سقني لعجال، ذوادي علي، هادف دراجي، رحماني زهور، سمارة ونيسة، شربي رقية، رحيم أم الخير** و الصديقات **مدورة نورة، بن ساسي أمال، بالهادي كريمة، بضياف سميحة** و **قريشي زينب**.

اشكر من عملوا معي بكد بغية إتمام هذا العمل الأصدقاء بن **ساسي شيماء** وبلقيدوم **مهدي**

وكل أساتذة وعمال جامعة قاصدي مرباح ورقلة

من لا يمكن للكلمات ان توفي حقهما وللأرقام ان تحصي فضائلهما أمي وأبي العزيزين

كل من شدوا أزري وشاطروني أمري لأكمل الخطوات لولاهم بعد الله سبحانه وتعالى لاعتذر القلم عن رسم الكلمات (إخوتي)أطال الله أعماركم بالصحة والسعادة، وسدد طريق الخير لخطاكم

إلى كل الأهل والأصدقاء

الملخص:

ان الهدف من هذه الدراسة تقدير الفعالية المضادة للأكسدة، المضادة للبكتيريا و المضادة للتآكل للمستخلصات الفينولية لنبتة *Limoniastrum guyonianum* (العائلة الرصاصية) من منطقتين في الجنوب الشرقي للجزائر هما ورقلة و وادي سوف، تمت فيها استخلاص المركبات الفينولية بأربعة أنظمة عضوية $MeOH/H_2O$، $EtOH/H_2O$، At/H_2O و $A.Ac/H_2O$، تم إجراء الاستخلاص (سائل - سائل) في كل نظام بمذيب خلات الايثيل و البيوتانول.

اختبارات الكشف الكيميائي لأهم المركبات الفعالة، أظهرت وجود كل من الفينولات، الفلافونويدات، الكومارينات و التانينات، في حين سجل غياب كل من القلويدات، الغليكوزيات، الستيرويدات، التربينات و البروتينات. نتائج التقدير الكمي للمركبات الفينولية و الفلافونيدات أظهرت ان جميع المستخلصات تحتوي كمية معتبرة من هذه المركبات حيث بلغت أكبر نسبة من المركبات الفينولية و الفلافونويدات في نظام الاستخلاص $Ac.A/H_2O$ قدرت كمية كل منهما بـ 14235.389mgGAE/100gDWE و 1595.145mgQE/100g DWE في طور البيوتانول و خلات الايثيل على الترتيب لنبات ورقلة.

كما قدرت الفعالية المضادة للأكسدة بطرقتين، استعملنا اختبار جذر DPPH، اختبار القدرة الإرجاعية للحديد (RF)، اختبار موليبدات الفوسفات (PM) و هي طرق كيميائية، حيث أبدت جميع المستخلصات الفينولية فعالية مضادة للأكسدة معتبرة ، أكبر قدرة لتثبيط جذر DPPH في نظام $Ac.A/H_2O$ طور خلات الايثيل بقيمة IC_{50} قدرها 0.0096g/l لنبات *L. guyonianum* ، كما اظهر نظام الاستخلاص At/H_2O طور البيوتانول لنبات ورقلة أحسن قيمة لـ AEAC قدرها 4239µg/ml في اختبار القدرة الإرجاعية لإرجاع الحديد الثلاثي Fe^{+3} إلى الثنائي Fe^{+2}، بينما في اختبار موليبدات الامونيوم اظهر نظام الاستخلاص $Ac.A/H_2O$ طور البيوتانول لنبات ورقلة أكبر فعالية مضادة للأكسدة لإرجاع Mo(VI) إلى Mo(V) بقيمة TAC قدرها 6385mg/g. أما الطريقة الكهروكيميائية استعمالنا الفولتامتري الحلقي لتحديد القدرة المضادة للأكسدة للمستخلصات على كبح جذر أنيون فوق الاكسيد $O_2^{\bullet-}$، حيث أبدى مستخلص البيوتانول في النظام $Ac.A/H_2O$ قدرة عالية لكبح الجذر الحر $O_2^{\bullet-}$ بقيمة IC_{50} قدرها 0.009g/l لنبات ورقلة.

وأظهرت نتائج اختبار الفعالية المضادة للبكتيريا على ثلاث سلالات بكتيرية *Staphylococcus aures*، *Escherichia coli* و *Pseudomonas aeruginosa* باستعمال طريقة انتشار الأقراص أن جميع المستخلصات لها فعالية تثبيطية تجاه السلالات البكتيرية، حيث أبدت السلالتين *S.aureus* و *E.coli* حساسية عالية اتجاه

مستخلص خلات الايثيل في النظام $MeOM/H_2O$ لنبات ورقلة بقطر منطقة تثبيط قدرها 46.333mm و 43mm في كل منهما على الترتيب، أما بالنسبة للسلالة *P.aeruginosa* أبدت حساسية عالية اتجاه مستخلص خلات الايثيل في نظام الاستخلاص $EtOH/H_2O$ لنبات ورقلة بقطر منطقة تثبيط قدرها 29.666mm..

كما تم تقدير الفاعلية التثبيطية للمركبات الفينولية لنظام $Ac.A/H_2O$ على تآكل الفولاذ الكاربوني XC52 في وسط حمضي (HCl,1M) بعدة طرق منها الكلاسيكية و المتمثلة في فقدان الوزن قدرت فيها الفعالية التثبيطية بقيمة 64.1055% عند تركيز 20ppm في طور البيوتانول لنبات ورقلة، أما طريقة تفال قدر مردود التثبيط بـ 93.4327% في تركيز 15ppm عند نفس المستخلص، أما في طريقة منحنيات الاستقطاب قدر مردود التثبيط بـ 61.646% في مستخلص خلات الايثيل لنبات ورقلة.

الكلمات المفتاحيه: *Limoniastrum guyonianum* (Dur.)، النباتات الطبية، الدراسة الفيتوكيميائية، الفلافونويدات، القدرة الإرجاعية، الفولتامتري الحلقي، البكتيريا، الفولاذ الكاربوني X52

Résumé:

Cette étude a pour objet d'évaluer le pouvoir antioxydant, antibactérien et anticorrosion des extraits phénoliques de la plante *Limoniastrum guyonianum* (Dur.) de la famille des Plumbaginaceae de deux zones au sud-est de l'Algérie, Ouargla et Oued souf. L'extraction des composés phénoliques est effectuée par quatre systèmes organiques MeOH/H_2O, EtOH/H_2O, At/H_2O et Ac.A/H_2O, lors de l'extraction liq/liq pour chaque système on a utilisé le solvant acétate d'éthyle et le butanol.

Les tests chimiques des composés les plus efficaces Ont été révélés l'existence des phénols, flavonoïdes, coumarines et tannins, par contre, on remarque l'absence des alcaloïdes, glucosides, stéroïdes, terpènes et protéines. L'évaluation quantitative des composés phénoliques et flavonoïdes a montré que l'ensemble des extraits contiennent une quantité considérable de ces composés dont le taux le plus élevé dans le système A.Ac/H_2O est de 14235,389mgGAE/100gDWE et de 1595,145mgQE/100gDWE pour la phase butanol et acétate d'éthyle pour la plante d'Ouargla.

Par ailleurs, la capacité antioxydante a été évaluée en utilisant trois tests chimiques différents à savoir ; l'activité du piégeage du radical DPPH, l'activité chélatrice des ions ferreux Fe^{+2} et la capacité de réduction du molybdène dans PM. Les résultats montrent que ces composés présentent une grande capacité à inhiber le radical libre DPPH• dans A.Ac/H_2O en acétate d'éthyle avec une valeur de IC_{50} à 0,0096g/l de la plante d'Ouargla. De plus, le système At/H_2O en phase butanol de la plante d'Ouargla présente une grande valeur de AEAC de 4239µg/ml pour le test de réduction Fe^{+3} en Fe^{+2}, Cette activité antioxydante a été également prouvée par la valeur de TAC à 6385mg/g de la réduction de MO(VI) en MO(V). Pour la méthode électrochimique, nous avons utilisé la voltamétrie cyclique afin de déterminer la capacité antioxydante des extraits par l'inhibition de radical anion superoxyde O_2^-, la voltamétrie cyclique a montré une très bonne activité inhibitrice des radicaux libres O_2^- de l'extrait butanol du système A.Ac/H_2O de IC_{50} à 0,009g/l de la plante d'Ouargla.

Les résultats de l'activité antibactérienne ont montré que tous les extraits présentaient une inhibition vis-à-vis des trois souches bactériennes tels que *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* en utilisant une méthode diffusion de disque. Cependant l'extrait de l'acétate d'éthyle dans le système MeOH/H_2O de la plante d'Ouargla a montré une bonne activité où le diamètre est de 46,333mm contre *S. aureus* et 43mm contre *E.coli*, alors que pour l'extrait de l'acétate d'éthyle dans le système EtOH/H_2O de la plante d'Ouargla a montré une bonne activité où le diamètre est de 29,666mm contre *P. aeruginosa*.

L'effet inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone X52 de ces composés phénoliques en milieu corrosif d'acide Chlorhydrique (HCl,1M) a été estimé par deux méthodes classique et électrochimique pour le système A.Ac/H_2O. Les résultats de la perte de masse ont montré une efficacité inhibitrice pour une concentration de 20ppm à 64,106%. Alors que, par électrochimique en utilisant les courbes de Tafel le rendement d'inhibition est de 93,433% pour une concentration de 15ppm, mais par les courbes de polarisation le rendement est de 61,464%.

Mots clés : *Limoniastrum guyonianum* (Dur.), plante médicinale, Etude phytochimique, Flavonoïdes, Capacité de réduction, voltamètre cyclique, bactérienne, Acier au carboneX52

Abstract :

The present study aims to evaluate the antioxidant, antibacterial and anticorrosion activities for phenolic extracts of the *Limoniastrum guyonianum* (Dur.) plant of the family Plumbaginaceae in two zones in the South-East of Algeria namely: Ouargla and Oued Souf, in which the phenolic compounds are extracted by four organic systems MeOH/H_2O, EtOH/H_2O, At/H_2O and A.Ac /H_2O. At the time of liquid-liquid extraction we have used for each system ethyl acetate and butanol solvents.

The chemical detection of the most effective compounds has revealed the existence of phenols, flavonoids, coumarins and tannins, while the absence of alkaloid, glycosides, steroids, terpenes and proteins is recorded. The results of the quantitative evaluation of the phenolic and flavonoid compounds revealed that all the extracts contain a considerable quantity of these compounds whose highest level in the extraction system A.Ac/H_2O reached respectively 14235.389mgGAE/100gDWE and 1595.145mgQE/100gDWE in the butanol phase and ethyl acetate for Ouargla plants.

In addition, the activity of antioxidants was evaluated by three methods, using the DPPH radical, ferric reducing power (RF) phosphate molybdate (PM) tests, all are chemical methods All phenolic extracts showed considerable antioxidant activity compared to industrial antioxidants. The greatest capacity for inhibition of the DPPH radical in the system A.Ac/H_2O in ethyl acetate at a rate of IC_{50} is 0.0096g/l of the plants, In addition, the At /H_2O system in the butanol phase of Ouargla plants has a high AEAC value of 4239µg /ml for the reduction test of Fe^{+3} to Fe^{+2}. This antioxidant activity has also been proved by the TAC value at 6385 mg/g of the reduction of MO (VI) to MO (V) In the electrochemical method, we used Cyclic voltammetry to determine the antioxidant capacity of the extracts by inhibiting the superoxide anion radical $O_2^{\cdot-}$,Butanol extract has shown efficacy in the system A.Ac/H_2O to curb the free radical $O_2^{\cdot-}$in IC_{50} value 0.009g/l plants Ouargla.

The results of antibacterial activity have shown that all the extracts presented an inhibition toward three bacterial strains *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* by using disc agar diffusion method, the ethyl acetate extract in the MeOH/H_2O system of the Ouargla plant showed a good activity where the diameter is 46.333 mm against *S.aureus* and 43mm against *E.coli*, whereas for the Ethyl acetate extract in the EtOH/H_2O system of the Ouargla plant showed good activity where the diameter is 29.666mm against *P. aeruginosa*.

The inhibitory effect of Phenolic components A.Ac/H_2O has been estimated from the corrosion of XC52 Carbon Steel in an acid medium by various conventional methods; weight loss; the estimated efficacy was 64.106% at the 20ppm concentration in the butanol of Ouargla plants, but for the Tafal method the inhibitory yield was 93.433% at the 15ppm concentration on the same extract; but for the polarization curve method, the inhibitory yield is 61.464% in the Acetate ethyl extract of the Ouargla plants.

Keywords: *Limoniastrum guyonianum* (Dur.), medicinal plant, Phytochimical study, Flavonoids, Antioxidant, Reducing Power, cyclic voltammetry, bacterial, Carbon Steel X52

المحتـــــويات		
	الإهـــــــــــــداء	I
	شكـــــر وعرفـــان	II
	ملخـــــــــــــص	III
	فهـرس المحتـــويـات	VIII
	قائمة الجـــــــداول	XIV
	قائمة الأشكـــــال	XVIII
	قائمة الاختصارات والرموز	XXIV
	مقدمـــــــــــــة	1
الباب الأول: الدراسة النظرية		
الفصل الأول: الدراسة النظرية لنبات *Limoniastrum guyonianum* Dur		
1.I	تعريف النباتات الطبية	6
2.I	العائلة الرصاصية (Plumbaginaceae)	6
3.I	جنس *Limoniastrum*	6
4.I	الوصف المورفولوجي للنبتة المدروسة	6
5.I	التصنيف النظامي للنبتة	8
6.I	المسح البيولوجي لنبات الزيتة	8
7.I	المسح البيبليوغرافي	8
الفصل الثاني: المركبات الفينولية الطبيعية		
1. II	تعريف المركبات الفينولية	12
2. II	تصنيفها	12
1.2.II	مركبات فينولية قليلة الانتشار	13
2.2.II	مركبات فينولية واسعة الانتشار	13
3.2.II	مركبات فينولية في صورة بوليميرات	15
الفصل الثالث: الجذور الحرة ومضادات الأكسدة		

1.III	الجذور الحرة	17
1.1.III	تعريف الجذور الحرة	17
2.1.III	مصادر الجذور الحرة	17
3.1.III	أنواع الجذور الحرة	17
4.1.III	آلية تشكل الجذور الحرة	18
5.1.III	دور الجذور الحرة	18
6.1.III	الأمراض الناجمة عن الجذور الحرة	18
7.1.III	عمل الجذور الحرة	19
2.III	مضادات الأكسدة	19
1.2.III	تعريفها	19
2.2.III	آليات مضادات الأكسدة	20
3.2.III	تصنيف مضادات الأكسدة	20
4.2.III	شروط إضافة مضادات الأكسدة	23
الفصل الرابع: عموميات حول البكتيريا		
1.IV	تعريف البكتيريا	25
2.IV	تصنيف البكتيريا	25
3.IV	تعريف المضادات الحيوية	28
4.IV	أنواع المضادات الحيوية	28
5.IV	دراسة حساسية الميكروب	29
الفصل الخامس: عموميات حول التآكل		
1.V	تعريف التآكل	31
2.V	أنواع التآكل	31
3.V	مظاهر التآكل	31
4.V	المثبطات	32
5.V	تصنيف المثبطات	32
6.V	طرق دراسة سرعة التآكل	33

الباب الثاني: الجزء العملي		
الفصل الأول: الكشف عن مواد الأيض		
الجزء الأول: المواد وطرق الدراسة		
1. I	المواد وطرق الدراسة	**40**
1.1. I	المواد والمحاليل الكيميائية المستعملة	**40**
2.1. I	الطرق والأساليب المستعملة	**41**
3.1. I	الكشف الكيميائي لبعض المواد الفعالة	**42**
الجزء الثاني: النتائج والمناقشة		
2. I	النتائج والمناقشة	**46**
الفصل الثاني: الاستخلاص والتقدير الكمي للمركبات الفينولية		
الجزء الأول: المواد وطرق الدراسة		
1. II	المواد وطرق الدراسة	**51**
1.1. II	الأجهزة والمواد الكيميائية المستعملة	**51**
2.1. II	طرق الدراسة	**52**
1.2.1. II	استخلاص المركبات الفينولية	**52**
2.2.1. II	تقدير كمية المركبات الفينولات الكلية (TPC)	**53**
3.2.1. II	تقدير كمية المركبات الفلافونويدية الكلية (TFC)	**55**
الجزء الثاني: النتائج والمناقشة		
2. II	النتائج والمناقشة	**58**
1.2. II	مردود الاستخلاص	**58**
2.2. II	تقدير كمية الفينولات الكلية (TPC)	**61**
3.2. II	تقدير كمية الفلافونويدات (TFC)	**63**
الفصل الثالث: تقدير الفعالية المضادة للأكسدة		
الجزء الأول: المواد وطرق الدراسة		

1. III	المواد وطرق الدراسة	71
1.1. III	الطريقة الكيميائية	71
2.1. III	تقدير الفاعلية المضادة للأكسدة	72
1.2.1.III	اختبار DPPH	72
2.2.1. III	اختبار القدرة الإرجاعية لشوارد الحديد الثلاثي (RF)	75
3.2.1. III	اختبار موليبدات الفوسفات (PM)	76
2.1. III	الطريقة الكهروكيميائية	77
1.2.1. III	الأجهزة والمواد المستعملة	77
2.2.1. III	فولتاموغرام الأكسجين (O_2)	79
3.2.1. III	دراسة تأثير الفعالية التثبيطية على النظام $(O_2/O_2^{\cdot-})$	80
4.2.1. III	طرق تقدير الفعالية المضادة للأكسدة	81
1.4.2.1.III	تقدير الفعالية المضادة للأكسدة اعتمادا على الميل	81
2.4.2.1.III	تقدير الفعالية المضادة للأكسدة اعتمادا على IC_{50}	81
الجزء الثاني: النتائج والمناقشة		
2. III	النتائج والمناقشة	83
1.2. III	الطريقة الكيميائية	83
1.1.2 III	اختبار DPPH	83
2.1.2. III	اختبار القدرة الإرجاعية للحديد (RF)	91
3.1.2. III	اختبار موليبدات الفوسفات (PM)	99
2.2. III	الطريقة الكهروكيميائية	106
1.2.2.III	تحديد الفعالية المضادة للأكسدة اعتمادا على قيمة الميل	111
2.2.2.III	تحديد إجمالي الفعالية المضادة للأكسدة بحساب المقدار IC_{50}	114
الفصل الرابع: تقدير الفعالية ضد البكتيرية		
الجزء الأول: المواد وطرق الدراسة		
1. VI	المواد وطرق الدراسة	129
1.1. VI	الأجهزة والمواد المستعملة	129

2.1. VI	السلالات البكتيرية المستعملة في الدراسة	130
3.1. VI	دراسة الفعالية ضد البكتيرية للمستخلصات باستعمال طريقة الانتشار على الأقراص	130
الجزء الثاني: النتائج والمناقشة		
2. VI	النتائج والمناقشة	133
الفصل الخامس: تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلصات على تآكل الفولاذ الكاربوني X52		
الجزء الأول: المواد وطرق الدراسة		
1. V	المواد وطرق الدراسة	150
1.1. V	الأجهزة والمواد المستعملة	150
2.1. V	المعدن المدروس	151
3.1. V	الوسط الأكال	151
4.1. V	دراسة الفعالية التثبيطية لمستخلصات نبات *L.guyonianum* في الوسط(HCl, 1M)	151
1.4.1. V	الطريقة الكلاسيكية (طريقة فقدان الوزن)	152
2.4.1. V	الطرق الالكتروكيميائية	154
5.1. V	ايزوتارم الامتزاز	156
الجزء الثاني: النتائج والمناقشة		
2. V	النتائج والمناقشة	158
1.2. V	الطريقة الكلاسيكية (طريقة فقدان الوزن)	158
2.2. V	الطرق الالكتروكيميائية	167
1.2.2. V	منحنيات الاستقطاب	167
2.2.2. V	مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية	182
المراجع		188
الخاتمة		202
الملحق		205

الباب الأول: الدراسة النظرية		
الفصل الأول: الدراسة النظرية لنبات *Limoniastrum guyonianum* Dur		
الجدول (1.I)	التصنيف النظامي للنبتة	**8**
الفصل الثاني: المركبات الفينولية الطبيعية		
الجدول (1.II)	المركبات الفينولية قليلة الانتشار	**13**
الجدول (2.II)	أهم هياكل أحماض بنزويك	**13**
الجدول (2.II)	أهم هياكل أحماض سيناميك	**13**
الجدول (4.II)	أهم هياكل الكومارينات	**14**
الباب الثاني: الدراسة التجريبية		
الفصل الأول: الكشف الكيميائي لمواد الأيض		
الجدول (1.I)	المواد والمحاليل المستعملة في الكشف الكيميائي	**40**
الجدول (2.I)	نتائج الكشف الكيميائي للمركبات الفعالة في نبات *L.guyonianum*	**47**
الفصل الثاني: الاستخلاص والتقدير الكمي للمركبات الفينولية		
الجدول (1.II)	الأجهزة المستعملة في الاستخلاص والتقدير الكمي للفينولات	**51**
الجدول (2.II)	المواد والمحاليل الكيميائية المستعملة في استخلاص والتقدير الكمي للفينولات	**51**
الجدول (3.II)	نتائج مردود الليبيدات	**58**
الجدول (4.II)	نتائج مردود المادة المستخلصة	**58**
الجدول (5.II)	تراكيز وامتصاصية المحاليل المعيارية من حمض الغاليك	**61**
الجدول (6.II)	المحتوى الكلي للفينولات في مستخلصات *L.guyonianum*	**62**
الجدول (7.II)	تراكيز وامتصاصية المحاليل المعيارية للكيرسيتين	**65**
الجدول (8.II)	كمية المحتوى الكلي للفلافونيدات في مستخلصات *L.guyonianum*	**66**
الفصل الثالث: تقدير الفعالية المضادة للأكسدة		
الجدول (1.III)	الأجهزة المستعملة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بطريقة الكيميائية	**71**
الجدول (2.III)	المواد والمحاليل الكيميائية المستعملة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بطريقة الكيميائية	**71**
الجدول (3.III)	الأجهزة المستعملة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بطريقة الالكتروكيميائية	**77**

الجدول (4.III)	المواد والمحاليل الكيميائية المستعملة لتقدير الفعالية المضادة للأكسدة بطريقة الالكتروكيميائية	78
الجدول (5.III)	قيم IC_{50} لمستخلصات *L.guyonianum* بورقلة مع الشواهد	86
الجدول (6.III)	قيم IC_{50} لمستخلصات *L.guyonianum* بوادي سوف مع الشواهد	86
الجدول (7.III)	قيم AEAC لمستخلصات *L.guyonianum* بورقلة مع الشواهد	95
الجدول (8.III)	قيم AEAC لمستخلصات *L.guyonianum* بوادي سوف مع الشواهد	95
الجدول (9.III)	قيم TAC لمستخلصات *L.guyonianum* بورقلة مع الشواهد	103
الجدول (10.III)	قيم TAC لمستخلصات *L.guyonianum* بوادي سوف مع الشواهد	103
الجدول (11.III)	قيم الميل لمستخلصات *L.guyonianum* والمركبات القياسية	113
الجدول (12. III)	قيم IC_{50} لمستخلصات *L.guyonianum* والمركبات القياسية	116
الفصل الرابع: تقدير الفعالية ضد البكتيرية		
الجدول (1.VI)	الأجهزة المستعملة في تقدير الفعالية ضد البكتيرية	129
الجدول (2.VI)	المواد المستعملة في تقدير الفعالية ضد البكتيرية	129
الجدول (3.IV)	السلالات البكتيرية المختبرة	130
الجدول (4.IV)	النشاطية الضد البكتيرية للمضادات الحيوية	133
الجدول (5.IV)	معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $A.Ac/H_2O$	134
الجدول (6.IV)	معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $A.Ac/H_2O$	135
الجدول (7.IV)	معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$	137
الجدول (8.IV)	معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$	138
الجدول (9.IV)	معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص At/H_2O	140
الجدول (10.IV)	معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص At/H_2O	141

الجدول (11.IV)	معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $EtOH/H_2O$	143
الجدول (12.IV)	معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$	144
الفصل الخامس: تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلصات على تآكل الفولاذ الكاربوني X52		
الجدول (1.V)	الأجهزة المستعملة في تقدير الفعالية التثبيطية لتآكل الفولاذ الكاربوني X52	150
الجدول (2.V)	المواد المستعملة في تقدير الفعالية التثبيطية لتآكل الفولاذ الكاربوني X52	150
الجدول (3.V)	التركيبة الكيميائية للفولاذ الكاربوني X52	151
الجدول (4.V)	تحضير مختلف التراكيز بـ (ppm)	152
الجدول (5.V)	قيم سرعة التآكل بطريقة فقدان الوزن في أزمنة مختلفة في الوسط (HCl, 1M)	158
الجدول (6.V)	سرعة التآكل ومردود التثبيط الفولاذ الكاربوني X52 لمختلف تراكيز في الوسط للمثبط AAOA في الوسط (HCl, 1M)	160
الجدول (7.V)	سرعة التآكل ومردود التثبيط الفولاذ الكاربوني X52 لمختلف تراكيز في الوسط HCl للمثبط AAOB في الوسط HCl (1M)	161
الجدول (8.V)	سرعة التآكل ومردود التثبيط الفولاذ الكاربوني X52 لمختلف تراكيز في الوسط HCl للمثبط AAEA في الوسط (HCl, 1M)	163
الجدول (9.V)	سرعة التآكل ومردود التثبيط الفولاذ الكاربوني X52 لمختلف تراكيز في الوسط للمثبط AAEB في الوسط (HCl, 1M)	164
الجدول (10.V)	المقادير الالكتروكيميائية والفعالية التثبيطية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبطAAOA في الوسط (HCl, 1M)	170
الجدول (11.V)	المقادير الالكتروكيميائية والفعالية التثبيطية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبطAAOB في الوسط (HCl, 1M)	171
الجدول (12.V)	المقادير الالكتروكيميائية والفعالية التثبيطية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEA في الوسط (HCl, 1M)	172
الجدول (13.V)	المقادير الالكتروكيميائية و الفعالية التثبيطية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEB في الوسط (HCl, 1M)	174
الجدول (14.V)	معامل الارتباط R^2 لامتزاز المثبطات	180

الجدول (15.V)	قيم K_{ads}، $\Delta Gads$ و K_L لامتزاز المثبطاتAAOA و AAOB لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط (HCl, 1M)	**180**
الجدول (16.V)	قيم K_{ads}، $\Delta Gads$ و K_L لامتزاز المثبطات AAEA و AAEB لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط (HCl, 1M)	**181**
الجدول (17.V)	نتائج مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOA في الوسط (HCl, 1M)	**183**
الجدول (18.V)	نتائج مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOB في الوسط (HCl, 1M)	**184**
الجدول (19.V)	نتائج مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEA في الوسط (HCl, 1M)	**185**
الجدول (20.V)	نتائج مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEB في الوسط (HCl, 1M)	**186**

الباب الأول: الجزء النظري		
الفصل الأول: الدراسة النظرية لنبات *Limoniastrum guyonianum* Dur		
الشكل (1.I)	(ب.ج.د) تمثل صور أزهار، أوراق و بذور نبات *L.guyonianum*	**7**
الشكل (2.I)	بنية Gallocatechin	**8**
الشكل (3.I)	بنية Trans-Syringin	**8**
الشكل (4.I)	بنية Gallocatechin	**9**
الشكل (5.I)	بنية Limoniastramide	**10**
الفصل الثاني: المركبات الفينولية الطبيعية		
الشكل (1.II)	يوضح نموذجين لمركبين غير فينوليين	**12**
الشكل (2.II)	يوضح الهيكل الأساسي للفلافونيدات	**14**
الشكل (3.II)	يوضح بنية التانينات المتحللة	**15**
الشكل (4.II)	يوضح بنية التانينات المكثفة	**15**
الفصل الثالث: الجذور الحرة ومضادات الاكسدة		
الشكل (1.III)	يوضح بنية Ascorbic acid	**20**
الشكل (2.III)	يوضح بنية Vitamin E	**21**
الشكل (3.III)	يوضح بنية β_Carotene	**21**
الشكل (4.III)	يوضح بنية BHA	**22**
الشكل (5.III)	يوضح بنية BHT	**22**
الشكل (6.III)	يوضح بنية AG	**23**
الشكل (7.III)	يوضح بنية GP	**23**
الفصل الرابع: عموميات حول البكتيريا		
الشكل (1.IV)	صورة موضحة بالفحص المجهري للبكتيريا *E.Coli*	**27**
الشكل (2.IV)	صورة موضحة بالفحص المجهري للبكتيريا *S. aureus*	**27**
الشكل (3.IV)	صورة موضحة بالفحص المجهري للبكتيريا *P. aeruginosa*	**28**
الفصل الخامس: عموميات حول التآكل		
الشكل (1.V)	منحنى Tafal	**35**

الشكل (2.V)	منحنى Nyquist	36
الباب الثاني: الدراسة التجريبية		
الفصل الأول: الكشف عن مواد الايض الثانوي في نبات *L.guyonianum*		
الشكل (1.I)	الموقع الجغرافي لولاية ورقلة ووادي سوف	41
الفصل الثاني: الاستخلاص والتقدير الكمي للمركبات الفينولية		
الشكل (1.II)	مخطط يوضح مختلف الخطوات المتبعة في عملية الاستخلاص	53
الشكل (2.II)	مخطط يوضح مقارنة مردود استخلاص لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف	59
الشكل (3.II)	المنحنى القياسي لحمض الغاليك (GA)	61
الشكل (4.II)	مخطط المقارنة بين كمية الفينولات لنبات *L.guyonianum* ورقلة	62
الشكل (5.II)	مخطط المقارنة بين كمية الفينولات لنبات *L.guyonianum* وادي سوف	63
الشكل (6.II)	المنحنى القياسي للكيرسيتين (Quercetin)	65
الشكل (7.II)	مخطط المقارنة بين كمية الفلافونويدات لنبات *L.Guyonianum* ورقلة	66
الشكل (8.II)	مخطط المقارنة بين كمية الفلافونويدات لنبات *L.guyonianum* وادي سوف	67
الفصل الثالث: تقدير الفعالية المضادة للأكسدة		
الشكل (1.III)	الصيغة الكيميائية لجذر $DPPH^{\bullet}$	73
الشكل (2.III)	معادلة تثبيط جذر $DPPH^{\bullet}$ في وجود مضادات الجذور الحرة	73
الشكل (3.III)	منحنى الفولطأمبيرومتري الحلقي للنظام $O_2/O_2^{\bullet-}$ في وسط $(DMF + Bu_4NPF_6)$	79
الشكل (4.III)	منحنى نسبة تثبيط جذر $DPPH^{\bullet}$ لحمض الاسكوربيك والشواهد المرجعية	83
الشكل (5.III)	منحنى نسبة تثبيط جذر $DPPH^{\bullet}$ للمستخلصات في النظام $(A.Ac / H_2O)$	84
الشكل (6.III)	منحنى نسبة تثبيط جذر $DPPH^{\bullet}$ للمستخلصات في النظام $(MeOH / H_2O)$	84
الشكل (7.III)	منحنى نسبة تثبيط جذر DPPH للمستخلصات في النظام (At / H_2O)	85
الشكل (8.III)	منحنى نسبة تثبيط جذر DPPH للمستخلصات في النظام $(EtOH / H_2O)$	85
الشكل (9.III)	مخطط يوضح مقارنة بين قيم IC_{50} لمستخلصات *L.guyonianum*	87
الشكل (10.III)	آلية الفعالية المضادة للأكسدة للمركبات الفينولية	90
الشكل (11.III)	المنحنى القياسي لحمض الاسكوربيك (AA) لاختبار RF	91

الشكل (12.III)	المنحنيات القياسية للشواهد المرجعية BHA و BHT لاختبار RF	92
الشكل (13.III)	منحنيات القدرة الإرجاعية للمستخلصات في النظام ($A.Ac/H_2O$)	93
الشكل (14.III)	منحنيات القدرة الإرجاعية للمستخلصات في النظام ($MeOH/H_2O$)	93
الشكل (15.III)	منحنيات القدرة الإرجاعية للمستخلصات في النظام (At/H_2O)	94
الشكل (16.III)	منحنيات القدرة الإرجاعية للمستخلصات في النظام ($EtOH/H_2O$)	94
الشكل (17.III)	مخطط يوضح مقارنة قيم AEAC لمستخلصات *L.guyonianum*	96
الشكل (18.III)	المنحنى القياسي لحمض الاسكوربيك (AA) في اختبار موليبدات الفوسفات	99
الشكل (19.III)	منحنيات الشواهد المرجعية BHA و BHT في اختبار موليبدات الفوسفات	100
الشكل (20.III)	منحنى القدرة الكلية المضادة للأكسدة للمستخلصات في النظام ($A.Ac/H_2O$)	101
الشكل (21.III)	منحنى القدرة الكلية المضادة للأكسدة للمستخلصات في النظام($MeOH/H_2O$)	101
الشكل (22.III)	منحنى القدرة الكلية المضادة للأكسدة للمستخلصات في النظام (At/H_2O)	102
الشكل (23.III)	منحنى القدرة الكلية المضادة للأكسدة للمستخلصات في النظام ($EtOH/H_2O$)	102
الشكل (24.III)	مخطط يوضح مقارنة قيم TAC لمستخلصات *L.guyonianum*	104
الشكل (25.III)	فولتاموغرام تغيرات إرجاع الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي (Ø=3mm) في DMF بإضافة (0.1 -1ml) من حمض الاسكوربيك و حمض الغاليك	106
الشكل (26.III)	فولتاموغرام تغيرات إرجاع الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي (Ø=3mm) في DMF بإضافة (0.1 -1ml) من مستخلصات نبات ورقلة في النظام ($A.Ac/H_2O$)	107
الشكل (27.III)	فولتاموغرام تغيرات إرجاع الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي (Ø=3mm) في DMF بإضافة (0.1 -1ml) من مستخلصات نبات وادي سوف في النظام ($A. Ac/H_2O$)	108
الشكل (28.III)	فولتاموغرام تغيرات إرجاع الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي (Ø=3mm) في DMF بإضافة (0.2 -2ml) من مستخلصات نبات ورقلة في النظام (At/H_2O)	109
الشكل (29.III)	فولتاموغرام تغيرات إرجاع الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي (Ø=3mm) في DMF بإضافة (0.2 -2ml) من مستخلصات نبات وادي سوف في النظام (At/H_2O)	110
الشكل (30.III)	تغيرات الفعالية المضادة للأكسدة للمركبات القياسية بطريقة الكهروكيميائية	111
الشكل (31.III)	منحنيات تغيرات الفعالية المضادة للأكسدة لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في النظام ($A.Ac/H_2O$)	112

الشكل (32.III)	منحنيات تغيرات الفعالية المضادة للأكسدة لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في النظام (At/H_2O)	112
الشكل (33.III)	منحنى تغيرات إجمالي الفعالية المضادة للأكسدة TAC بدلالة التركيز للمركبات القياسية	114
الشكل (34.III)	منحنى تغيرات إجمالي الفعالية المضادة للأكسدة TAC بدلالة التركيز لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في النظام ($A.Ac/H_2O$)	115
الشكل (35.III)	منحنى تغيرات إجمالي الفعالية المضادة للأكسدة TAC بدلالة التركيز لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في النظام (At/H_2O)	115
الشكل (36.III)	مخطط يوضح مقارنة بين قيم IC_{50}الفولطأمبيرومترية لمستخلصات*L.guyonianum*	116
الشكل (37.III)	منحنيات الارتباط بين TPC وTFC لمستخلصات *L.guyonianum*	118
الشكل (38.III)	منحنيات الارتباط بين TPC و اختبار DPPH لمستخلصات *L.guyonianum*	119
الشكل (39.III)	منحنيات الارتباط بين TPC و اختبار RF لمستخلصات *L.guyonianum*	120
الشكل (40.III)	يوضح علاقة الارتباط بين TPC و اختبار PM لمستخلصات *L.guyonianum*	121
الشكل (41.III)	منحنيات الارتباط بين TFC واختبار DPPH لمستخلصات *L.guyonianum*	122
الشكل (42.III)	منحنيات الارتباط بين TFC و اختبار RF لمستخلصات *L.guyonianum*	123
الشكل (43.III)	منحنيات الارتباط بين TFC و اختبار PM لمستخلصات *L.guyonianum*	124
الفصل الرابع: تقدير الفعالية ضد البكتيرية		
الشكل (1.IV)	صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $A.Ac/H_2O$	134
الشكل (2.IV)	صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $A.Ac/H_2O$	135
الشكل (3.IV)	صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$	137
الشكل (4.IV)	صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$	138
الشكل (5.IV)	صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص At/H_2O	140

الشكل (6.IV)	صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص At/H_2O	141
الشكل (7.IV)	صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $EtOH/H_2O$	143
الشكل (8.IV)	صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص At/H_2O	144
الفصل الخامس: دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلصات على تآكل الفولاذ الكاربوني X52		
الشكل (1.V)	صورة توضح التركيب التجريبي لطريقة الكلاسيكية (فقدان الوزن)	153
الشكل (2.V)	منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في الوسط HCl (1M) في غياب المثبط	159
الشكل (3.V)	منحنى V=f(C) للفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOAفي الوسط (HCl, 1M)	160
الشكل (4.V)	منحنى R = f(C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOAفي الوسط (HCl, 1M)	161
الشكل (5.V)	منحنى V=f(C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOB في الوسط (HCl, 1M)	162
الشكل (6.V)	منحنى R = f(C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOB في الوسط (HCl, 1M)	162
الشكل (7.V)	منحنى V = f(C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEA في الوسط (HCl,1M)	163
الشكل (8.V)	منحنى R = f(C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEA في الوسط(HCl,1M)	164
الشكل (9.V)	منحنى V= f (C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEB في الوسط (HCl,1M)	165
الشكل (10.V)	منحنى R = f(C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEB في الوسط (HCl,1M)	165
الشكل (11.V)	منحنى الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط (HCl,1M) في غياب المثبط	167
الشكل (12.V)	منحنى تفال للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط (HCl,1M) في غياب المثبط	168
الشكل (13.V)	المقادير الالكتروكيميائية للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط (HCl,1M) في غياب المثبط	168
الشكل (14.V)	منحنيات الاستقطاب الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOA في الوسط (HCl,1M)	169
الشكل (15.V)	منحنيات تفال الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOA في الوسط (HCl,1M)	169
الشكل (16.V)	منحنيات الاستقطاب الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOB في الوسط	170
الشكل (17.V)	منحنيات تفال الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOB في الوسط (HCl,1M)	171
الشكل (18.V)	منحنيات الاستقطاب الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEA في الوسط (HCl,1M)	172

الشكل (19.V)	منحنيات تفال الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEA في الوسط (HCl,1M)	**172**
الشكل (20.V)	منحنيات الاستقطاب الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEB في الوسط (HCl,1M)	**173**
الشكل (21.V)	منحنيات تفال الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEB في الوسط (HCl,1M)	**174**
الشكل (22.V)	ايزوتارم الامتزاز Langmuir الفولاذ الكاربوني X52 للمثبطات الفينولية لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في الوسط (HCl, 1M)	**177**
الشكل (23.V)	ايزوتارم الامتزاز Temkin الفولاذ الكاربوني X52 للمثبطات الفينولية لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في الوسط (HCl,1M)	**178**
الشكل (24.V)	ايزوتارم الامتزاز Frumkin الفولاذ الكاربوني X52 للمثبطات الفينولية لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في الوسط (HCl, 1M)	**179**
الشكل (25.V)	منحنيات Nyquist الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط الفينولي AAOA في الوسط (HCl, 1M)	**182**
الشكل (26.V)	منحنيات Nyquist الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط الفينولي AAOB في الوسط (HCl,1M)	**183**
الشكل (27.V)	منحنيات Nyquist الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط الفينولي AAEA في الوسط (HCl,1M)	**184**
الشكل (28.V)	منحنيات Nyquist الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط الفينولي AAEB في الوسط (HCl,1M)	**185**

الرمز	بالعربية	بالأجنبية
MeOH	ميثانول	Methanol
EtOH	ايثانول	Ethanol
At	أسيتون	Acetone
A.Ac	حمض ألخليك	Acetic acid
AAOA	طور اسيتات الايثيل لنبات ورقلة في نظام $A.Ac/H_2O$	–
AAOB	طور البيوتانول لنبات ورقلة في نظام $A.Ac/H_2O$	–
AAEA	طور خلات الايثيل لنبات وادي سوف في نظام $A.Ac/H_2O$	–
AAEB	طور البيوتانول لنبات وادي سوف في نظام $A.Ac/H_2O$	–
MOA	طور خلات الايثيل لنبات ورقلة في نظام $MeOH/H_2O$	–
MOB	طور البيوتانول لنبات ورقلة في نظام $MeOH/H_2O$	–
MEA	طور خلات الايثيل لنبات وادي سوف في نظام$MeOH/H_2O$	–
MEB	طور البيوتانول لنبات وادي سوف في نظام $MeOH/H_2O$	–
EOA	طور خلات الايثيل لنبات ورقلة في نظام $EtOH/H_2O$	–
EOB	طور البيوتانول لنبات ورقلة في نظام $EtOH/H_2O$	–
EEA	طور خلات الايثيل لنبات وادي سوف في نظام $EtOH/H_2O$	–
EEB	طور البيوتانول لنبات وادي سوف في نظام $EtOH/H_2O$	–
AcOA	طور خلات الايثيل لنبات ورقلة في نظام At/H_2O	–
AcOB	طور البيوتانول لنبات ورقلة في نظام At/H_2O	–
AcEA	طور خلات الايثيل لنبات وادي سوف في نظام At/H_2O	–
AcEA	طور البيوتانول لنبات وادي سوف في نظام At/H_2O	-
R	مردود استخلاص	-
TPC	المركبات الفينولية الكلية	Total phenolic content
TFC	المركبات الفلافونويدية الكلية	Total flavonoid content
BHA	بيوتيل هيدروكسي الأنيسول	Butylated hydroxyanisole
BHT	بيوتيل هيدروكسي تولين	Butylated hydroxytoluene
A	الامتصاصية	Absorbance

A_0	الامتصاصية الضوئية للجذر الحر في غياب المستخلصات	–
A_1	الامتصاصية الضوئية للخليط (الجذر + المستخلصات)	–
AEAC	الفعالية المضادة للأكسدة المكافئة لحمض الاسكوربيك	Ascorbic acidequivalents antioxidant capacity
IC_{50}	تركيز المستخلص بالـ (mg/ml) الذي يثبط نصف كمية الجذر المتشكلة	The concentration (mg/ml) of the extract thatinhibited the formation of radical by 50%.
TAC	مجموع القدرة المضادة للأكسدة	Total antioxidant capacity
DPPH	–	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
DW	الوزن الجاف	Dry Weight
DWE	وزن المستخلص الجاف	Dry Weight Extract
TCA	حمض ثلاثي كلور أسيتيك	–
V	الحجم المذاب فيه المستخلص الفينولي الخام	–
m	كتلة المستخلص المتحصل عليه	–
Nd	عدد التمديدات بالنسبة للمستخلصات	–
K	ميل المنحنى القياسي لحمض الغاليك	–
K'	ميل المنحنى القياسي للكيرسيتين	–
GAE	حمض الغاليك المكافئ	–
QE	كيرسيتين المكافئ	–
$O_2^{\bullet-}$	جذر أنيون فوق أكسيد	Anion superoxyde Superoxide radical
PM	موليبدات الفوسفات	Phosphomolybdenum
RF	القوة الإرجاعية للحديد	The reducing power
UV	مطيافية ما فوق البنفسجي والمرئي	Spectrophotométrie UV-Visible
I	كثـافة التيــار	Current density
E	فـرق الكمـون	Electric potential
ATCC	–	American Type Culture Collection
GN	–	Gentamicine
AN	–	Amikacine
TCC	–	Ticarcilin+Clavulanicincid

Cp	-	Chloramphenical
C_T	التركيز الكلي في الخلية	–
C_1	تركيز العينة المضافة	–
V_T	الحجم الكلي في الخلية	–
V_1	حجم العينة المضافة	–
i_p	كثافة التيار المصعدية	–
MH		Muller-Hinton
DMSO	ثنائي ميثيل سلفوكسيد	Dimethyl sulfoxide
XC52	فولاذ كاربوني	–
Ba	معامل تفال الانودي	–
Bc	معامل تفال الكاتودي	–
η	الاستقطاب الاومي	–
E_i	كمون بوجود تيار	–
E_d	كمون بغياب التيار (كمون الانحلال)	–
Z	الممانعة	–
Z_{Re}	الجزء الحقيقي للممانعة	–
Z_{im}	الجزء التخيلي للممانعة	–
L	الو شيعة	–
R	مقاومة المحلول	–
W	النسبة المئوية الكتلية	–
Δm	الفرق في الوزن المفقود	–
S	مساحة قطعة الفولاذ المدروسة	–
t	زمن الغمس	-
V_0	سرعة التآكل في غياب المثبط	-
V	سرعة التآكل في وجود المثبط	-
P	الكتلة الحجمية للحديد	-
I_{corr}	شدة تيار تآكل في غياب المثبط	-
$I_{corr\ (inh)}$	شدة تيار تآكل الفولاذ في وجود المثبط	-

θ	نسبة تغطية السطح	-
Rt_{corr}	مقاومة الانتقال الشحني في غياب المثبط	-
Rt_{inh}	مقاومة الانتقال الشحني في وجود المثبط	-
E_{cor}	كمون التآكل	-
R_p	المقاومة الاستقطابية	-
C_{dl}	سعة الطبقة المضاعفة في وجود المثبط	-
F_{max}	التواتر الاعظمي	-
C_{inh}	تركيز المثبط	-
R^2	معامل الارتباط	-

المقـــــدمة

المقدمة:

فمنذ القدم عرف الإنسان العلاج بالنباتات والأعشاب الطبية، فهي تعتبر الأساس لعلم العقاقير المعروف اليوم، كما أنها تلعب دورا رئيسيا في الغذاء والدواء على حد سواء.

اعتقد الكثيرون أن الأدوية المصنعة سوف تحل محل النباتات الطبية المستعملة في الطب الشعبي، و كان من المتوقع أن يتراجع المرض أمام هذه الثورة الكاسحة من علم العقاقير لكن الذي حدث هو العكس تماما، فقد عرف الإنسان الحديث أمراضا لم تكن معروفة أو منتشرة من قبل، بل دخل عصر الأمراض المزمنة، و يرجع ذلك إلى الاستعمال اللامحدود للمواد الكيميائية في جميع مجالات الحياة، فلوثت بيئة الإنسان، و بالتالي أثرت على صحته و قوته، و مناعته في مقاومة الأمراض، كذلك فإن الأدوية المصنعة مازال الكثير منها يفتقر إلى معلومات أوفى، و مازال البحث العلمي يحمل لنا الكثير من الآثار الجانبية الضارة لبعض الأدوية المصنعة، إما بسبب نقص المعرفة عنها، و إما لأنها مواد كيميائية مركزة تم تحضيرها في المعمل تحت ظروف قاسية. بينما أبت حكمة الخالق عز وجل إلا أن تجعل المواد الفعالة في النباتات بتراكيز مخفضة يمكن للجسم البشري التفاعل معها برفق في صورتها الطبيعية[1].

الجزائر بلاد غني جدا في أعشابها الطبيعية المتنوعة لما لها من مساحات واسعة ومناخات عديدة :بحرية، قارية، صحراوية، و لما تتمتع به من سطوع شمسي، طقس متعدد و تربة متنوعة خصبة للغاية في معظمها و لا شك أن لهذه المناخات و التربة أثر بالغ ليس فقط على شدة التنوع النباتي ولكن أيضا على تركيب النباتات و إعطائها المميّزات الخاصة.

أثبتت الدراسات العديدة أن بالجزائر مالا يقل عن 3500 نوع من النباتات منها ما يعود إلى المناخات الحارة ومنها ما يعود إلى المناخات المعتدلة. و من بين هذا العدد منها حوالي 1900 نوع يمكن العثور عليه في إسبانيا و ما يقارب 1500 نوع في إيطاليا و أخرى لا نعثر عليها إلاّ في البلدان الصحراوية وأخرى أصلية لا نجدها إلاّ في بلدان شمال إفريقيا، بل هناك أشكال نباتية لا تظهر إلاّ في أماكن معدودة أو محدودة للغاية بالجزائر[2].

و منذ العصور القديمة جدا استخدمت الأدوية العشبية للتخفيف من أعراض المرض، و على الرغم من التقدم الملحوظ في الطب الحديث في العقود الأخيرة[3]، إلا أن النباتات هي المصدر الرئيسي للأدوية حتى الآن بسبب الاتجاهات العالمية في التحول للحصول على أدوية من مصادر نباتية و هذه النباتات هي مصدر بعض الجزيئات الحيوية النشطة التي تعمل كمضادات للأكسدة و العوامل المضادة للجراثيم[4]، فهي تمثل فئة من المركبات

التي يجري استكشافها حاليا لاستخدامها في الحماية من التآكل المعدني في معظم النظم، كبديل محتمل للمثبطات الاصطناعية السامة و التي هي قابلة للتحلل، و غير سامة، لا تضر بالبيئة[5] و هذا ما يعرف بالمثبطات الخضراء.

على ضوء ذلك قمنا بهذا البحث الذي يهدف إلى استخلاص المركبات الفينولية لنبات من العائلة الرصاصية (Plumbaginaceae) وهو(Dur) *Limoniastrum guyonianum* (الزيتة) لولاية ورقلة و وادي سوف بعدة مذيبات و التعرف على مدى فعاليتها المضادة للأكسدة و تأثيرها البيولوجي على عدة سلالات بكتيرية و فعاليتها التثبيطية على تآكل الفولاذ الكاربوني X52 في وسط حمضي

اشتملت هذه الدراسة على مقدمة وبابين:

الباب الأول: ركزنا فيه على الدراسة النظرية، وخمسة فصول، في الفصل الأول نجد الدراسة النظرية لنبات الزيتة من حيث التصنيف والتوزيع والدراسات السابقة، أما الفصل الثاني فيحتوي الدراسة النظرية للفينولات، والفصل الثالث تطرقنا فيه للتعرف على الجذور الحرة ومضادات الأكسدة والأمراض الناتجة عليها، والفصل الرابع فيحتوي على عموميات حول البكتيريا ثم التطرق لأنواع البكتيريا المستعملة في الدراسة البيولوجية أما الفصل الخامس يتضمن عموميات حول التآكل.

الباب الثاني: تضمن النتائج و مناقشتها، احتوى على خمسة فصول و كل فصل يحتوي على جزأين الجزء الأول تضمن الدراسة التجريبية فيها المواد و طرق الدراسة أما الجزء الثاني يحتوي على النتائج و مناقشتها، احتوى الفصل الأول على الكشف الكيميائي للنبتة، و الفصل الثاني تضمن استخلاص و التقدير الكمي للمركبات الفينولية و الفلافونويدية، و الفصل الثالث تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بطرق الكيميائية و الالكتروكيميائية، و الفصل الرابع تضمن الفعالية المضادة للبكتيريا لثلاث سلالات بكتيرية مرجعية أما الفصل الخامس تضمن تقدير الفعالية التثبيطية لمستخلصات خلات الايثيل و البيوتانول في نظام الاستخلاص$A.Ac/H_2O$ على تآكل الفولاذ الكاربوني بطريقة الكيميائية (فقدان الوزن) و الالكتروكيميائية (الاستقطاب و الممانعة) في وسط حمضي، و في الأخير خاتمة تلخص النتائج المتحصل عليها.

البـــــاب الأول

الدراســة النظـــرية

الفصـــل الأول

الدراســـــة النظـــرية لنبـــات

Limoniastrum guyonianum Dur

I .1. تعريف النباتات الطبية:

يعرف النبات الطبي على انه كل نبات يحتوي في عضو أو أكثر من أعضائه المختلفة أو تحوراته على مادة كيميائية واحدة أو أكثر، بتركيز منخفض أو مرتفع و لها القدرة الفسيولوجية على معالجة مرض معين أو على الأقل تقلل من أعراض الإصابة بهذا المرض إذا ما أعطيت للمريض في صورتها النقية بعد استخلاصها من المادة النباتية أو إذا ما تم استخدامها و هي في صورة عشب نباتي طازج أو مجفف أو مستخلص جزئيا، و عرفه العالم Dragendorff انه (كل شيء من أصل نباتي و يستعمل طبيا فهو نبات طبي) و بهذا التعريف نجد انه يضم المملكة النباتية بأسرها و لا يستثنى من ذلك أكثر النباتات رقيا إلى أدناها و ابسطها تركيبا و تطورا[6].

I .2. العائلة الرصاصية (Plumbaginaceae):

هي عائلة عالمية[7, 8] شبيهة العائلة بطباطية [9, 10]، تضم 836 نوعا[7] مجمعة في 27 جنسا[7, 11] معظمها في المناطق الجافة ذات التربة المالحة[7, 12] مثل المسطحات الملحية و سواحل البحر خاصة في منطقة البحر الأبيض المتوسط و غرب آسيا[13] جنسين منهما فقط *Limoniastrum* و *Limonium* موجودة في الصحراء[7] و تصنف هذه العائلة إلى قسمين تحت العائلة *Plumbaginoideae*، *Staticoideae*[12].

تنقسم إلى قبيلتين الأولى هي *Plumbagineae* التي تتضمن *Plumbagella*، *Ceratostigma*، *Plumbago* و الثانية هي Staticeae و تتضمن *Acantholimon*، *Ikonnikovia*، *Goniolimon*،*Limonium*[9].

I .3. جنس *Limoniastrum* :

يشمل سبعة أنواع من شجيرات، توجد معظمها في المناطق الجافة والمالحة الساحلية للبحر الأبيض المتوسط و إفريقيا جنوب الصحراء الكبرى، *Limoniastrum* (*Eulimonimtrum*) و ينقسم هذا الجنس إلى قسمين أو جنيسات، الأول شجيرات طويلة بأوراق متعاقبة و ثلاث وريقات داخلية صغيرة مع قنابة داخلي بدون قرون أما الجنيس الثاني Bubania Batt شجيرات قزمة بأوراق (rosette) مرتبة في شكل وردة و اثنان وريقات داخلية صغيرة مع قنابة داخلي مقرن[7].

I .4. الوصف المورفولوجي للنبتة المدروسة:

Limoniastrum guyonianum (Dur.) : شجيرات معمرة[14] كثيفة[15] تنمو في التربة المالحة[16-18] سبخيه[19] و على حواف الشطوط[14, 16] تعلوا بحوالي 1m، سيقان الحديثة خضراء اسطوانية جد متفرعة تحمل

أوراق متبادلة متطاولة[14] خطية شبه اسطوانية[16] ذات نهاية حادة و سميكة مغطاة بطبقة كلسيه، و قد يصل طولها إلى 12m و هي خضراء لحمية تظهر كأنها محببة خشنة الملمس، أزهار كثيرة جدا تغطي كامل النبات[15] وردية أو حمراء بنفسجية تتجمع في نورة قمعية متفرعة[14] تترك على السطح مادة زيتية طفيفة، و عملية الازدهار تتم في الربيع [15].

الاسم المتداول:

تسمى بالجزائر في بعض المناطق بـ الزَيْتَة وتسمى في مناطق أخرى بـ زيْتَا

– أ– النبتة - ب– الأزهار

– ج– الأوراق – د– البذور

الشكل (1.I): (ب.ج.د) تمثل صور أزهار، أوراق و بذور نبات(.Dur) *L.guyonianum*

I .5. التصنيف النظامي للنبتة: تصنف النبتة الشائعة باسم الزيتة في الجدول (1.I)

الجدول (1.I): التصنيف النظامي لنبات الزيتة

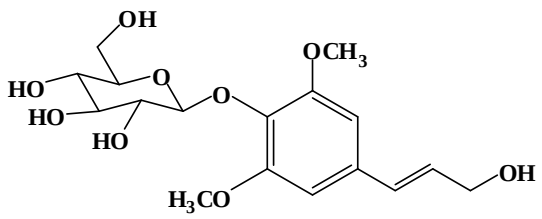
Embranchement	Spermatophytes	**الفرع**
Sous embranchement	Angiospermes	**تحت الفرع**
Classe	Dicotylédones	**الصنف**
Ordre	Plumbaginales	**الرتبة**
Famille	Plumbaginaceae	**العائلة**
Genre	*Limoniastrum*	**الجنس**
Espèce	*Limoniastrum guyonianum* Dur.	**النوع**

I .6. المسح البيولوجي لنبات الزيتة:

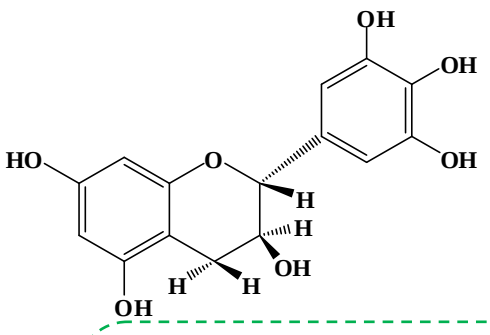
يمتلك نبات *L.guyonianum* خصائص طبية عديدة فتستعمل أوراقه على شكل نقيع لعلاج التهابات المعدة، التهاب الشعب الهوائية[20]، علاج الإسهال[21]، الطفيليات، الأمراض المعدية و مضادة للجراثيم، أما جذوره تستعمل كذلك على شكل نقيع لصباغة الشعر و دباغة الجلود [20]، تستعمل مع الرمان لعلاج الجروح و القروح، مرض السكري، فقر الدم، السعال، الإمساك، الغازات، أمراض الكلى، ألام الرأس، ارتفاع الضغط الدموي، السمنة، لسعات العقرب، التهاب اللوزتين، الزكام، علاج اللثة و أمراض الكبد[22].

I .7. المسح البيبليوغرافي :

في سنة **2010** قام كل من **Sinéde Medimagh** و معاونوه[23] بعزل مركبين من المستخلص الميثانولي طور البيوتانول لجذور نبات *L. gyuonianum* و هما:



الشكل (3.I): بنية Trans-Syringin

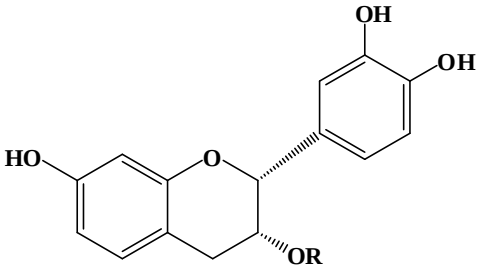


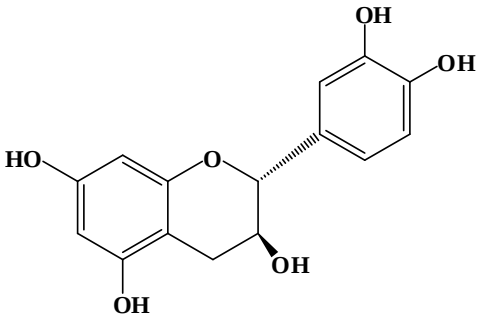
الشكل (2.I): بنية Gallocatechin

و في دراسة قامت بها **Saoussen Hammami** و معاونوها (2011)[21] على الزيوت الطيارة تم الحصول عليها من الجذور، البذور، الأوراق و الأزهار بعد التقطير المائي في جهاز كلنفينجر (Clevenger) كان مردود الاستخلاص يقدر بـ 0.014%، 0.01%، 0.025% و 0.028% على الترتيب، ثم تم إجراء التحليل الكيميائي لهذه الزيوت لمعرفة التركيبة الكيميائية لها.

في دراسة قامت بها **Najla Trabelsi** و معاونوها (**2012**)[24] تم فيها عزل مركبات و تقدير الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلص المائي و خلات الايثيل و من أهم ما تم فصله:

المركب	R
Epigallocatechin	H
Epigallocatechin-3-O-gallate	Galloyl





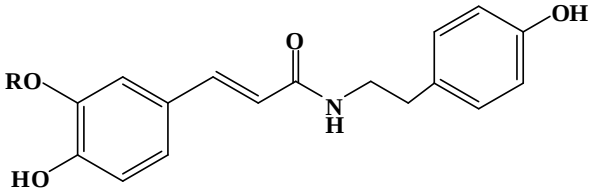
الشكل (4.I): بنية Gallocatechin

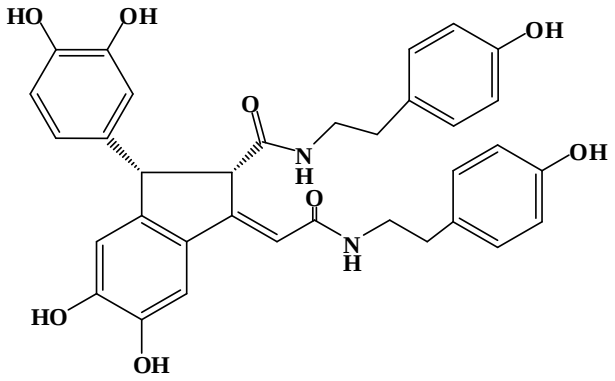
و قامت **Mounira Krifa** و معاونوها (2013)[25] بدراسة تهدف إلى تقييم المستخلص المائي لنبتة *L.guyonianum* في كبح الخلايا هيلا السرطانية المسببة لسرطان عنق الرحم.

و في دراسة أخرى لـ **Mounira Krifa** و معاونوها (2014)[26] و التي قامت فيها بدراسة تأثير هذا المستخلص المائي على الخلايا السرطانية B16F10 المسببة لسرطان الجلد (ميلانوم)

و في دراسة أخرى لـ **Najla Trabelsi** و معاونوها (2014)[27] على طور خلات الايثيل في نظام الاستخلاص (4-6) (At/H_2O) تم فيها عزل ثلاث مركبات جديدة و هي:

R	المركب
H	N-E-Coffeoyl tyramine
CH3	tyramine N-E-feruloyl





الشكل (5.I): بنية Limoniastramide

نلاحظ من هذه الدراسات السابقة:

- ✓ جميع الدراسات تمت على نبات منطقة واحدة و هي تونس و عدم وجود دراسة على نبات *L.guyonianum* في الجزائر.
- ✓ تركيز على استخلاص المركبات الفعالة بمذيبين وهما الميثانول والايثانول.
- ✓ عدم دراسة الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات الفينولية لنبات *L.guyonianum*
- ✓ عدم وجود دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلصات الفينولية لنبات *L.guyonianum* على تآكل الفولاذ الكاربوني أو أي معدن معين.

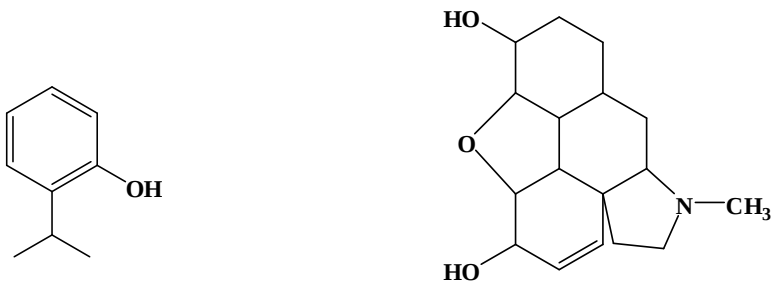
الفــصل الثــاني

المركبات الفينولية الطبيعية

II .1. تعريف المركبات الفينولية:

تتميز المركبات الفينولية بوجود حلقة بنزينية واحدة على الأقل، حاملة لمجموعة هيدروكسيلية حرة أو مرتبطة بوظيفة أخرى (إيثر، أستر، سكر) غير أن تعريفا كيميائيا صرفا للفينولات بهذه الطريقة يعد غير كاف لتشخيص المركبات الفينولية النباتية[28]، إذ أن هناك منتجات أيضية ثانوية أخرى تشمل هذا التعريف أيضا و لكنها تنتمي إلى مجموعات كيميائية نباتية مختلفة مثل بعض القلويدات كالمورفين (Morphin) و بعض التربينات كالتيمول (Thymol) التي تضم في بنائها حلقة بنزينية و مجموعة هيدروكسيل فينولية مما يستوجب إدخال شرط الاصطناع الحيوي لحصر حدود هذه المجموعة[29]، و عليه ليكون تعريف المركبات الفينولية أكثر ضبطا، يستوجب أن يكون على النحو التالي:

مشتق غير أزوتي حاوي على حلقة بنزين أو أكثر تحمل مجموعة هيدروكسيل حرة أو مرتبطة بوظيفة أخرى اصطنعت حلقاتها العطرية إما من حمض شيكيميك أو عديد الأسيتات[30].



Thymol **Morphine**

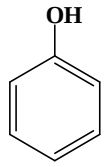
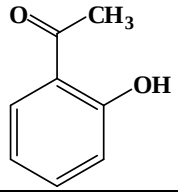
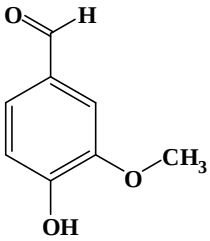
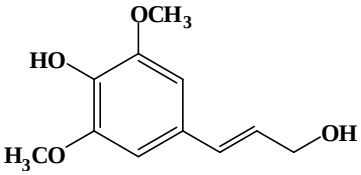
الشكل (II .1): يوضح نموذجين لمركبين غير فينوليين

II .2. تصنيفها [31, 32]:

تصنف المركبات الفينولية بعدة طرق فحسب العالم Marborne et Simmonds (1964) تم تصنيفها إلى مجموعات على أساس عدد ذرات الكربون في الجزيء، و حسب العالم Swain et Baten -Smith (1962) تم تصنيفها تبعا لتعقيداتها حيث قسمت إلى ثلاث مجموعات و هي:

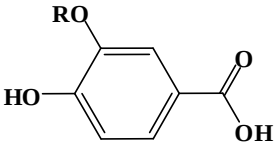
II .1.2. مركبات فينولية قليلة الانتشار: من الشكل C_6، C_6 -C_1، C_6 -C_2 و C_6 -C_3 كما موضح في الجدول (1.II)

الجدول (1.II): المركبات الفينولية قليلة الانتشار

الشكل	الصيغة		الشكل	الصيغة	
C_6		phenol	C_6 -C_2		2-hydroxyacétatophenone
C6 -C1		Vanillin	C_6 -C_3		Alcool Sinapylique

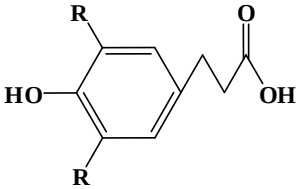
II .2.2. مركبات فينولية واسعة الانتشار:

II .1.2.2. الأحماض الفينولية: و تتمثل في أحماض بنزويك C_6-C_1 و أحماض سيناميك C_9، كما موضح في الجدولين (2.II) (3.II).



الجدول (2.II): أهم هياكل أحماض بنزويك

R	المركب
H	Ac.Proto catechique
CH_3	Ac.Vanilliq



الجدول (3.II): أهم هياكل أحماض سيناميك

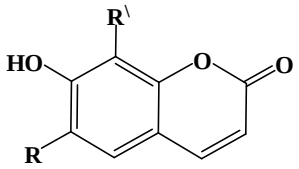
R	المركب
H	Ac.Coumarique
OCH_3	Ac.Sinammique

II .2.2.2. الكومارينات:

اشتق اسمها من coumarou *(Dipteryx odorata Willd)* و تعني فول التونكا[33]، و هي أول شجرة استخلص منها[34] من قبل الباحث Vogel سنة 1820[33, 35]، ذات الهيكل C_6-C_3 تشكل السلسلة C_3 حلقة متغايرة اكسجينية[31] في الموقع 3 [32]، كما موضح في الجدول (4.II).

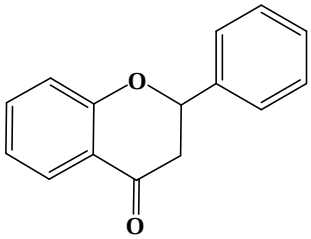
الجدول (4.II): أهم هياكل الكومارينات

المركب	R\	R
froxétine	H	OCH_3
dophenétine	OH	H



II .3.2.2. الفلافونويدات:

اكتشفت الفلافونويدات من طرف عالم الكيمياء Albert Szent-Györgyi[36]، تحتوي على 15 ذرة كربون[37] موزعة على الشكل C_6-C_3-C_6[38]، تتكون من حلقتين عطريتين مرتبطة بثلاث ذرات كربون التي تشكل حلقة اكسجينية[39]، و صيغته في الشكل (2.II).



الشكل (2.II): يوضح الهيكل الأساسي للفلافونويدات

دور الفلافونويدات :الفلافونويدات موجودة في النباتات ولها فوائد صحية متنوعة من بينها:

- ✓ الوقاية من أمراض القلب، الأوعية الدموية[40, 41]، الاضطرابات العصبية[40]، تصلب الشرايين، مرض الزهايمر، تنشيط امتصاص الكولسترول[37] التهاب الأمعاء و المفاصل الروماتيزمي[39].
- ✓ مضادة للسرطان، الالتهابات[41]، هشاشة العظام[42]، الفيروسات والمكروبات.

II .3.2. مركبات فينولية في صورة بوليميرات: و هي التانينات (Tannins) و ليقنين (Legnines)

II .1.3.2. التانينات:

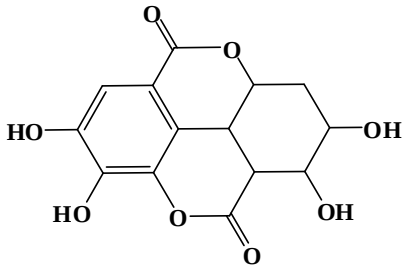
ذات أوزان جزيئية تتراوح من 500 إلى 3000 وحدة، ترتبط فيما بينها بروابط C_4-C_8 أو C_4-C_6 تستخدم لدباغة الجلود[43]، قابلة للذوبان في المذيبات القطبية و تنقسم إلى مجموعتين تانينات متحللة و مكثفة[44] .

- **التانينات المتحللة (المميهة):**

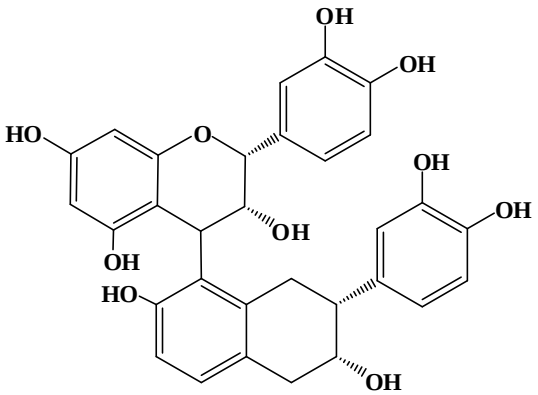
هي جزيئات معقدة تحتوي روابط استريه تحللها ينتج شق سكري و شق فينولي هو حمض الغاليك[45]، تذوب في الماء و تعطي اللون الأزرق مع كلوريد الحديد[46]، و صيغتها في الشكل (3.II).

- **التانينات المكثفة:**

تتألف من وحدات فرعية flavone-3-ols (Catechin)[47]، و تعطي اللون الأخضر مع كلوريد الحديد[46] وصيغتها في الشكل (4.II).



الشكل (3.II): يوضح بنية التانينات المتحللة



الشكل (4.II): يوضح بنية التانينات المكثفة

الفـصل الثـالث

الجذور الحرة ومضادات الأكسدة

III .1.الجذور الحرة

III .1.1. تعريف الجذور الحرة :

الجذور الحرة هي أصناف كيميائية[48] ذرية أو جزيئية[49] تملك إلكترونا حرا أو أكثر[50] في مدار التكافؤ[49, 51] و هو السبب في عدم استقرارها، و هي عبارة عن شظايا جزيئية[52] قادرة على وجود مستقبل[49] [52]تنشأ عند استخدام الخلايا الأكسجين لتوليد الطاقة[53]، شديدة التفاعل[51, 54, 55]تسعى للاستقرار من خلال اقترانها مع جزيئات بيولوجية مثل الدهون، البروتينات، الأحماض النووية[56] و الكربوهيدرات[57] .

III .2.1. مصادر الجذور الحرة :

يتم إنشاء الجذور الحرة من مصادر داخلية[58] نتيجة عدة وظائف الداخلية للجسم[49] من قبل الخلايا الحية نتيجة العمليات الفيزيولوجية و البيوكيميائية في الجسم[56] مثل تنشيط الخلايا المناعية، التهابات، الإجهاد العقلي، الخلايا البالعة، الميتوكوندريا[59] و فقر الدم[49]، و مصادر خارجية[49, 58] عند تعرض الجسم لبعض المواد البيئية السامة[49]، تنتج عن تلوث الهواء، المياه و التدخين[58, 59] تناول الكحول، المعادن الثقيلة (الكادميوم، الزئبق، الرصاص و الحديد)، مخدرات[60]، المذيبات العضوية[58]، الأشعة فوق البنفسجية[59]، الأدوية و مبيدات الحشرات[59] [58].

III .3.1. أنواع الجذور الحرة : تنقسم الجذور الحرة من حيث :

- **الشحنة:**

متعادلة الشحنة منها الأحادية تحتوي الكترونا منفردا واحدا مثل هيدروجين ($H^{\bullet}$)، كلور($Cl^{\bullet}$)، فلور($F^{\bullet}$)، جذور الميثيل ($CH_3^{\bullet}$) و جذور الايثيل ($C_2H_5^{\bullet}$)، و الثنائية تحتوي على إلكترونين منفردين أو أكثر (غير مزدوجة) مثل: ($NH^{\bullet}$)، جذور الميثيلين ($CH_2^{\bullet}$)، و هي أشد فعالية و أقل عمرا من الجذور الأحادية، موجبة و سالبة الشحنة فهي شديدة الفعالية و ذات أعمار قليلة جدا مثل ($H_2O^{+\cdot}$) ($CH_4^{+\cdot}$) ($\dot{N}H_3$) ($\dot{H}_6C_6$).

- **استقرارها:**

جذور حرة غير مستقرة لها أعمار حياة قصيرة جدا تتراوح إلى المايكرو ثانية أو أقل وتصل حتى البيكوثانية (10^{-12} ثانية) غير مستقرة في الظروف الاعتيادية مثل الهيدروجين، الكلور، الفلور و الجذور التي لها وزن جزيئي منخفض، و مستقرة لها أعمار طويلة تقدر بالثواني أو الدقائق أو الساعات و حتى بالأيام مثل (DPPH).

III .4.1. آلية تشكل الجذور الحرة [59] :

الجذور الحرة يمكن أن تتشكل كما يلي:

✓ انشطار الرابطة التساهمية من الجزيء الطبيعي مع احتفاظ كل شظية بالإلكترونات المقترنة

$$A : X \longrightarrow A^{*} + X^{*}$$

✓ إضافة إلكترون منفرد لجزيء طبيعي

$$X^{\bullet} + e^{-} \longrightarrow X^{-\bullet}$$

III .5.1. دور الجذور الحرة:

الجذور الحرة لها دور مزدوج إما أن تكون ضارة أو نافعة للأنظمة الحية ففي حالة انخفاضها وفي شروط معتدلة تلعب الجذور الحرة دورا حيويا:

- قتل الجراثيم باستخدام إنزيم الميليوبروكسيداز و ذلك عن طريق تحفيز من بيرو كسيد الهيدروجين[61].
- تمايز الخلايا بشكل عام تؤدي إلى ارتفاع معدلات التنفس المقاومة للسيانيد[62، 63].
- للحفاظ على الوظائف الفسيولوجية الطبيعية للجسم أساسا في الجهاز المناعي، إنضاج هيكل الخلية، اليات عمل الخلايا[49].

III .6.1.الأمراض الناجمة عن الجذور الحرة:

تتسبب الجذور الحرة في العديد من الأمراض التي تصيب الإنسان بما في ذلك:

✓ اضطرابات الأعصاب[64، 65] مثل مرض الزهايمر، مرض باركنسون، التصلب المتعدد، التصلب الجانبي الضموري، فقدان الذاكرة و الاكتئاب[65].

✓ الاضطرابات الرئوية مثل التهاب الرئة، مرض الربو، مرض الانسداد الرئوي المزمن و أمراض الكبد[65].

✓ الاضطرابات الكلوية مثل التهاب الكلية و الفشل الكلوي المزمن[65].

✓ التهاب المفاصل الروماتيدي و البنكرياس[65].

✓ أمراض الجهاز الهضمي مثل القرحة المعدية، التهاب القولون و الأمعاء[65].

✓ ارتفاع ضغط الدم و الصدمات النفسية[65].

- ✓ الايدز و الأورام السرطانية[64, 65] مثل سرطان الرئة، سرطان المستقيم، سرطان الدم، سرطان المبيض و سرطان الثدي، تثبيط المناعة و العقم[65].
- ✓ أمراض القلب و الأوعية الدموية[65, 66] مثل تصلب الشرايين[64, 67]

III .7.1. عمل الجذور الحرة:

الجذور الحرة تشارك في سلسلة تفاعلات، تؤدي إلى تجديد جذري يمكن أن تبدأ دورة جديدة من التفاعلات، و تتم هذه التفاعلات على ثلاث مراحل[68]

- **مرحلة البدء**: يتم فيها تشكيل الجذر

$$LH + R^{\bullet} \longrightarrow L^{\bullet} + RH$$

- **مرحلة النشر**: في هذه الخطوة الجذور الحرة تجدد سلسلة من تفاعلات

$$L^{\bullet} + O_2 \longrightarrow LOO^{\bullet}$$

$$LH + LOO^{\bullet} \longrightarrow LOOH + L^{\bullet}$$

$$L^{\bullet} + O_2 \longrightarrow LOO^{\bullet}$$

- **مرحلة النهاية**: في هذه المرحلة يتم تجميع الجذر الحر

$$L^{\bullet} + L^{\bullet} \longrightarrow LL$$

$$LOO^{\bullet} + LOO^{\bullet} \longrightarrow LOOL + O_2$$

$$LOO^{\bullet} + L^{\bullet} \longrightarrow LOOL$$

III .2. مضادات الأكسدة:

III .1.2. تعريفها:

هي جزيء أو ايون أو جذر مستقر نسبيا قادرة على تأخر أو منع أكسدة جزيئات أخرى[69] تحمي الخلايا من الأضرار التي تسببها الجزيئات غير المستقرة و التي تعرف بالجذور الحرة[70]، و تتكون من مجموعتين رئيسيتين هما منع بدء الأكسدة و إبطاء تطور سلسلة التفاعلات[71]، حيث تعرف على انها أي مادة تكون بتركيزات منخفضة مقارنة بما كانت عليه المواد القابلة للأكسدة[57] تؤخر أو ربما تمنع أكسدتها[57, 69] و توجد بوفرة

في الفواكه، الخضروات، الحبوب، المكسرات، بعض اللحوم، الدواجن و الأسماك[70]، فهي تلعب دورا كبيرا في تأخر تفاعلات أكسدة دهون المنتجات الغذائية [72].

III .2.2. آليات مضادات الأكسدة:

لمضادات الأكسدة عدة آليات تتمثل في كسر سلسلة تفاعلات جذرية، امتصاص الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، كبح الجذور الحرة، توقيف انتقال الالكترونات و إزالة المعادن الثقيلة بالاستخلاب [57, 73].

III .3.2. تصنيف مضادات الأكسدة:

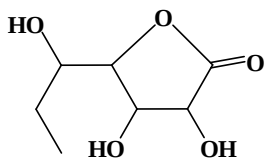
تصنف وفقا لآلية عملها، مضادات الأكسدة الطبيعية و هي كسر سلسلة تفاعلات المواد المضادة للأكسدة ، و مضادات الأكسدة الاصطناعية و تعتبر وقائية[74].

III .1.3.2. مضادات الأكسدة الطبيعية:

اكتسبت مضادات الأكسدة في الآونة الأخيرة اهتماما متزايدا نظرا لأهميتها فمنها المصنعة من قبل الجسم البشري مثل إنزيمات، بروتينات و منها ما يتم الحصول عليه من المواد الغذائية التي نتناولها مثل فيتامينات، كاروتينات وفلافونويدات[75]، و عليه فان مضادات الأكسدة الطبيعية تحمي الجسم من الجذور الحرة و تؤخر تقدم الكثير من الأمراض المزمنة و كذلك أكسدة الدهون التي ينتج عنها زنخ الأطعمة[76].

- **فيتامين ج Acide Ascorbique(C):**

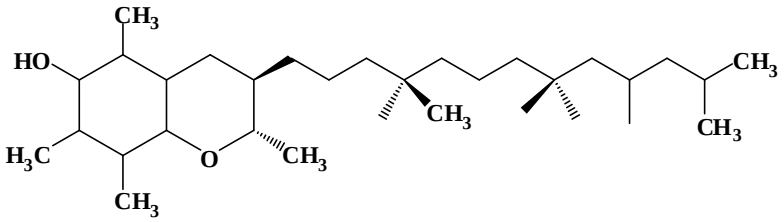
مادة بلورية لا يذوب في الدهون[77] لا يمكن تصنيعه من قبل الجسم البشري[78-80]، نقصه يودي إلى داء الإسقربوط (التهاب اللثة)، تلف الأوعية الدموية، تورم العظام (المفاصل)، يتم الحصول عليه من الحمضيات، الفلفل، البقدونس، الفواكه و خاصة التوت[75] الكشمش الأسود[81]، و صيغته في الشكل (1.III).



الشكل (1.III): يوضح بنية Ascorbic Acid

❖ **فيتامين هـ (E):**

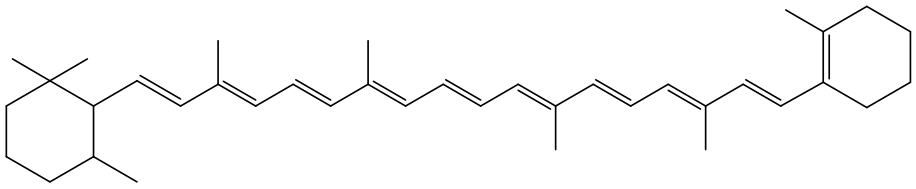
فيتامين E (tocotrienols tocopherols)[82] اسمه العلمي توكوفيرول (tocopherol)[83]، من العناصر الغذائية الهامة[84] يذوب في الدهون[85, 86] و المذيبات العضوية[87] نقصه يودي إلى فقر الدم الانحلالي، التهاب الشبكية[85] يتم الحصول عليه من النباتات، موجود في زيوت نباتية، البذور، القمح[75] الدهون[75, 88] يضاف بكميات 300ppm -500ppm في الأغذية [89]، و صيغته موضحة في الشكل (2.III).



الشكل (2.III): يوضح بنية Vitamin E

❖ **الكاروتينات:**

هي مواد صبغية[75] قابلة للذوبان في الدهون[90, 91]، مسؤولة على لون الأزهار و الفواكه[90]، نقصها يؤدي إلى إعتام عدسة العين، أمراض القلب و الأوعية الدموية[92]، موجودة في الخضر و الفواكه[93] مثل الليكوبين في الطماطم [75]، اللوتين في السبانخ [94] بيتا كروتين في الجزر، صيغته موضحة في الشكل (3.III).



الشكل (3.III): يوضح بنية β-Carotene

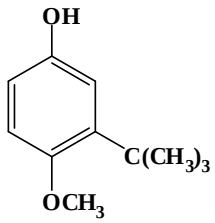
III .2.3.2.مضادات الأكسدة الاصطناعية:

تستخدم مضادات الأكسدة الاصطناعية على نطاق واسع كمضافات غذائية نظرا لأدائها العالي، انخفاض التكلفة و توفرها الواسع[95]، و مؤخرا زاد الاهتمام بمضادات الأكسدة الاصطناعية لأن هذه المغذيات تعتبر علاجية و وقائية، تستخدم في الصناعات الغذائية[96]، الأدوية[97]و مستحضرات التجميل[95, 97] لمنع أكسدة الدهون.

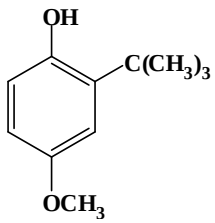
و هناك أربع مضادات أكسدة اصطناعية تستخدم على نطاق واسع في الأطعمة و هي BHT،PG،TBHQ و BHA

❖ **:(BHA)Buthyl hydroxyl anizole**

هو عبارة عن مزيج من 3-tert-butyl-4-methoxyphenol و 2-tert-butyl-4- methoxyphenol[77] [98] و من أهم خواص هذين المركبين هو قدرتهما على المحافظة على قابليتهما كمواد مضادة للأكسدة في الغذاء أثناء التسخين، و كذلك من خواص هذا المركب ابيض شمعي، له درجة انصهار منخفضة، يذوب في المذيبات العضوية و لا يذوب في الماء[77] و يسمح بإضافته بتركيز لا يزيد عن 0.02%[99, 100] و الكمية المسموح بتناولها هي 1mg/ kg في اليوم[101]، و صيغته موضحة في الشكل (4.III).



3-tert-butyl- 4-methoxyphenol

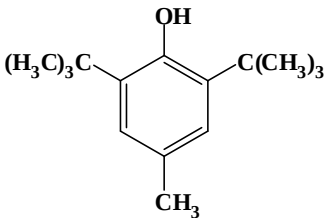


2-tert-butyl- 4-methoxyphenol

الشكل (4.III): يوضح بنية BHA

❖ **:(BHT) Buthyl hydroxyl toluéne**

يعتبر من مضادات الأكسدة التي تصنع تجاريا لاستعماله في المنتجات البترولية، ذو لون أبيض بلوري يعطي اللون الأصفر في الأغذية، لا يذوب في الماء لكنه يذوب في الدهون[77] و المذيبات العضوية قليلة القطبية [102]. يسمح بإضافته بتركيز لا يزيد عن 200ppm للأغذية[103] و الكمية المسموح بتناولها هي 0.25mg/ kg في اليوم[101]، و صيغته موضحة في الشكل (5.III).



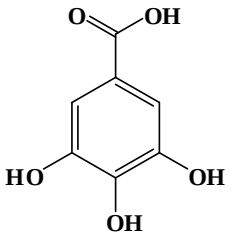
الشكل (5.III): يوضح بنية BHT

❖ **حمض الغاليك:**

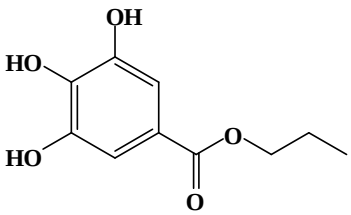
ينتشر في النباتات، يذوب في الماء و قليل الذوبان في الزيوت[77] مضاد للخلايا السرطانية دون الضرر بالخلايا الطبيعية[104]، يوجد في العنب، الفراولة، الأناناس، الموز، الليمون و الشاي[105]، و صيغته موضحة في الشكل (6.III).

❖ **بروبيل الغالات:**

يذوب في الماء و قليل الذوبان في الزيوت[77] يتم استخدامه في الأغذية المصنعة، مستحضرات التجميل [106] الدهون و الزيوت[107] لمنع أكسدة الدهون غير المشبعة[108]، و صيغته موضحة في الشكل (7.III).



الشكل (6.III): يوضح بنية AG



الشكل (7.III): يوضح بنية GP

III .4.2. شروط إضافة مضادات الأكسدة:

لإضافة هذه المواد في الأغذية يجب أن يشترط فيها ما يلي:

- ✓ درجة السمية ضعيفة و فعالة بتركيز منخفض في أنواع عديدة من الدهون[109].
- ✓ عدم إضافة رائحة غير مرغوب فيها[109].
- ✓ نزع نكهة مرغوب فيها[99].
- ✓ إضافة نكهة غير مرغوب فيها[100]

إن إضافة فائض من مضادات الأكسدة في الغذاء ينتج عنه تسمم أو طفرات و بالتالي تعرض صحة الإنسان للخطر لهذا في معظم البلدان تكون إضافة مضادات الأكسدة في الأغذية المصنعة محدودة بدقة[95].

الفصل الرابع

عموميات حول البكتيريا

IV .1. تعريف البكتيريا:

البكتيريا مفردها بكتريوم و هذه التسمية جامعة بدلا من كلمة الجراثيم و هي عبارة عن كائنات مجهرية دقيقة، يتراوح قطرها بين واحد و اثنين ميكرون، و تعتبر الريكتسيا اصغر أنواع البكتيريا و هي جسيمات مستديرة يبلغ قطرها 2µ ، تسبب بعض الأمراض كالتيفوس و حمى الخنادق للإنسان و الحيوان[110].

IV .2. تصنيف البكتيريا: تصنف البكتيريا إلى عدة أصناف:

IV .1.2. من حيث توزيع اسواطها[111]:

- **بكتيريا وحيدة السوط:** يخرج سوط واحد من أطراف الخلية.
- **بكتيريا سوطية الطرف:** تخرج مجموعة من الاسواط من أحد أطراف الخلية.
- **بكتيريا سوطية الطرفين:** تخرج مجموعة من الاسواط أو سوط واحد من كلا الطرفين.
- **بكتيريا ذات اسواط عديدة:** تخرج الاسواط من جميع أطراف الخلية.

IV .2.2. من حيث الشكل[111]:

- **العصوية:** خلاياها تأخذ شكل العصويات الصغيرة تحت المجهر
- **الكروية:** خلاياها تأخذ شكل الكريات الصغيرة تحت المجهر
- **الحلزونية:** خلاياها تأخذ شكل الحلزوني
- **الواوية:** خلاياها تأخذ شكل الواو أو الضمة العربية

IV .3.2. من حيث الوسط الذي تعيش فيه [111]:

- **بكتيريا هوائية:** وهي التي تعيش في وجود الهواء الجوي، وتعتبر المصدر الأساسي لتسمم المواد الغذائية مثل *Neisseria*
- **بكتيريا لا هوائية:** وهي التي تعيش في غياب الهواء الجوي مثل *Closiridium*
- **بكتيريا لا هوائية اختيارية:** و هي تعيش و تنمو في غياب أو وجود الهواء الجوي مثل *E.Coli*

IV .4.2. من حيث التغذية[111]:

- **بكتيريا ذاتية التغذية:** التي تستهلك الكربون للنمو.
- **بكتيريا عضوية التغذية:** التي تتحصل على الكربون من تحليل المواد كالسكر.

IV .5.2. من حيث طريقة التلوين[112]:

و توضح الاختلاف في تركيب جدار الخلية و هذا عن طريق التلوين و تسمى تقنية غرام نسبة للعالم Gram سنة 1884

- **موجبة الغرام:** عند تلوينها تمتص اللون وتظهر أرجوانية اللون.
- **سالبة الغرام:** تحرر صبغة وتظهر حمراء.

و جدار الخلية موجبة الغرام (gram positive) اسمك من جدار الخلية سالبة الغرام (gram négative)

IV .6.2. من حيث الأثر على الإنسان: وتقسم إلى ثلاثة أقسام وهي:

- **البكتيريا النافعة:**

تعيش في أمعـاء الإنسان والحيوان فهي تساعـد على الهضم والقضـاء على الكائنات الحيـة الضارة، و البكتيريا الموجودة في الأمعاء تفرز بعض الفيتامينات الضرورية للجسم، و تتدخل في بعض الصناعات كصناعة بعض منتجات الألبان أما المتعايشة في التربة فتحلل أجسام الكائنات الحية بعد موتها[113].

- **البكتيريا الانتهازية:**

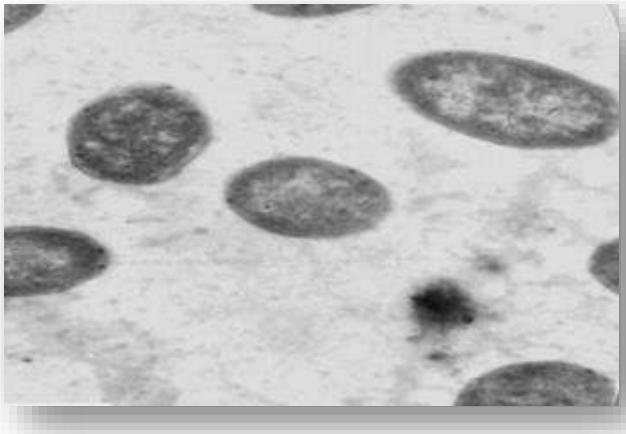
تعيش في الجسم دون أن تسبب له أضرارا صحية، تودي إلى انخفاض مناعة الجسم لأي سبب من الأسباب و تتحول إلى بكتيريا ضارة، فمثلا إذا تكاثرت البكتيريا في الحلق أسرع من قدرة الجسم على التخلص منها فيصاب الإنسان بالتهاب الحلق و كذلك الحال بالنسبة لمرض التهاب اللوزتين[113] .

- **البكتيريا الضارة:**

تدخل هذه البكتيريا إلى الجسم عن طريق الأنف، الفم والمسامات، تسبب العديد من المشاكل الصحية و الأمراض مثل الكوليرا، الجـذام، الالتهابات الرئـوية، التيفوئيد والسعال الديكي[113]، و من البكتيـريا الضـارة والمسببة للأمراض نذكر:

- **بكتيريا الايشيريشيا كولي *Escherichia Coli* :**

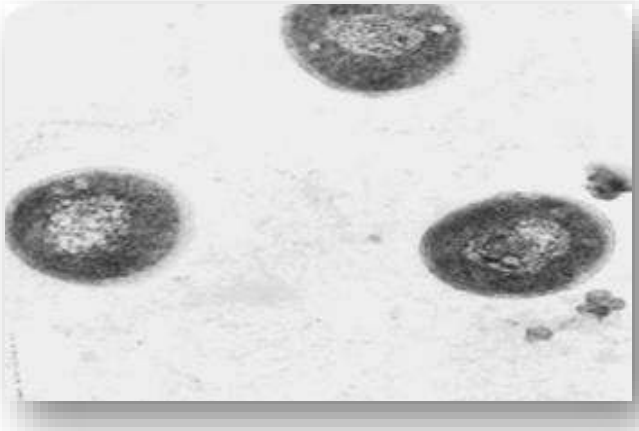
هي بكتيريا سالبة الغرام، اختيارية و متحركة على شكل عصيات ذات أبعاد من 1µm إلى 3µm توجد في أمعاء الإنسان و الحيوان[114]، و تسبب العديد من الأمراض منها أمراض الجهاز البولي، الإسهال الحاد القاتل، التهاب السحايا، تسمم الدم و الالتهابات المعوية[115].



الشكل (1.IV): صورة موضحة بالفحص المجهري للبكتيريا *E.Coli*[116]

- **بكتيريا المكورات الذهبية العنقودية *Staphylococcus aureus*:**

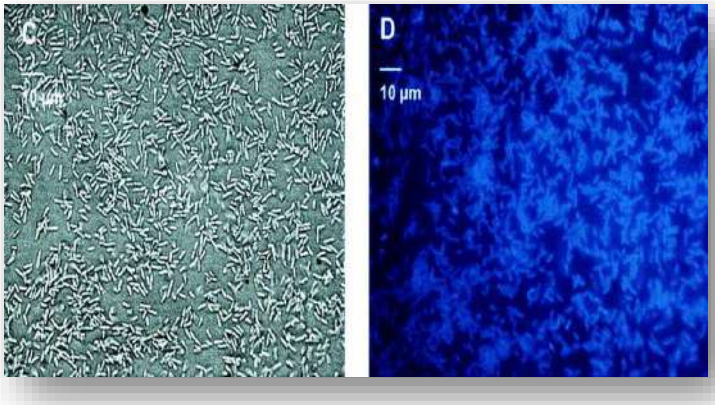
تم اكتشافها من طرف باستور و كوخ في 1877-1978 و هي موجبة الغرام[117]، ترتبط في مجموعات على شكل عنقود عنب قطرها حوالي 1µm غير متحركة، توجد في الإنسان إلا أنها تسبب العديد من الأمراض مثل التهاب الجلد، التهاب الأذن الوسطى، تسمم الدم و هي أيضا مسؤولة عن التسمم الغذائي عدوى المستشفيات [118].



الشكل (2.IV): صورة موضحة بالفحص المجهري للبكتيريا *S. aureus*[116]

- **بكتيريا الزوائف الزرقاء *Pseudomonas aeruginosa* :**

هي عبارة عن جراثيم بيضاوية أو عصوية الشكل سالبة الغرام يتراوح طولها بين 1µm و 5µm أما عرضها يتراوح بين 1µm و 0.5µm، تعيش في درجة حرارة بين 45°C - 4، و ممرضة تسبب التهابات الجهاز التنفسي و المسالك البولية[119].



الشكل (3.IV): صورة موضحة بالفحص المجهري للبكتيريا *P. aeruginosa*[120]

3. IV. تعريف المضادات الحيوية:

استعملت كلمة المضادات الحيوية لأول مرة من طرف العالم Vullemin سنة 1889 و عرفها بأنها الظروف التي يقتل تحتها كائن حي من طرف كائن حي أخر ليحتفظ هذا الأخير بحياته و وجوده، و في سنة 1945 عرفها Waksman بأنها ظاهرة ترجع إلى إفراز مواد كيماوية توثر سلبا عن الميكروبات[121].

4. IV. أنواع المضادات الحيوية:

يعتمد تصنيف المضادات الحيوية على حسب الوظيفة الأساسية في الجسم و التي تنقسم إلى قسمين[122]

- **مضادات حيوية كابحة لنشاط الخلية البكتيرية:**

تمنع تكاثر الخلية البكتيرية وهو ما يساعد في القضاء عليها مثل سلفوناميد و كلورامفينكول

- **مضادات حيوية قاتلة للخلية البكتيرية:**

بالتأثير على جدار خليتها، أو تتسبب في انتفاخ خليتها وانفجارها، أو بمنع تكوين مادة البروتين داخل خليتها مثل: Ampicillin، Gentamicin، Penicillin.

IV .5.2. دراسة حساسية الميكروب:

لتحديد تأثير نشاط المضاد الحيوي تنقسم الطرق القياسية إلى قسمين[121, 123]

❖ الطرق الميكروبيولوجية:

هي الطرق التي تعتمد على زرع البكتيريا في البيئات الصناعية لتحديد نشاط المضاد الحيوي، ومنها اختبار الحساسية و يتم باختبار الانتشار في أطباق الآجار (Dissemination method)، و يتم بطريقتين وهما اختبار التخطيط الإشعاعي و اختبار الأقراص و هي الأكثر استعمالا

❖ الطرق التقنية:

وهي التي تعتمد على استخدام التقنيات المتطورة و تستخدم في حال طلب سرعة التشخيص أو عجز الطرق الميكروبيولوجية، و من هذه الطرق:

- قياس العكارة
- قياس الكدر
- قياس النشاط الإنزيمي

الفصل الخامس

عمـــــوميات حـــول التـــــآكل

V .1. تعريف التآكل:

التآكل هو هجوما مدمرا للمعدن[124, 125] نتيجة لتفاعل كيميائي (تآكل جاف) و كهر وكيميائي (تآكل رطب) مع الوسط المحيط به[125, 126]، و يطلق عليه الصدأ في حالة تآكل الحديد أو حديد و خلائط و بالتالي المعادن غير حديدية تتآكل و لكن لا تصدا[125].

IV .2. أنواع التآكل:

IV .1.2. التآكل الكيميائي:

عبارة عن أكسدة مباشرة بواسطة معادن سائلة، انصهار الهاليدات و محلول غير مائي[127].

IV .2.2. التآكل الكهروكيميائي:

يكون تآكل بالغمر، تآكل تحت الأرض، تآكل بالهواء و هو عبارة عن تفاعل انودي و كاتودي يحدث في وجود محلول الكتروليتي[127].

IV .3. مظاهر التآكل:

التآكل له عدة مظاهر إما يكون متجانس بحيث أن يحدث على سطح المعدن بنفس الدرجة، أو يكون موضعيا في حال كان التآكل حاصل فقط في مناطق صغيرة من السطح، ومن مظاهره:

IV .1.3. التآكل الموحد أو العام:

من أكثر أنواع التآكل شيوعا و أقلها خطورة لأنه يمكن التنبؤ به بانخفاض سمك السبيكة[128]، و هو يحدث على كامل السطح بنفس المعدل[129, 130] طرق الحماية متاحة و تكون فعالة و تتمثل في الطلاء، تغيير الوسط أو المادة[128].

IV .2.3. التآكل بالنقر:

يعتبر من اخطر أشكال التآكل[130]، و تكمن خطورته في حدوث ثقب ضيقة و مغطاة يصعب التنبؤ بها[128]، و هو هجوم موضعي في أماكن معينة من المعدن مما يودي إلى حفر صغيرة تخترق المعدن و ربما إلى ثقوب[130] يحدث في أوساط تحتوي على كلوريد، بروميد، يوديد و ايونات فوق الكلورات[128].

IV .3.3. التآكل الانتقائي أو الاختياري :

و هو عبارة عن إزالة احد مكونات السبيكة بشكل انتقائي[130]، و تتم آليته بنزع العنصر الأقل نبلا[128] كإزالة الزنك من النحاس الأصفر.

IV .4.3. التآكل التصدعي أو الشقي:

يحدث التآكل بشكل موضعي و يرجع ذلك إلى عامل ميكانيكي[130] ينتج عنه شقوق واسعة و ضيقة في المواد التي يمكن تخميلها مثل الفولاذ المقاوم للصدأ و الألمنيوم، و يحدث بسرعة في الأوساط التي تحتوي على الكلوريد و يمكن أن يحدث في أوساط ملحية أخرى[128].

IV .5.3. التآكل بين الحبيبات:

يحدث بالقرب من حدود حبيبة المعدن [129]، و يكون مصحوبا بتآكل نسبيا في الحبيبات نفسها.

IV .6.3. التآكل الغلفاني:

يحدث هذا النوع من التآكل بين معدنين معدن نبيل والأخر أقل نبلا ويزداد التآكل في هذا الأخير و يمكن الوقاية منه بالحماية الكاتودية و تجنب الرطوبة[128].

IV .4. المثبطات:

على مر السنين تم بذل جهود كبيرة للحصول على مثبطات تآكل مناسبة من أصل عضوي في مختلف الأوساط المسببة للتآكل، و أفادت بعض الأبحاث أن الاستخدام الناجح للمثبطات يكون في وسط حمضي أو قلوي[131]، و إضافته بتراكيز صغيرة (تبطء أو توقف) سرعة التآكل دون التأثير على العنصر الأكال في الوسط[132, 133].

IV .5. تصنيف المثبطات:

- **المثبطات الانودية:**

هي مثبطات تعمل على خفض كثافة التيار الانودي و تزيح كمون التآكل في الاتجاه الموجب[133].

- **المثبطات الكاتودية:**

هي مثبطات تعمل على خفض كثافة التيار الكاتودي و تزيح كمون التآكل في الاتجاه السالب[133].

- **المثبطات المختلطة:**

تعمل على خفض كثافة التيار للتفاعلين معا، مع تغيير طفيف في كمون التآكل[133].

IV .6. طرق دراسة سرعة التآكل:

تتنوع حماية المعادن من التآكل باختلاف العوامل الأكالة المعرضة لها و قد ظهرت عدة طرق لقياس سرعة التآكل و من ثمة قياس كفاءة المثبط منذ ظهور مشكل التآكل و اختلفت باختلاف الوسائل المستعملة و في هذه الدراسة تم استعمال طريقتين، الأولى طريقة الوزنية (الطريقة الكلاسيكية) و الثانية طريقة حديثة و هي الطريقة الالكتروكيميائية.

IV .1.6. الطريقة الوزنية:

هذه الطريقة يمكن إجراؤها بسهولة لأنها لا تتطلب أجهزة خاصة، و لها عدة مساوئ من بينها أنها لا يتم قياس معدل التآكل في المعادن التي تتعرض إلى الثغرات أو الفجوات لأنه في هذه الحالة مساحة انتقال الكتلة تكون متغيرة بالإضافة إلى ذلك تكون الثغرات عميقة إلى قدر يسمح لها باحتواء الالكتروليت مما يوثر على دقة النتائج[134]، و يعتمد مبدأها أساسا على قياس الفرق في الوزن Δm المفقود من العينة ذات المساحة S خلال زمن معين t لغمس العينة في محلول التآكل[133].

IV .2.6. الطرق الالكتروكيميائية:

IV .1.2.6. الطريقة الالكتروكيميائية المستقرة:

- **منحنى الاستقطاب الكهروكيميائي i=f (E) :**

يوضح المنحنى تصرف المعدن النشط و الخامل بالاستعانة بتيار خارجي، و من اجل قيمة للكمون باستعمال جهاز Potentiostat نغير في قيمة الكمون المطبقة على المعدن المدروس و المقاس نسبة لمسرى الكالوميل، و نسجل شدة التيار المار بين المعدن و المسرى البلاتين لرسم منحنى الاستقطاب i=f (E) .

- **منحنى Tafel[135]:**

ويعطي العلاقة بين كثافة التيار وفوق الجهد، و وضع العالم Tafel معاملين و هما:

معامل تفال الانودي: $Ba = RT/\alpha nf$ ، معامل تفال الكاتودي: $Bc = RT/(1-\alpha)nf$

بتعويض معاملات تفال الانودية و الكاتودية في معادلة Bulter-volmer باعتبار إن تركيز المتفاعلات و النواتج متساوية فان المعادلة تأخذ الشكل التالي

$$i=i_0 \exp(\eta/\beta_a) - i_0 \exp(-\eta/\beta_c)$$

$$\eta = E_i - E_d$$

حيث:

η : الاستقطاب الكهروكيميائي ***E_i*** : كمون بوجود تيار ***E_d*** : كمون بغياب التيار (كمون الانحلال)

المجال الانودي لمنحنى تفال:

في الجهة الانودية يكون $\eta/\beta_a >> 1$، و بإهمال الجانب الكاتودي تصبح عبارة كثافة التيار كما يلي:

$$\boxed{i=i_a=i_0 \exp(\eta/\beta_a)} \longrightarrow \textbf{(V.1)}$$

بإدخال اللوغاريتم العشري على العبارة (V.1) و بتعريف ثوابت تفال الانودية

$$a_a = -2.303\, \beta_a \log i_0$$

$$b_a = 2.303\, \beta_a$$

تحصل على معادلة تفال الموضحة في العبارة (V.2) و التي تعرف بمجال تفال الانودي

$$\boxed{\eta = a_a + b_a \log i} \longrightarrow \textbf{(V.2)}$$

المجال الكاتودي لمنحنى تفال:

في الجهة الكاتودية يكون $\eta/\beta_c << -1$، و بإهمال الجانب الانودي تصبح عبارة كثافة التيار كما يلي:

$$\boxed{i=i_c= - i_0 \exp(-\eta/\beta_c)} \longrightarrow \textbf{(V.3)}$$

بإدخال اللوغاريتم العشري على العبارة (V.3) و بتعريف ثوابت تفال الكاتودية

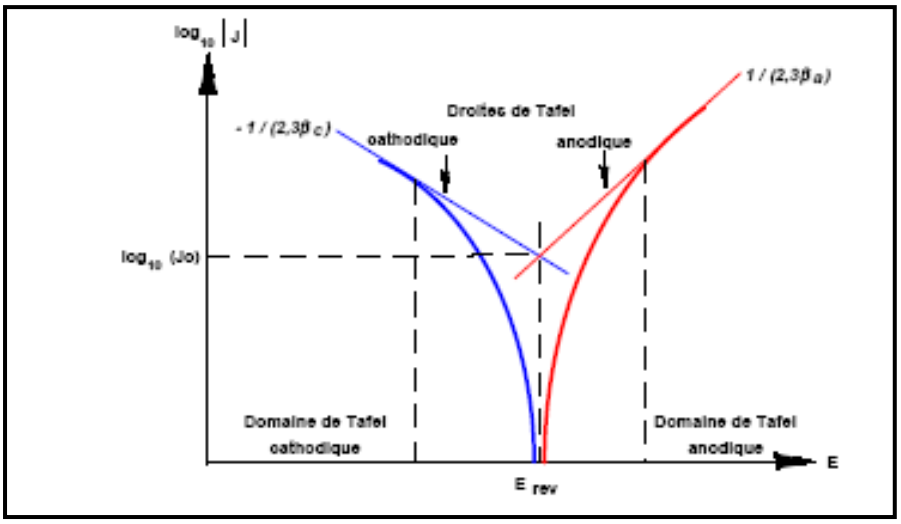
$$a_c = -2.303\, \beta_c \ln i_0$$

$$b_c = 2.303\, \beta_c$$

نحصل على معادلة تفال الموضحة في العبارة (V.4) و التي تعرف بمجال تفال الكاتودي

$$\boxed{\eta = a_c + b_c \log i} \longrightarrow \textbf{(V.4)}$$

و برسم العلاقة Log| i| = f(η) نلاحظ ظهور فرع مصعدي و الأخر مهبطي على شكل مستقيمات تعرف بمستقيمات Tafel كما موضح في الشكل (1.V).



الشكل (1.V): يوضح منحنى Tafel

IV .2.2.6. الطريقة الالكتروكيميائية غير المستقرة :

❖ **طريقة الممانعة الالكتروكيميائية**[133]:

و تتمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغيير جيبي في كمونه (و ذلك بالتغيير في قيمة التواتر f) يعطى بالعلاقة:

$$\Delta E = |\Delta E| \mathrm{Sin} 2\pi ft$$

|ΔE|: سعة التغيير وقيمتها ضعيفة لا تتجاوز 10 mV.

هذا التغيير نحدثه على كمون المسرى الابتدائي Ei سواء أكان مصعدا أو مهبطا في خلية تحليل كهربائي،

و استجابة المسرى للتغيير في الكمون تكون على شكل تغير جيبي في التيار عبارته:

$$\Delta I = |\Delta I| \mathrm{Sin}\,(2\pi ft - \phi)$$

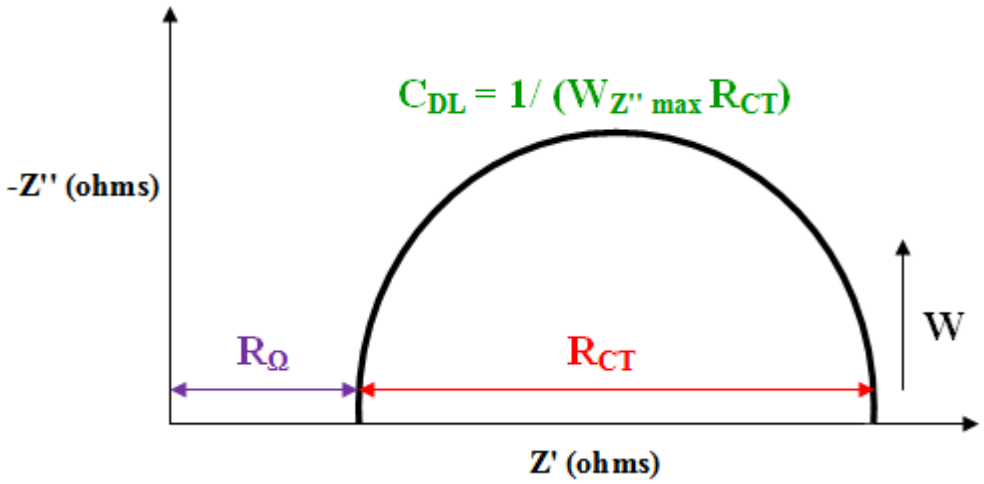
نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة:

$$Z = \Delta E / \Delta I$$

بتغيير قيم التواتر f بواسطة مولد الإشارات نحصل في كل مرة على قيمة للممانعة Z التي تكتب على شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} و التخيلي Z_{im}:

$$Z = Z_{Re} + iZ_{im}$$

مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب وندعو المنحنى الناتج بمنحنى نكويست (Nyquist) كما موضح في الشكل (2.V).



الشكل (2.V): يوضح منحنى Nyquist

البـــــاب الثاني

الدراسـة التجـريبية

الفصـــل الأول

الكشف الكيميائي لمـــواد الأيـــض

الجـــــزء الأول

المواد وطرق الدراسة

1.I. مواد وطرق الدراسة:

1.1.I. المواد و المحاليل الكيميائية المستعملة:

أثناء إنجازنا هذا العمل تم الاستعانة بالمواد الكيميائية الموجودة على مستوى مخبر ترقية و تثمين الموارد الصحراوية الموضحة في الجدول (1.I) .

الجدول (1.I): المواد و المحاليل المستعملة في الكشف الكيميائي

المادة	الشركة	درجة النقاوة
الميثانول (CH_3-OH)	Biochem Chemopharma	99%
الايثانول (C_2H_5-OH)	Biochem Chemopharma	99%
حمض الهيدروكلوريك (HCl)	Biochem Chemopharma	35% - 37%
حمض الإيثانويك ($C_2H_4O_2$)	Biochem Chemopharma	99.5%
كلوروفورم ($CHCl_3$)	Biochem Chemopharma	99.9%
كلوريد الزئبقيك ($HgCl_2$)	Fluka	99%
يوديد البوتاسيوم (KI)	Biochem Chemopharma	99%
نترات البيزموث ($BI(NO_3)_3$)	Riedel de Haem	98%
هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)	Biochem Chemopharma	98%
كبريتات النحاس ($CuSO_4$)	Biochem Chemopharma	99%
كلوريد الحديد الثلاثي ($FeCl_3$)	Biochem Chemopharma	99%
حمض الكبريتيك (H_2SO_4)	Biochem Chemopharma	98% - 96%
حمض انهيدريد ($C_2H_4O_2$)	Riedel de Haem	98%
المغنيزيوم (Mg)	Riedel de Haem	99%
محلول فهلينج A	Prolabo	-
محلول فهلينج B	Prolabo	-

I.2.1. الطرق و الأساليب المستعملة:

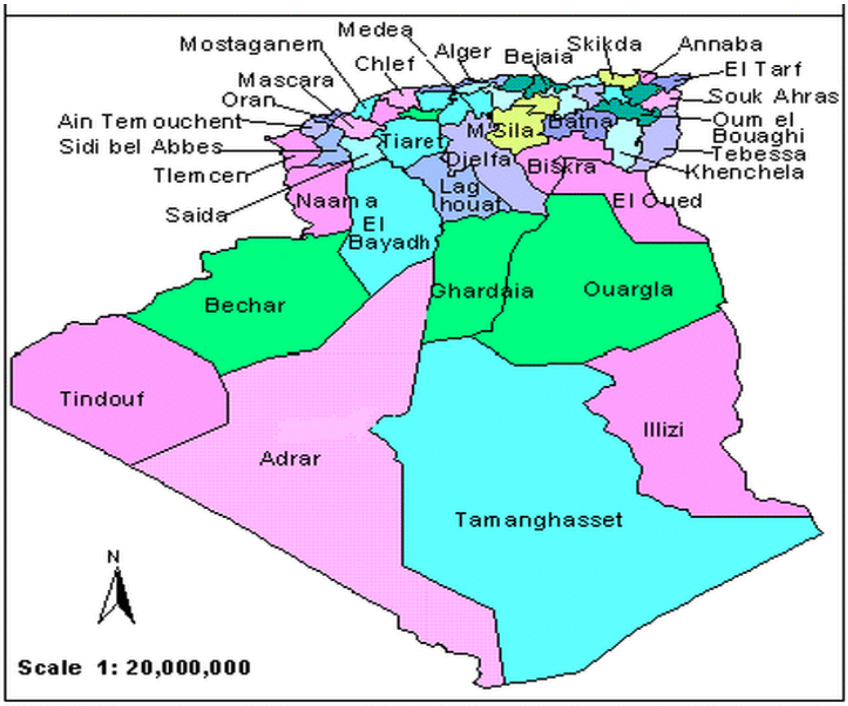
II.1.2.1. جني العينات:

جمعت عينات *L.guyonianum* (الزيتة) من منطقتين، و هي ورقلة و وادي سوف، تقع المناطق المعنية بالدراسة جنوب الجزائر، تمت عملية الجني من دائرة جامعة ولاية وادي سوف في فيفري 2011 و من دائرة الحجيرة ولاية ورقلة في فيفري 2013.

❖ **الموقع الجغرافي:**

ولاية ورقلة: تقع في الجنوب الشرقي من الجزائر، على بعد 800Km من العاصمة الجزائرية، تقدر مساحتها بـ 163233Km، على ارتفاع 134m بين الإحداثيات الجغرافية خط عرض 31°-58° شمالا و خط طول 20°- 5° شرقا[136]، كما هو موضح في الشكل (1.II).

ولاية وادي سوف: تقع في الجنوب الشرقي للعاصمة الجزائرية، على بعد 510Km[137]، بين خطي عرض 7°-33° شمالا و خطي طول 7°-11° شرقا[138]، كما هو موضح في الشكل (1.II).



الشكل (1.I): الموقع الجغرافي لولاية ورقلة و وادي سوف

2.2.1.II. تحضير المادة النباتية:

أجريت عملية التجفيف الجزء الهوائي للمادة النباتية في مكان خاص تحت الظل و جيد التهوية، بعيدة عن الرطوبة، بعد التجفيف يتم سحقها و تخزينها في أكياس ورقية.

3.1.I. الكشف الكيميائي لبعض المواد الفعالة:

استخدمت طرق معتمدة للكشف عن أهم المواد الفعالة في المسحوق الجاف للنبتة .

تحضير المستخلص المائي:

قمنا بنقع 5g من مسحوق المادة النباتية في 30ml من الماء المقطر (100°C)، مصحوبا بالرج لمدة 24h نرشح المزيج للحصول على المستخلص المائي[139] .

1.3.1. I. الكشف عن القلويدات (Alkaloids):

تحضير الكواشف[140]

كاشـف ماير Mayer reagent: و يحضر بإذابة 13.5g من $HgCl_2$ و 5g من KI في لتر من الماء المقطر[140]

كاشـف دراكندورف Dragendorff reagent: يحضر بمزج محلولين[140]:

المحلول 1: يحضر بإذابة 20g من نترات البيزموث في 80ml من الماء المقطر.

المحلول 2: يحضر بإذابة 16g من يوديد البوتاسيوم في 40ml من الماء المقطر.

طريقة العمل: وفقا للطريقة المتبعة من طرف Elangovan, Nyamwamu, Al-Daihan[141-143]، قمنا بنقع 100mgمن الجزء النباتي في 5ml من الميثانول، يرشح المزيج، نمزج 2ml من الرشاحة مع 5ml من HCl بتركيز 1%

أنبوب 1: يحتوي على 1ml من المزيج + قطرات من كاشف ماير

أنبوب 2: يحتوي على 1ml من المزيج + قطرات من كاشف دراكندورف

الملاحظـة: ظهور راسب برتقالي محمر دليل على وجود القلويـدات.

2.3.1.I. الكشف عن الفينولات (Phenols):

طريقة العمل: وفقا للطريقة المتبعة من طرفMuhammad Qasim Samejo[144]، يتم غلي 0.5g من الجزء النباتي في 10ml من الماء المقطر، يرشح المزيج، نضيف للرشاحة بعد بعض القطرات من $FeCl_3$ بتركيز 0.1%.

الملاحظـة: ظهور لون ازرق مسود دلالة على وجود الفينولات.

I.3.3.1. الكشف عن الفلافونيدات (Flavonoids):

طريقة العمل: وفقا للطريقة المتبعة من طرف Muhammad Qasim Samejo[144]، يتم غلي 0.5g من الجزء النباتي في 10ml من الايثانول، يرشح المزيج، نضيف للرشاحة بعض القطع من Mg و قطرات من HCl المركز.

الملاحظـة: ظهور لون احمر يشير إلى وجود الفلافونيدات.

I.4.3.1. الكشف عن السكريدات (Glycosides):

طريقة العمل: وفقا للطريقة المتبعة من طرف Muhammad Qasim Samejo[144]، نضع في أنبوب اختبار 2ml من المستخلص المائي و نضيف لها حجم 2ml من مزيج متساوي الحجم من محلول فهلينج A و B، بعدها نسخن المزيج.

الملاحظـة: ظهور راسب احمر أجوري دليل على وجود السكريدات.

I.5.3.1. الكشف عن الستيرويدات (Steroids):

طريقة العمل: و فقا للطريقة المتبعة من طرف Muhammad Qasim Samejo[144]، قمنا بنقع 0.5g من الجزء النباتي في 10ml من $CHCl_3$، يرشح المزيج، نضع الرشاحة في أنبوب اختبار ونضيف لها 1ml من حمض انهيدريد و قطرات من H_2SO_4 .

الملاحظـة: تشكل حلقة خضراء دلالة على وجود الستيرويدات.

I.6.3.1. الكشف عن البروتينات(Proteins):

طريقة العمل: وفقا للطريقة المتبعة من طرف Muhammad Qasim Samejo[144]، نضع 2ml من المستخلص المائي في أنبوب اختبار نضيف لها من 5 إلى 6 قطرات من NaOH بتركيز 5% و 5 إلى 7 قطرات من $CuSO_4$.

الملاحظـة: ظهور لون بنفسجي دلالة على وجود البروتين .

I.7.3.1. الكشف عن الصابونين (Saponins):

طريقة العمل: وفقا للطريقة المتبعة من طرف Kardong[145]، قمنا بنقع 1g من الجزء النباتي في 10ml من الماء المقطر، يرشح المزيج، نضع الرشاحة في أنبوب اختبار و نضيف لها 3ml من الماء المقطر ونرج لمدة 5min.

الملاحظـة: تشكل رغوة دلالة على وجود الصابونين.

I.1.3.8. الكشف عن التربينات(Terpenes):

طريقة العمل: وفقا للطريقة المتبعة من طرف Ganatra, Bijekar, Chowdhury, Kardong[145-148]، نضع 5ml من المستخلص المائي في أنبوب اختبار نضيف لها من 2ml من $CHCl_3$ و 3ml من H_2SO_4 .

الملاحظـة: تشكل طبقة بنية محمرة دلالة على وجود التربينات.

I.1.3.9. الكشف عن التانينات (Tannins):

طريقة العمل: وفقا للطريقة المتبعة من طرف Chouchary, Djaafar, Karthishwaran[149-151]، يتم غلي 0.5g من الجزء النباتي في 20ml ماء مقطر، يرشح المزيج، نضيف للرشاحة قطرات من $FeCl_3$ بتركيز 0.1%.

الملاحظـة: ظهور لون ازرق مسود.

I.1.3.10. الكشف عن الكومارينات (Coumarins):

طريقة العمل: وفقا للطريقة المتبعة من طرف Yadav, Sawant, Godghate[152-154]، نضع 2ml من المستخلص المائي في أنبوب اختبار نضيف لها 3ml من NaOH بتركيز 10%.

الملاحظـة: ظهور لون اصفر يدل على وجود الكومارينات.

الجـــــزء الثاني

النتـــائج و المناقشـة

I .2.النتائج و المناقشة:

I .1.2.النتائج:

I.1.1.2.الكشف عن القلويدات (Alkaloids):

نلاحظ عدم ظهور لون برتقالي في الأنبوب الأول و الثاني، هذا يدل على عدم وجود القلويدات في المستخلص الميثانولي لنبات *L.guyonianum*.

I.2.1.2.الكشف عن الفينولات (Phenols):

نلاحظ ظهور لون ازرق مسود في المستخلص المائي لنبات *L.guyonianum* ما يثبت وجود الفينولات.

I.3.1.2.الكشف عن الفلافونيدات (Flavonoids):

نلاحظ ظهور لون احمر في المستخلص الايثانولي لنبات *L.guyonianum* ما يثبت وجود الفلافونيدات

I.4.1.2.الكشف عن السكريدات (glycosides):

نلاحظ عدم ظهور راسب احمر أجوري في المستخلص المائي لنبات *L.guyonianum* ما يثبت على عدم وجود السكريدات.

I.5.1.2.الكشف عن الستيرويدات (Steroids):

نلاحظ عدم ظهور حلقة خضراء في المستخلص الكلوروفورم لنبات *L.guyonianum* ما يثبت على عدم وجود الستيرويدات.

I.6.1.2.الكشف عن البروتينات (Proteins):

نلاحظ عدم ظهور لون بنفسجي في المستخلص المائي لنبات *L.guyonianum* ما يثبت عدم وجود البروتينات.

I.7.1.2.الكشف عن الصابونين (Saponines):

بعد الرج نلاحظ تشكل رغوة في المستخلص المائي لنبات *L.guyonianum* ما يثبت وجود الصابونين.

I.8.1.2.الكشف عن التربينات (Terpenes):

نلاحظ عدم تشكل طبقة بنية محمرة في المستخلص المائي لنبات *L.guyonianum* ما يثبت عدم وجود التربينات.

I.9.1.2.الكشف عن التانينات (Tannins):

نلاحظ ظهور لون أزرق مسود في المستخلص المائي لنبات *L.guyonianum* ما يثبت وجود التانينات.

I.10.1.2.الكشف عن الكومارينات (Coumarins):

نلاحظ ظهور لون اصفر في المستخلص المائي لنبات *L.guyonianum* ما يثبت وجود الكومارينات.

و نلخص جميع النتائج المتحصل عليها في الجدول (I.2).

الجدول (I.2) :نتائج الكشف الكيميائي للمركبات الفعالة في نبات *L.guyonianum*

المركبات الفعالة		ورقلـــــة	وادي سوف
القلويدات	Alkaloids	-	-
الفينولات	Phenols	+ + +	+ + +
السكريدات	Glycosides	-	-
الكومارينات	Coumarins	+ + +	+ + +
الفلافونيدات	Flavonoids	+ +	+ +
الستيرويدات	Steroid	-	-
الصابونيات	Saponins	-	+
التانينات	Tannins	+ + +	+ + +
التربينات	Terpenes	-	-
البروتينات	Proteins	-	-

تشير العلامة **(+)** إلى ايجابية الكشف ، والعلامة **(-)** إلى سالبيه الكشف

I .2.2. مناقشة النتائج:

أظهرت نتائج الفحص الكيميائي عن المواد الفعالة لنبات *L.guyonianum* على وجود الفينولات، الكومارينات، الفلافونيدات و التانينات، و غياب كل من القلويدات، غليكوزيدات، البروتينات، التربينات و الستيرويدات في نبات ورقلة و وادي سوف، في حين ظهور صابونين في نبات وادي سوف و عدم ظهوره في نبات ورقلة، النتائج موضحة في الجدول (I.1).

تتوافق النتائج المتحصل عليها مع نتائج في بعض الدراسات السابقة على بعض النباتات الطبية من نفس العائلة مثل الدراسة التي قامت بها Smahia Rahmani و معاونوها (2012)[155]، و أيضا دراسة التي قام بها Ziane و معاونوه (2013) التي أثبتت وجود فلافونويدات و العفصيات في نبات *Limoniastrum Feei*[156]، كذلك وجد R. Rajakrishnan ومعاونوه (2017) ان نبات *Plumbago zeylanica* يحتوي على الفلافونيدات، التانينات و لا يحتوي التربنويدات[157]، و كذلك الدراسة التي قامت بها D.A.Dhale و معاونوها (2011) على نبات *Plumbago zeylanica* التي أثبتت وجود الفينولات، الفلافونيدات، التانينات و غياب تربانويدات[158]، ودراسة التي قامت بها Amrani Amel و معاونوها (2017) على نبات *Limonium bonduelli* التي أثبتت وجود الفينولات، الفلافونيدات وغياب كل من ستيرويدات، القلويدات [159].

بينما تتعارض هذه النتائج مع نتائج الدراسة التي أجرتها Acheuk Fatma و معاونوها (2017) على نبات *L.guyonianum* التي أثبتت وجود القلويدات[160]، و كذلك الدراسة التي قام بها D.Ghosh ومعاونوه (2017) على نبات *Aegialitis rotundifolia* التي أثبتت وجود القلويدات، الستيرويدات و الكربوهيدرات[161].

هذه المواد الكيميائية النباتية تلعب دورا حيويا لعلاج أنواع مختلفة من الأمراض و بالتالي فإنها لا تزال تستخدم في نظام الطب التقليدي و الحديث[145]. حيث تعتبر النباتات خزان ضخم من المواد الكيميائية النباتية مثل الفلافونيدات، القلويدات، العفص و المركبات الفينولية أخرى و بالتالي فانه يعتقد أن الأنظمة الغذائية النباتية مفيدة للابتعاد عن معظم المشاكل المرتبطة بالأمراض[162]، و أظهرت دراسات سابقة على النباتات أن المركبات الفينولية تمتلك خصائص بيولوجية مثل حماية القلب و خلايا الأوعية الدموية، مكافحة الالتهابات، مكافحة الشيخوخة، مكافحة تصلب الشرايين، مكافحة مسببات السرطان، تحسين وظيفة بطانة الأوعية الدموية، تثبيط الأنشطة الأوعية الدموية و تكاثر الخلايا[144, 163].و تستخدم التانينات في علاج البواسير[144, 164] و الإسهال، الدوسنتاريا، التهاب المعدة و المريء و الأمعاء، التهاب الحلق، علاج الحروق، إيقاف النزيف ،تضميد الجروح داخليا، بطانة الغشاء المخاطي للفم، حماية الكلى، مضادة للفيروسات و الجراثيم، و لكن إذا تم استخدامها بشكل مفرط مع مرور الوقت فإنها يمكن أن تسبب أورام في الأنسجة السليمة [164]، و تمثل التربينات فئة كبيرة و متنوعة من المواد الكيميائية العضوية التي تحدث بشكل طبيعي و جدت في جميع الطبقات من الكائنات الحية لديها خصائص مضادة للجراثيم، التام الجروح، تعزيز الجلد، زيادة تركيز المواد المضادة للأكسدة في الجروح و استعادة الأنسجة الملتهبة عن طريق زيادة تدفق الدم.و يتم العثور على الصابونين في النباتات، حيث تشكل طبقة شمعية واقية و تساعد على خفض الكولسترول، كعامل مضاد للأكسدة و مضاد للالتهاب[144] و هي تملك الطعم المر و خاصية الرغوة و مضادة للسرطان و الفطريات[165].

الفصـــل الثاني

الاستخلاص والتقدير الكمي للمركبات الفينولية

الجـــــزء الأول

المواد وطرق الدراسة

II.1. المواد وطرق الدراسة:

II .1.1.الأجهزة و المواد الكيميائية المستعملة:

أثناء إنجازنا هذا العمل تم الاستعانة بالأجهزة والمواد الكيميائية الموجودة على مستوى مخبر ترقية وتثمين الموارد الصحراوية و الموضحة في الجدولين(1.II) (2. II)

❖ **الأجهزة:**

الجدول (1.II): الأجهزة المستعملة في الاستخلاص والتقدير الكمي للفينولات

الجهاز		نوع
جهاز المبخر الدوار	Rotary evaporator	Buchi
جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية	UV-Spactro photometer	Spactro Scan 80D /DV

❖ **المواد الكيميائية:**

الجدول (2.II): المواد والمحاليل الكيميائية المستعملة في الاستخلاص والتقدير الكمي للفينولات

المادة		الشركة	النقاوة
الميثانول (CH_3-OH)	Methanol	Biochem Chemopharma	99%
الايثانول (C_2H_5-OH)	Ethanol		99%
الأسيتون (C_3H_6O)	Aceton		99. 8%
حمض الخليك ($C_2H_4O_2$)	Acetic acid		99.5%
ايثر بترولي (خليط الكانات)	Petroleum ether		
بوتانول ($C_4H_{10}O$)	n- Butanol		99%
كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)	Sodium carbonate		99. 8%
حمض الغاليك ($(OH)_3C_6H_2COOH,H_2O$)	Gallic Acid		99%
كلوريد الألمنيوم ($AlCl_3,6H_2O$)	Aluminium chloride		97%
هيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$)	Sodium hydroxide		98%
خلات الايثيل ($C_4H_8O_2$)	Ethyl acetate	Brolabo	99.8%

99.8%	Brolabo	Folin- Ciocalteu reagent	الكاشف فولن ($C_{10}H_5NaO_5S$)
99%	Sigma Aldrich	Quercetin	كيرسيتين ($C_{15}H_{10}O_7$)

2.1.II. طرق الدراسة:

1.2.1.II. استخلاص المركبات الفينولية:

تعتمد عملية الاستخلاص الانتقائي (سائل – سائل) على المذيبات كايثر البترول لنزع الكلوروفيل و الليبيدات، و أكثر المذيبات استعمالا خلات الايثيل (AcOEt) لاستخلاص الاجليكونات عديدة الهيدروكسيل و الجليكوزيدات أحادية السكر كما يستعمل البيوتانول (n-BuOH) في نزع الجليكوزيدات عديدة السكر.

تمت عملية الاستخلاص كمايلي:

- تنقع 20g من المسحوق النباتية في أيثر بترولي لمدة 24 ساعة، بعدها يتم الترشيح وتجفيف إلى غاية التخلص من أيثر بترولي. بعد التجفيف يتم النقع في كل من:

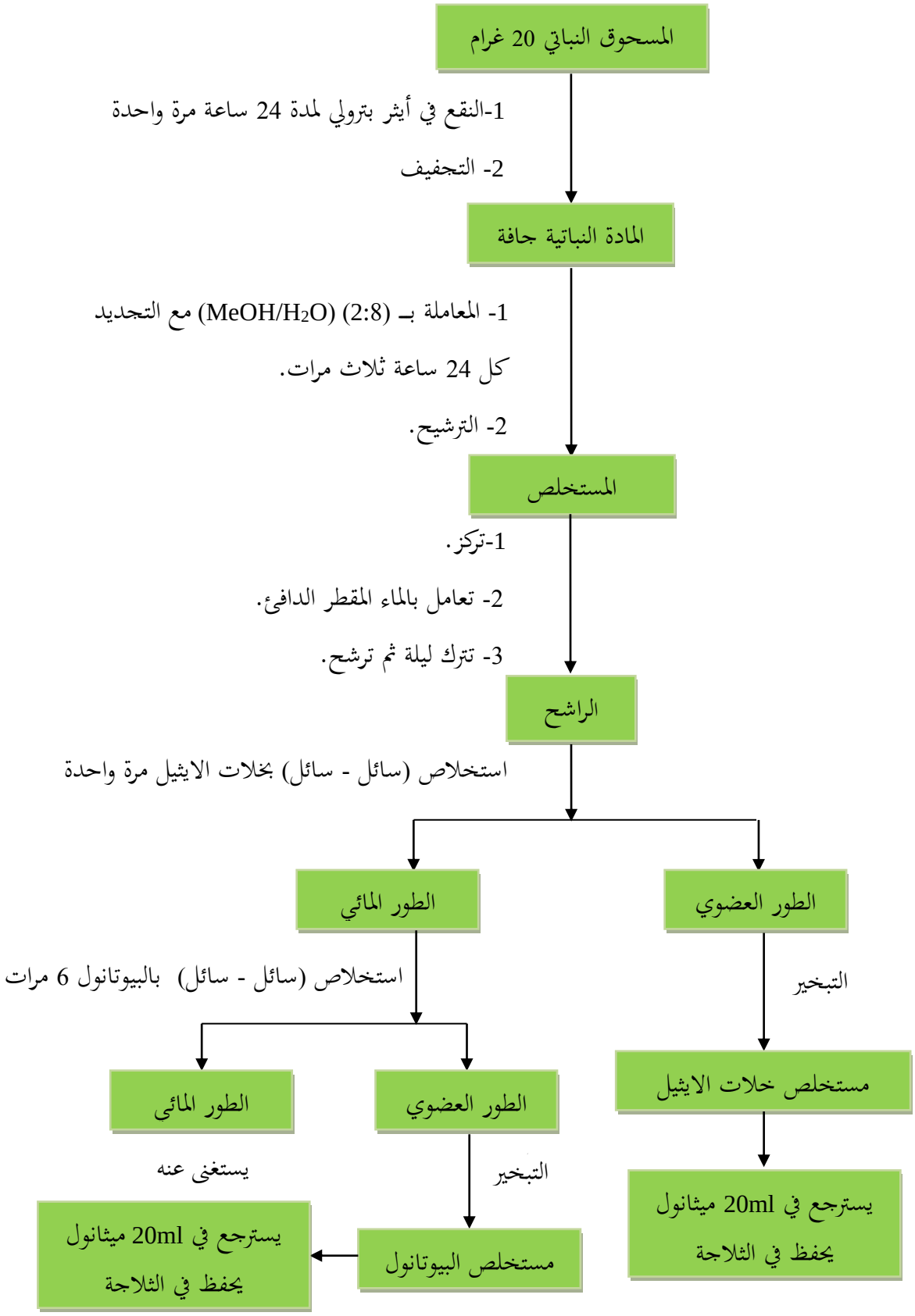
(20/80) (H_2O/MeOH) (40/60) (H_2O/EtOH)

(30/70) (H_2O/At) (50/50) (H_2O/A. Ac)

تترك لمدة 24 ساعة مع التحريك المغناطيسي تكرر العملية ثلاث مرات

- ترشيح و تركيز المحلول لتخلص من المذيب بجهاز المبخر الدوار تحت ضغط منخفض ودرجة حرارة 40°
- إذابة المستخلص الخام المتحصل عليه في 200ml من الماء المقطر الدافئ ويترك لمدة 24 ساعة، ثم نقوم بترشيح للتخلص من الراسب
- ثم نقوم بعملية الاستخلاص سائل–سائل على النحو التالي
- نضع في قمع الفصل خلات الايثيل بنسبة 3/1 من حجم المستخلص المذاب في الماء المقطر مع الرج الخفيف و يترك لمدة زمنية كافية حتى يتشكل لنا طبقتين عضوية و مائية، تفصل الطبقة العضوية و تركز (تجرى العملية مرة واحدة)، بنفس الطريقة عاملنا الطور المائي بالبيوتانول النظامي (تكرر العملية ستة مرات).

توضح كل المراحل المتبعة في عملية الاستخلاص في المخطط (1.II).



الشكل (1.II): مخطط يوضح مختلف الخطوات المتبعة في عملية الاستخلاص

و استخدمت نفس الخطوات بالنسبة لأنظمة الاستخلاص ($H_2O/EtOH$) (40/60)، (H_2O/At) (30/70) و ($H_2O/A.\ Ac$) (50/50).

بعد تبخير خلات الايثيل و البيوتانول نذيب الناتج الجاف في الميثانول فنحصل على المستخلصات و نحتفظ بها في الثلاجة لغاية التقدير الكمي لها.

- **مردود الاستخلاص:**

يتم حساب مردود الاستخلاص بالعلاقة التالية:

$$R\ (\%) = (m / m_0)100 \longrightarrow (II.1)$$

m : وزن المستخلص بالغرام (g).

m_0 : وزن الجزء الهوائي للنبتة بالغرام (g).

2.2.1.II. تقدير كمية المركبات الفينولات الكلية (TPC):

تم تقدير الفينولات الكلية كميا في مستخلصات نبات *L.guyonianum* باعتماد الطريقة التي تستعمل كاشف Folin-Ciocalteu[166]. يتكون هذا الكاشف من فوسفوتنغستينيك Phosphotungstic ($H_3PW_{12}O_{40}$) و حمض فوسفوموليبيديك Phosphomolybdic acid ($H_3PMo_{12}O_{40}$) الذي يرجع بواسطة الفينولات إلى خليط من أكاسيد التنغستين (W_8O_{23}) و الموليبدين (Mo_8O_3) ذات اللون الأزرق[167].

- **تحضير المحاليل المعيارية:**

تم تحضير محلول معياري من حمض الغاليك بتركيز 0.3mg/ml، ثم نحضر منه سلسلة عيارية تكون محصورة بين 0.03 mg/ml و 0.3mg/ml، نأخذ من كل محلول 100µl و نضعها في أنبوب اختبار نضيف لها 1.5ml من كاشف Folin الممدد (10%)، بعد مرور 5min نضيف 1.5ml من Na_2CO_3 تركيزه 6%، نرج الأنابيب جيدا ليتجانس المحلـول و نضعها في الـظلام لمدة 90min، ثم قيست الامتصاصية بجهـاز مطيافية (UV-Visible) عند طول الموجة $\lambda_{max} = 725nm$ [166]، بعد أن يعدل صفر الجهاز بالشاهد.

- **تحضير العينات:**

أخدنا 100µl من كل مستخلص وعوملت بنفس الطريقة التي عاملنا بها السلسلة المعيارية لحمض الغاليك، يوضع الماء بدلا من مستخلص العينة في التجربة الشاهد لان تمديد المستخلصات تم بواسطة الماء. تم حساب كمية المركبات الفينولات الكلية في المستخلصات بالنسبة لحمض الغاليك وعبر عنها بـ mg من حمض الغاليك المكافئ لكل 100g من الوزن الجاف للمستخلص (mgGAE/100gDWE) باستخدام قانون بيرلامبيرت بالعلاقة رقم (2.II).

$$A=K.C \longrightarrow \textbf{(II.2)}$$

A : الامتصاصية عند 725 nm.

C : التركيز (g/l).

K : ميل المنحنى القياسي لحمض الغاليك (GA).

بإدخال معامل التمديد والحجم و كتلة العينة على العلاقة (II.2) تصبح العلاقة كما يلي:

$$\mathbf{C\ (mg/g) = ((A \times N_d \times V) / (m \times k))\ 100} \longrightarrow \textbf{(II.3)}$$

C : كمية المركبات الفينولية الكلية (mg/g).

Nd : عدد التمديدات بالنسبة للمستخلصات.

V : الحجم المذاب فيه المستخلص الفينولي الخام (ml).

m : كتلة المستخلص المتحصل عليه بالغرام (g).

3.2.1.II. تقدير كمية المركبات الفلافونويدية الكلية (TFC):

تم تقدير الفلافونيدات الكلية كميا في مستخلصات نبات *L.guyonianum* باعتماد الطريقة التي تستعمل $AlCl_3$[168].

- **تحضير المحاليل المعيارية:**

تم تحضير محلول معياري من مركب الكيرسيتين (Que) بتركيز 0.2g/l في الماء، ثم حضرنا منه سلسلة عيارية بتراكيز محصورة ما بين 0.02g/l و 0.2g/l، نضع في كل أنبوب150µl من محلول $NaNO_2$ تركيزه 5%

نضيف لها 500µl من محلول Que الممدد، ثم اضافة 300µl من محلول $AlCl_3$ بتركيز 10%، نرج الأنابيب جيدا ليتجانس المحلول بعد مرور 5min نضيف لها 1ml من محلول NaOH بتركيز1M، قرأنا شدة الامتصاص الضوئي لكل محلول بجهاز مطيافية (UV-Visible) عند الطول الموجي λ_{max} = 510nm.

- **تحضير العينات:**

أخذنا 150µl من كل مستخلص و عوملت بنفس الطريقة التي عاملنا بها السلسلة المعيارية من محلول الكيرسيتين (Que)، تم حساب كمية المركبات الفلافونويدية الكلية في المستخلصات من المنحنى القياسي لـ Que و عبر عنها بـ mg من Que المكافئ لكل 100g من الوزن الجاف للمستخلص (mgQE/100gDWE)

تم حساب كمية الفلافونيدات الكلية في المستخلصات باستخدام العلاقة (II.4) و قدرت الكمية بـ (mg/g):

$$C' \ (mg/g) = ((A' \times N_d \times V) / (m \times k')) \ 100 \longrightarrow (II.4)$$

A′ : الامتصاصية عند 725 nm.

C′ : كمية الفلافونيدات الكلية (mg/g).

K′ : ميل المنحنى القياسي للكيرسيتين.

N_d : عدد التمديدات بالنسبة للمستخلصات.

V : الحجم المذاب فيه المستخلص الفينولي (ml).

m : كتلة المستخلص المتحصل عليه بالغرام (g).

❖ التحليل الإحصائي:

تم التعبير عن النتائج التجريبية على شكل متوسط حسابي (Moy) لكل القيم المتحصل عليها (ثلاث مكررات) ± الانحراف المعياري (SD).

الجـــــزء الثاني

النتـــائج و المناقشـة

2.II. النتائج و المناقشة:

1.2.II. مردود الاستخلاص:

❖ **مردود اللبيدات:**

تم تقدير مردود اللبيدات بعد تبخير أيثر بترولي و وزن المستخلص بالعلاقة رقم (1.II)، تحصلنا على النتائج المدونة في الجدول (3.II).

الجدول (3.II): نتائج مردود الليبيدات

المناطق	m (g)	R (%)
ورقلـــــــــــة	1.164	5.821
وادي سوف	1.176	5.881

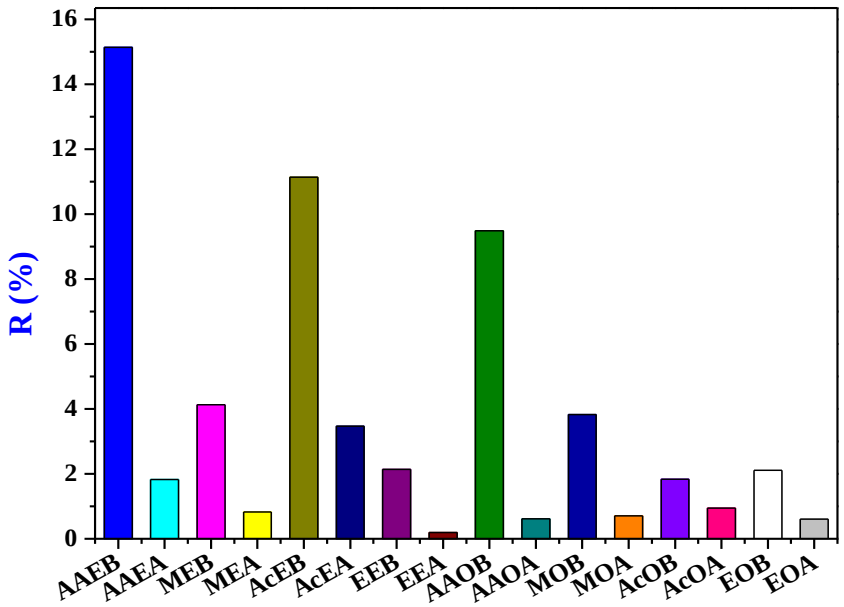
❖ **مردود الفينولات:**

بعد وزن المستخلصات يتم حساب المردود بالعلاقة رقم (1.II)، تدون النتائج المتحصل عليها في الجدول (4.II).

الجدول (4.II): نتائج مردود المادة المستخلصة

الأنظمة	الأطوار	ورقلـــــــــــة		وادي سوف	
		m	R (%)	m	R (%)
(MeOH/H_2O)	AcOEt	0.141	0.705	0.166	0.828
	n-BuOH	0.766	3.828	0.826	4.13
(EtOH/H_2O)	AcOEt	0.122	0.609	0. 38	1.9
	n-BuOH	0.422	2.112	0.427	2.133
(At/H_2O)	AcOEt	0.189	0.943	0.694	3.468
	n-BuOH	0.367	1.833	2.226	11.131
(A. Ac/H2O)	AcOEt	0.123	0.614	0.366	1.828
	n-BuOH	1.897	9.483	3.027	15.134

ولتوضيح النتائج أكثر نمثل نتائج الجدول (4.II) في الشكل (2.II).



الشكل (2.II): مخطط يوضح مقارنة مردود استخلاص لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف

❖ مناقشة نتائج:

من خلال النتائج المدونة في الجدول (3.II) مردود استخلاص اللبيدات نلاحظ أن كلا من نبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف نسبة ليبيدات فيهما متقاربة إلى حد ما حيث كانت النسبة في نبات وادي سوف 5.881% و قدرت بـ 5.821% في نبات ورقلة.

و من النتائج المدونة في الجدول (4.II) مردود استخلاص الفينولات و الموضحة في الشكل (2.II) نلاحظ اختلاف مردود الاستخلاص على نطاق واسع في نبات *L.guyonianum* باختلاف أنظمة الاستخلاص اظهر تقدير مردود الاستخلاص بالنسبة لـ 20g من الوزن الجاف للنبتة، مستخلصات نبات *L.guyonianum* وادي سوف تحتوي على قيمة أعلى من نبات ورقلة، في مستخلصات البيوتانول بالنسبة لنبات ورقلة نظام الاستخلاص A.Ac /H_2O يملك أعلى قيمة قدرها 9.483%، يليه نظام الاستخلاص MeOH/H_2O بنسبة قدرها 3.828%، و تم الحصول على اقل قيمة بنسبة 1.833% في نظام الاستخلاصAt/H_2O . أما بالنسبة لنبات وادي سوف كانت أعلى قيمة في نظام A.Ac/H_2O بنسبة قدرها 15.134%، يليه نظام الاستخلاص At/H_2O بنسبة قدرها 11.131%، أما اقل مردود استخلاص بنسبة قدرها 4.13% في النظام MeOH/H_2O.

و أظهرت مستخلصات خلات الايثيل بالنسبة لنبات ورقلة ان نظام الاستخلاصAt/H_2O يملك أعلى قيمة قدرها 0.943%، يليه نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$ بنسبة 0.705%، في حين اظهر نظام الاستخلاص $EtOH/H_2O$ القيمة الأضعف بنسبة قدرها 0.609%، أما بالنسبة لنبات وادي سوف احتوى النظام At/H_2O أعلى قيمة قدرها 3.468%، يليه النظام $EtOH/H_2O$ بنسبة قدرها 1.9%، في حين كانت القيمة الأضعف بنسبة قدرها 0.828% في نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$.

و عند مقارنة القيم التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة نجدها أعلى بكثير من بعض الدراسات الأخرى منها الدراسة التي قامت بها Rahmani Smahia و معاونوها (2014) على نبات *L.feei* ذكرت أن مردود الاستخلاص يتراوح بين 0.81% و 1.51%[169]، و عند مقارنتها مع بعض الدراسات الأخرى نجدها أقل بكثير من النتائج المتحصل عليها في بعض الدراسات كدراسة التي قام بها Chaabi Mehdi و معاونوه (2008) على نبات *L.guyonianum* منطقة بشار ذكر أن مردود الاستخلاص في المستخلص الايثانولي يتراوح من 0.768% إلى 1.359% في طور خلات الايثيل للجذور و الأوراق، و يتراوح من 2.147% إلى 3.89% في طور البيوتانول لكل من الجذور و الأزهار[7]

جاء ترتيب نتائج مردود الاستخلاص حسب أنظمة الاستخلاص كالاتي:

بالنسبة لنبات ورقلة

AAB > MB > EB > AcB > AcA > MA > AAA > EA

بالنسبة لنبات وادي سوف

AAB > AcB > MB > EB > AcA > EA > AAA > MA

و يعود هذا الاختلاف في مردود الاستخلاص إلى التجاذب بين المذيب المستعمل في الاستخلاص و المركبات المستخلصة، بسبب قطبية المذيب و درجة غليانه، و كذلك إلى المناطق و الظروف البيئية المختلفة التي ينمو فيها النبات.

الجمع بين الماء و المذيبات العضوية يسهل استخراج المواد الكيميائية القابلة للذوبان في الماء و/أو المذيبات العضوية، لهذا السبب يكون مردود الاستخلاص في$MeOH/H_2O$، $EtOH/H_2O$ و At/H_2O أعلى من مردود الاستخلاص في مذيبات العضوية لوحدها مثل At، MeOH و EtOH[170]، و يرتبط مردود الاستخلاص بالأقطاب المميزة للمذيبات و ذوبان المركبات فيها[171].

2.2.II. تقدير كمية الفينولات الكلية (TPC):

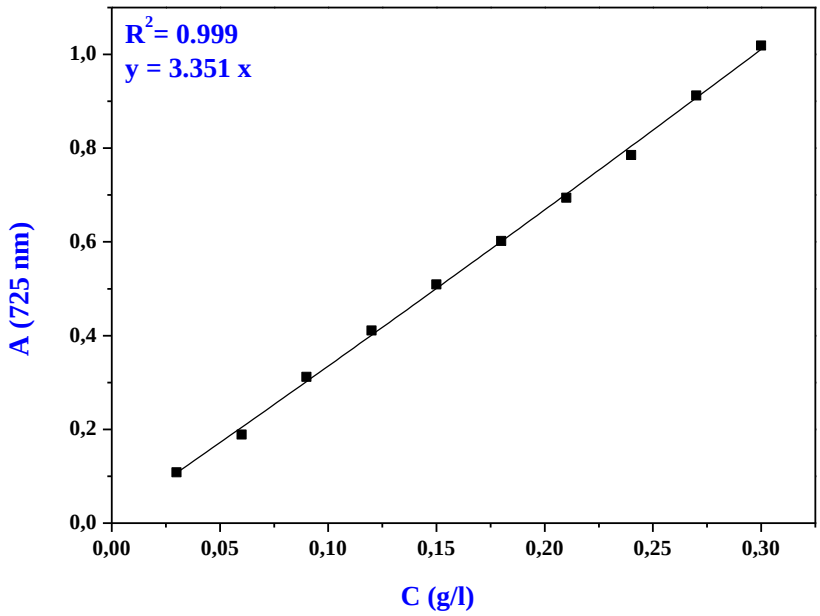
❖ **منحنى معايرة حمض الغاليك:**

نستخدم المنحنى القياسي لحمض الغاليك لحساب تراكيز الفينولات في مختلف المستخلصات، تدون النتائج المتحصل عليها في الجدول (5.II).

الجدول (5.II): تراكيز و امتصاصية المحاليل العيارية من حمض الغاليك

A (nm)	C (g/l)	A (nm)	C (g/l)
0.602	0.18	0.108	0.03
0.694	0.21	0.189	0.06
0.785	0.24	0.312	0.09
0.912	0.27	0.411	0.12
1.019	0. 3	0.509	0.15

من خلال قيم الامتصاصية المتحصل عليها يتم تمثيل المنحنى القياسي لحمض الغاليك A= F (C) أي الامتصاصية A(nm) بدلالة التركيز C(g/l)، الذي هو عبارة عن معادلة مستقيم من الدرجة الأولى يمر بالمبدأ كما موضح في الشكل (3.II).



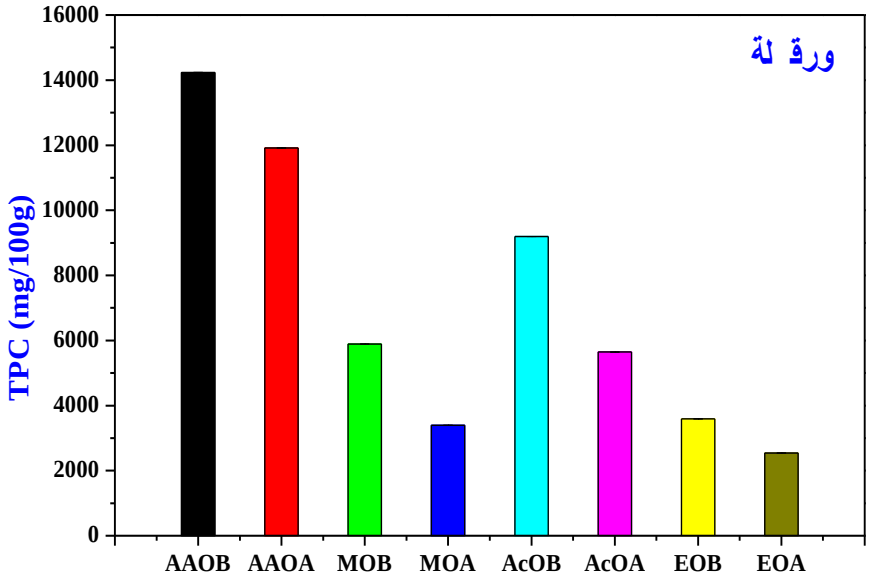
الشكل (3.II): المنحنى القياسي لحمض الغاليك (GA)

بعد رسم المنحنى القياسي لحمض الغاليك (GA) تم حساب كمية الفينولات في مختلف المستخلصات بالعلاقة رقم (3.II)، تدون النتائج المتحصل عليها في الجدول (6.II).

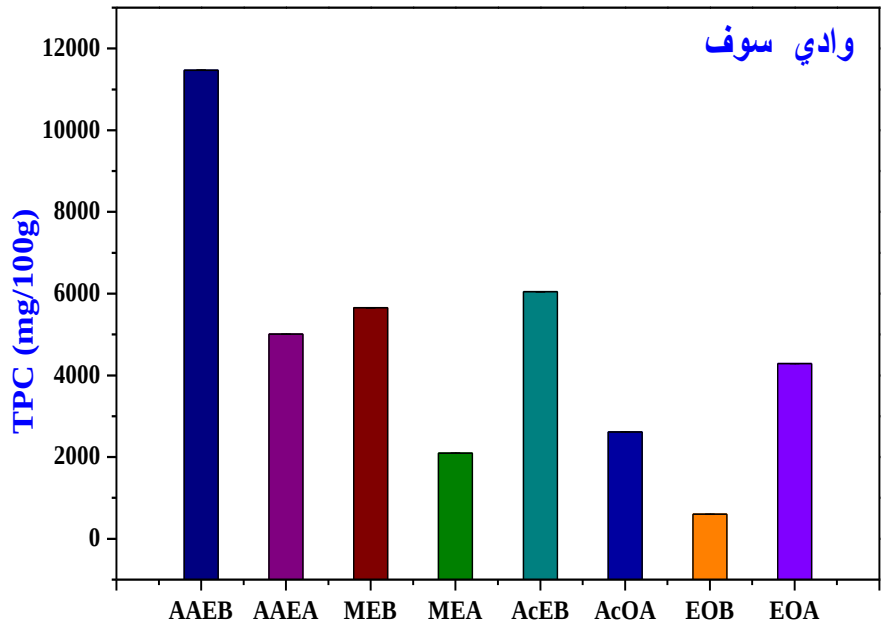
الجدول (6.II): المحتوى الكلي للفينولات في مستخلصات *L.guyonianum*

الأنظمة	الأطوار	TPC (mg GAE/100g DWE)	
		ورقلـــــــــــة	وادي سوف
(MeOH/H2O)	AcOEt	3398.330 ± 0.02	2092.108 ± 0.05
	n-BuOH	5889.290 ± 1.25	5651.122 ± 2.07
(EtOH/H2O)	AcOEt	2543.388 ± 0.07	599.335 ± 0.04
	n-BuOH	3593.035 ± 0.85	4286.262 ± 0.66
(At/H2O)	AcOEt	5643.564 ± 0.82	2616.732 ± 0.85
	n-BuOH	9192.420 ± 2.11	6044.920 ± 3.82
(A.Ac/H2O)	AcOEt	11918.190 ± 0.03	5006.617 ± 0.47
	n-BuOH	14235.389 ± 2.47	11470.116 ± 3.18

و لتوضيح النتائج اكثر نمثل نتائج الجدول في الشكلين (4.II) (5.II).



الشكل (4.II): مخطط المقارنة بين كمية الفينولات لنبات *L.guyonianum* ورقلة



الشكل (5.II): مخطط المقارنة بين كمية الفينولات لنبات *L.guyonianum* وادي سوف

❖ مناقشة النتائج:

قدرت كمية المركبات الفينولية باستعمال المنحنى القياسي لحامض الغاليك (GA) كما في الشكل (3.II)، إذ حسبت كمية المركبات الفينولية بالملي غرام على أساس حامض الغاليك المكافئ/100 غرام من وزن المستخلص الجاف (mg GAE/100g DWE).

من النتائج المدونة في الجداول (6.II) التقدير الكمي للفينولات و الموضحة في الشكلين (4.II) (5.II)، نلاحظ أن مستخلصات البيوتانول و خلات الايثيل في جميع أنظمة الاستخلاص تحتوي كمية معتبرة من الفينولات خاصة مستخلصات نبات *L.guyonianum* ورقلة يحتوي على كمية أكبر من الفينولات مقارنة مع نبات وادي سوف، في مستخلصات البيوتانول بالنسبة لنبات ورقلة و وادي سوف كانت أكبر كمية فينولات في النظام الاستخلاص A.Ac/H_2O بقيمة قدرها 14235.389mg/100g و 11470.116mg/100g في كل منهما على الترتيب، يليه نظام الاستخلاص At/H_2O بقيم قدرها 9192.420mg/100g و 6044.920mg/100g في كل منهما على الترتيب، و تم الحصول على أقل كمية من الفينولات في نظام الاستخلاص EtOH/H_2O بكمية قدرها 3593.035mg/100g و 4286.262mg/100g في كل منهما على الترتيب.

و أظهرت مستخلصات خلات الايثيل ان أعلى نسبة للمركبات الفينولية كانت في نظام الاستخلاص A.Ac/H_2O بقيم قدرها 11918.190mg/100g و 5006.617mg/100g في كل من نبات ورقلة و وادي سوف على الترتيب، يليها نظام الاستخلاص At/H_2O بقيم قدرها 5643.564mg/100g و 2616.732mg/100g، أما نظام الاستخلاص EtOH/H_2O احتوى كميات ضعيفة من المركبات الفينولية قدرت بـ 2543.388mg/100g و 599.335mg/100g في كل من نبات ورقلة و وادي سوف.

عند مقارنة كمية المحتوى الكلي للفينولات المتحصل عليها مع بعض الدراسات الأخرى نجدها أعلى بكثير من النتائج المتحصل عليها في دراسات أخرى كالدراسة التي قامت بها Trabelsi Nadjla و معاونوها (2010) على نبات *L.guyonianum* في نظام الاستخلاص (MeOH/H_2O)(80-20) قدرت الفينولات الكلية بـكمية قدرها 11.64mg/g و 14.68mg/g في النظام (EtOH/H_2O)(40-60) أما في النظام (At/H_2O)(70-30) قدرت كميتها بـ 73.13mg/g[172]، و كذلك دراسة قام بها Mohamed Debouba و معاونوه (2013) ذكروا ان قيم المحتوى الكلي للفينولات لنبات *L.guyonianum* في نظام الاستخلاص (MeOH/H_2O)(80-20) قدرت بـ 217.82mg/g و في نبات *L.monopetalum* قدرت بـ 225.22mg/g[173]، و كذلك في الدراسة التي قامت بها Maria João Rodrigues و معاونوها (2015) على نبات *Limonium algarvense* قدر المحتوى الكلي للفينولات في المستخلص الميثانولي بـ 288mg/g في الأزهار، 83mg/g في السويقات، 54mg/g في الأوراق و 118mg/g في الجذور[174].

و أقل بكثير من النتائج المتحصل عليها في دراسات أخرى كدراسة Ridouane El Guiche و معاونوه (2015) على نبات *Limonium sinuatum* و جدوا أن كمية الفينولات الكلية قدرت بـ 6143mg/g في نظام الاستخلاصMeOH/H_2O[175]، و بالنسبة لدراسة قام بها كل من Benslama Abderrahim و معاونوه (2016) على نبات *Limoniastrum guyonianum* فقدر المحتوى الكلي للفينولات بـ 28538mg/100g في المستخلص الميثانولي[176]، و أيضا في دراسة اجراها Milan S.Stankovi و معاونوه (2015) ان المحتوى الكلي للفينولات يقدر بـ 18911mg/g في المستخلص الميثانولي لنبات *Limonium gmelinii*[177].

3.2.II. تقدير كمية الفلافونويدات (TFC):

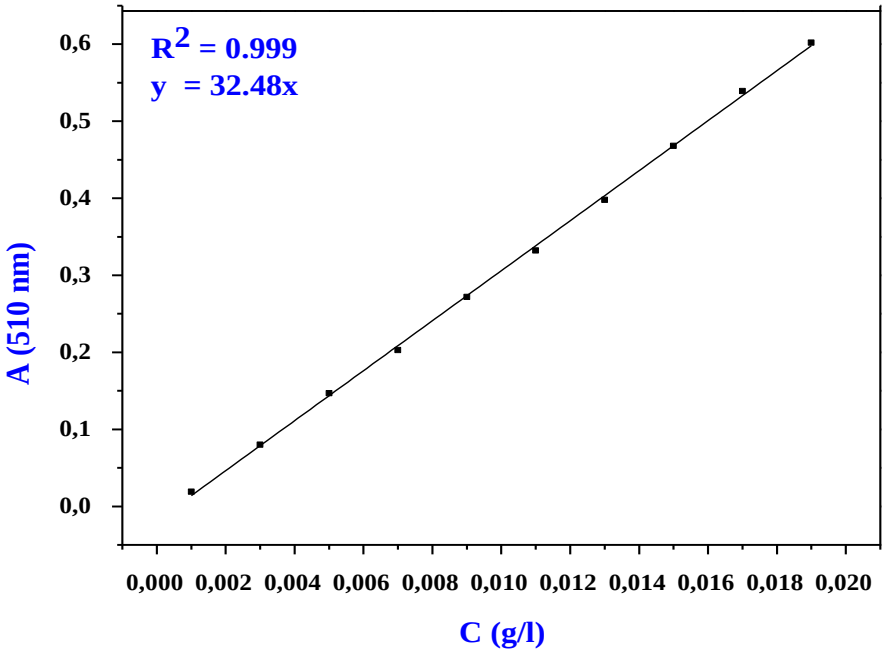
❖ **منحنى معايرة للكيرسيتين:**

نستخدم المنحنى القياسي للكيرسيتين لحساب تراكيز الفلافونيدات في مختلف المستخلصات، تدون النتائج المتحصل عليها في الجدول (7.II).

الجدول (7.II): تراكيز و امتصاصية المحاليل المعيارية للكيرسيتين

C (g/l)	A (nm)	C (g/l)	A (nm)
0.001	0.019	0.011	0.332
0.003	0.08	0.013	0.398
0.005	0.147	0.015	0.468
0.007	0.203	0.017	0.539
0.009	0.272	0.019	0.602

انطلاقا من قيم الامتصاصية (A) لمحاليل الكيرسيتين، نرسم المنحنى القياسي الذي يبين تغير الامتصاصية بدلالة التركيز (g/l) أي A=f (C) الذي هو عبارة عن معادلة مستقيم من الدرجة الأولى يمر بالمبدأ كما موضح في الشكل (6.II).



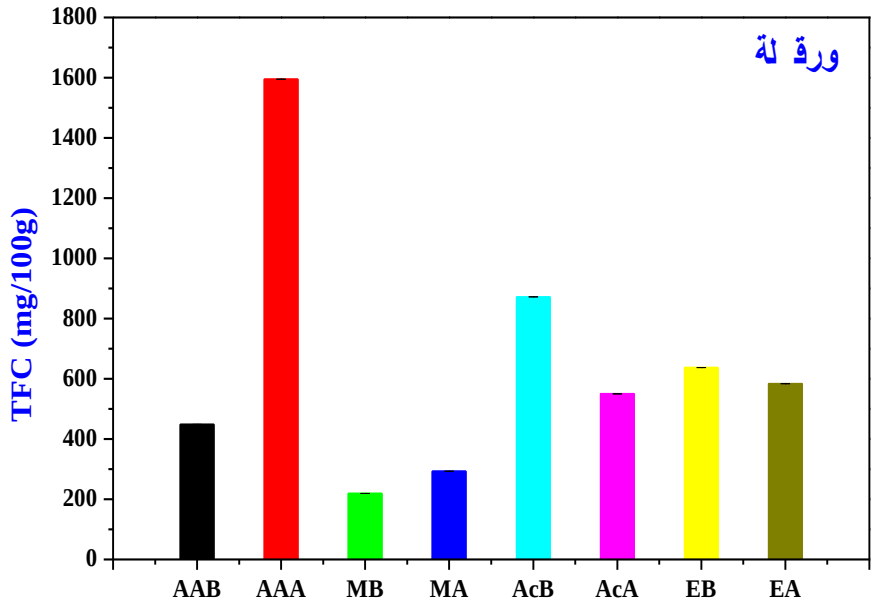
الشكل (6.II): المنحنى القياسي للكيرسيتين (Quercétine)

❖ **التقدير الكمي الفلافونيدات في المستخلصات:**

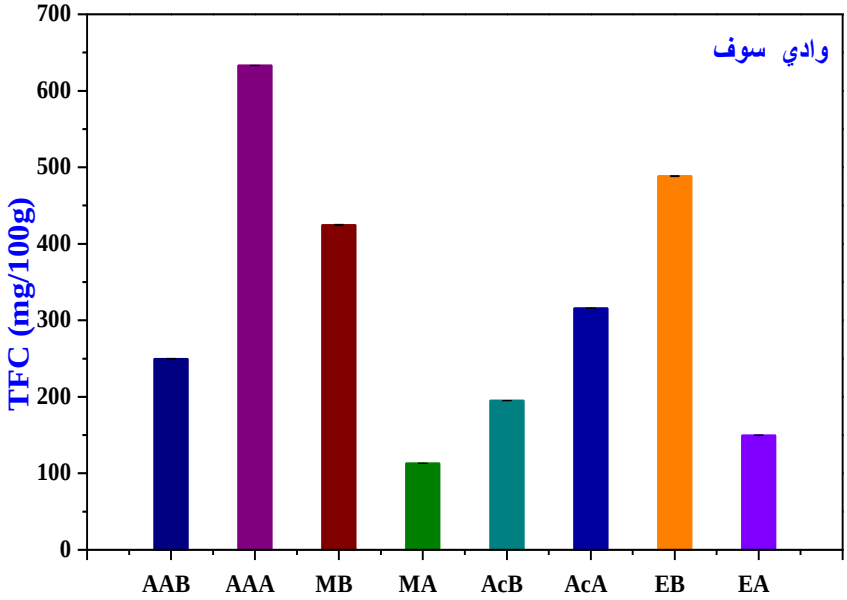
بعد رسم المنحنى القياسي الكيرسيتين تحسب كمية الفلافونيدات في مختلف المستخلصات بالعلاقة (4.II) ، تدون النتائج المتحصل عليها في الجدول (8.II).

الجدول (8.II): كمية المحتوى الكلي للفلافونويدات في مستخلصات *L.guyonianum*

الأنظمة	الأطوار	TFC (mg QE/100g DWE)	
		ورقلـــــــــــة	وادي سوف
(MeOH/H₂O)	AcOEt	292.597 ± 0.01	113.137 ± 0.003
	n-BuOH	219.295 ± 0.24	424.642 ± 0.77
(EtOH/H₂O)	AcOEt	584.218 ± 0.02	149.836 ± 0.05
	n-BuOH	637.213 ± 0.33	488.573 ± 0.60
(At/H₂O)	AcOEt	872.060 ± 0.5	315.978 ± 0.04
	n-BuOH	550.107 ± 0.19	195.074 ± 0.21
(A.Ac/H2O)	AcOEt	1595.145 ± 0.03	633.078 ± 0.17
	n-BuOH	448.190 ± 0.09	249.722 ± 0.64



الشكل (7.II): مخطط المقارنة بين كمية الفلافونويدات لنبات *L.guyonianum* ورقلة



الشكل (8.II): مخطط المقارنة بين كمية الفلافونويدات لنبات *L.guyonianum* وادي سوف

❖ مناقشة النتائج:

قدرت كمية الفلافونويدات باستعمال المنحنى القياسي للكيرسيتين كما في الشكل (6.II)، إذ تم حساب كمية الفلافونيدات الكلية بالملي غرام على أساس الكيرسيتين المكافئ/100 غرام من الوزن الجاف للمستخلص (mgQE/100g DWE).

من النتائج المدونة في الجداول (8.II) التقدير الكمي للفلافونويدات و الموضحة في الشكلين (7.II) (8.II)، نلاحظ أن مستخلصات البيوتانول و خلات الايثيل في جميع أنظمة الاستخلاص تحتوي كمية معتبرة من الفلافونيدات خاصة مستخلصات نبات *L.guyonianum* ورقلة يحتوي على كمية اكبر من الفلافونويدات مقارنة مع نبات وادي سوف، مستخلصات البيوتانول بالنسبة لنبات ورقلة كانت اكبر كمية فلافونويدات في النظام $EtOH/H_2O$ بقيمة قدرها 637.213mg/100g يليه نظام الاستخلاص At/H_2O بلغت 550.107mg/100g، تم الحصول على اقل كمية من الفلافونويدات في نظام $MeOH/H_2O$ بكمية قدرها 219.295mg/100g، أما بالنسبة لنبات وادي سوف فكانت أكبر كمية فلافونويدات في النظام $EtOH/H_2O$ بلغت القيمة 488.573mg/100g يليه نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$ حيث كانت القيمة تقدر بـ 424.642mg/100g، تم الحصول على أقل كمية من الفلافونويدات في نظام At/H_2O بكمية قدرها 195.074 mg/100g.

و أظهرت مستخلصات خلات الايثيل ان أعلى نسبة للمركبات الفلافونويدية لنبات ورقلة كانت في نظام $A.Ac/H_2O$ بكمية قدرها 1595.145mg/100g، يليها نظام الاستخلاص At/H_2O بكمية قدرها 872.060mg/100g، أما نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$ احتوى كمية ضعيفة من المركبات الفلافونويدية أخذت القيمة 292.597mg/100g، أما بالنسبة لنبات وادي سوف تم الحصول على أعلى كمية من الفلافونويدات في نظام $A.Ac/H_2O$ بكمية قدرها 633.078mg/100g يليه نظام الاستخلاص At/H_2O حيث قدرت بكمية قدرها 315.978mg/100g، و ظهرت بكمية ضئيلة أخذت القيمة 113.137mg/100g في النظام $MeOH/H_2O$.

بمقارنة النتائج التي تم الحصول عليها في دراستنا مع بعض الدراسات الأخرى على نبتات من نفس العائلة نجدها أعلى بكثير، كالدراسة قام بها Hosam O. Elansary ومعاونوه (2016) وجدوا ان كمية الفلافونيدات الكلية قدرت بـ 71mg/100g و 62mg/100g في المستخلص الميثانولي و البيوتانولي على الترتيب لنبات من نفس العائلة *Ceratostigma plumbaginoides*[178]، و كذلك في الدراسة التي قام بها Ksouri Riadh ومعاونوه (2008) على نبات *L.monopetalum* قدرت كمية الفلافونويدات الكلية بـ 17mg/100g و 293mg/g في أنظمة الاستخلاص $EtOH/H_2O$ و At/H_2O على الترتيب [179].

و إذا تم مقارنتها بدراسات أخرى نجدها أقل منها كالدراسة التي قامت بها Faten Medini ومعاونوها (2014) على نبات من نفس العائلة و المتمثل في *Limonium delicatulum* قدرت كمية الفلافونويدات بـ 923mg/100g في المستخلص الميثانولي[180]، و الدراسة التي قامت بها Hadjadj Soumia و معاونوها (2016) ذكروا أن كمية الفلافونويدات في نبات *Limoniastrum guyonianum* قدرت بـ 865mg/g في المستخلص الميثانولي و 774mg/g في المستخلص الايثانولي[181].

تعتبر الفلافونويدات واحدة من أكثر المركبات الطبيعية تنوعا و انتشارا، و هي تملك مجموعة واسعة من الأنشطة الكيميائية و البيولوجية بما في ذلك كسح الجذور الحرة[182].

الفصل الثالث

تقديـــــر الفعـــــالية المضـــادة للأكســـدة

الجـــــزء الأول

المواد وطرق الدراسة

III.1.المواد وطرق الدراسة:

تم تقدير الفعالية المضادة للأكسدة في المستخلصات الفينولية لنبات *L.guyonianum* بطريقتين الكيميائية و الكهروكيميائية.

III.1.1.الطريقة الكيميائية:

III.1.1.1.الأجهزة و المواد المستعملة:

أثناء إنجازنا هذا العمل تم الاستعانة بالتجهيزات والمواد الكيميائية الموجودة على مستوى مخبر ترقية وتثمين الموارد الصحراوية والموضحة في الجدولين (1.III) (2.III):

❖ **الأجهزة:**

الجدول (1.III): الأجهزة المستعملة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بطريقة الكيميائية

الجهاز		نوع
جهاز المبخر الدوار	Rotary evaporator	Buchi
جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية	UV-Spactro photometer	Spactro Scan 80D /DV

❖ **المواد الكيميائية:**

الجدول (2.III): المواد والمحاليل الكيميائية المستعملة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بطريقة الكيميائية

المادة		الشركة	النقاوة
الميثانول (CH_3-OH)	Methanol	Biochem Chemopharma	99%
ثنائي فينيل-2- بيكريل-هيدرازيل(DPPH) ($C_{18}H_{12}N_5O_6$)	2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl	Sigma Aldrich	99%
كلوريد الحديديك ($FeCl_3$)	ferric chloride	Merck	99%
حمض ثلاثي كلورو أسيتيك ($C_2HCl_3O_2$)	Trichloroacetic) (TCA)(acid	Biochem Chemopharma	99%
حمض الاسكوربيك ($C_6H_6O_6$)	Ascorbic Acid	Merck	99.7%
حمض الغاليك ($(OH)_3C_6H_2COOH,H_2O$)	Gallic Acid	Biochem Chemopharma	99%

99%	Biochem Chemopharma	Hydroxytoluènebutylé	بوتيل هيدروكسي تولوين ($C_{15}H_{24}O$) (BHT)
99%	Biochem Chemopharma	Hydroxyanisolebutylé	بوتيل هيدروكسي الأنيسول ($C_{11}H_{16}O_2$) (BHA)
99%	Biochem Chemopharma	Disodium phosphate	فوسفات ثنائي صوديوم (Na_2HPO_4)
99%	Biochem Chemopharma	Monosodium phosphate	فوسفات أحادي صوديوم (Na_2HPO_4)
99%	Sigma Aldrich	Quercetin	كيرسيتين ($C_{15}H_{10}O_7$)
99%	Biochem Chemopharma	Ammonium molybdate	موليبدات الامونيوم ($H_{24}Mo_7N_6O_{24}$)
99%	Biochem Chemopharma	Sulfuric acid	حمض الكبريتيك (H_2SO_4)

III.2.1. تقدير الفعالية المضادة للأكسدة:

هي قياس لقدرة المستخلص أو المركب لتثبيط الجذر الحر أو توقيف عملية الأكسدة، تقدر الفعالية المضادة للأكسدة بعدة طرق التي من بينها اختبار FRAP، TRAP، DPPH، ABTS، PR، PM،OH وO_2، في دراستنا هذه قمنا باختبار الأسر الجذري (DPPH)، اختبار إرجاع الحديد (RF) واختبار فوسفوموليبدات (PM).

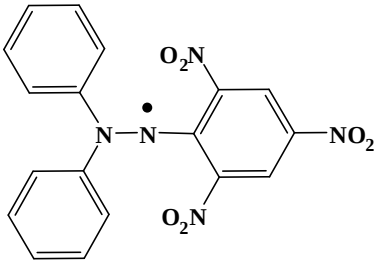
III.2.1.1. اختبار DPPH:

هو اختبار مضاد للجذور الحرة و قد سبق تعريفه من50 سنة ماضية من طرف العالم Blois سنة 1958 بجامعة ستانفورد[183] و لقد أعتمد في ذلك على توضيح بعض الحسابات الخاصة بمضادات الأكسدة.

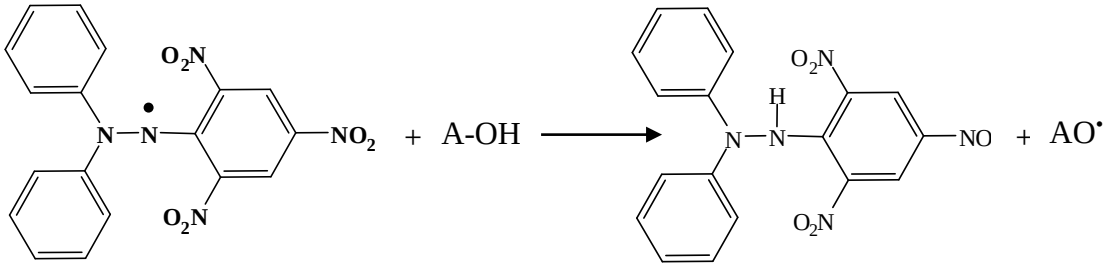
و في السنوات الأخيرة تم تطبيق هذه الطريقة على نطاق واسع لتقدير النشاط المضاد للأكسدة[183] نظرا للخصائص التي تتميز بها بسيطة و سريعة[184, 185].

يتميز اختبار DPPH بتشكيل الجذر الحر و المستقر للمركب الأزوتي Diphenylpicrylhydrazyl ($DPPH^{\bullet}$)، و هذا الاستقرار ناتج عن تمركز الإلكترون الحر على مستوى الجزي، و يعتمد هذا الاختبار على نسبة إرجاع الجذر $DPPH^{\bullet}$ في وجود مركب مضاد للأكسدة قادر على منح إلكترون أو جذر هيدروجينيا، و يظهر ذلك من خلال التفاعل اللوني للجذر $DPPH^{\bullet}$ ذو اللون البنفسجي الداكن الذي يتحول إلى جزيئة مستقرة DPPH-H [186] و هي مادة صلبة غير جذرية لونها أصفر[187]، و يقاس التغيير اللوني بقياس الانخفاض في

قيم الامتصاصية عند الطول الموجي 517nm[188]، نقصان الامتصاصية يدل على زيادة في تثبيط الجذر الحر (الكبح العالي للجذر الحر) و العكس صحيح[189]، و تحدد قدرة مضادات الجذور الحرة بعبارة كمية حسابية انطلاقا من نسب التثبيط المئوي بدلالة تركيز المحلول، النتيجة نعبر عنها بـ IC_{50}[190]، و التي تعرف بأنها كمية مضادات الأكسدة اللازمة لتثبيط 50% من الجذر الحر DPPH[191]، و تكون متناسبة عكسيا مع كمية مضادات الأكسدة أي أن انخفاض قيمة IC_{50} يشير إلى نشاط أعلى لمضادات الأكسدة [188, 192].



الشكل (1.III): الصيغة الكيميائية لجذر DPPH•



DPPH• — الجذر الحر DPPH• ذو اللون البنفسجي

DPPH-H — الجزي المستقر DPPH-H ذو اللون الاصفر

الشكل (2.III): معادلة تثبيط جذر DPPH في وجود مضادات الجذور الحرة

❖ طريقة العمل:

تحضير المحاليل المعيارية:

- تحضير محلول DPPH تركيزه (0.1mM) في الميثانول
- تحضير تراكيز مختلفة من حمض الاسكوربيك تكون محصورة بين 0.01mg/ml و 0.1mg/ml

تم تعيين قدرة كبح المستخلصات النباتية لجذر DPPH حسب طريقة Singh و معاونوه[193]، نضع في أنابيب الاختبار 150µl من كل تركيز نضيف لها 3ml من DPPH، نرج الأنابيب جيدا ليتجانس المحلول نضعها في الظلام لمدة 30min، نقرا الامتصاصية بجهاز مطيافية (UV-Visible) عند طول الموجة λ_{max} = 517nm، نعامل BHT و BHA بنفس الطريقة. يستخدم حمض الاسكوربيك كعياري و كل من BHA و BHA كشواهد مرجعية.

تحضير العينات:

نحضر عدة تراكيز مخففة من المستخلصات النباتية و نعاملها بنفس الطريقة التي عاملنا بها حمض الاسكوربيك

تم تعيين القدرة التثبيطية للمستخلصات بحساب النسبة المئوية للتثبيط (I%) لـ $DPPH^{\bullet}$ وذلك من العلاقة التالية:

$$I\% = ((A_0 - A_i) / A_0)\ 100 \longrightarrow \text{(III. 1)}$$

حيث أن:

I%: نسبة تثبيط العامل المضاد للأكسدة للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$.

A_0: الامتصاصية الضوئية للجذر الحر في غياب المستخلصات النباتية بعد مرور 30min.

A_1: الامتصاصية الضوئية للخليط (الجذر + المستخلصات النباتية) بعد مرور 30min.

من خلال المعادلة الخطية لمنحنيات تغير نسبة التثبيط بدلالة تركيز المستخلصات و ذلك بالعلاقة التالية:

$$IC_{50} = 50/K \longrightarrow \text{(III .2)}$$

K : ميل المنحى المستخلصات النباتية

III.2.2.1. اختبار القدرة الإرجاعية لشوارد الحديد الثلاثي (RF) :

تم تحديده في سنة 1986 من طرف Oyaizu، و يقيس اختبار القوة الاختزالية قدرة المضادة للأكسدة على إعطاء إلكترون باستخدام طريقة اختزال مركب فريسيانيد البوتاسيوم و هذا بإرجاع الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) إلى الحديد الثنائي (Fe^{+2}) ذو اللون الأخضر الداكن و ذلك بمنحه إلكترون، و تقاس كميته عند 700nm.

$$Fe(CN)_6^{3-} + \text{Antioxidant} \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-} + \text{oxidized antioxidant}$$

$$Fe(CN)_6^{4-} + Fe^{3+} \longrightarrow Fe[Fe(CN)_6]^{-}$$

❖ **طريقة العمل:**

تحضير المحاليل المعيارية:

- تحضير تراكيز مختلفة من حمض الاسكوربيك تكون محصورة بين 0.01 mg/ml و 0.1mg/ml
- تحضير محلول الفوسفات منظم (tampon phosphatée) (0.2M ، pH=6.6)

تم تعيين القدرة الارجاعية للمستخلصات النباتية حسب طريقة Kumaran و معاونوه[194]، نضع في أنابيب الاختبار 1ml من كل محلول ممدد، نضيف 2.5ml من المحلول $K_3Fe(CN)_6$ (1%)، ثم نضيف 2.5ml من محلول الفوسفات منظم، نضع المحاليل في حمام مائي لمدة 20min عند درجة حرارة 50°C نترك العينات تبرد ثم نضيف لها 2.5ml من محلول TCA (10%)، نأخذ 2.5ml من الخليط و نضيف لها 2.5ml من الماء المقطر و 0.5ml من $FeCl_3$ (0.1%) نقرا الامتصاصية بجهاز (UV-Visible) عند طول الموجة λ_{max}= 700nm .

نعامل BHT و BHA بنفس الطريقة. يستخدم حمض الاسكوربيك كعياري و كل من BHA و BHT بتركيز 0.1g/l كشواهد مرجعية.

تحضير العينات:

نحضر عدة تراكيز مخففة من المستخلصات النباتية ونعاملها بنفس الطريقة التي عاملنا بها حمض الاسكوربيك

تم التعبير عن نتائج القدرة الارجاعية (المضادة للأكسدة) بحساب مقدار يدعى AEAC الذي يمثل الفعالية المضادة للأكسدة المكافئة لحمض الاسكوربيك من طرف المستخلصات النباتية المدروسة و ذلك من العلاقة التالية:

$$\boxed{AEAC = K / K'} \longrightarrow \quad (III.3)$$

حيث:

AEAC: القدرة المضادة للأكسدة المكافئة لحمض الاسكوربيك .

K : ميل المنحى المستخلصات.

K′ : ميل المنحى القياسي لحمض الاسكوربيك.

3.2.1.III . اختبار موليبدات الفوسفات (PM):

يسمح هذا الاختبار بقياس القدرة المضادة للأكسدة للمستخلصات المراد دراستها في وجود عامل اختزال، و هذا بإرجاع Phosphmolybdic Acide إلى Phosphomolybdate ذو اللون الأزرق.

يتم في هذا الاختبار انتقال الهيدروجين أو الإلكترون من المستخلص النباتي أو المركب المضاد للأكسدة نحو المعقد PM.

❖ طريقة العمل:

تحضير المحاليل المعيارية:

- تحضير تراكيز مختلفة من حمض الاسكوربيك تكون محصورة بين 0.02 mg/ml و0.2mg/ml
- تحضير مزيج يحتوي على موليبدات الامونيوم (4mM) فوسفات الصوديوم (28mM) حمض الكبريت (0.06M)

تم تعيين القدرة الكلية المضادة للأكسدة لمستخلصات النباتية حسب طريقة Prieto ومعاونوه[195] مع بعض التعديلات التي قام بها Dasgupta ومعاونوه[196]، نضع في أنابيب الاختبار 0.3ml من كل محلول و نضيف لها 3ml من المزيج، يحضن الخليط في حمام مائي عند درجة حرارة 95°C لمدة 90min نترك العينات تبرد في درجة حرارة الغرفة ثم نقرا الامتصاصية بجهاز مطيافية (UV-Visible) عند طول الموجة λ_{max} = 695nm .

نعامل BHT و BHA بنفس الطريقة. يستخدم حمض الاسكوربيك كعياري و كل من BHA و BHT بتركيز 0.1g/l كشواهد مرجعية.

تحضير العينات:

نحضر عدة تراكيز مخففة من المستخلصات النباتية ونعاملها بنفس الطريقة التي عاملنا بها حمض الاسكوربيك

تم تعيين القدرة الكلية المضادة للأكسدة بحساب المقدار TAC (Total Antioxidant Capacity) و ذلك من العلاقة التالية:

$$TAC = K / K' \longrightarrow (III.5)$$

حيث:

TAC: القدرة الكلية المضادة للأكسدة.

K : ميل المنحى المستخلصات .

K′ : ميل المنحى القياسي لحمض الاسكوربيك .

III.2.1. الطريقة الكهروكيميائية:

أجريت الدراسة الكهروكيميائية على مستخلصات البيوتانول و خلات الايثيل لنظامين $A.Ac/H_2O$ و At/H_2O باستعمال طريقة الفولطامتري الحلقي.

III.1.2.1.الأجهزة و المواد المستعملة:

❖ **الأجهزة:**

أثناء إنجازنا هذا العمل تم الاستعانة بالتجهيزات الموجودة على مستوى مخبر ترقية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة حمة لخضر بالوادي والموضحة في الجدول(3.III) .

الجدول (3.III): الأجهزة المستعملة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بطريقة الالكتروكيميائية

الجهاز		صنع
جهاز التحاليل الكهروكيميائية (PGZ301VoltaLab40) مرفق ببرنامج تشغيل (Volta Master 4)		Radimeter Analytical SAS
خلية كهر وكيميائية مصنوعة من الزجاج بها ثلاث اقطاب	**قطب العمل**: وهو عبارة عن اسطوانة من الكربون الزجاجي قطرها 3mm، تتم عليه تفاعلات الأكسدة والإرجاع. **قطب مساعد**: وهو عبارة عن سلك بلاتين قطره 0.5cm وظيفته غلق الدارة **قطب مرجعي**: وهو قطب الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيوم	

❖ المواد الكيميائية:

أثناء إنجازنا هذا العمل تم الاستعانة بالمواد الكيميائية الموجودة على مستوى مخبر ترقية وتثمين الموارد الصحراوية ومخبر ترقية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية بجامعة حمة لخضر بوادي سوف الموضحة في الجدول (4.III)

الجدول (4.III): المواد والمحاليل الكيميائية المستعملة تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بطريقة الالكتروكيميائية

المادة		الشركة	النقاوة
ثنائي ميثيل فورماميد (DMF)C_3H_7NO	N,N-Dimethylformamide	Analar Normapur	99.9 %
$[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4)$	Tetra-n-butylammoniumtetrafluorobonate	Alfa Aesar	99 %
حمض الغاليك ((OH) $_3C_6H_2COOH,H_2O)$	Gallic Acid	Biochem Chemopharma	99%
حمض الاسكوربيك ($C_6H_6O_6$)	Ascorbic Acid	Merck	99.7%
بوتيل هيدروكسي تولوين ($C_{15}H_{24}O$) (BHT)	Hydroxytoluènebutylé	Biochem Chemopharma	99%
بوتيل هيدروكسي الأنيسول ($C_{11}H_{16}O_2$) (BHA)	Hydroxyanisolebutylé	Biochem Chemopharma	99%
كيرسيتين ($C_{15}H_{10}O_7$)	Quercetin	Sigma Aldrich	99%
الروتين ($C_{27}H_{30}O_{16}$)	Rutin	Alfa Aesar	97 %
ألفا– توكوفيرول ($C_{29}H_{50}O_2$)	α -Tocopherol	Alfa Aesar	97 %

❖ تحضير قطب العمل:

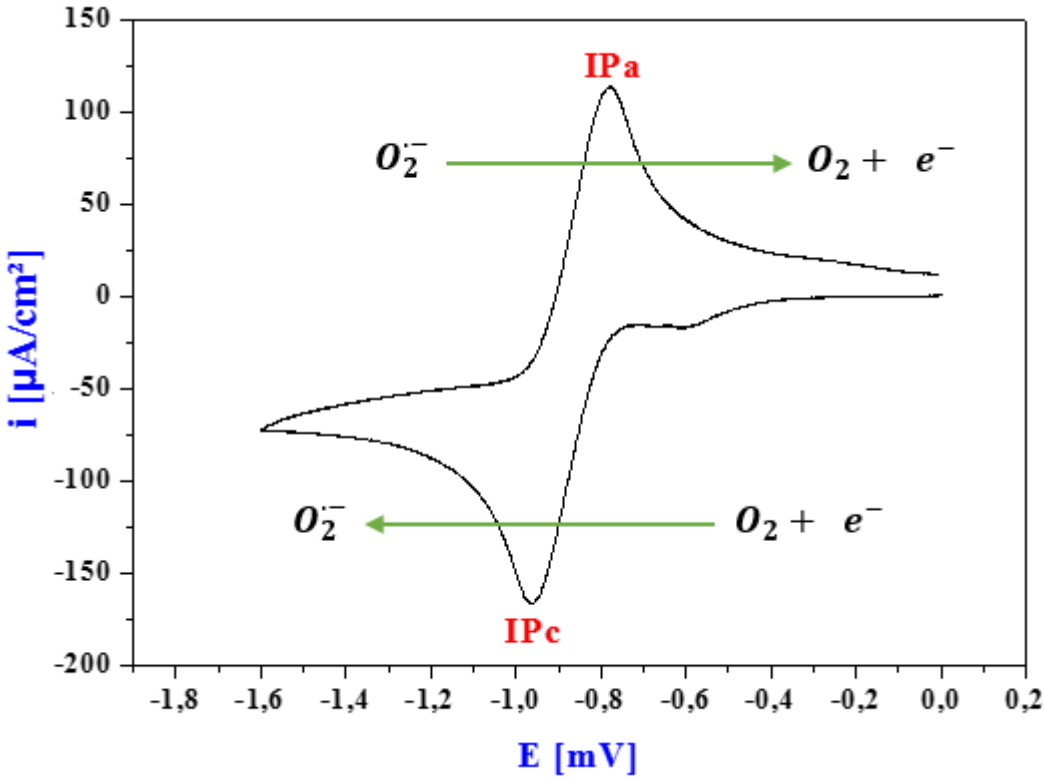
يصقل قطب العمل قبل استخدامه بورق كربيد سيليكون (silicon carbide paper) (4000) والماء المقطر، يجفف بمناديل ورقية جافة ثم يغسل بالأسيتون ويجفف مرة ثانية.

2.2.1.III. فولتاموغرام الأكسجين(O_2)

بعد تحديد الشروط والمتمثلة في:

- الكمون (E) من 0mV إلى -1600mV
- سرعة المسح 100 mV/s.

نضع في خلية العمل الالكتروليت المساعد (Bu_4NPF_6) تركيزه 0.1M من اجل الحصول على وسط ناقل للكهرباء ويمزج مع 25ml من المذيب العضوي DMF، نقوم بعملية الرج لمدة 5min وذلك من أجل مجانسة المحلول ووفرة الأكسجين. يشبع بهواء جاف لمدة 10min. فنحصل على منحنى الأكسجين الموضح في الشكل (3.III)



الشكل (3.III) : منحنى الفولطأمبيرومتري الحلقي لإرجاع الاكسجين $O_2/O_2^{\cdot-}$ في وسط ($DMF + Bu_4NPF_6$)

III.3.2.1.دراسة تأثير الفعالية التثبيطية على النظام $(O_2/O_2^{\bullet-})$

❖ **دراسة الفعالية التثبيطية للمركبات القياسية لجذر $O_2^{\bullet-}$**

قدرت فعالية الأسر الجذري للمستخلصات النباتية المدروسة على الجذر الحر $O_2^{\bullet-}$ حسب طريقة Bourvellec و معاونوه[197] مع بعض التعديلات التي قام بها Belfar و معاونوه[198]، نحضر تركيزا 0.3g/l من حمض الاسكوربيك في المذيب العضوي DMF، نضع الاقطاب في الخلية المحضرة سابقا و نفتح صنبور O_2، بعد 15min نبدأ برسم منحنى الأكسجين، ثم باستخدام حقنة بحجم 1ml تتم إضافة محلول حمض الاسكوربيك المحضر تدريجيا بحجوم مختلفة من 0.1ml إلى 1ml بحيث يتغير التركيز في الخلية عند كل إضافة و نرسم المنحنيات الفولطاأمبيرومترية الحلقية الخاصة بكل إضافة عند نفس الشروط السابقة.

بنفس الطريقة نرسم المنحنيات القياسية المتمثلة في حمض الغاليك وحمض الاسكوربيك

❖ **دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلصات النباتية لجذر $O_2^{\bullet-}$:**

نحضر محلول الأم لكل المستخلصات النباتية ونتبع نفس الطريقة التي اعتمدنها في دراسة المحاليل المعيارية وتتم عملية حساب التراكيز في الخلية كالآتي:

$$C_1V_1 = C_2\ V_2$$

$$V_T = (25 + V_1)$$

$$\boxed{C_T = (C_1 \times V_1) / V_T} \longrightarrow \textbf{(III. 6)}$$

حيث:

C_T : التركيز الكلي في الخلية

V_T : الحجم الكلي في الخلية

C_1 : تركيز العينة المضافة

V_1 : حجم العينة المضافة

III.4.2.1. طرق تقدير الفعالية المضادة للأكسدة:

في هذه الدراسة تم تقدير الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلصات نبات *L.guyonianum* بطريقتين، الأولى مقارنة قيمة الميل و الثانية حساب المقدار TAC (إجمالي الفعالية المضادة للأكسدة)

III.4.2.1.1. تقدير الفعالية المضادة للأكسدة اعتمادا على الميل:

بعد رسم المنحنيات الفولطاأمبيرومترية الحلقية لتراكيز المركبات القياسية و المستخلصات النباتية نقوم بتحديد كثافة التيار المصعدية عند كل تركيز لكل فولتاموغرام لرسم منحنى كثافة التيار بدلالة التركيز $i_P=f(C)$.

C : تركيز المركبات القياسية و المستخلصات (g/l).

i_p : كثافة التيار المصعدية ($\mu A/cm^2$).

III.4.2.1.2. تقدير الفعالية المضادة للأكسدة اعتمادا على IC_{50} :

يتم تحديد إجمالي الفاعلية المضادة للأكسدة من حساب المقدار TAC الذي يمثل نسبة القدرة اللازمة لتثبيط الجذر الحر ($O_2^{\bullet-}$)، يتم حسابه من خلال القمة المصعدية للفولتاموغرام الحلقي المتغيرة بدلالة تركيز العينات.

تحسب نسبة التثبيط وفق العلاقة (III.7):

$$TAC\ (\%) = ((i_{P0} - i_{Pas}) / i_{P0})100 \longrightarrow (III.7)$$

حيث:

i_{P0} : كثافة تيار الأكسدة للجذر الحر $O_2^{\bullet-}$ في غياب العينة

i_{Pas} : كثافة تيار الأكسدة للجذر الحر $O_2^{\bullet-}$ في وجود العينة

بعدها يتم رسم المنحنى TAC = f(C) الذي من خلاله يتم حساب IC_{50} كما في العلاقة (III.2).

❖ التحليل الإحصائي:

تم التعبير عن النتائج التجريبية على شكل متوسط حسابي (Moy) لكل القيم المتحصل عليها (ثلاث مكررات) ± الانحراف المعياري (SD)

الجـــــزء الثاني

النتـــائج و المناقشـة

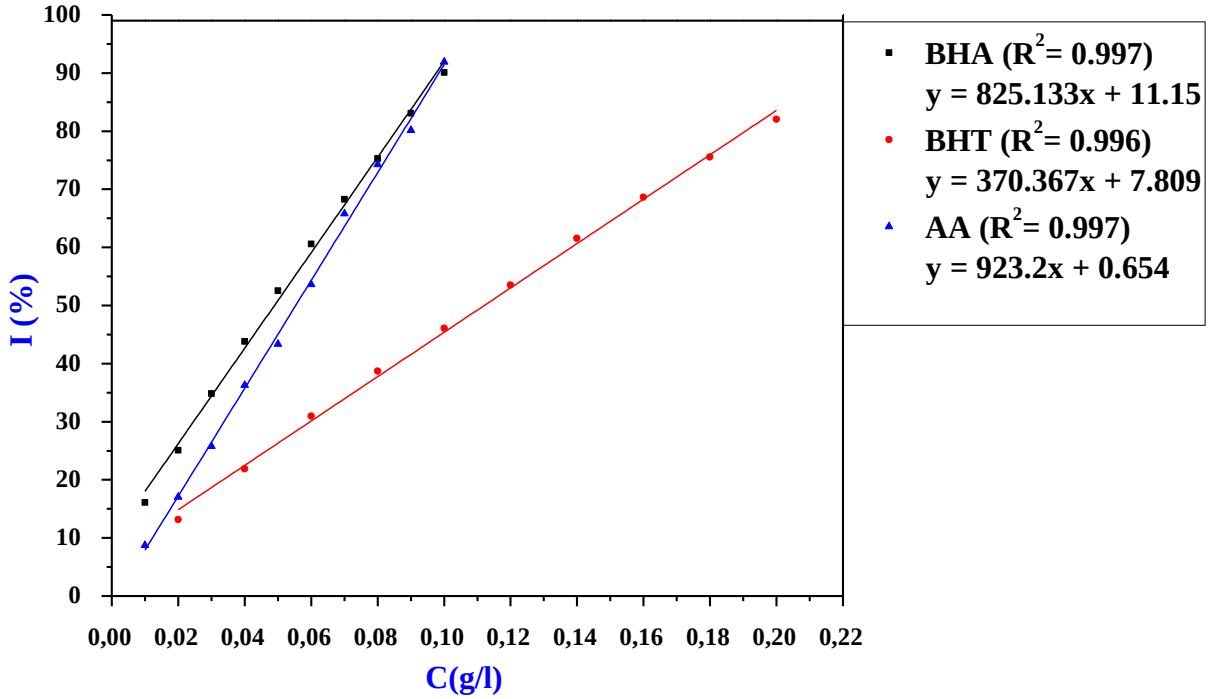
2.III. النتائج و المناقشة:

1.2.III. الطريقة الكيميائية:

1.1.2.III.اختبار DPPH:

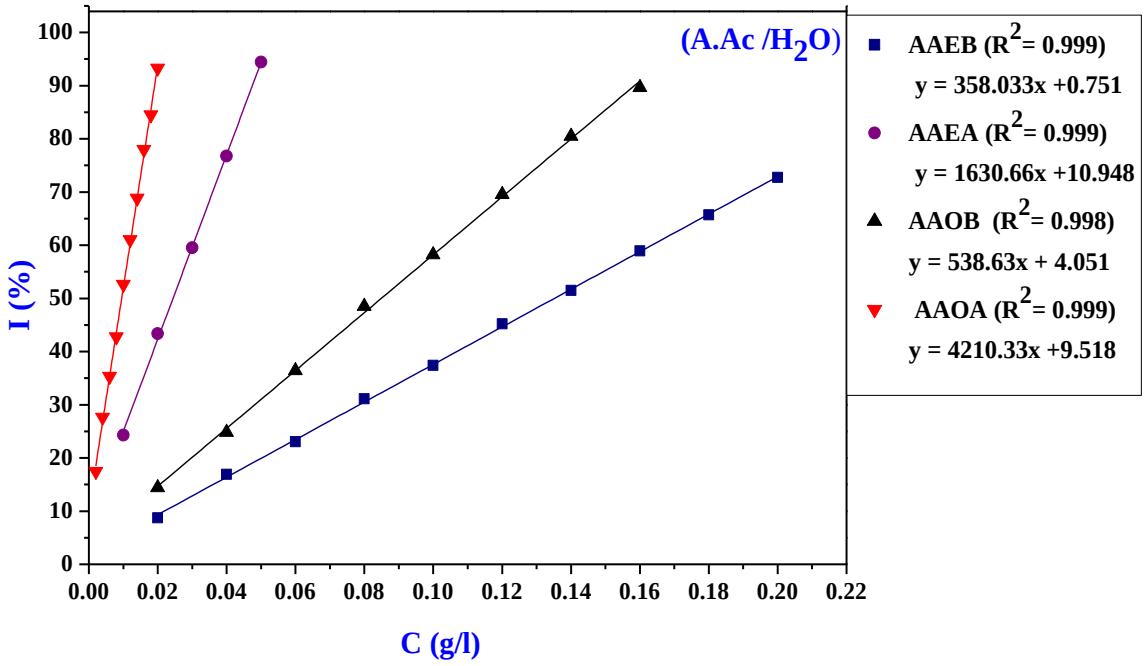
DPPH• عبارة عن جذر حر غير مستقر[199]، يتغير لونه من البنفسجي إلى الأصفر عند إرجاعه إلى DPPH-H[200] بواسطة المركبات المضادة للأكسدة التي تمنحه الكترون أو بروتون و بذلك تعمل كمزيحات للجذور الحرة[201].

من خلال قيم الامتصاصية المتحصل عليها تحسب نسبة التثبيط بالعلاقة رقم (1.III)، لرسم المنحنى البياني للنسبة المئوية للتثبيط بدلالة التركيز أي I(%)=f(C)، الذي يظهر أن الشواهد و مستخلصات نبات *L.guyonianum* تزيح جذر DPPH• بشكل يتناسب طردا مع التركيز الشكل (1.III).



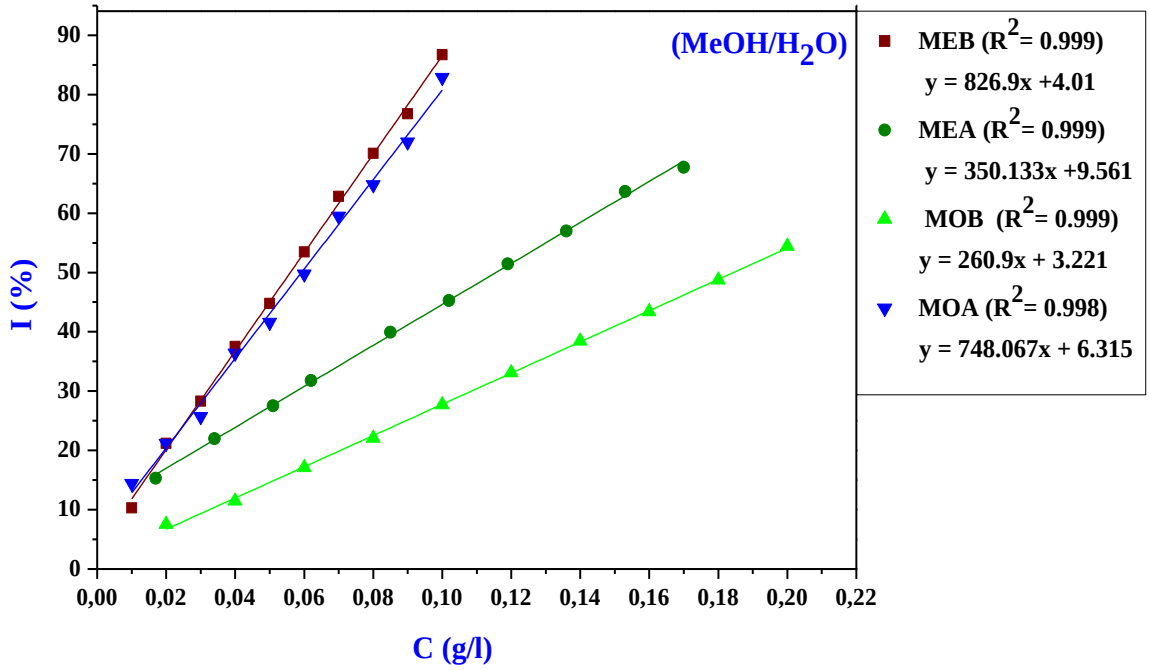
الشكل (4.III): منحنى نسبة تثبيط جذر DPPH• لحمض الاسكوربيك والشواهد المرجعية

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)



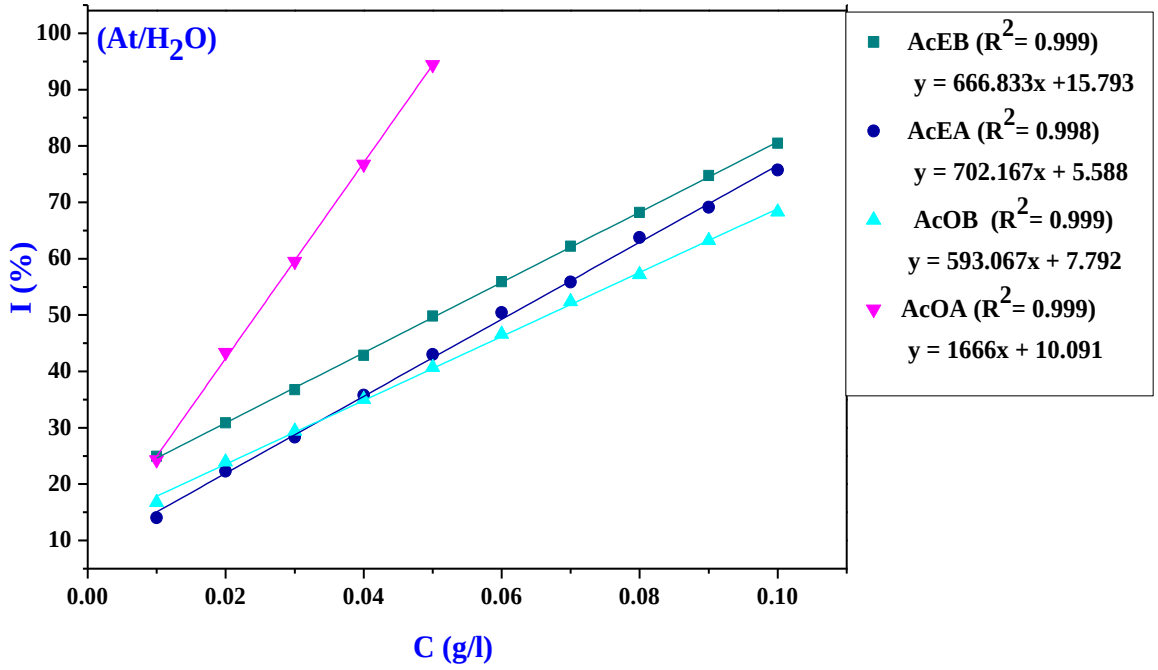
الشكل (5.III): منحنى نسبة تثبيط جذر DPPH للمستخلصات في النظام (A. AC/H2O)

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)



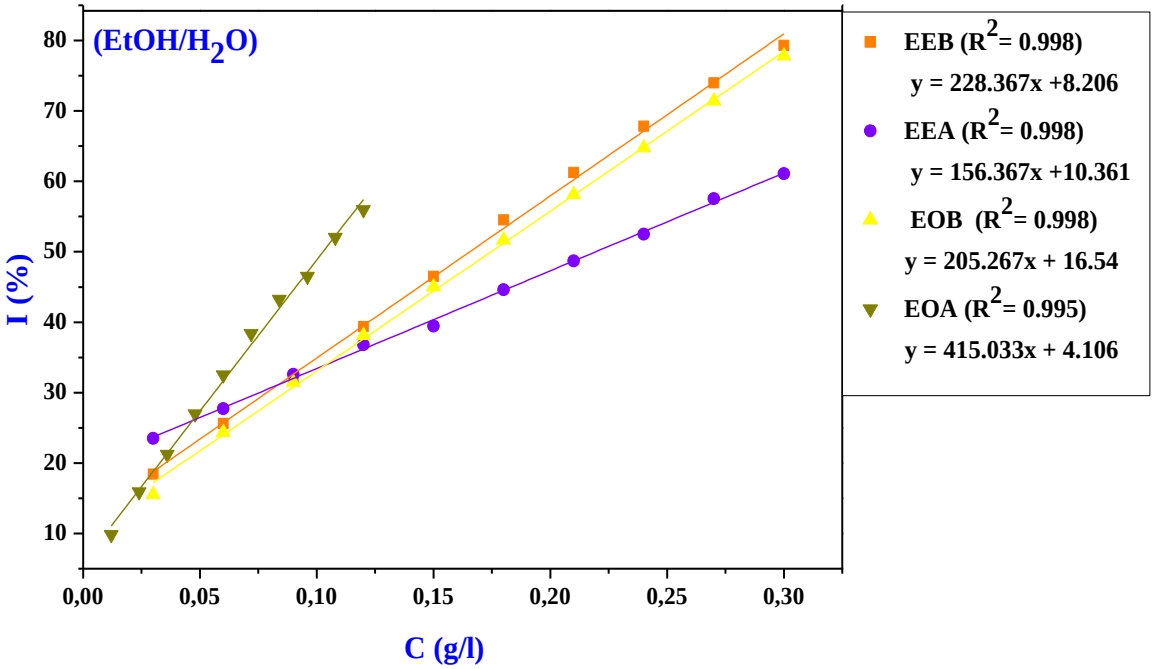
الشكل (6.III): منحنى نسبة تثبيط جذر DPPH• للمستخلصات في النظام (MeOH/H2O)

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)



الشكل (7.III): منحنى نسبة تثبيط جذر DPPH• للمستخلصات في النظام (At/H_2O)

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)



الشكل (8.III): منحنى نسبة تثبيط جذر DPPH• للمستخلصات في النظام ($EtOH/H_2O$)

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)

من منحنيات تغير النسبة المئوية للتثبيط بدلالة التركيز تم تعيين قدرة الشواهد و المستخلصات المدروسة على كبح الجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ بحساب قيمة IC_{50} من العلاقة (2.III) دونت النتائج في الجدولين (5.III) (6.III).

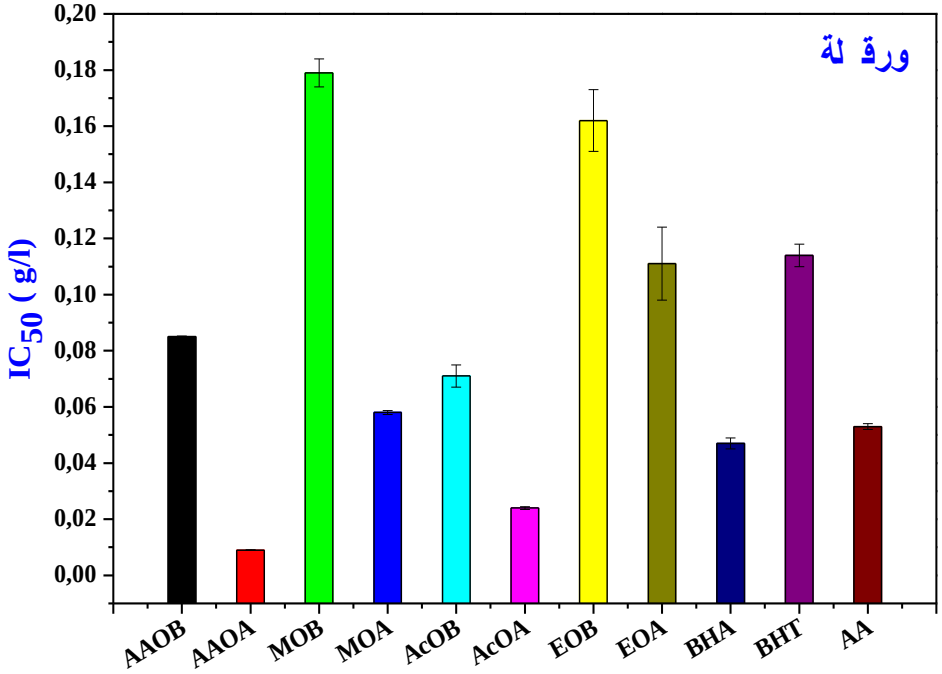
الجدول (5.III): قيم IC_{50} لمستخلصات *L.guyonianum* بورقلة مع الشواهد

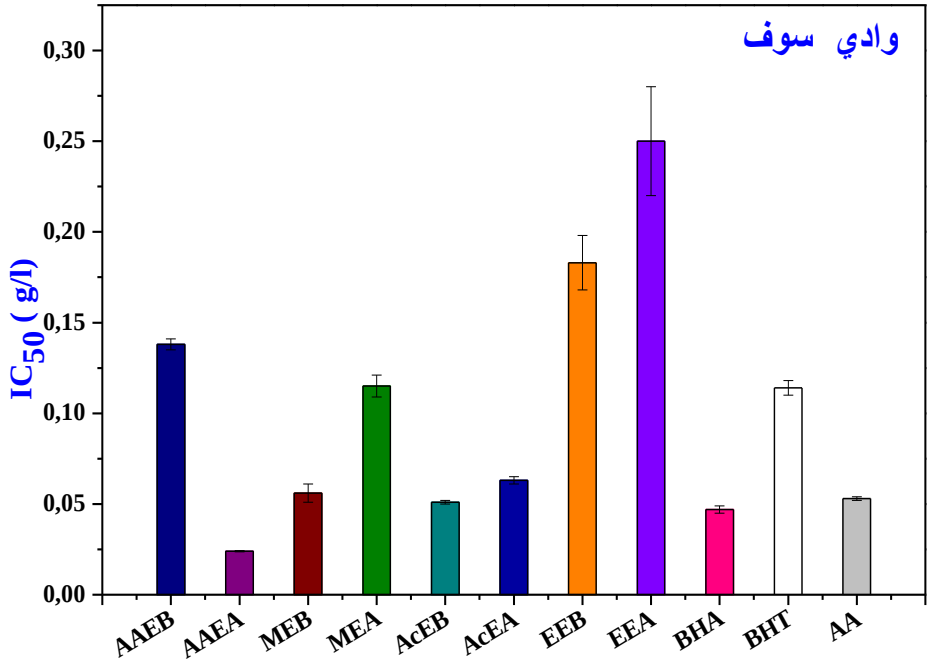
الأنظمة	الأطوار	IC_{50} (g/l)
(A.Ac /H_2O)	n-BuOH	0.085 ± 0.0003
	AcOEt	0.0096 ± 0.00008
(MeOH/H_2O)	n-BuOH	0.179 ± 0.005
	AcOEt	0.058 ± 0.0007
(At/H_2O)	n-BuOH	0.071 ± 0.004
	AcOEt	0.024 ± 0.0005
(EtOH/H_2O)	n-BuOH	0.162 ± 0.011
	AcOEt	0.111 ± 0.013
BHA		0.047 ± 0.002
BHT		0.114 ± 0.004
AA		0.053 ± 0.001

الجدول (6.III): قيم IC_{50} لمستخلصات *L.guyonianum* بوادي سوف مع الشواهد

الأنظمة	الأطوار	IC_{50} (g/l)
(A.Ac/H_2O)	n-BuOH	0.138 ± 0.003
	AcOEt	0.024 ± 0.0004
(MeOH/H_2O)	n-BuOH	0.056 ± 0.005
	AcOEt	0.115 ± 0.006
(At/H_2O)	n-BuOH	0.051 ± 0.001
	AcOEt	0.063 ± 0.002
(EtOH/H_2O)	n-BuOH	0.183 ± 0.015
	AcOEt	0.250 ± 0.03
BHA		0.047 ± 0.002
BHT		0.114 ± 0.004
AA		0.053 ± 0.001

و لتكن المقارنة أوضح تمثل نتائج الجدولين (5.III) (6.III) في الشكل (9.III).





الشكل (9.III): مخطط يوضح مقارنة بين قيم IC_{50} لمستخلصات *L.guyonianum*

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)

❖ مناقشة النتائج:

من خلال النتائج المدونة في الجدولين (5.III) (6.III) قيم IC_{50} و الموضحة في الشكل (9.III) نلاحظ أن مستخلصات البيوتانول و خلات الايثيل في جميع أنظمة الاستخلاص تملك قدرة على اقتناص الجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ بشكل معتبر، و اعتمادا على قيمة IC_{50} التي كلما نقصت زادت الفعالية المضادة للأكسدة أو باستعمال قيمة ARB التي تزداد بزيادة الفعالية[202, 203]، خاصة مستخلصات نبات *L.guyonianum* ورقلة تملك أكبر قدرة على تثبيط الجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ تراوحت قيم IC_{50} بين (0.179 -0.0096g/l) مقارنة مع نبات وادي سوف تراوحت فيها قيم IC_{50} بين (0.250 - 0.024g/l)، مستخلصات البيوتانول بالنسبة لنبات ورقلة تملك أكبر قدرة تثبيطية للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ في النظام الاستخلاص At/H_2O قدرت IC_{50} بـ 0.071g/l و ARB بـ 14.085، يليه نظام الاستخلاص $A.Ac/H_2O$ بلغت قيمة IC_{50} بـ 0.085g/l و ARB بـ 11.765، وسجلت اقل قدرة تثبيطية للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ في نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$ قدرت IC_{50} بـ 0.179g/l و ARB بـ 5.587، و يملك هذا المستخلص فعالية مضادة للأكسدة ضعيفة مقارنة بالشواهد المرجعية التي قدرت قيمة IC_{50} فيها بـ 0.047 g/l و 0.053 g/l في كل من BHA و AA على الترتيب، أما بالنسبة لنبات وادي سوف فكانت أكبر قدرة تثبيطية للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ في نظام الاستخلاص At/H_2O قدرت قيمة IC_{50} بـ 0.051g/l و ARB بـ 19.608، يليه نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$ بلغت فيه قيمة IC_{50} بـ 0.056g/l و ARB بـ 17.857 وهي مقاربة لشاهد المرجعي AA، أما في نظام الاستخلاص $EtOH/H_2O$ سجلت أقل قدرة تثبيطيه للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ بـ IC_{50} تساوي 0.183 g/l و ARB بـ 19.608 و هي ضعيفة جدا مقارنة بالشواهد المرجعية التي قدرت قيمة IC_{50} فيها بـ 0.047g/l و 0.053g/l في كل من BHA و BHT على الترتيب.

و أبدت مستخلصات خلات الايثيل ان أعلى قدرة تثبيطية للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ كانت في نظام الاستخلاص $A.Ac/H_2O$ قدرت IC_{50} بـ 0.0096g/l و ARB بـ 111.111 لنبات ورقلة و بلغت قيمة IC_{50} بـ 0.024g/l و ARB بـ 41.667 لنبات وادي سوف، يليه نظام الاستخلاص At/H_2O قدرت قيم IC_{50} بـ 0.024g/l و 0.063g/l و ARB بـ 41.667 و 15.873 بالنسبة لنبات ورقلة و وادي سوف على الترتيب، و هي تملك فعالية تثبيطية قوية مقارنة بالشواهد المرجعية BHA، BHT و AA، و سجلت أقل قدرة تثبيطية للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ بقيم IC_{50} قدرت 0.111g/l و 0.250g/l و قيم ARB قدرت بـ 9.009 و 4 بالنسبة لنبات ورقلة

و وادي سوف على الترتيب في نظام الاستخلاص $EtOH/H_2O$ و هما يملكان فعالية مضادة للأكسدة ضعيفة جدا مقارنة بالشواهد المرجعية.

ويمكن ترتيب قدرة تثبيطية للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ للمستخلصات حسب أنظمة الاستخلاص كما يلي:

بالنسبة لنبات ورقلة

MOB < EOB < EOA < AAOB < AcOB < MOA < AcOA <AAOA

بالنسبة لنبات وادي سوف

EEA< EEB < AAEB < MEA < AcEA < MEB < AcEB < AAEA

عندا مقارنة النتائج التي توصلنا إليها في هذه الدراسة مع بعض الدراسات التي قام بها العديد من الباحثين حول ما تملكه المستخلصات النباتية من قدرة تثبيطية للجذر الحر DPPH، فكانت قيمة IC_{50} أقل بكثير مما تحصلنا عليه أي لها فعالية أكبر، نذكر منها الدراسة التي قامت بها Faten Medini و معاونوها (2014) على نبات من نفس العائلة و المتمثل في *Limonium delicatulum* ذكروا أن قيمة IC_{50} في الأزهار قدرت بـ 0.002g/l في المستخلص الأسيتوني، 0.0052g/l في المستخلص الميثانولي و 0.0043g/l في المستخلص الايثانولي [180]، و أيضا وجد M.Lefahal و معاونوه (2016) ان قيمة IC_{50} هي 0.00287g/l و 0.0013g/l في نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$ لكل من طور خلات الايثيل و البيوتانول لنبات *Limonim thouinii* [204]، و في دراسة Kenouche Samira و معاونوها (2016) على نبات *Limonium Pruinosum* وجدت ان قيمة IC_{50} قدرها 0.0077g/l في النظام $MeOH/H_2O$ طور خلات الايثيل[205]، كذلك أظهر Benaissa و معاونوه (2013) في دراسة أجراها على نبات *Limonium Bondueli* ان قيمة IC_{50} قدرت بـ 0.0077g/l في بمستخلص خلات الايثيل في نظام الاستخلاص $EtOH/H_2O$[206].

أظهر مستخلص حمض الخليك قدرة تثبيطية عالية مقارنة بالمستخلص الميثانولي، الايثانولي والأسيتوني وهذا راجع إلى نوعية الفينولات الموجودة فيه.

أعطت مستخلصات خلات الايثيل أعلى قدرة تثبيطية للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ مقارنة بمستخلصات البيوتانول، و يرجع هذا للفلافونويدات السكرية المميزة لمستخلص خلات الايثيل هي المسؤولة عن تثبيط لجذر الحر، و إضافة الوحدات السكرية للفلافونويدات يرفع من قدرة تثبيطية للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ أكثر من الفلافونيدات غير السكرية[207].

و تعود الفعالية المضادة للأكسدة للمركبات الفينولية مرتبط بتوزيع المجاميع الوظيفية حول البنية الأساسية بالإضافة إلى عدد و مواقع مجاميع الهيدروكسيل المانحة للهيدروجين[208].

للمركبات الفينولية القدرة على منح إلكترونات أو ذرات هيدروجين، فتتحول إلى جذور مستقرة بالرنين لتخلص من الجذور الحرة[209] كما موضح في الشكل التالي

$$DPPH^{\bullet} + Phe\text{-}OH \longrightarrow DPPH(H) + Phe\text{-}O^{\bullet}$$

$$DPPH^{\bullet} + Phe\text{-}O^{-} \longrightarrow DPPH^{-} + Phe\text{-}O^{\bullet}$$

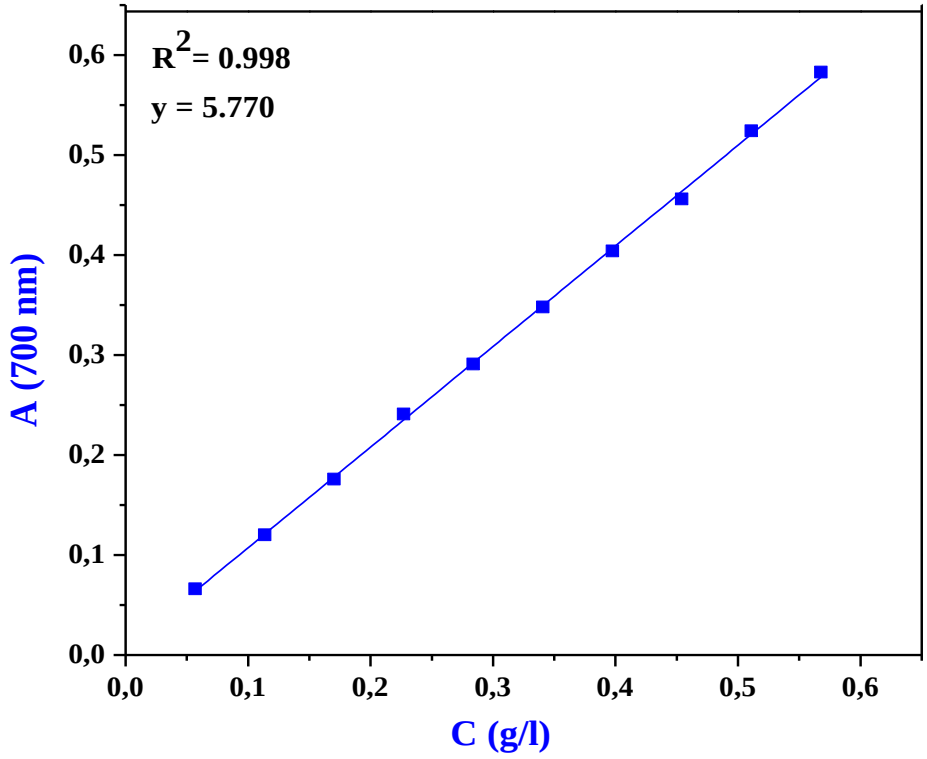
الشكل (10.III): آلية الفعالية المضادة للأكسدة للمركبات الفينولية

و تعمل الفينولات أيضا على تكسير تسلسل التفاعلات الجذرية نتيجة لبنيتها المستقرة الناتجة من ظاهرة الرنين الالكتروني التي تنشا عن وجود الحلقات الأروماتية، و الفعالية المضادة للأكسدة للفلافونيدات متعلق بعدد و مواقع مجاميع الهيدروكسيل خاصة منها المستبدلة في الموقع 3 للحلقة C و اورثو ثنائي هيدروكسي '4، '3 للحلقة B، كذلك وجود مجموعة الهيدروكسيل في الموقع C3 (3-OH) و في الموقع C5 (5-OH) و الرابطة المزدوجة بين C3 و C2 المترافقة مع الوظيفة Carbonyle في الموضع C4 في الحلقة C يزيد من الفعالية المضادة للأكسدة، و كلما زادت مجاميع الهيدروكسيل في البنية الفلافونويدية زادت القدرة على كبح الجذور الحرة [210].

2.1.2.III. اختبار القدرة الإرجاعية للحديد:

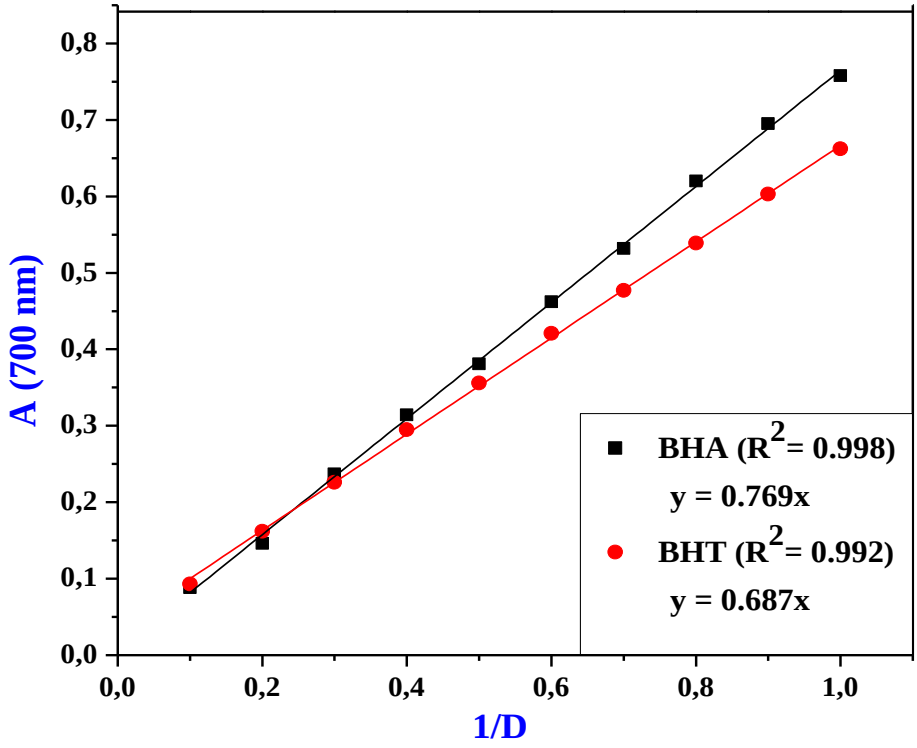
تعكس القدرة الإرجاعية قوة المركبات النشطة بيولوجيا على منح الكترونات، و يرتبط هذا بنشاط مضادات الأكسدة [211]و تقاس القدرة الإرجاعية للمركبات بتحويل المركب $Fe[(CN)_6]_3$ إلى المعقد $Fe[(CN)_6]_2$ ذو اللون الأزرق المخضر بوجود المركبات المرجعة، يمتص عند 700nm[211, 212]، يتحول لون المركبات المدروسة من الأصفر إلى الأزرق المخضر بدرجات متفاوتة اعتمادا على درجة إرجاع المواد المضادة للأكسدة[211].

تشير عدة دراسات ان حمض الاسكوربيك هو أقوى مضاد للأكسدة، و تناوله يقلل من الإصابة بالسرطان[213]، لهذا حددنا الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلصاتنا بالنسبة لحمض الاسكوربيك (AA) و عليه يستلزم رسم منحنى الامتصاصية بدلالة التركيز A =f(C) لهذا الحمض الشكل (11.III).



الشكل (11.III): المنحنى القياسي لحمض الاسكوربيك (AA) لاختبار RF
القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)

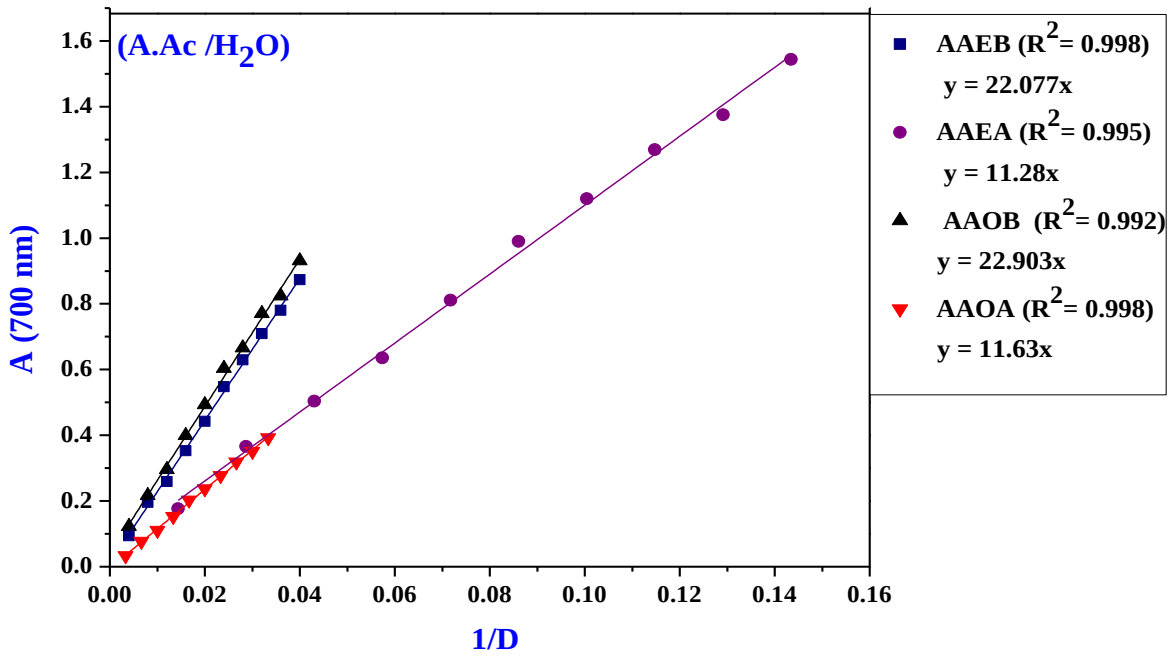
نجري نفس العملية على المركبين النقيين BHA و BHT قصد مقارنة فعالية المستخلصات النباتية لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف بالمركبات المضادة للأكسدة المستعملة في الصناعات الغذائية، نرسم منحنى الامتصاصية بدلالة مقلوب معامل التمديد A = f (1/D) الشكل (12.III).



الشكل (12.III): المنحنيات القياسية للشواهد المرجعية BHA و BHT لاختبار RF
القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)

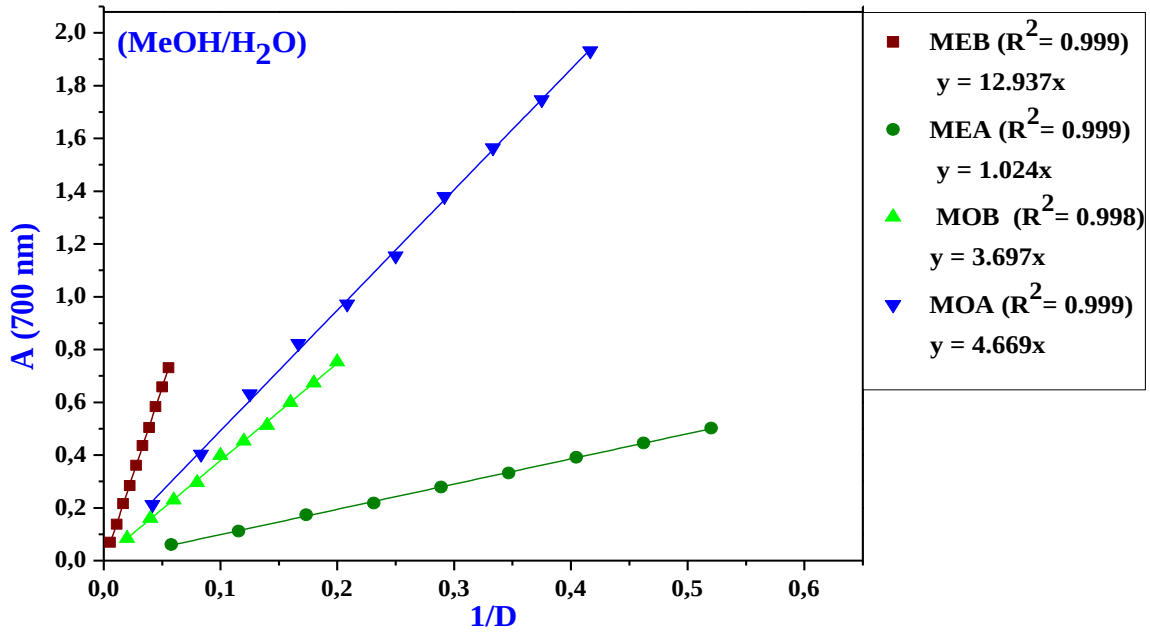
❖ **تقدير القدرة الإرجاعية للمستخلصات:**

من قيم الامتصاصية المتحصل عليها لمستخلصات *L.guyonianum* نجد أن جميعها لها قدرة على إرجاع Fe^{+3} إلى Fe^{+2}، و يظهر هذا من التناسب الطردي بين الامتصاصية و التركيز عند طول موجة 700nm نرسم منحنيات اختبار القدرة الإرجاعية للمستخلصات من قيم الامتصاصية بدلالة مقلوب معامل التمديد A=f (1/D) كما موضح في الأشكال الآتية:



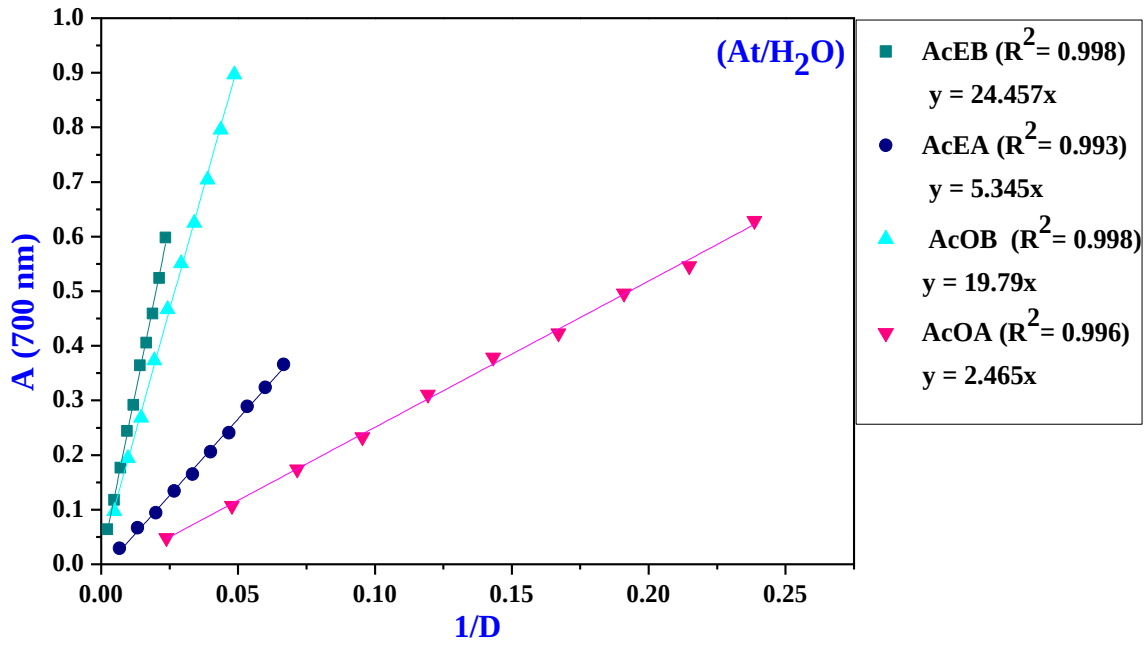
الشكل (13.III): منحنيات القدرة الإرجاعية للمستخلصات في النظام (A. Ac/H_2O)

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)



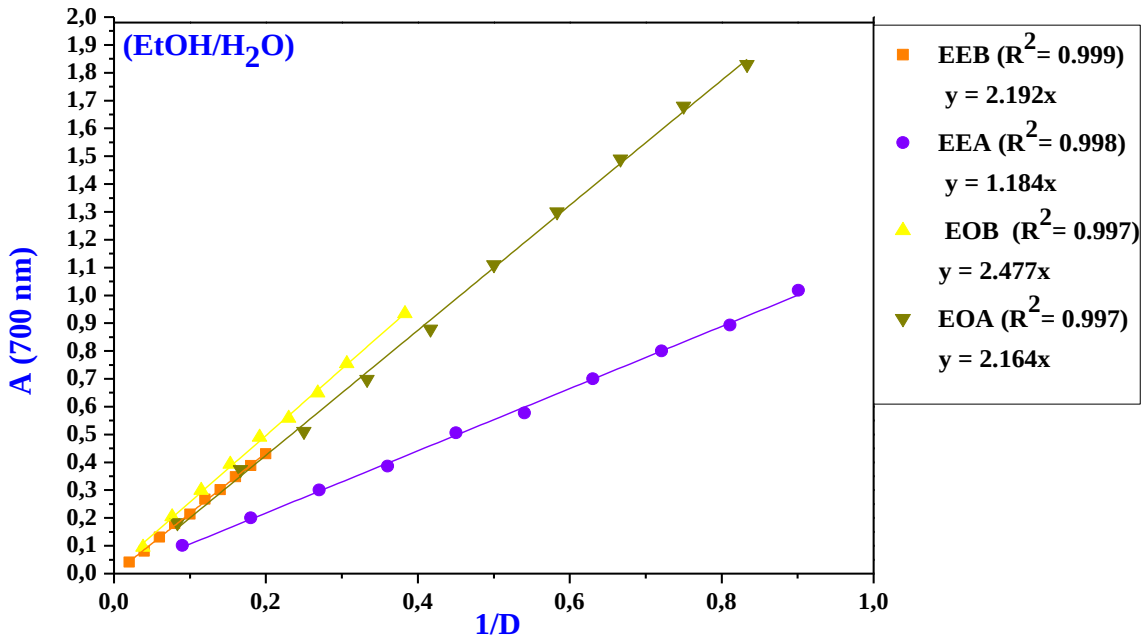
الشكل (14.III): منحنيات القدرة الإرجاعية للمستخلصات في النظام (MeOH/H_2O)

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)



الشكل (15.III): منحنيات القدرة الإرجاعية للمستخلصات في النظام (At/H_2O)

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)



الشكل (16.III): منحنيات القدرة الإرجاعية للمستخلصات في النظام ($EtOH/H_2O$)

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)

بعد رسم منحنيات القدرة الإرجاعية لحمض الاسكوربيك، الشواهد المرجعية و المستخلصات النباتية نحسب المقدار AEAC من العلاقة (4.III) الذي يحدد القدرة الإرجاعية لمستخلصاتنا، تدون النتائج في الجدولين (7.III) (8.III).

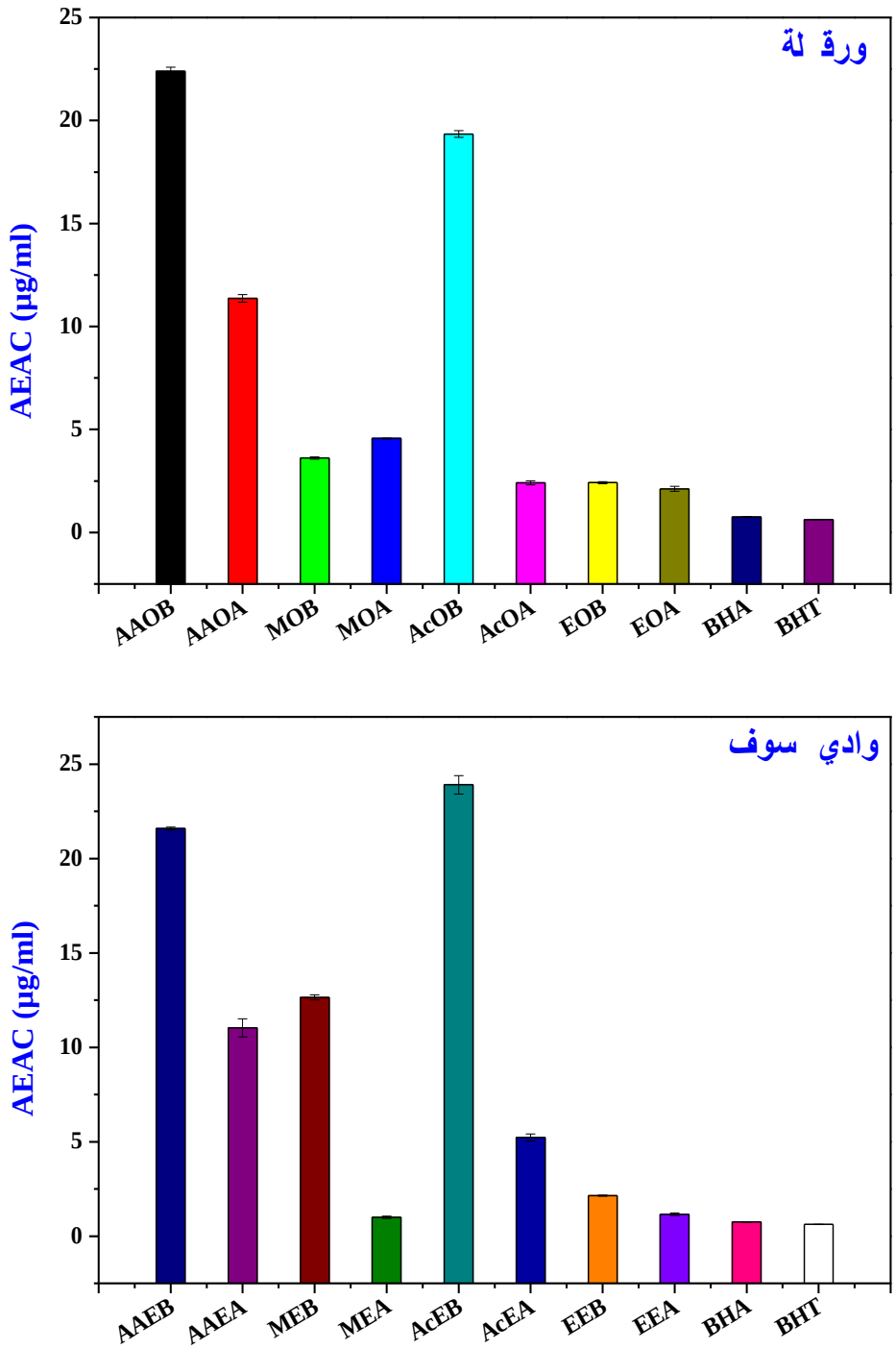
الجدول (7.III): قيم AEAC لمستخلصات *L.guyonianum* بورقلة مع الشواهد

الأنظمة	الأطوار	AEAC (µg/ml)
(A.Ac/H_2O)	n-BuOH	3969 ± 0.036
	AcOEt	2016 ± 0.033
(MeOH/H_2O)	n-BuOH	641 ± 0.01
	AcOEt	809 ± 0.004
(At/H_2O)	n-BuOH	3430 ± 0.029
	AcOEt	427 ± 0.017
(EtOH/H_2O)	n-BuOH	429 ± 0.009
	AcOEt	375 ± 0.021
BHA		133 ± 0.002
BHT		119 ± 0.001

الجدول (8.III): قيم AEAC لمستخلصات *L.guyonianum* بوادي سوف مع الشواهد

الأنظمة	الأطوار	AEAC (µg/ml)
(A.Ac/H_2O)	n-BuOH	3826 ± 0.014
	AcOEt	1955 ± 0.086
(MeOH/H_2O)	n-BuOH	2242 ± 0.024
	AcOEt	178 ± 0.011
(At/H_2O)	n-BuOH	4239 ± 0.087
	AcOEt	926 ± 0.033
(EtOH/H_2O)	n-BuOH	380 ± 0.006
	AcOEt	205 ± 0.012
BHA		133 ± 0.002
BHT		119 ± 0.001

و لتوضيح المقارنة أكثر نمثل نتائج الجدولين (3.III) و (4.III) في الشكل (17.III).



الشكل (17.III): مخطط يوضح مقارنة قيم AEAC لمستخلصات *L.guyonianum*

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)

❖ مناقشة النتائج:

من خلال النتائج المدونة في الجدولين (7.III)(8.III) قيم AEAC و الموضحة في الشكل (8.III) نلاحظ جميع مستخلصات البيوتانول و خلات الايثيل لنبات *L.guyonianum* لها القدرة على إرجاع شوارد الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) إلى الثنائي (Fe^{+2})، تنحصر قيم AEAC ما بين 375µg/ml و 3969µg/ml بالنسبة لنبات ورقلة و ما بين 178µg/ml و 4239µg/ml بالنسبة لنبات وادي سوف، و اعتمادا على قيم AEAC التي تزداد بزيادة الفعالية المضادة للأكسدة، مستخلصات البيوتانول بالنسبة لنبات ورقلة تملك أكبر قدرة إرجاعيه في النظام A.Ac/H_2O قدرت قيمة AEAC بـ 3969µg/ml، يليه نظام الاستخلاص At/H_2O بلغت فيه قيمة AEAC بـ 3430µg/ml، أما في نظام الاستخلاص EtOH/H_2O سجلت أقل قدرة إرجاعيه قدرت AEAC بـ 429µg/ml، أما بالنسبة لنبات وادي سوف فكانت أكبر قدرة إرجاعيه في نظام الاستخلاص At/H_2O قدرت قيمة AEAC بـ 4239µg/ml، يليه النظام A.Ac /H_2O بلغت فيه قيمة AEAC بـ 3826µg/ml، و كانت اقل قدرة إرجاعيه AEAC تساوي 380µg/ml في نظام الاستخلاص EtOH/H_2O.

و سجلت أكبر قدرة إرجاعيه لإرجاع الحديد الثلاثي بمستخلصات خلات بالنسبة نبات ورقلة في نظام الاستخلاص A.Ac/H_2O قدرت قيمة AEAC بـ 2016µg/ml، يليه نظام الاستخلاصMeOH/H_2O قدرت قيمة AEAC بـ 809µg/ml، و سجلت أقل قدرة إرجاعيه في النظام الاستخلاص At/H_2O بلغت AEAC قيمة قدرها 427µg/ml، أما بالنسبة لنبات وادي سوف فكانت أكبر قدرة إرجاعيه في نظام الاستخلاصA.Ac/H_2O الذي أعطى قيمة AEAC تساوي 1955µg/ml، يليه النظام At/H_2O الذي قدرت فيه قيمة AEAC بـ 926µg/ml، و كانت أقل قدرة إرجاعيه AEAC تساوي 380µg/ml في نظام الاستخلاص EtOH/H_2O . كل مستخلصات *L.guyonianum* تملك قدرة إرجاعيه كبيرة مقارنة بالشواهد المدروسة التي قدرت فيها AEAC بـ 133µg/ml و 119µg/ml في كل من BHA و BHT على الترتيب.

و في ببعض الدراسات كانت قيمة AEAC أقل بكثير مما تحصلنا عليه في دراستنا، منها الدراسة التي قام بها Mohamed Debouba و معاونوه (2013) ذكروا ان قيمة AEAC في النظام MeOH/H_2O قدرت بـ 109.5µg/ml في نبات *L.guyonianum* و قدرت بـ 42.33µg/ml في نبات *Limoniastrum monopetalum* [173]، و ذكرت Najla Trabelsi و معاونوها (2010) في دراسة أجرتها على أوراق نبات *L.monopetalum* ان قيمة AEAC قدرها 240µg/ml في نظام الاستخلاص MeOH/H_2O، و قدرت بـ 330µg/ml في النظام

الاستخلاص $MeOH/H_2O$ اما في النظام At/H_2O قدرت قيمة AEAC بـ 280µg/ml[172] و كذلك في دراسة قام بها Ksouri Riadh ومعاونوه (2012) وجدو ان قيمة AEAC في المستخلص الميثانولي قدرت بـ 137µg/ml و 142µg/ml في كل من *Limoniastrum monopetalum* و *L.guyonianum* على الترتيب[214].

تحتوي مستخلصات *L.guyonianum* على كميات معتبرة من الفينولات و الفلافونيدات بالإضافة إلى العديد من المركبات الفعالة مثل التانينات التي اثبت وجودها في الفحص الكيميائي التي يمكنها ان تساهم في إرجاع شوارد الحديديك (Fe^{+3}) إلى الحديدوز (Fe^{+2}).

وجود المجاميع الهيدروكسيلية المرتبطة بالفلافونويدات يوفر خاصية منح الكترونات لتعديل لجذور الناتجة عن اكاسيد الجذور الدسمة $LOO^{\bullet}$ لتتحول إلى مركبات أكثر استقرار المتمثلة في LOOH و تعتبر هذه المجاميع من أهم العوامل المؤثرة على نشاط مضادات الأكسدة[215].

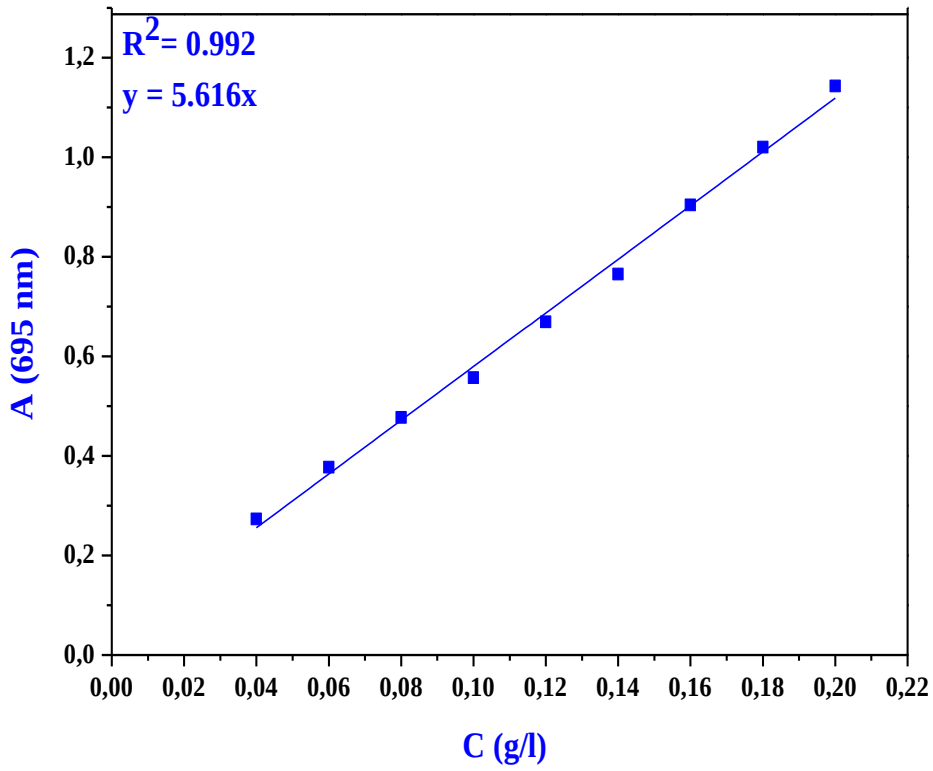
و تفسر القدرة الإرجاعية لشوارد الحديد إلى وجود مجموعة Catehol للحلقة B في المركبات الفينولية التي تعتبر البنية الوحيدة التي لها علاقة ايجابية على القدرة الإرجاعية، فمجموعة الهيدروكسيل (OH) لمركب Catehol يمكن ان تتأثر بوجود مستبدلات مانحة للإلكترونات مثل CH_3 أو C_2H_5 أو مستبدلات اليفاتية مانحة تزيد من قوه هذه المركبات في منح الكترونات و بالتالي تزيد قدرتها على الإرجاع، بينما وجود رابطة ثنائية في صيغة المستبدلات المانحة بالترافق مع الروابط الثنائية للحلقة العطرية للمركب تقلل من القدرة الإرجاعية لهذه المركبات[216].

3.1.2.III . اختبار موليبدات الفوسفات (PM):

هو اختبار سريع، منخفض التكلفة و سهل التكرار، و يعتبر تقييم لمجموع مضادات الأكسدة التي تذوب في الماء و الدهون[217].

في هذه الطريقة تحدد كمية القدرة المضادة للأكسدة من خلال تشكل فوسفوموليبدنيوم، و يكشف عن هذه القدرة بإرجاع Mo(VI) إلى Mo(V) بواسطة المستخلصات النباتية التي تحتوي على مركبات مضادة للأكسدة[218]، هذا المعقد ذو لون اخضر يتشكل في وسط حمضي[219] و يمتص عند 695nm، تظهر القدرة المضادة للأكسدة للمستخلصات النباتية من قيمة الامتصاصية الذي يشير إرتفاعها الى نشاط مضاد للأكسدة أعلى[220].

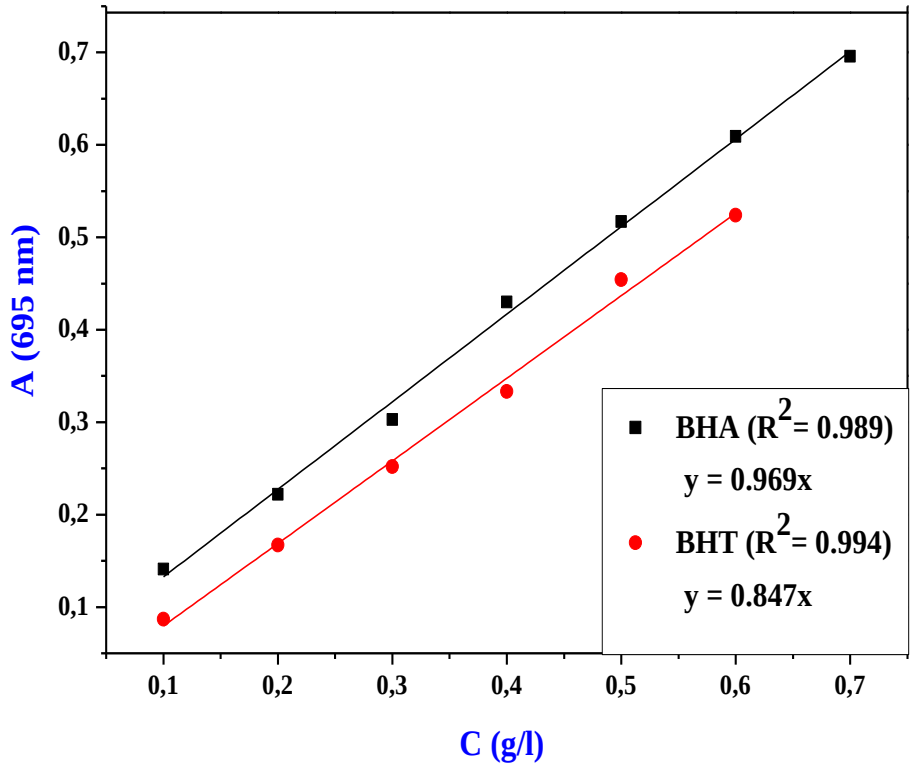
حددنا الفاعلية المضادة للأكسدة لمستخلصاتنا بالنسبة لحمض الاسكوربيك (AA) وعليه يستلزم رسم منحنى الامتصاصية بدلالة التركيز A =f(C) لهذا الحمض الشكل (18.III).



الشكل (18.III): المنحنى القياسي لحمض الاسكوربيك (AA) في اختبار موليبدات الفوسفات

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)

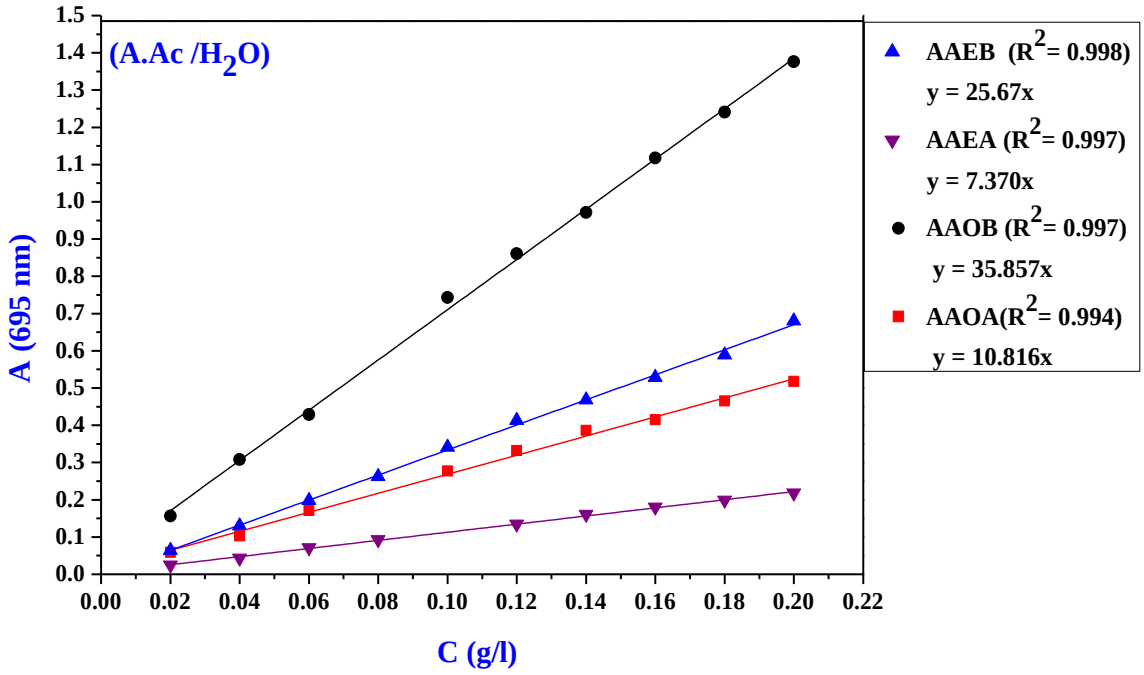
نجري نفس العملية على المركبين النقيين BHA و BHT قصد مقارنة فعالية المستخلصات النباتية لنبات *L.guyonianum* بالمركبات المضادة للأكسدة المستعملة في الصناعات الغذائية، نرسم منحنى الامتصاصية بدلالة التركيز A =f(C) الشكل (19.III).



الشكل (19.III): منحنيات الشواهد المرجعية BHA و BHT في اختبار موليبدات الفوسفات
القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)

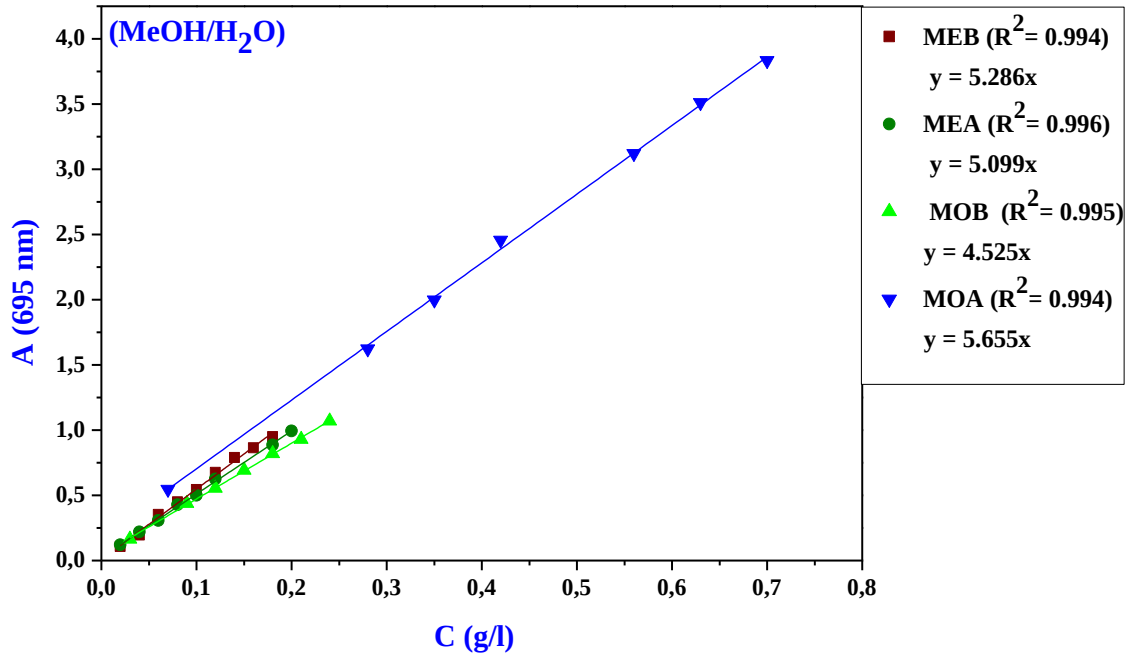
❖ **تقدير القدرة الكلية المضادة للأكسدة للمستخلصات:**

من قيم الامتصاصية المتحصل عليها لمستخلصات *L.guyonianum* نجد أن جميعها لها قدرة على إرجاع Mo(VI) إلى Mo(V)، و يظهر هذا من التناسب الطردي بين الامتصاصية و التركيز عند طول موجة 695nm، نرسم منحنيات اختبار القدرة الكلية المضادة للأكسدة للمستخلصات من قيم الامتصاصية بدلالة التركيز A= f (C) الشكل (11.III).



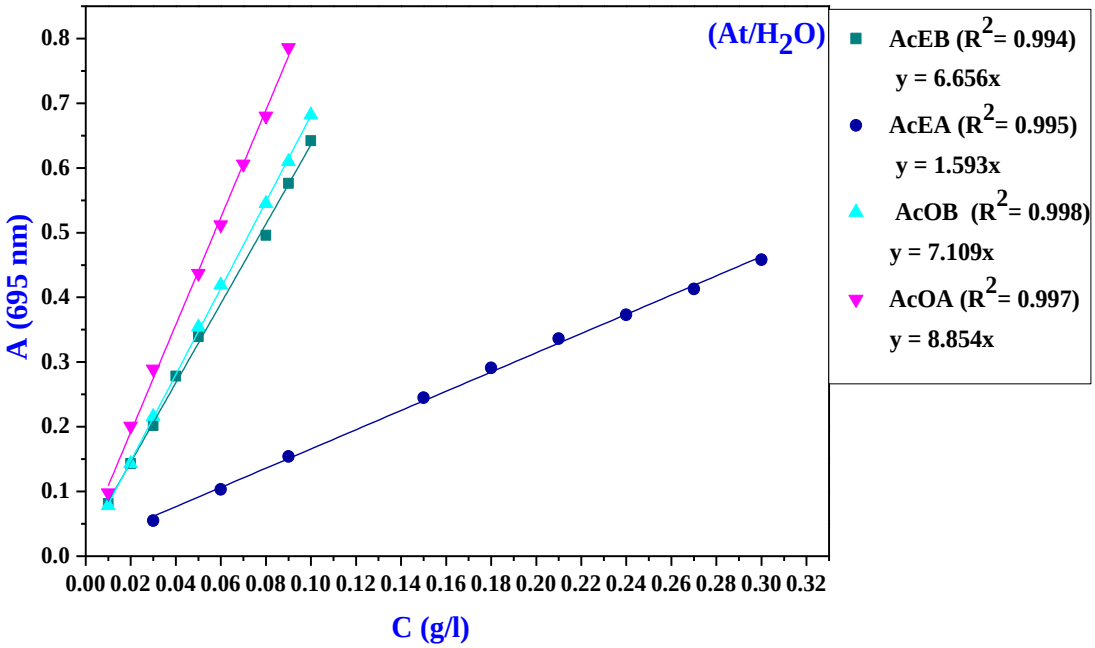
الشكل (20.III): منحنى القدرة الكلية المضادة للأكسدة للمستخلصات في النظام ($A.Ac/H_2O$)

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)



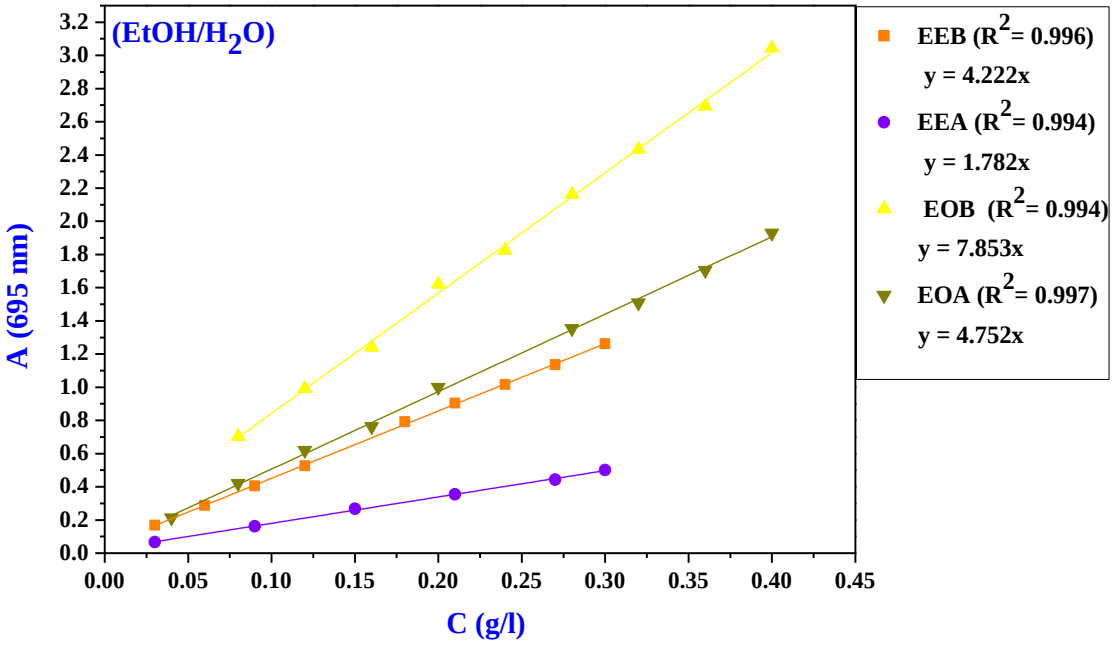
الشكل (21.III): منحنى القدرة الكلية المضادة للأكسدة للمستخلصات في النظام ($MeOH/H_2O$)

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)



الشكل (22.III): منحنى القدرة الكلية المضادة للأكسدة للمستخلصات في النظام (At/H_2O)

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)



الشكل (23.III): منحنى القدرة الكلية المضادة للأكسدة للمستخلصات في النظام ($EtOH/H_2O$)

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)

بعد رسم منحنيات القدرة الكلية المضادة للأكسدة لحمض الاسكوربيك، الشواهد المرجعية و المستخلصات النباتية نحسب المقدار TAC من العلاقة (5.III) التي تحدد القدرة الكلية المضادة للأكسدة لمستخلصاتنا، تدون النتائج في الجدولين (9.III) (10.III).

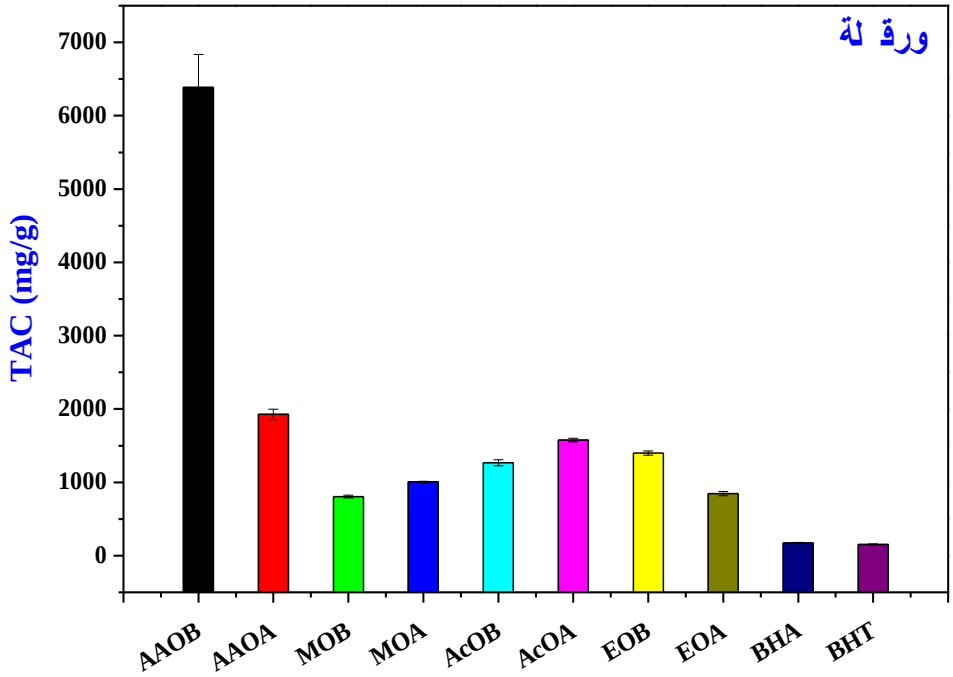
الجدول (9.III): قيم TAC لمستخلصات *L.guyonianum* بورقلة مع الشواهد

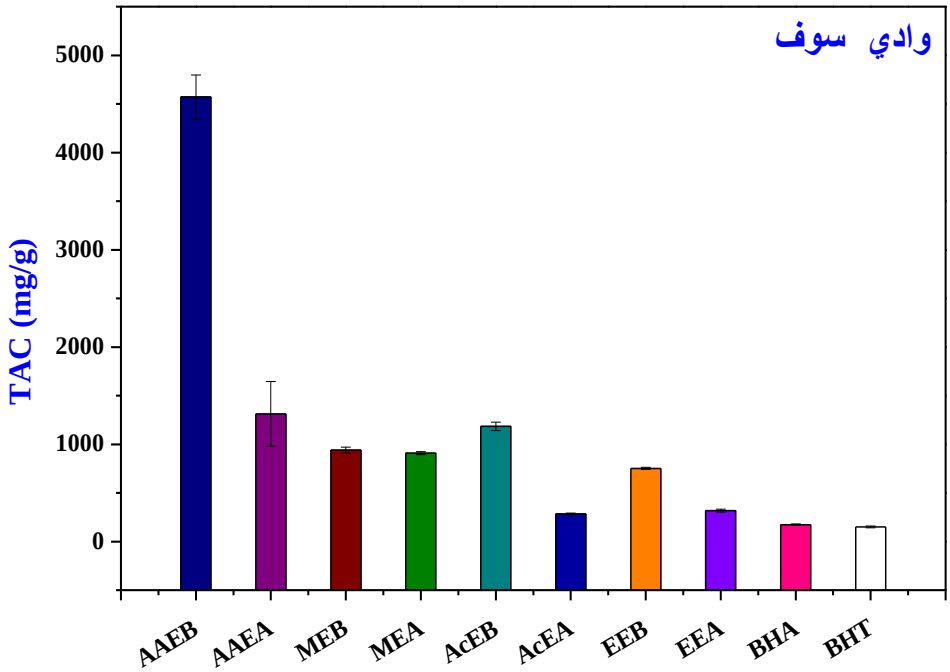
الأنظمة	الأطوار	TAC (mg AAE/g Ex)
(A. Ac /H_2O)	n-BuOH	1926 ± 0.073
	AcOEt	6385 ± 0.449
(MeOH/H_2O)	n-BuOH	806 ± 0.02
	AcOEt	1007 ± 0.008
(At/H_2O)	n-BuOH	1266 ± 0.03
	AcOEt	1577 ± 0.025
(EtOH/H_2O)	n-BuOH	1398 ± 0.03
	AcOEt	846 ± 0.03
BHA		173 ± 0.008
BHT		151 ± 0.009

الجدول (10.III): قيم TAC لمستخلصات *L.guyonianum* بوادي سوف مع الشواهد

الأنظمة	الأطوار	TAC (mg AAE/g Ex)
(A. Ac/H_2O)	n-BuOH	4571 ± 0.225
	AcOEt	1312 ± 0.332
(MeOH/H_2O)	n-BuOH	941 ± 0.031
	AcOEt	908 ± 0.016
(At/H_2O)	n-BuOH	1185 ± 0.043
	AcOEt	284 ± 0.01
(EtOH/H_2O)	n-BuOH	752 ± 0.012
	AcOEt	317 ± 0.016
BHA		173 ± 0.008
BHT		151 ± 0.009

و لتوضيح المقارنة أكثر نمثل نتائج الجدولين (9.III) و (10.III) في الشكل (24.III).





الشكل (24.III): مخطط يوضح مقارنة قيم TAC لمستخلصات *L.guyonianum*

القيم عبارة عن المتوسط الحسابي لـ 3 اختبارات ± الانحراف المعياري (n = 3)

❖ مناقشة النتائج:

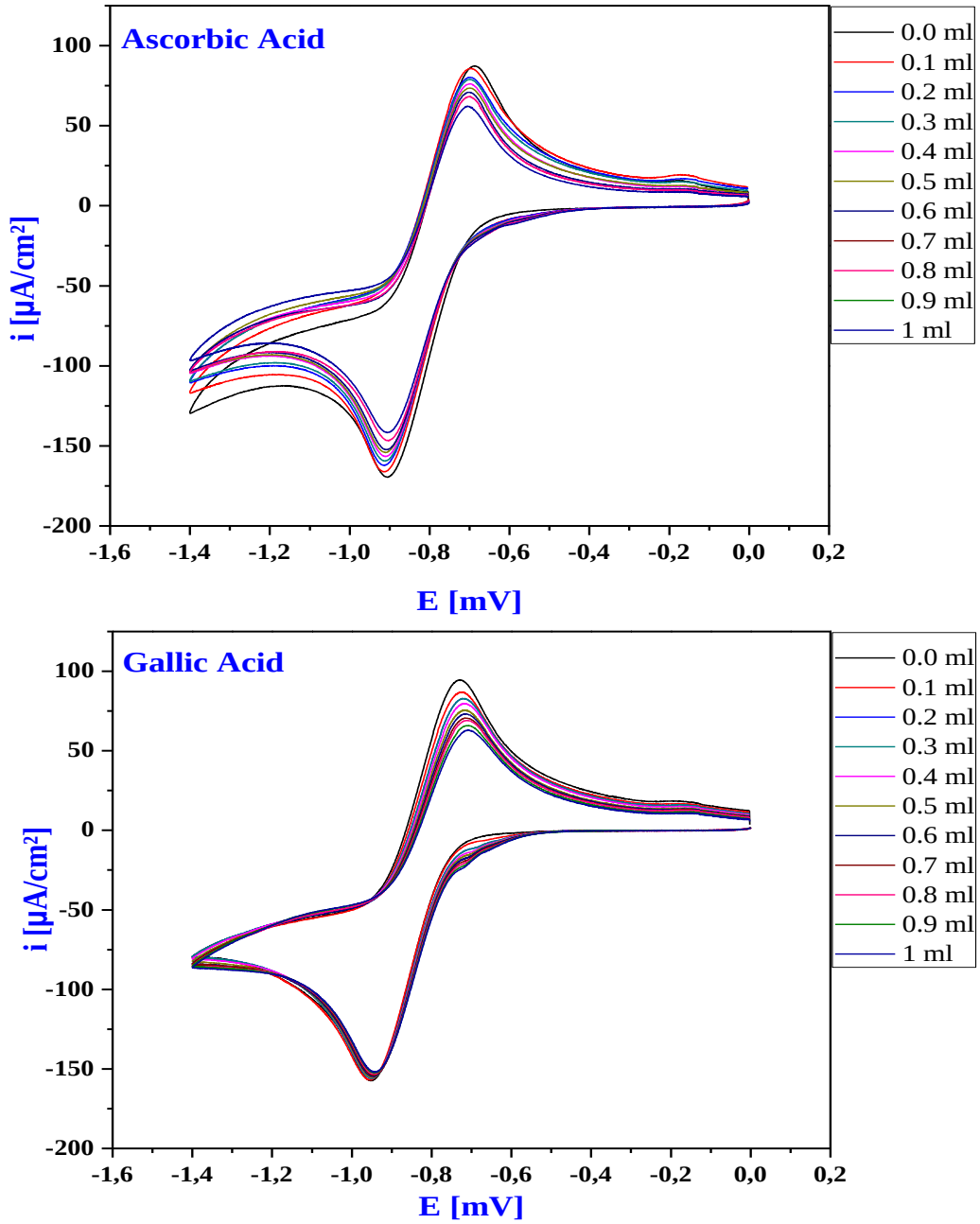
من خلال النتائج المتحصل عليها المدونة في الجدولين (9.III) (10.III) قيم TAC و الموضحة في الشكل (24.III) نلاحظ جميع مستخلصات البيوتانول و خلات الايثيل تملك فعالية مضادة للأكسدة تعمل على إرجاع شوارد الموليبدات Mo(IV) إلى شوارد الموليبدات Mo(V)، و اعتمادا على قيم TAC التي تزداد بزيادة الفعالية المضادة للأكسدة، مستخلصات البيوتانول بالنسبة لنبات ورقلة تملك أكبر فعالية مضادة للأكسدة في النظام $A.Ac/H_2O$ قدرت قيمة TAC بـ 1926mg/g و هي أكبر من BHA بـ 11 مرة و BHT بـ 13 مرة الذي قدرت فيهم قيمة TAC بـ 173mg/g و 151mg/g على الترتيب، يليه النظام $EtOH/H_2O$ بلغت فيه TAC بـ 1398mg/g، أما في النظام $MeOH/H_2O$ سجلت أقل فعالية مضادة للأكسدة قدرت TAC بـ 806mg/g، أما بالنسبة لنبات وادي سوف فكانت أكبر فعالية مضادة للأكسدة في نظام الاستخلاص $A.Ac/H_2O$ قدرت قيمة TAC بـ 4571mg/g و هي أكبر من BHA بـ 26 مرة و BHT بـ 30 مرة، يليه نظام At/H_2O بلغت فيه قيمة TAC بـ 1185mg/g، و أقل فعالية مضادة للأكسدة بقيمة TAC تساوي 752mg/g في نظام الاستخلاص $EtOH/H_2O$.

و بمستخلصات خلات الايثيل سجلت أكبر فعالية مضادة للأكسدة لإرجاع شوارد الموليبدات بالنسبة نبات ورقلة في نظام $A.Ac/H_2O$ قدرت TAC بـ 6385mg/g و هي أكبر من BHA بـ 37 مرة و BHT بـ 42 مرة، يليه النظام At/H_2O قدرت قيمة TAC بـ 1577mg/g، و سجلت أقل فعالية مضادة للأكسدة في النظام $EtOH/H_2O$ بلغت فيه قيمة TAC بـ 846mg/ml، أما بالنسبة لنبات وادي سوف فكانت أكبر فعالية في نظام $A.Ac/H_2O$ الذي أعطى قيمة TAC تساوي 1312mg/g و هي أكبر من BHA بـ 7 مرات و من BHT بـ 9 مرات تقريبا، يليه النظام $MeOH/H_2O$ الذي قدرت فيه قيمة TAC بـ 908mg/g، و كانت أقل فعالية TAC بقيمة قدرها 284mg/g في النظام At/H_2O. و بينت هذه الدراسة ان جميع مستخلصات نبات *L.guyonianum* تملك فعالية أكبر من مضادات الأكسدة الصناعية BHA و BHT.

كما أظهرت نتائج دراسات سابقة على بعض المستخلصات النباتية أنها تملك فعالية مضادة للأكسدة ضعيفة مقارنة بالنتائج المتحصل عليها في دراستنا أي TAC صغيرة جدا، من بينها الدراسة التي قامت بها Hadjadj Soumia و معاونوها (2016) على نبات *Limoniastrum guyonianum* قدرت فيها قيمة TAC بـ 55.57mg/g في المستخلص الميثانولي و قدرت بـ 45.59mg/g في المستخلص الايثانولي[181].

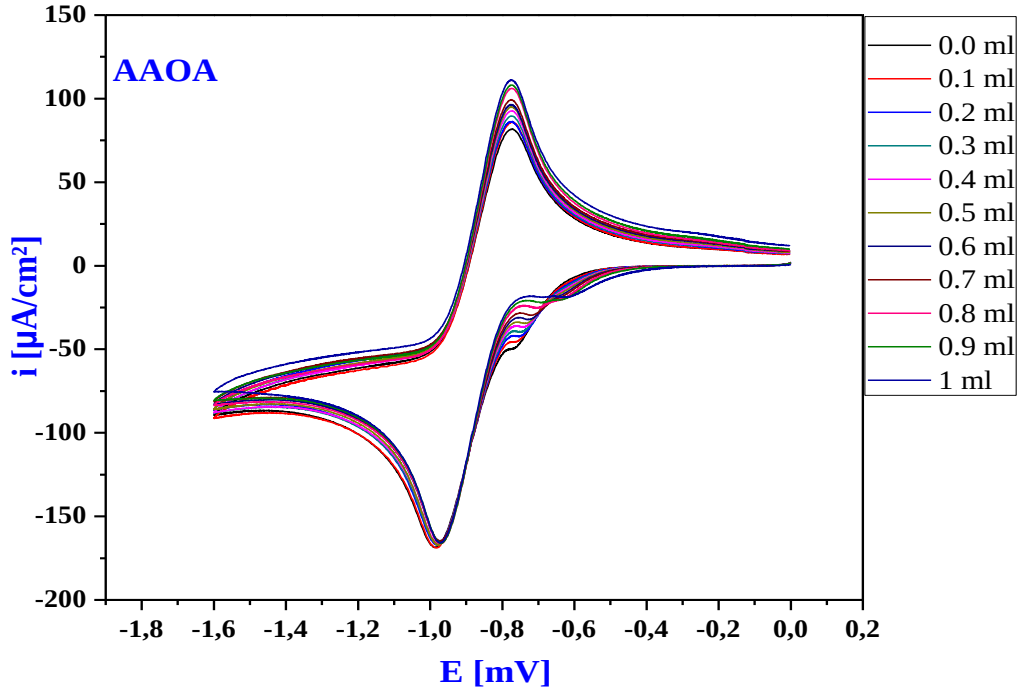
2.2.III. الطريقة الكهروكيميائية:

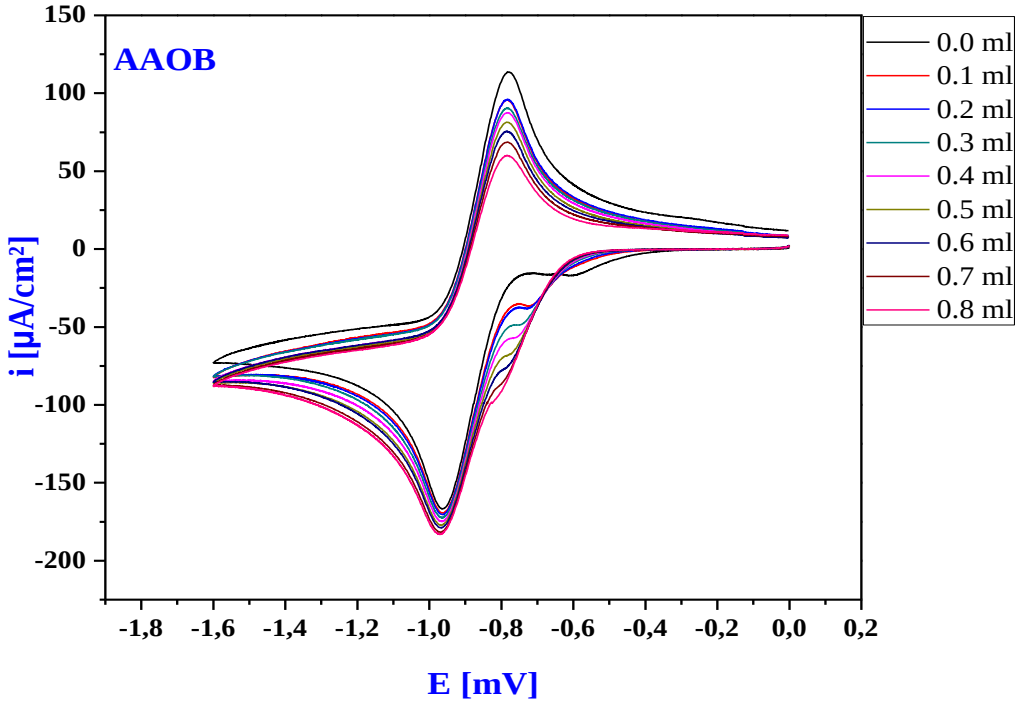
بعد ضبط الشروط التجريبية نحصل على الفولطامتري الحلقي لكل المركبات القياسية المتمثلة في حمض الاسكوربيك و حمض الغاليك كما موضح في الشكل (25.III).



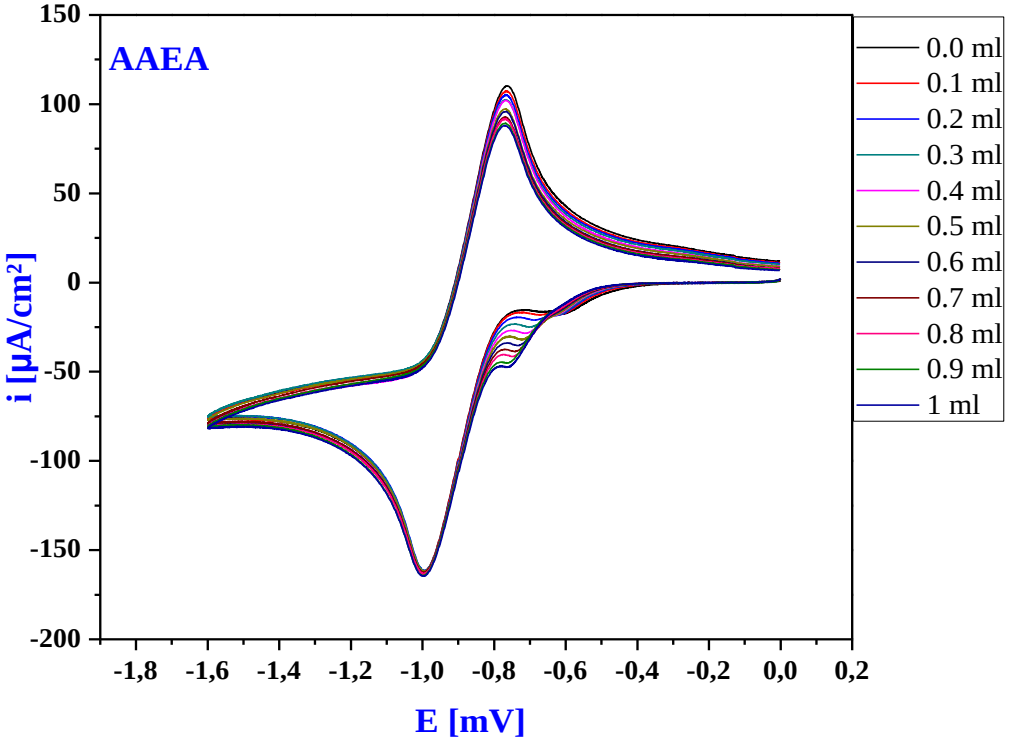
الشكل (25.III): فولتاموغرام تغيرات إرجاع الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي (Ø=3mm) في DMF بإضافة (0.1 -1ml) من حمض الاسكوربيك و حمض الغاليك

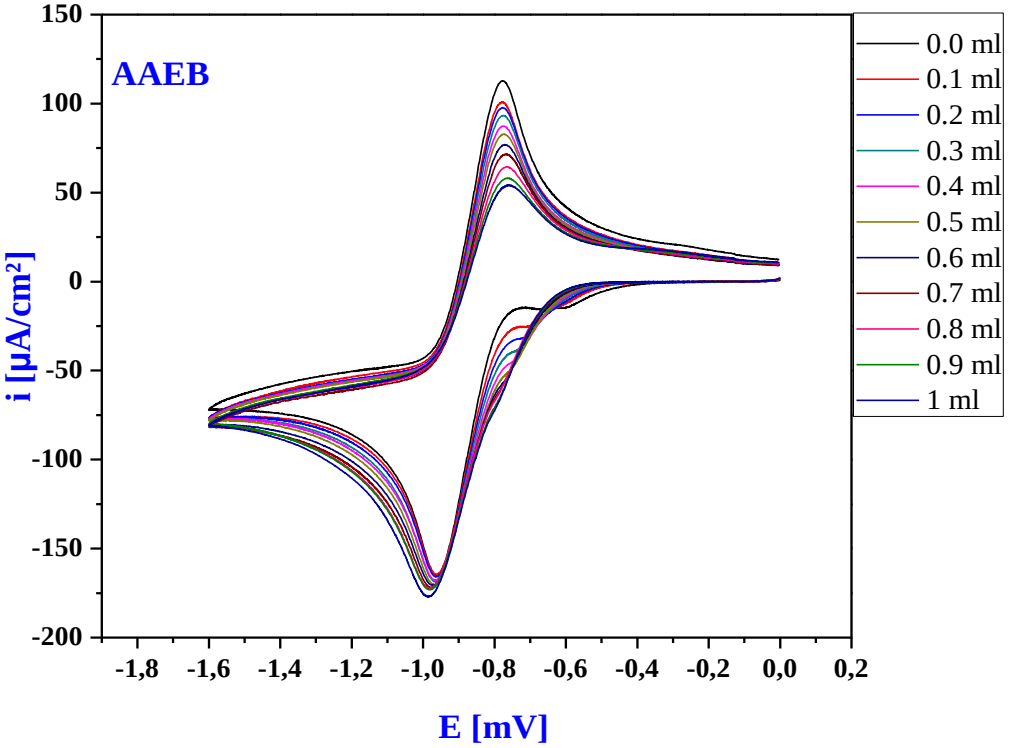
بنفس الطريقة التي عاملنا بها المركبات القياسية نعامل المستخلصات النباتية لنحصل على الفولتاموغرام لكل مستخلص كما موضح في الأشكال الآتية:



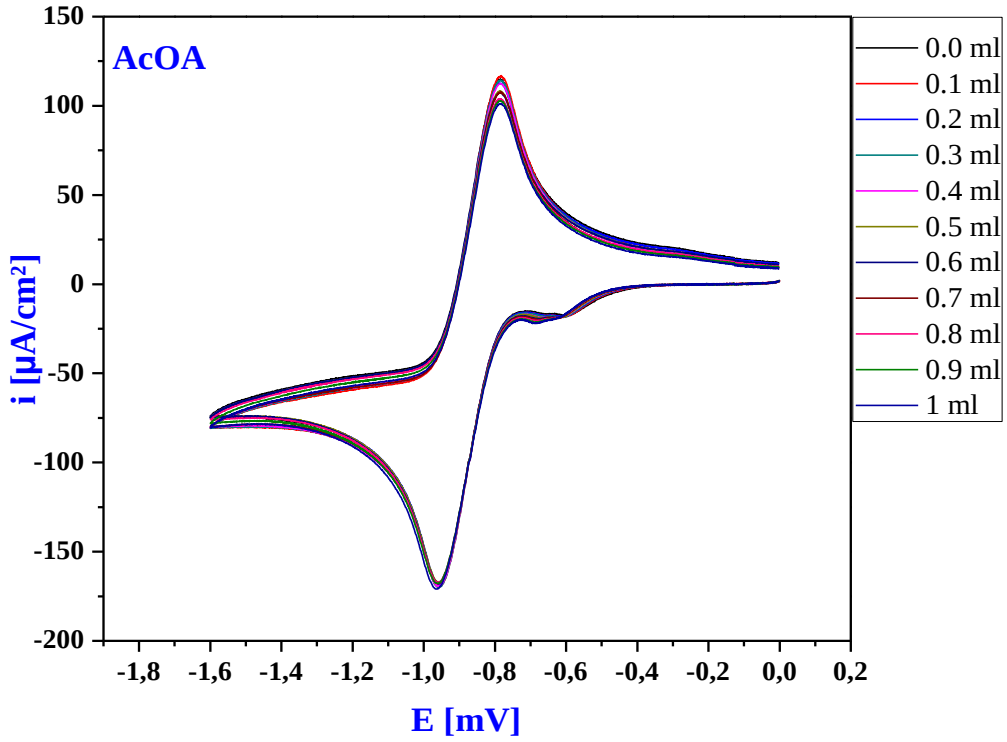


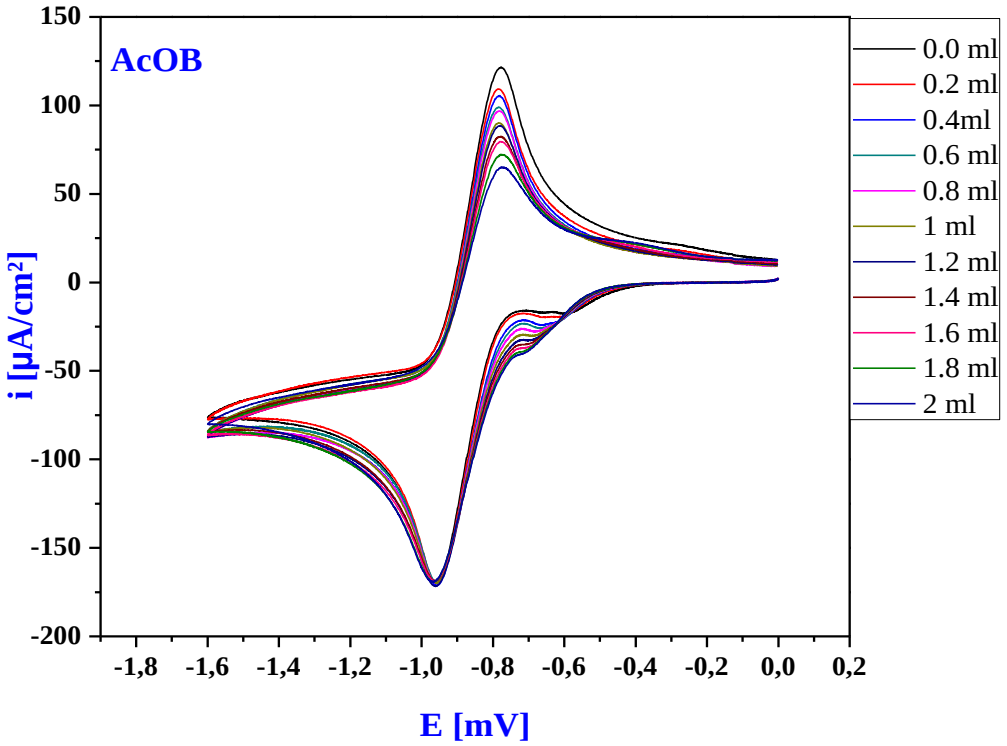
الشكل (26.III): فولتاموغرام تغيرات إرجاع الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي (Ø=3mm) في DMF بإضافة (0.1 -1ml) من مستخلصات نبات ورقلة في النظام (A. Ac/H_2O)



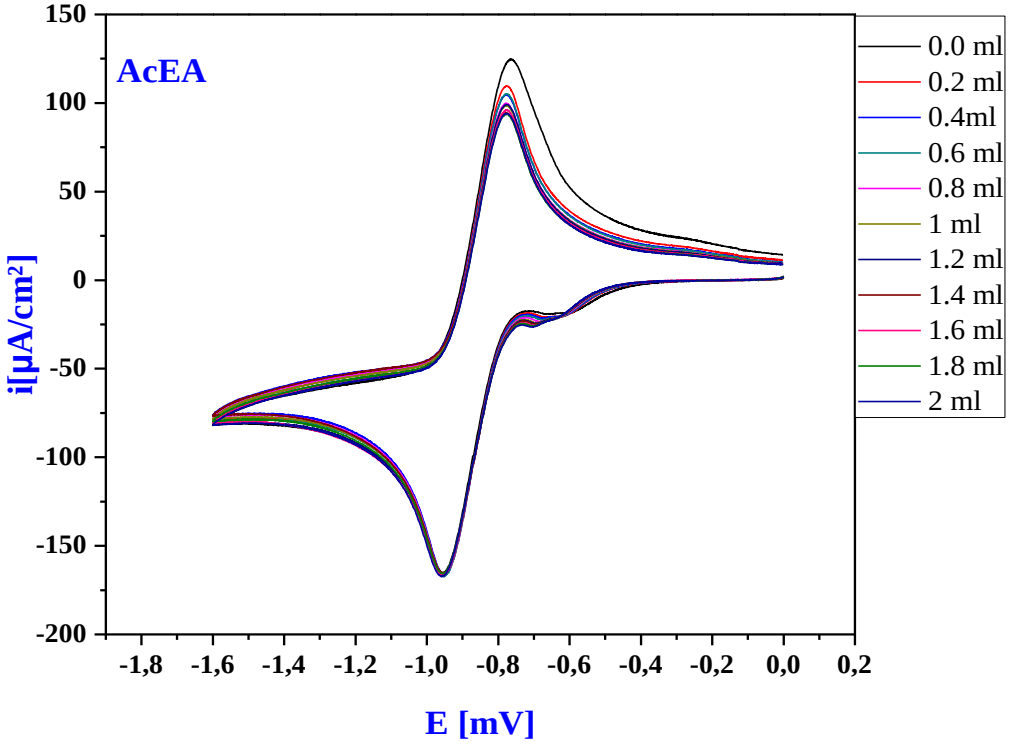


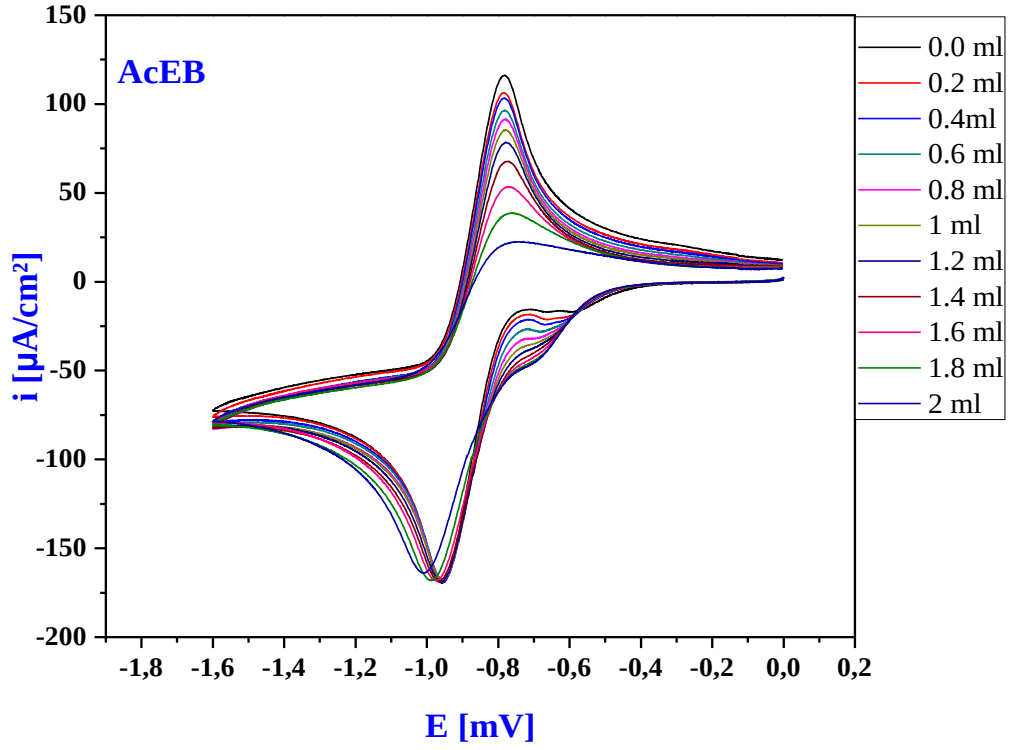
الشكل (27.III): فولتاموغرام تغيرات إرجاع الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي (Ø=3mm) في DMF بإضافة (0.1 -1ml) من مستخلصات نبات وادي سوف في النظام (A. Ac/H_2O)





الشكل (28.III): فولتاموغرام تغيرات إرجاع الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي (Ø=3mm) في DMF بإضافة (0.2 -2ml) من مستخلصات نبات ورقلة في النظام (At/H_2O)





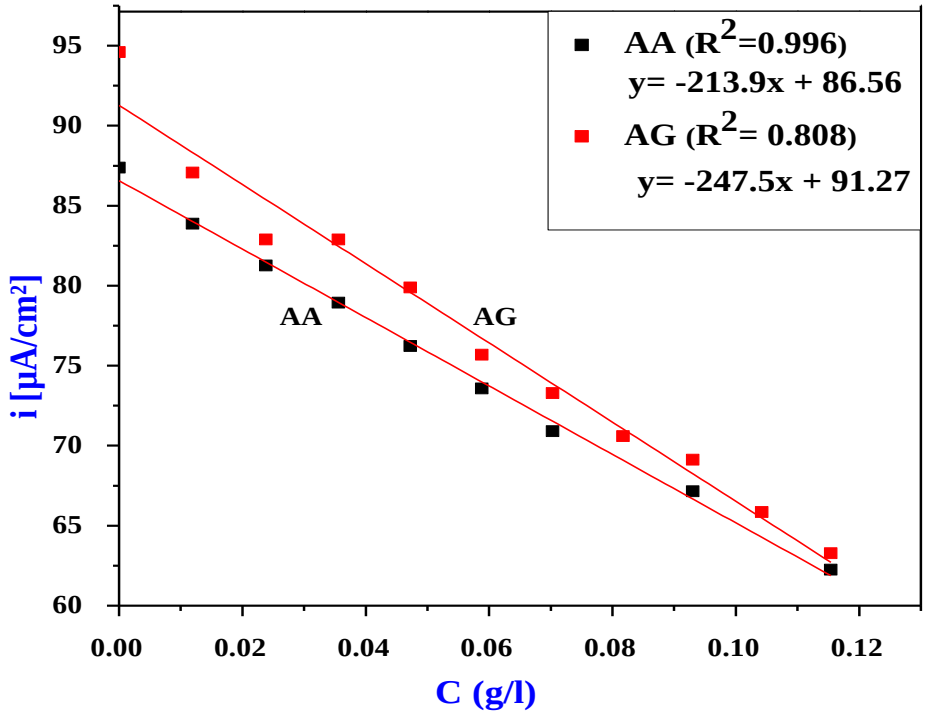
الشكل (29.III): فولتاموغرام تغيرات إرجاع الأكسجين على قطب الكربون الزجاجي (Ø=3mm) في DMF بإضافة (0.2 -2ml) من مستخلصات نبات وادي سوف في النظام (At/H_2O)

استخدمت التقنية الفولطاأمبيرومترية الحلقية لإنتاج الأكسجين النشط $O_2^{\cdot-}$ وذلك بإرجاع جزيئات الأوكسجين المذاب في محلول DMF خلال طبقة الانتشار على مسرى الكربون الزجاجي، حيث يكتسب الأوكسجين الكترون فيصبح جذر $O_2^{\cdot-}$.

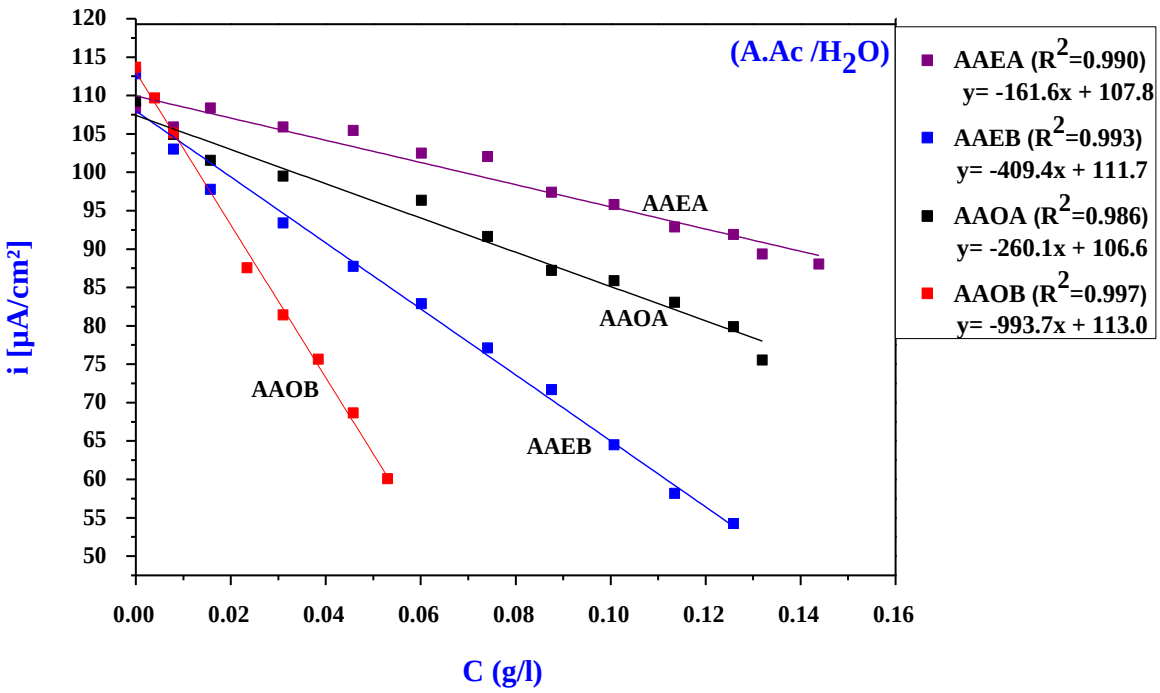
نلاحظ من المنحنيات الفولطاأمبيرومترية أن الزيادة في تركيز المركبات القياسية و المستخلصات النباتية يتناسب عكسا مع كمية الأكسجين الموجودة و متناقصة بانتظام مما يدل على دقة الطريقة، و نلاحظ أيضا ان إضافة المركبات القياسية و المستخلصات تمتص كمية كبيرة من الأكسجين مما يدل على فعاليته في تثبيط الأكسجين. كما نلاحظ من خلال المنحنيات الفولطاأمبيرومترية ان زيادة في تركيز المستخلصات يؤدي إلى نقصان في شدة التيار المصعدي (i_{pa}) لـ $O_2^{\cdot-}$ ، بينما شدة التيار المهبطي (i_{pc}) لم تتغير، و يدل التناقص في التيار المصعدي على ان الفينولات تفاعلت مع $O_2^{\cdot-}$ بشكل غير عكوس .

III.1.2.2. تحديد الفعالية المضادة للأكسدة اعتمادا على قيمة الميل:

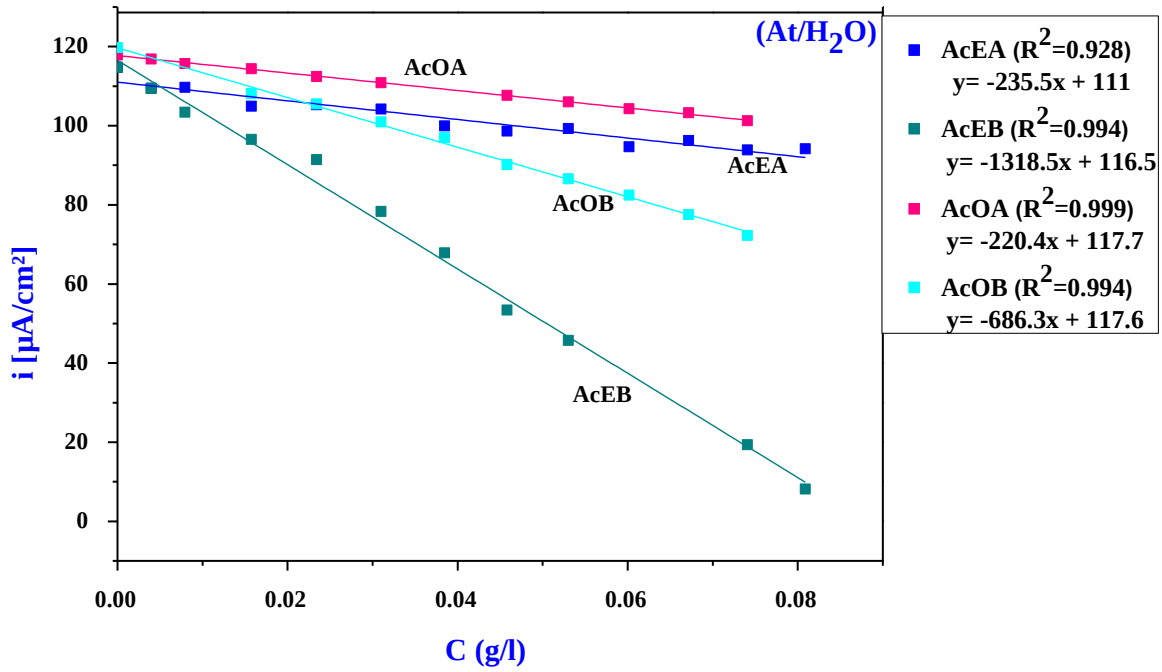
بعد رسم المنحنيات الفولطاأمبيرومترية الحلقية للمركبات القياسية و المستخلصات النباتية، نحدد كثافة التيار المصعدية عند كل تركيز لكل فولتاموغرام لرسم منحنيات الفعالية المضادة للأكسدة كثافة التيار بدلالة التركيز أي $i_P = f(C)$ كما موضح في المنحنيات التالية.



الشكل (30.III): تغيرات الفعالية المضادة للأكسدة للمركبات القياسية بطريقة الكهروكيميائية



الشكل (31.III): منحنيات تغيرات الفعالية المضادة للأكسدة لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في النظام (A.Ac/H2O)



الشكل (32.III): منحنيات تغيرات الفعالية المضادة للأكسدة لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في النظام (At/H2O)

من منحنيات تغير كثافة التيار الانودي بدلالة التركيز للمركبات القياسية و المستخلصات تم تعيين القدرة المضادة للأكسدة للمركبات القياسية و المستخلصات المدروسة على كبح الجذر $O_2^{\cdot-}$ من خلال مقارنة قيم الميل، دونت النتائج في الجدول (11.III).

الجدول (11.III): قيم الميل لمستخلصات *L.guyonianum* و المركبات القياسية

الأنظمة	الأطوار	الميل
(A.Ac/H2O)	**AAEB**	- 409.4
	AAEA	- 161.6
	AAOB	-993.7
	AAOA	-143.2
(At/H2O)	**AcEB**	-1318.5
	AcEA	-235.5
	AcOB	-686.3
	AcOA	-220.4
AA		-213.9
AG		-247.5

❖ مناقشة النتائج:

من المنحنيات السابقة التي تمثل تغيرات الفعالية المضادة للأكسدة $i_{pa} = f(C)$ للمركبات القياسية و المستخلصات النباتية لنبات ورقلة و وادي سوف نلاحظ ان نتائج المنحنيات جاءت دقيقة بحيث بلغت ($R^2 = 0.996$) AA، ($R^2 = 0.808$) AG، ($R^2 = 0.986$) AAOA، ($R^2 = 0.997$) AAOB، ($R^2 = 0.990$) AAEA، ($R^2 = 0.993$) AAEB، ($R^2 = 0.999$) AcOA، ($R^2 = 0.994$) AcOB، ($R^2 = 0.928$) AcEA، ($R^2 = 0.994$) AcEB، و نلاحظ انه كلما زاد تركيز المركبات القياسية و تركيز المستخلصات النباتية في الخلية تقل كمية الأكسجين المتواجدة.

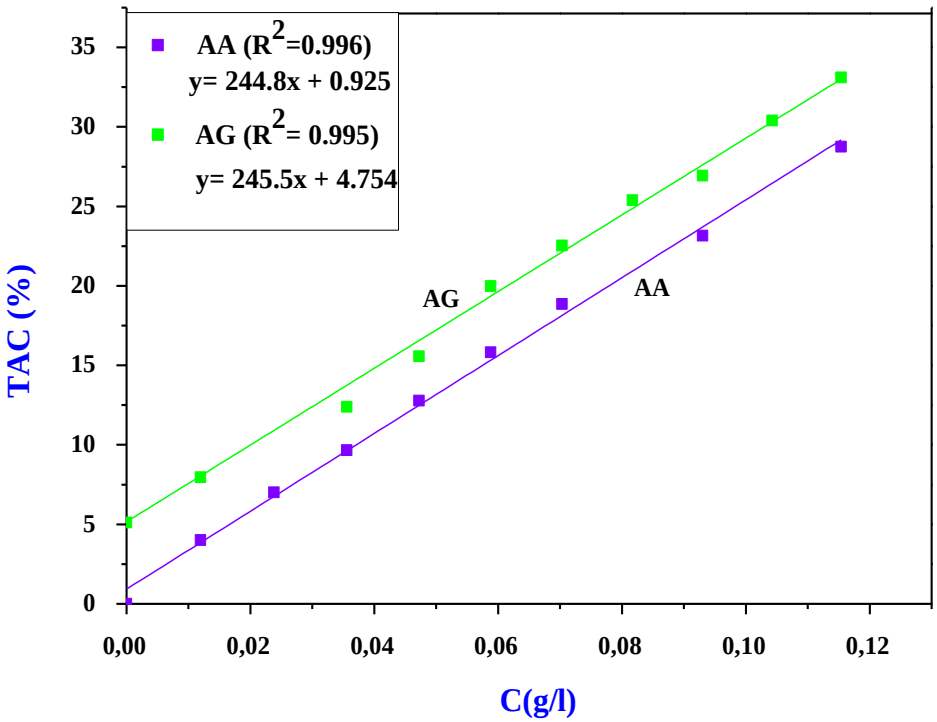
من خلال النتائج المتحصل عليها المدونة في الجدول (11.III) قيم الميل نلاحظ جميع مستخلصات البيوتانول و خلات الايثيل تملك فعالية مضادة للأكسدة تعمل على إرجاع الأكسجين O_2 المذاب في المذيب العضوي إلى جذر $O_2^{\cdot-}$ و ذلك باكتسابه الكترون، و اعتمادا على قيم الميل التي تتناسب عكسا مع الفعالية المضادة للأكسدة، بالنسبة لمستخلصات البيوتانول نبات ورقلة الذي يملك أكثر فعالية بقيمة ميل قدرها 993.7- في نظام الاستخلاص A.Ac/H2O، أما بالنسبة لنبات وادي سوف أكثر فعالية كانت في نظام الاستخلاص

At/H_2O الذي يملك أقل قيمة للميل قدرها 1318.5- ، و جميع مستخلصات البيوتانول تملك فعالية أكبر من المحاليل القياسية التي قدرت فيها قيم الميل 213.9- و 247.5- في كل من AA و AG على الترتيب.

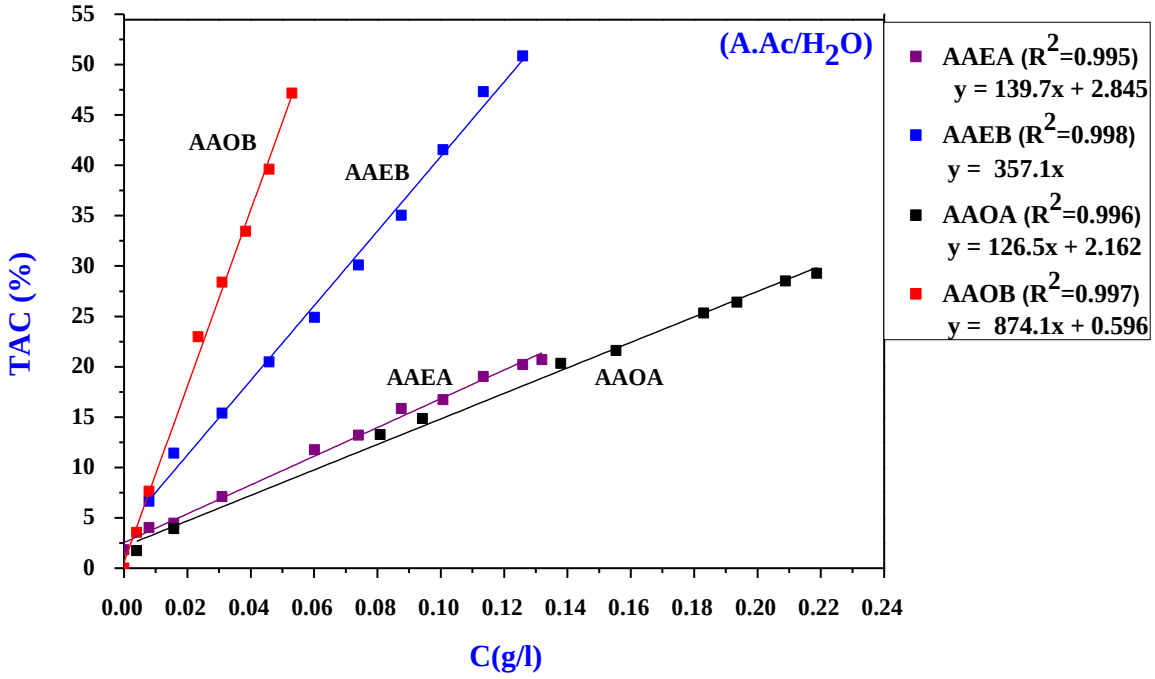
أما في مستخلصات خلات الايثيل بالنسبة لنبات ورقلة أكثر فعالية كانت في النظام A.Ac/H_2O الذي يملك أقل قيمة للميل قدرها 260.1- ، أما بالنسبة لنبات وادي سوف أكثر فعالية بقيمة ميل قدرها 235.5- كانت في نظام الاستخلاص At/H_2O و جميع مستخلصات خلات الايثيل تملك فعالية أقل و متقاربة من المحاليل القياسية

III.2.2.2. تحديد إجمالي الفعالية المضادة للأكسدة بحساب المقدار IC_{50}:

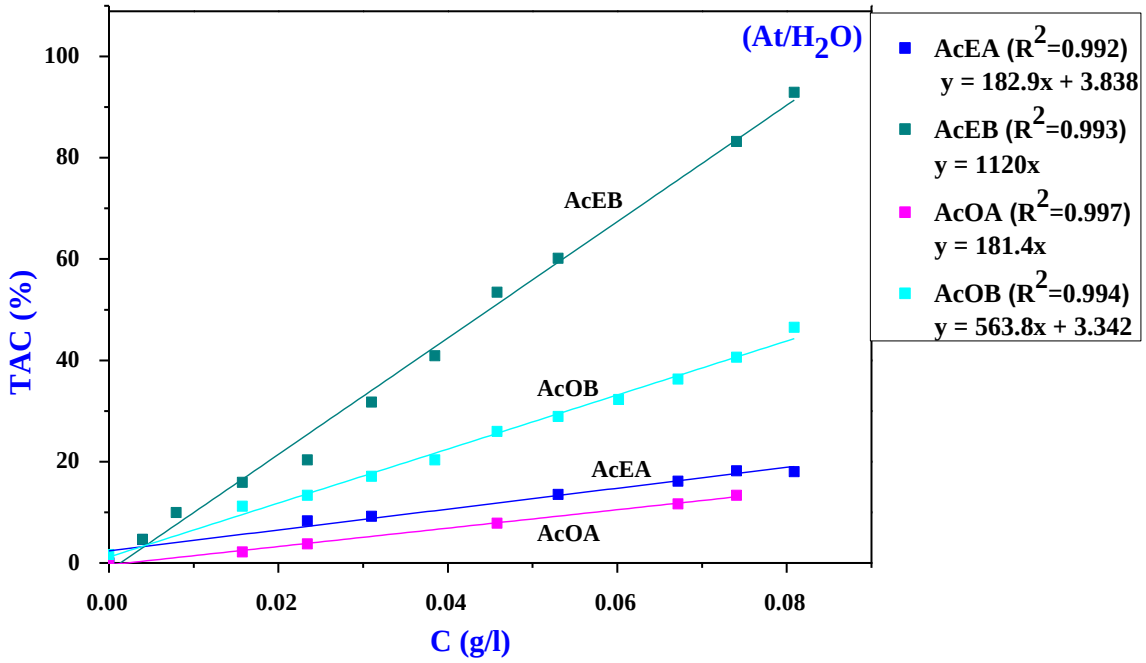
يتم تقدير الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات لكبح الجذر $O_2^{\cdot-}$ بعد حساب قيم TAC من العلاقة (III.7) عند كل تركيز ثم يرسم المنحنى البياني للنسبة إجمالي الفعالية المضادة للأكسدة بدلالة التركيز أي TAC = f(C)، الذي يظهر أن المركبات القياسية و مستخلصات *L.guyonianum* تعمل على كبح الجذر $O_2^{\cdot-}$ بشكل يتناسب طردا مع التركيز كما موضح في الشكل (33.III) .



الشكل (33.III): منحنى تغيرات إجمالي الفعالية المضادة للأكسدة TAC بدلالة التركيز للمركبات القياسية



الشكل (34.III): منحنى تغيرات إجمالي الفعالية المضادة للأكسدة TAC بدلالة التركيز لنبات *L. guyonianum* ورقلة و وادي سوف في النظام (A. Ac/H2O)



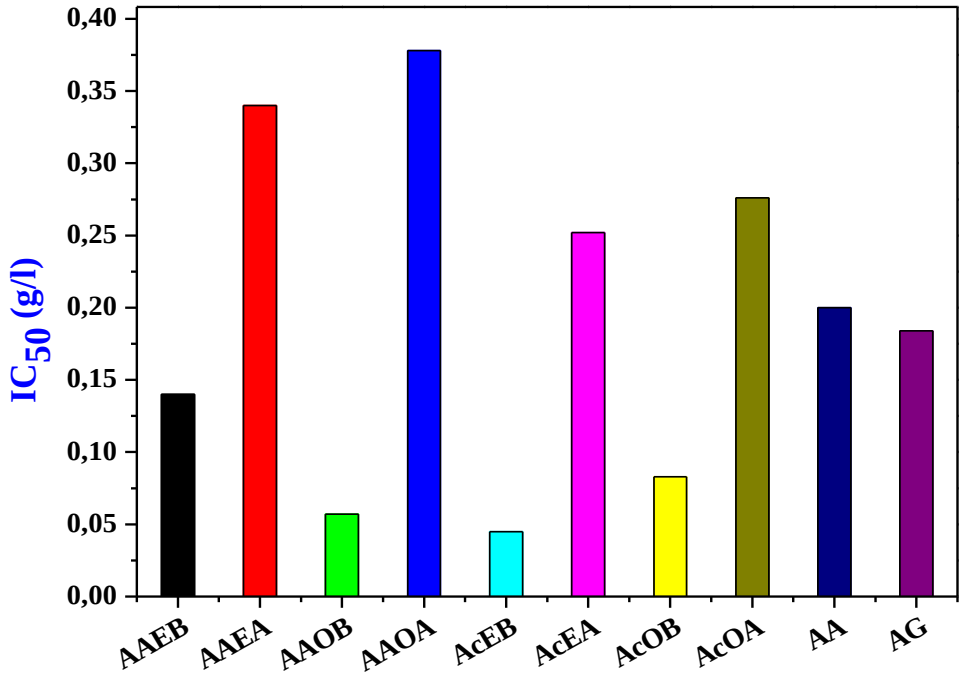
الشكل (35.III): منحنى تغيرات إجمالي الفعالية المضادة للأكسدة TAC بدلالة التركيز لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في النظام (At/H2O)

من منحنيات إجمالي الفعالية المضادة للأكسدة بدلالة التركيز تم تعيين قدرة المركبات القياسية و المستخلصات النباتية المدروسة على كبح الجذر $O_2^{\cdot-}$ بحساب قيمة IC_{50} من العلاقة رقم (2.III) و دونت النتائج في الجدول (12.III).

الجدول (12. III): قيم IC_{50} لمستخلصات *L.guyonianum* و المركبات القياسية

الأنظمة	الاطوار	IC_{50} (g/l)
(A.Ac/H₂O)	**AAEB**	0.14
	AAEA	0.34
	AAOB	0.057
	AAOA	0.378
(At/H₂O)	**AcEB**	0.045
	AcEA	0.252
	AcOB	0.083
	AcOA	0.276
AA		0.2
AG		0.184

و لتوضيح النتائج أكثر نمثل نتائج الجدول (12.III) في الشكل (36.III).



الشكل (36.III): مخطط يوضح مقارنة بين قيم IC_{50} الفولطأمبيرومترية لمستخلصات *L.guyonianum*

❖ مناقشة النتائج:

يتم تقدير الفعالية المضادة للأكسدة من خلال حساب قيم IC_{50} و التي تعبر عن تركيز مضادات الأكسدة من أجل تثبيط 50% من الجذور الحرة $O_2^{\cdot-}$، حيث كلما كانت قيمة IC_{50} منخفضة كلما كانت قابلية مضادات الأكسدة عالية لإرجاع $O_2^{\cdot-}$ وبالتالي فعالية مضادة للأكسدة أكبر.

من خلال النتائج المتحصل عليها المدونة في الجدول (12.III) قيم IC_{50} و الموضحة في الشكل (36.III) نلاحظ أن جميع المستخلصات تملك فعالية لكبح الجذر الحر $O_2^{\cdot-}$، بالنسبة لمستخلصات البيوتانول نبات ورقلة أكبر فعالية في كبح الجذر الحر $O_2^{\cdot-}$ كانت في نظام الاستخلاص $A.Ac/H_2O$ بقيمة IC_{50} قدرها 0.057g/l، أما بالنسبة لنبات وادي سوف أكبر فعالية في كبح الجذر الحر $O_2^{\cdot-}$ بقيمة IC_{50} قدرها 0.045g/l في النظام At/H_2O، و جميع مستخلصات البيوتانول تملك فعالية لكبح الجذر الحر $O_2^{\cdot-}$ أقوى من مضادات الأكسدة الصناعية التي قدرت فيها IC_{50} بقيم قدرها 0.2g/l و 0.84g/l في كل من AA و AG على الترتيب.

أما في مستخلصات خلات الايثيل أكبر فعالية لكبح الجذر الحر $O_2^{\cdot-}$ كانت في النظام At/H_2O بقيم IC_{50} قدرها 0.276g/l و 0.252g/l في كل من نبات ورقلة و وادي سوف على الترتيب.

وترتب فعالية المستخلصات والمركبات القياسية على كبح الجذر الحر كالآتي:

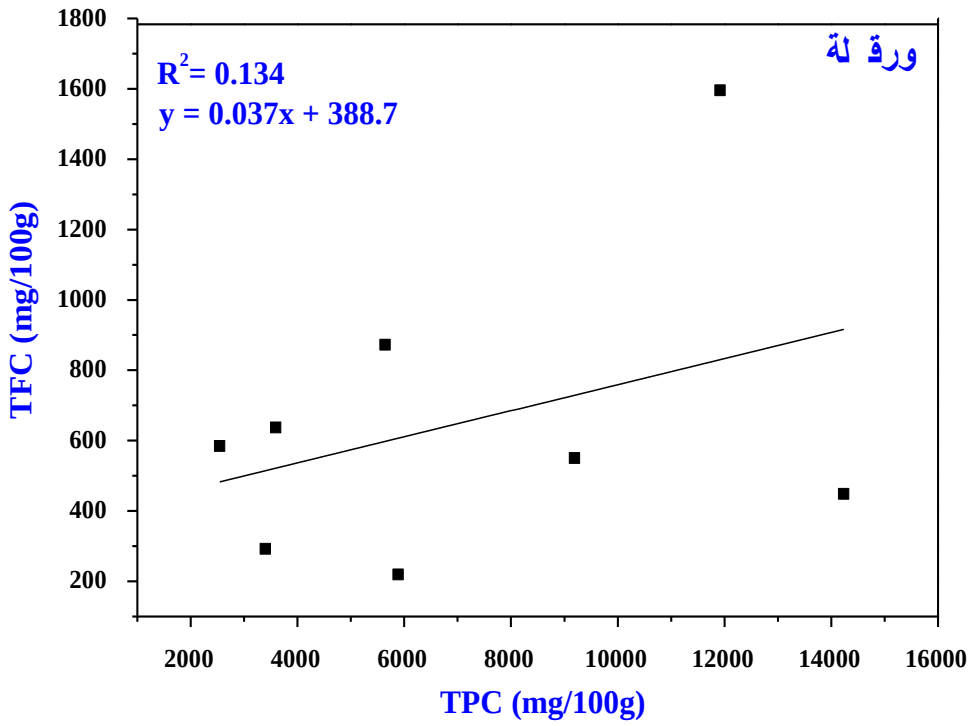
AcEB > AAOB > AcOB > AAEB > AG > AA > AcEA > AcOA > AAEA > AAOA

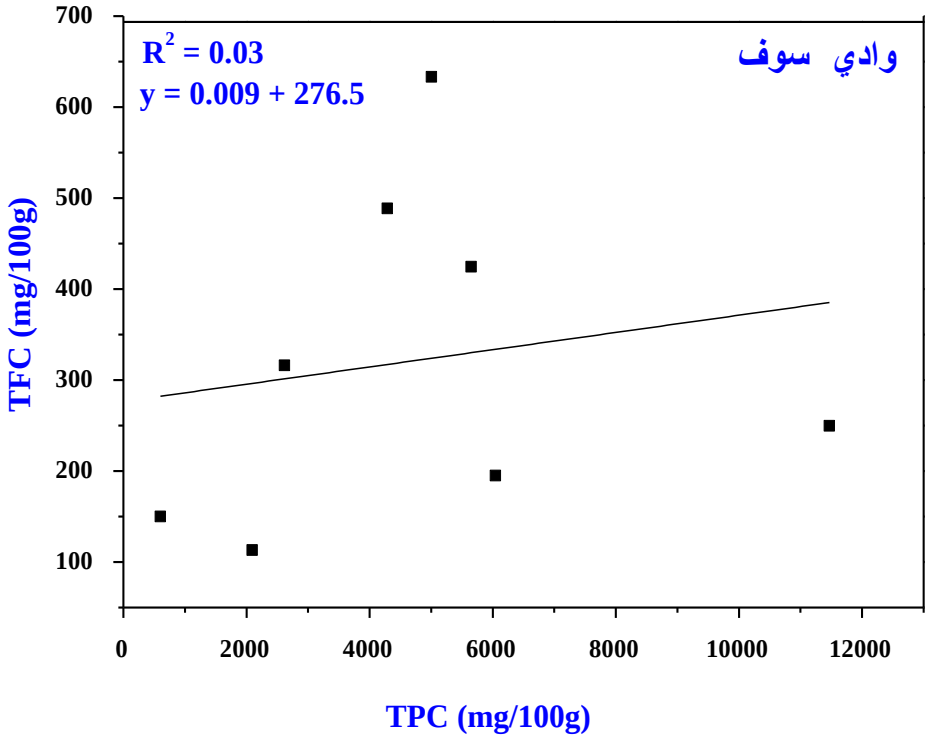
و هذا يتطابق مع نتائج تقدير الفعالية المضادة للأكسدة بطريقة الميل.

إن عملية إرجاع الأكسجين هي بمثابة تفاعل نموذجي لعملية الإرجاع في خلايا الكائنات الحية و هاته العملية التي تتم هي نفسها ما يحدث للمنتجات الطبيعية و الصناعية[197].

3.2.III. علاقة الارتباط بين الفينولات والفلافونويدات:

بعد دراسة علاقة الارتباط بين الفينولات و الفلافونويدات في مختلف المستخلصات تم الحصول على الأشكال التالية:

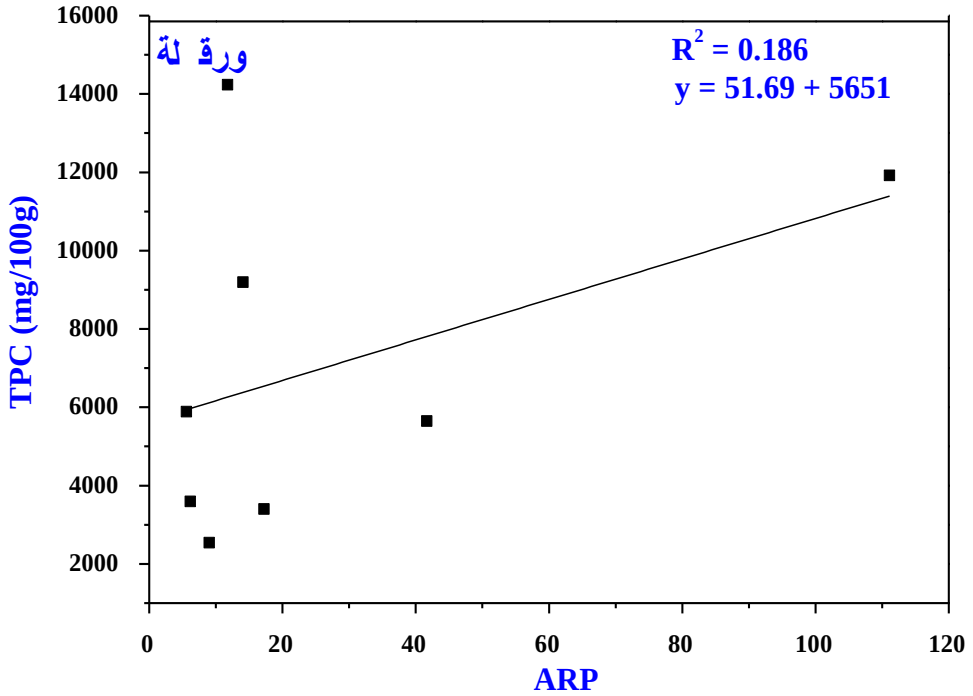


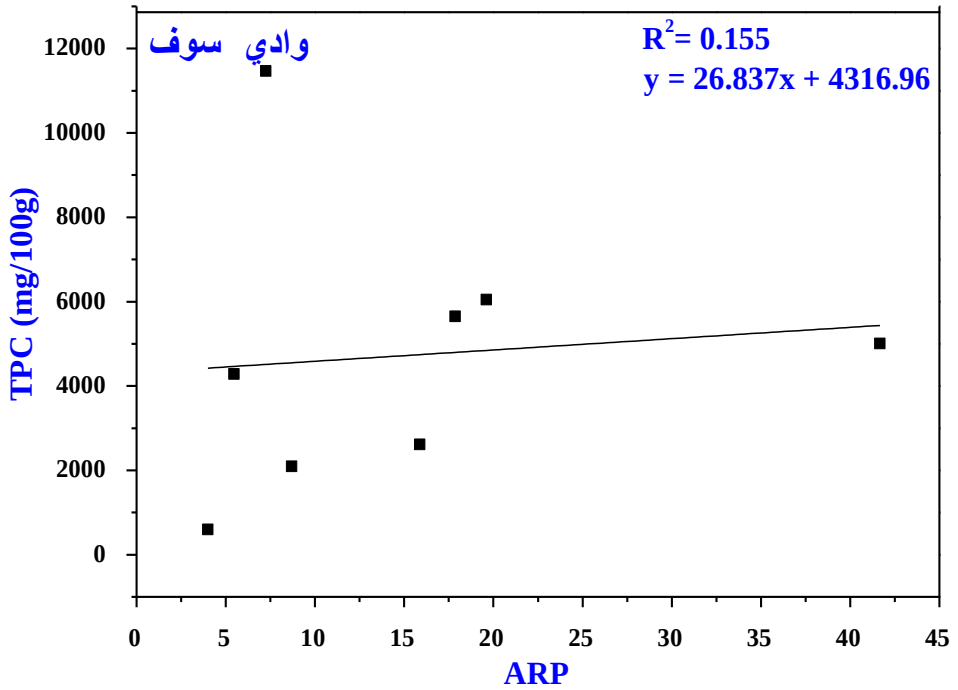


الشكل (37.III): منحنيات الارتباط بين TPC وTFC لمستخلصات *L.guyonianum*

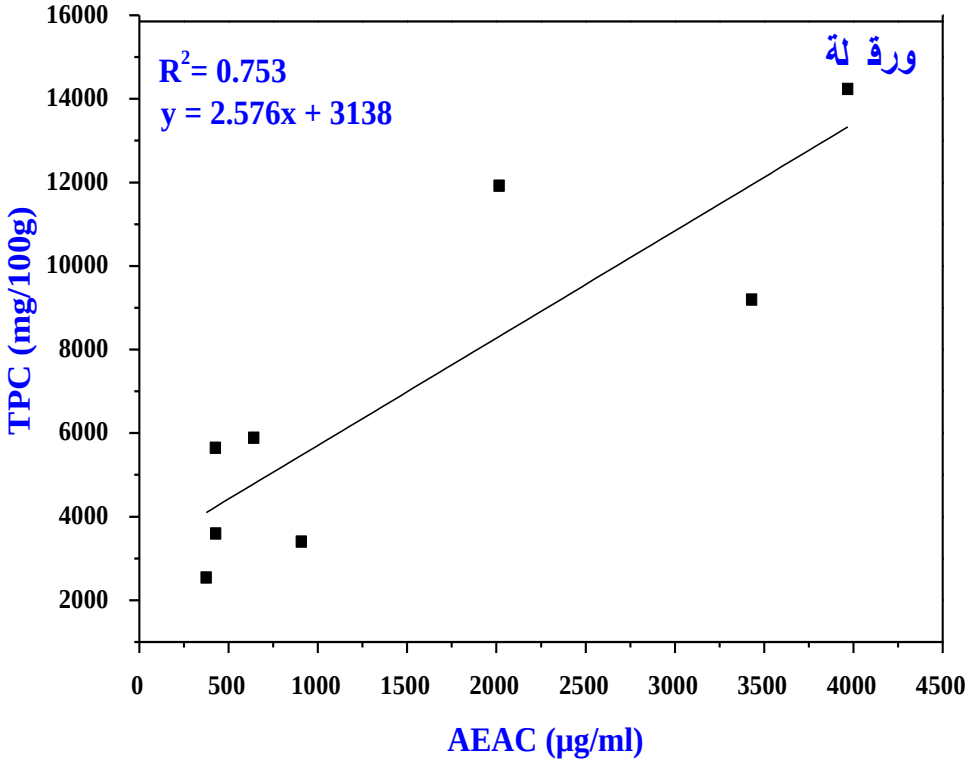
4.2.III. علاقة الارتباط بين الفينولات والفعالية المضادة للأكسدة:

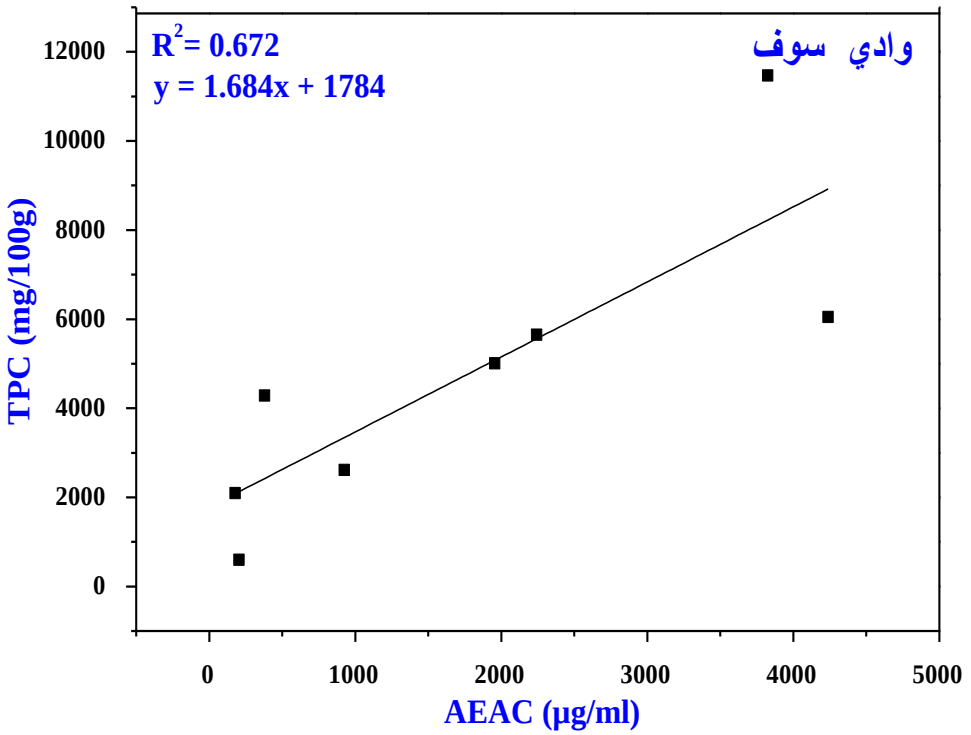
بعد دراسة علاقة الارتباط بين المركبات الفينولية و الفعالية المضادة للأكسدة تم الحصول على الأشكال التالية:



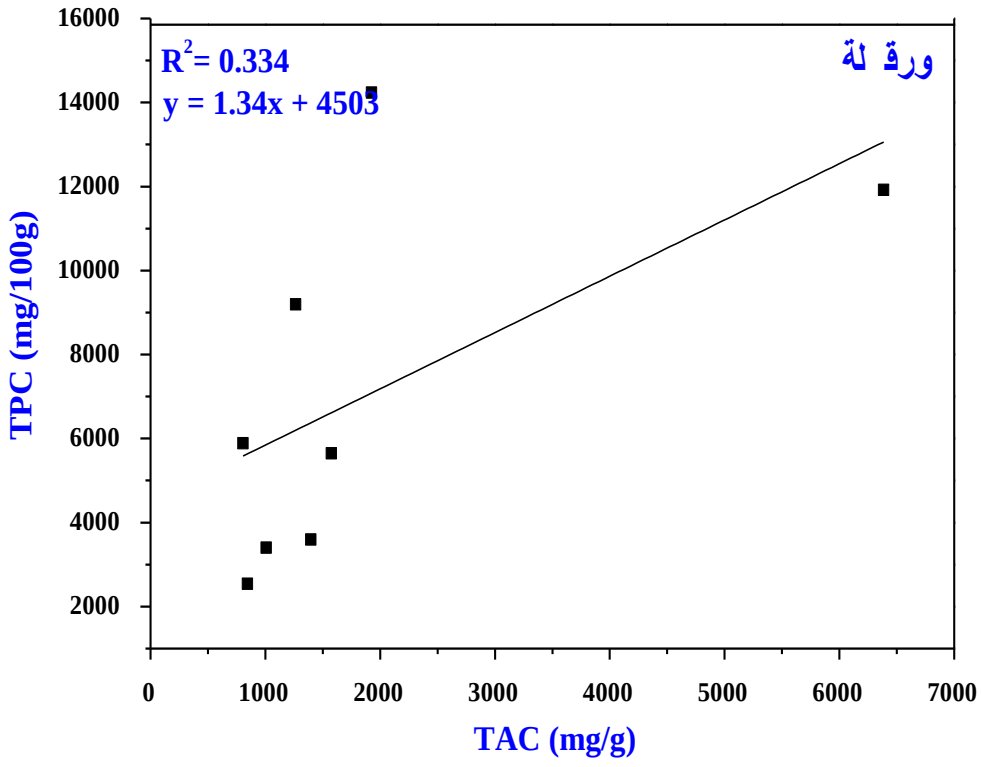


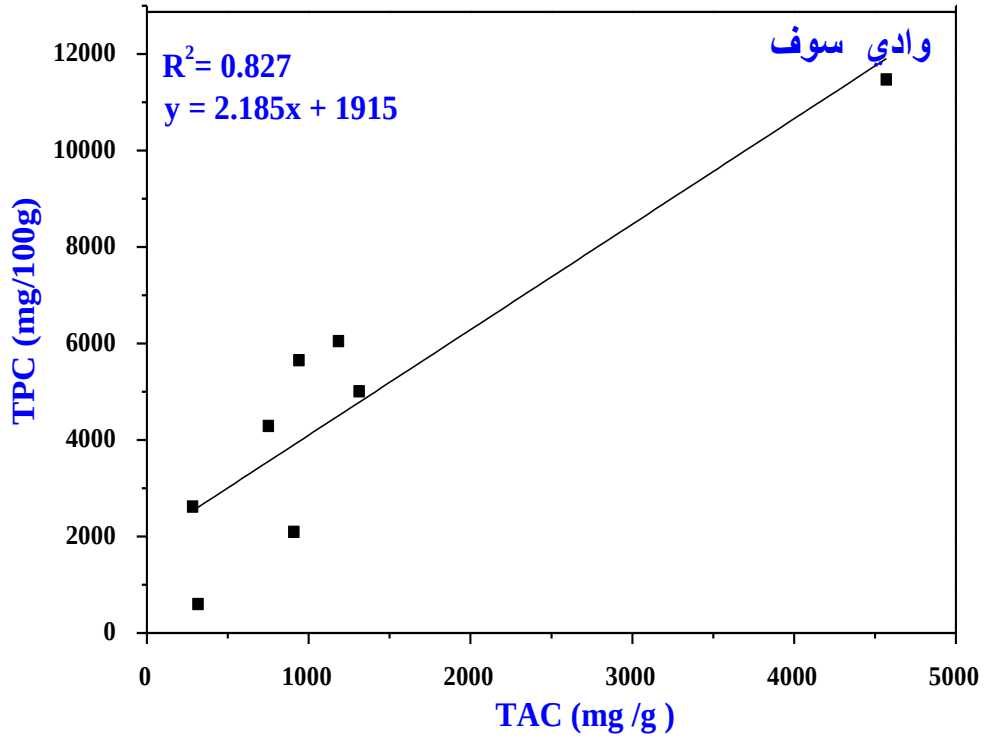
الشكل (38.III): منحنيات الارتباط بين TPC و اختبار DPPH لمستخلصات *L.guyonianum*





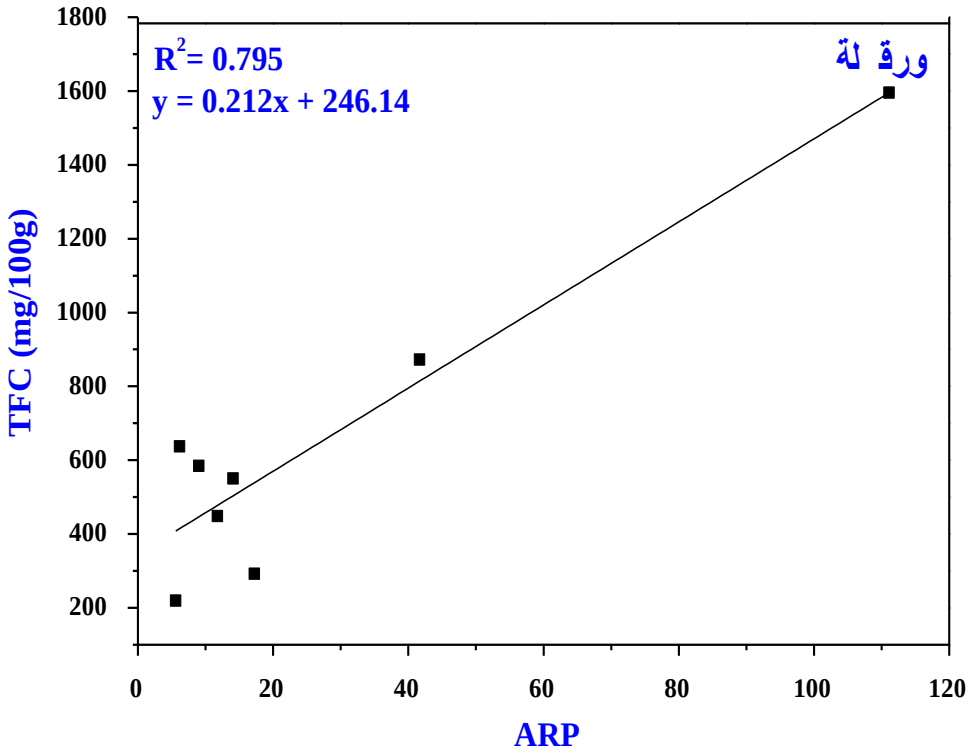
الشكل (39.III): منحنيات الارتباط بين TPC و اختبار RF لمستخلصات *L.guyonianum*

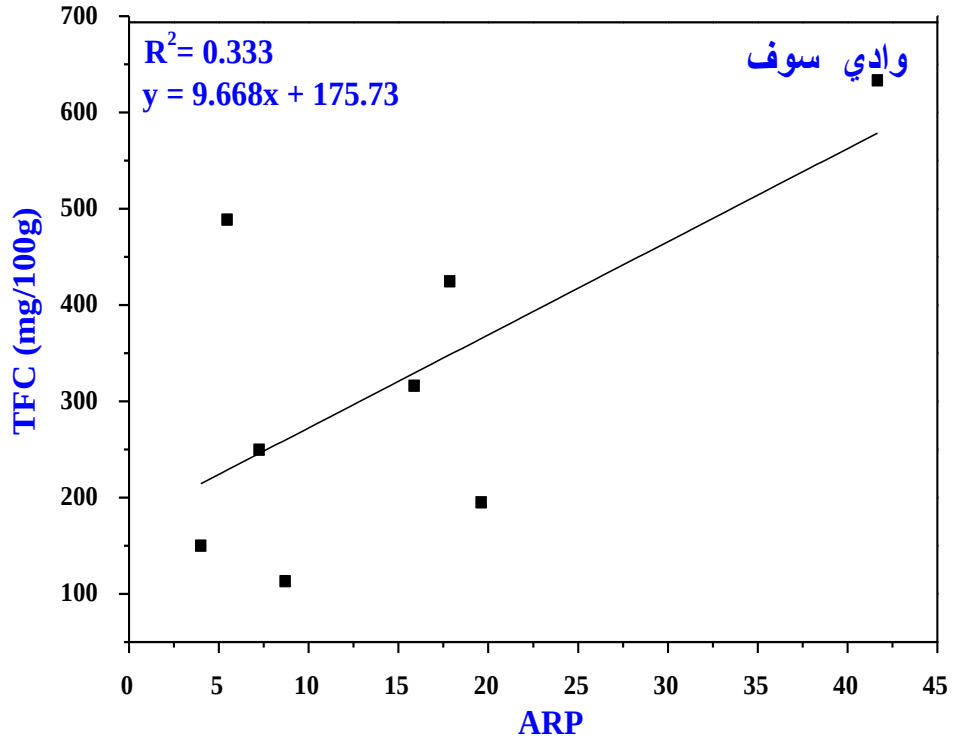




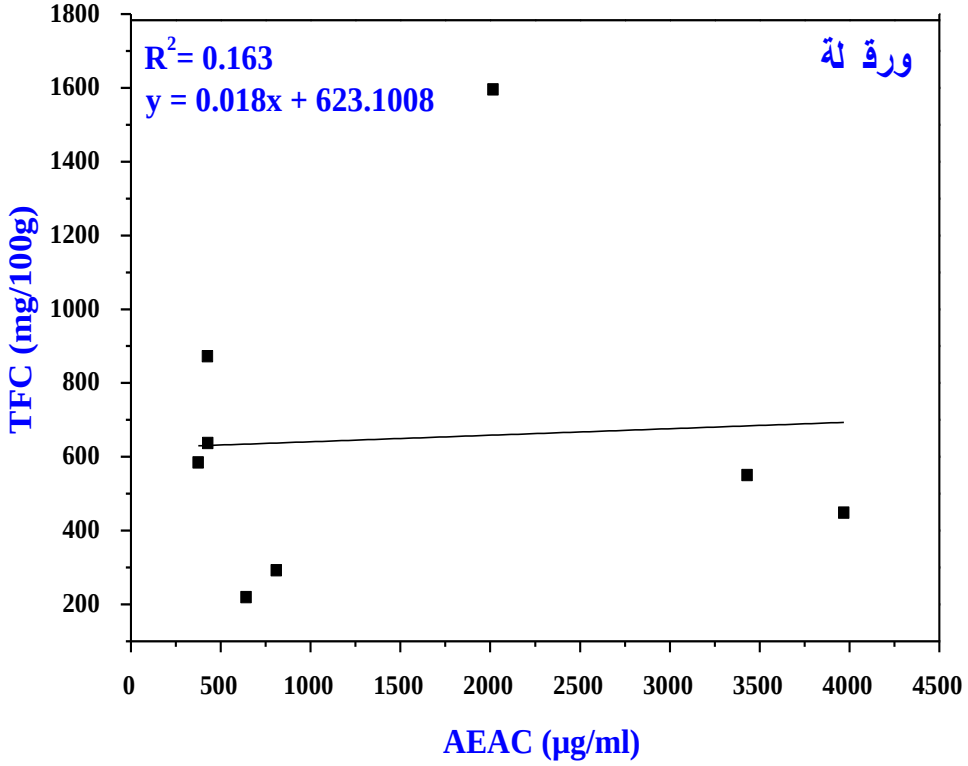
الشكل (40.III): يوضح علاقة الارتباط بين TPC و اختبار PM لمستخلصات *L.guyonianum*

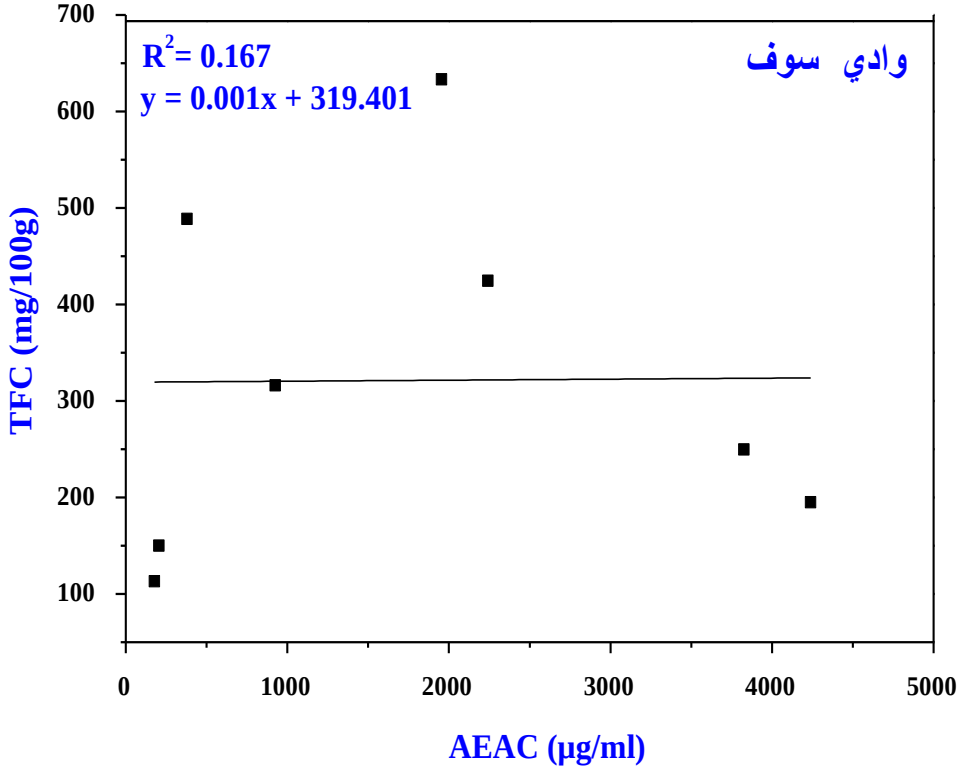
5.2.III.علاقة الارتباط بين الفلافونيدات والفعالية المضادة للأكسدة:



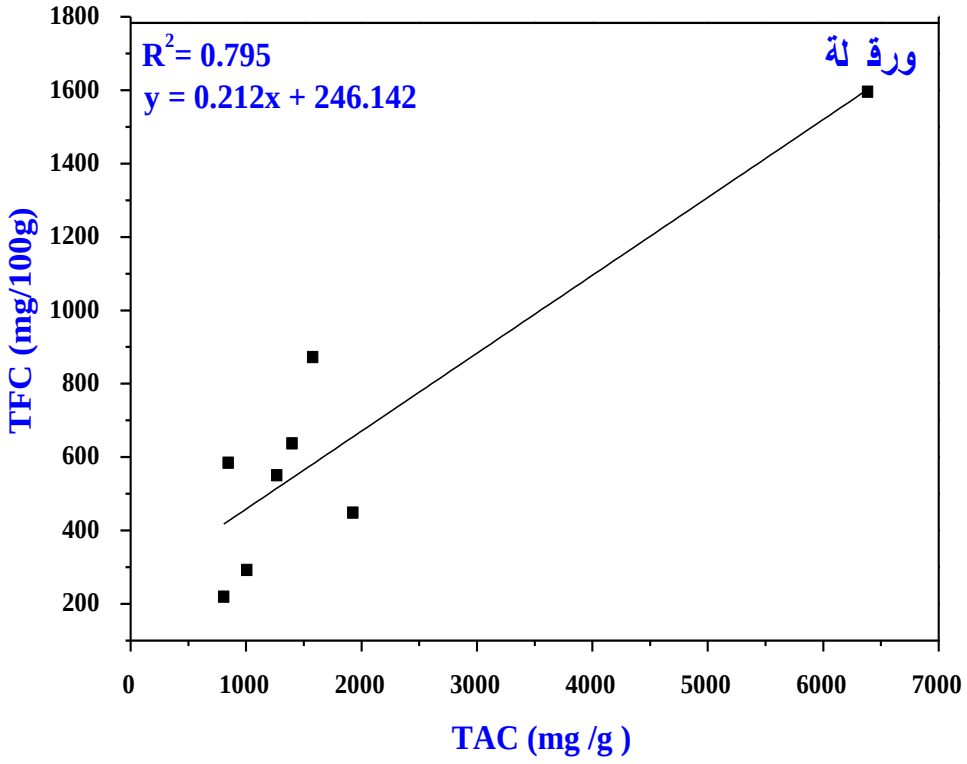


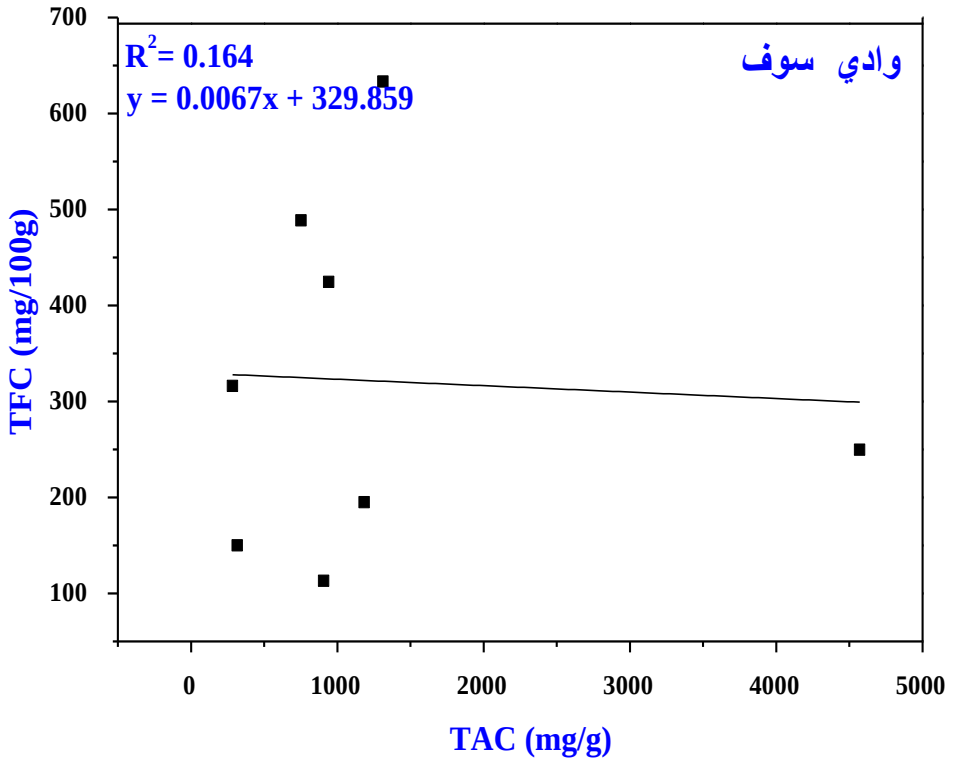
الشكل (41.III): منحنيات الارتباط بين TFC واختبار DPPH لمستخلصات *L.guyonianum*





الشكل (42.III): منحنيات الارتباط بين TFC و اختبار RF لمستخلصات *L.guyonianum*





الشكل (43.III): منحنيات الارتباط بين TFC و اختبار PM لمستخلصات *L.guyonianum*

❖ مناقشة النتائج:

في درسنا علاقة الارتباط بين كمية المركبات الفينولية و كمية الفلافونيدات في مستخلصات *L.guyonianum* فلاحظنا من خلال النتائج المتحصل عليها في الشكل (37.III) انه توجد علاقة ارتباط ضعيفة بين كمية المركبات الفينولية و كمية الفلافونيدات في كل من نبات *L.guyonianum* ورقلة التي قدرت (R^2=0.134) و وادي سوف (R^2=0.03)، و نستنتج من هذا انه توجد مركبات فينولية أخرى غير المركبات الفلافونويدية في المستخلصات المدروسة التي تحتوي على كمية كبيرة من الفينولات.

بعد تقدير الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات الفينولية بعدة طرق كيميائية والمتمثلة في DPPH، RF و PM كانت المستخلصات تملك فعالية مضادة للأكسدة قوية، فارتأينا إلى دراسة علاقة الارتباط بين كمية الفينولات و الفعالية المضادة للأكسدة و بين كمية الفلافونيدات و الفعالية المضادة للأكسدة، من خلال النتائج المتحصل عليها في الشكلين (38.III) (41.III) نلاحظ انه يوجد ارتباط خطي موجب ضعيف بين كمية الفينولات و النشاطية التثبيطية للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ في كل من مستخلصات نبات *L.guyonianum* ورقلة (R^2=0.186) و ارتباط قوي بين الفلافونيدات و النشاطية التثبيطية للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ (R^2= 0.848)، و هذا يدل ان الفلافونيدات هي المسؤولة عن كبح الجدر الحر $DPPH^{\bullet}$، أما في مستخلصات نبات *L.guyonianum* وادي سوف كان ارتباط خطي ضعيف بين كمية الفينولات، الفلافونيدات و النشاطية التثبيطية للجذر الحر $DPPH^{\bullet}$ (R^2=0.155) و (R^2=0.333) في كل منهما على الترتيب. جميع المستخلصات تملك قدرة تثبيطية للجذور الحرة قوية ويرجع ذلك أنه توجد مركبات أخرى مسؤولة على هذه الفعالية في المستخلصات مثل الكومارينات و التانينات، هذه الأخيرة أثبتنا وجودها في اختبار الكشف الكيميائي.

من النتائج المتحصل عليها في الشكلين (39.III) (42.III) نلاحظ انه يوجد ارتباط خطي موجب قوي بين كمية الفينولات و القدرة الإرجاعية للمستخلصات النباتية لإرجاع الحديد (R^2= 0.753) و (R^2= 0.672) في كل من *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف على الترتيب، و هذا يدل ان الفينولات هي المسؤولة على إرجاع الحديد الثلاثي إلى الثنائي أما علاقة الارتباط بين الفلافونيدات و القدرة الإرجاعية للمستخلصات لإرجاع الحديد كانت ضعيفة في كل من في كل من *L.guyonianum* ورقلة (R^2= 0.163) و *L.guyonianum* وادي سوف (R^2= 0.167).

و بدراسة علاقة الارتباط بين كمية الفينولات، الفلافونيدات و القدرة الكلية المضادة للأكسدة لاختبار موليبدات الفوسفات تحصلنا على الشكلين (40.III) (43.III) الذي يوضح بالنسبة لمستخلصات نبات

L.guyonianum ورقلة كانت علاقة ارتباط ضعيفة بين كمية الفينولات و القدرة الكلية المضادة للأكسدة (R^2= 0.334) أما علاقة الارتباط في الفلافونيدات كانت قوية (R^2= 0.795)، و أبدى نبات *L.guyonianum* وادي سوف عكس ذلك أي ان علاقة ارتباط قوية بين كمية الفينولات و القدرة الكلية المضادة للأكسدة (R^2= 0.827) وضعيفة بين كمية الفلافونيدات والقدرة الكلية المضادة للأكسدة (R^2= 0.164).

نستنتج من هذا انه بالنسبة لنبات ورقلة الفلافونيدات هي المسؤولة على إرجاع الموليبدات، على عكس نبات وادي سوف كانت فيه الفينولات هي المسؤولة على إرجاع الموليبدات.

الفصـــل الرابع

تقديـــــر الفعـــــالية ضـــد البكتيـــــرية

الجـــــزء الأول

المواد وطرق الدراسة

1.VI.المواد وطرق الدراسة:

في هذا الجزء تمت دراسة تأثير المستخلصات النباتية لنبات *L.gyuonianum* على ثلاث سلالات بكتيرية مرجعية، تم الحصول عليها من معهد باستور بالجزائر العاصمة.

1.1.VI. الأجهزة و المواد المستعملة:

❖ **الأجهزة و الأدوات:**

أثناء إنجازنا هذا العمل تم الاستعانة بالتجهيزات الموجودة على مستوى المخبر المركزي بالمؤسسة العمومية الاستشفائية محمد بوضياف و الموضحة في الجدول (1.VI).

الجدول (1.VI): الأجهزة المستعملة في تقدير الفعالية ضد البكتيرية

الأجهزة و الأدوات	
حاضنة	Incubator
جهاز التعقيم بالضغط	Autoclave
فرن باستور	pasteur oven
ماسح قطني معقم	Ecouvillon
ماصة ميكروليترية	micropipette

❖ **المواد الكيميائية:**

أثناء إنجازنا هذا العمل تم استخدام المواد الموضحة في الجدول (2.VI).

الجدول (2.VI): المواد المستعملة في تقدير الفعالية ضد البكتيرية

المادة		الشركة	النقاوة
ثنائي ميثيل سلفوكسيد $((CH3)_2SO)$	Dimethylsulfoxide (DMSO)	Biochem Chemopharma	99.9%
وسط مغذي	Mueller Hinton Agar	Biolab	99%
الماء الفيزيولوجي	NaCl	Biolyse	0.9%

2.1.VI. السلالات البكتيرية المستعملة في الدراسة:

تم اختيار ثلاث سلالات بكتيرية مرجعية تصيب الإنسان بكثرة، و هي موضحة في الجدول (3.IV).

الجدول (3.IV): السلالات البكتيرية المختبرة

البكتيريا المدروسة	المرجع	طبيعة الجدار الخلوي
E. Coli	ATCC 25922	غرام سلبي
P. aeruginosa	ATCC 9027	غرام سلبي
S.aureus	ATCC 6538	غرام ايجابي

3.1.VI. دراسة الفعالية ضد البكتيرية للمستخلصات باستعمال طريقة الانتشار على الأقراص:

لتقدير النشاطية ضد البكتيرية للمستخلصات النباتية اعتمدنا طريقة الانتشار بالأقراص، و ذلك بتشبيع الأقراص بـ 10µl بالمستخلصات و هذا حسب طريقة Krimat Soumia و معاونوها [221].

1.3.1.VI. تحضير المستخلصات:

تم تحضير المستخلصات النباتية بنفس الطريقة المذكورة آلفا، إلا انه تم إذابة المستخلصات في DMSO بدلا من الميثانول لان هذا الأخير ليس له تأثير على البكتيريا. قمنا بتحضير محلول أم بإذابة 0.8g من كل مستخلص في 1ml من المذيب DMSO للحصول على تركيز قياسي (800g/l) ومنه قمنا بتحضير التراكيز 50g/l، 100g/l، 200g/l و 400g/l.

2.3.1.VI. تحضير الأقراص و تعقيمها:

تم تحضير الأقراص من ورق (Whatmans N°3) بقطر 6mm، توضع في أنبوب اختبار مغلق و يتم تعقيمها بواسطة فرن باستور (pasteur oven) لمدة 30min في درجة حرارة 180°C.

3.3.1.VI. تحضير الوسط الزراعي:

نذيب الوسط Muller-Hinton في جهاز التعقيم بالضغط (Autoclave) عند درجة حرارة 120°C وضغط 200KPa. بعد إذابة الوسط يسكب منه 20ml في علب بتري ذات قطر 90mm، تتم العملية في لهب موقد بنزن لخلق وسط معقم، يترك على طاولة المخبر إلى غاية أن يبرد ويتجمد.

4.3.1.VI. تشبيع الأقراص بالمستخلصات:

بعد تعقيم الأقراص توضع في طبق بتري وتشبع بـ 10µl من المستخلصات المخففة، تترك لمدة 10min قبل وضعها على الوسط الزراعي.

5.3.1.VI. تحضير المعلق البكتيري:

نأخذ مستعمرة متوسطة أو مستعمرتين صغيرتي الحجم من المزارع البكتيرية الحديثة بواسطة إبرة بلاتينية (anse de platine)، نضعها في أنبوب اختبار يحتوي 10ml من الماء الفيزيولوجي المعقم (NaCl)، يرج الأنبوب جيدا للحصول على المعلق البكتيري ويستعمل بعد 15min من تحضيره لتفادي زيادة نمو البكتيريا.

6.3.1.VI. طريقة الزراع:

بعد مرور 15min نغمس الماسح القطني المعقم في المعلق البكتيري بعدما يجرى التخلص من الكميات الزائدة من المعلق بضغط الماسح القطني بقوة بجدران أنبوب الاختبار من الداخل، ثم يمسح به على كامل الوسط الزراعي الجاف بشكل خطوط متلاصقة مع تدوير الطبق البتري بزاوية 60° في كل مرة، نقوم بنفس العملية مع كل السلالات البكتيرية.

7.3.1.VI. وضع الأقراص:

بواسطة ملقط معقم نأخذ الأقراص المشبعة بالمستخلص بتراكيز مختلفة وتوضع على الوسط الزراعي داخل علب بتري المحضرة سابقا، نترك العلبة لمدة 20min على سطح طاولة المخبر.

8.3.1.VI. عملية الحضن:

بعد الانتهاء من عملية وضع الأقراص توضع الأطباق البترية بشكل مقلوب في الحاضنة تحت درجة حرارة 37°C لمدة 24 ساعة. بعد مرور 24 ساعة من الحضن تتم القراءة بقياس قطر منطقة التثبيط (المنطقة التي لم تنمو فيها السلالات البكتيرية) بالمليمتر.

❖ التحليل الإحصائي:

تم التعبير عن النتائج التجريبية على شكل متوسط حسابي (Moye) لكل القيم المتحصل عليها (ثلاث مكررات) ± الانحراف المعياري (SD).

الجـــــزء الثاني

النتـــائج و المناقشـة

2.VI. النتائج و المناقشة:

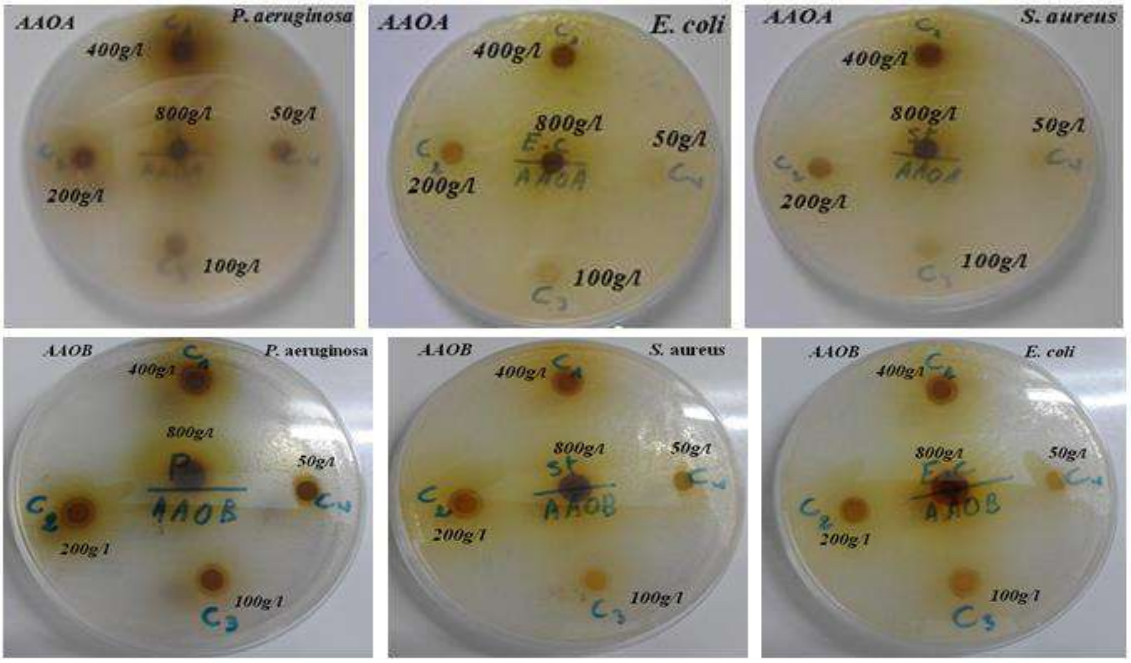
دراسة الفعالية ضد البكتيرية للمستخلص الفينولي لنبات *L.gyuonianum*:

إن ظهور سلالات مقاومة للمضادات الحيوية أدى إلى البحث عن بدائل لهذه المضادات ،و تعتبر المركبات الفينولية من مضادات الميكروبات، و هذا بفضل تنوعها الكيميائي الكبير، ما يمنع تكيّف الميكروبات المسببة للأمراض و يقلل من مقاومتها، و لهذه الغاية اقترحنا اختيار المستخلصات الفينولية المتحصل عليها من نبتة *L.*gyuonianum ضد ثلاث سلالات بكتيرية مرجعية، و أظهرت هذه المستخلصات نشاطية متفاوتة بين المنعدمة، الضعيفة و العالية ضد السلالات البكتيرية المختبرة، كما موضح في الجداول الآتية:

الجدول (4.IV): النشاطية الضد البكتيرية للمضادات الحيوية

السلالات البكتيرية	الشواهد الموجبة	C (µg/l)	قطر منطقة التثبيط (mm)	الشاهد السالب	قطر منطقة التثبيط (mm)
E.coli	GN	10	28 ± 0	DMSO	–
	AN	30	29 ± 1		
S.aureus	GN	10	28 ± 0		–
	AN	30	24.667 ± 0		
	C	10	25.333 ± 2.517		
P. aeruginosa	GN	10	25 ± 1		–
	AN	30	27.333 ± 0.577		
	TCC	75	25 ± 1		

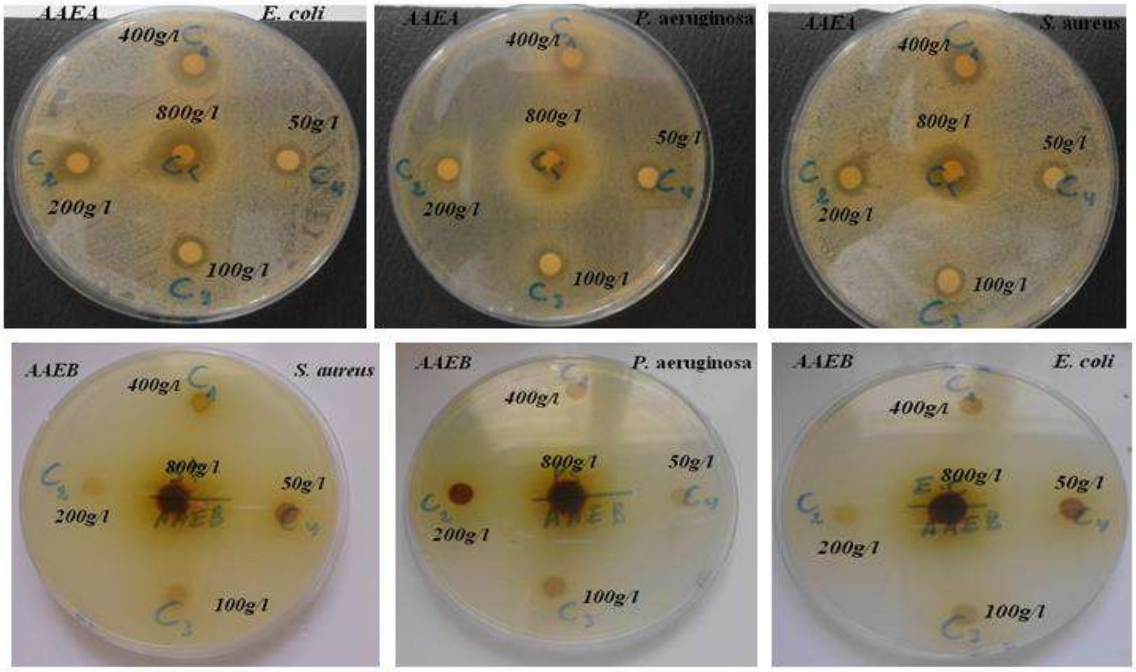
و تعتبر حساسية السلالة منعدمة إذا كان قطر التثبيط أقل أو يساوي 8mm، و تكون محدودة عندما يتراوح قطر التثبيط بين 8mm و 14mm، و تكون متوسطة عندما يتراوح قطر التثبيط بين 14mm و 20mm، أما عندما يكون قطر التثبيط أكبر من 20mm تكون جد حساسة[222].



الشكل (1. IV): صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص (A.Ac /H_2O)

الجدول (5.IV): معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص (A.Ac/H_2O)

قطر منطقة التثبيط (mm)			
AAOA			
S.aureus	***P.aeruginosa***	***E.coli***	**C (g/l)**
15 ± 0	17.333 ± 0.577	14.666 ± 0.577	**800**
14 ± 2	11.333 ± 0.577	14.666 ± 0.577	**400**
9.667 ± 0.577	9.333 ± 0.577	14.666 ± 0.577	**200**
8.333 ± 0.577	8.333 ± 0.577	13 ± 1	**100**
7.333 ± 0.577	7.333 ± 0.577	10 ± 1	**50**
AAOB			
18.333 ± 0.577	24.333 ± 0.577	21.667 ± 0.577	**800**
14.333 ± 0.577	16.333 ± 0.577	14.667 ± 1.155	**400**
12.333 ± 0.577	13.667 ± 0.577	10.667 ± 0.577	**200**
8.333 ± 0.577	9 ± 0	8.667 ± 0.577	**100**
7.667 ± 0.577	8 ± 1	7 ± 0	**50**
-	-	-	**DMSO**



الشكل (2. IV): صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص ($A.Ac/H_2O$)

الجدول (6.IV): معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص ($A.Ac/H_2O$)

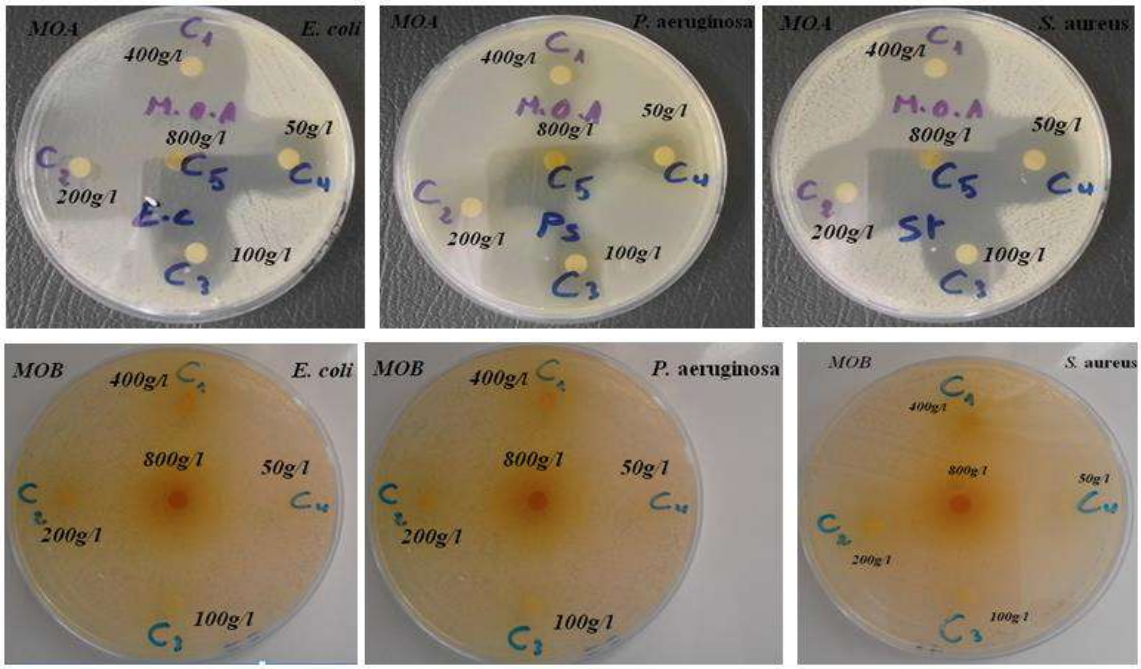
قطر منطقة التثبيط (mm)			
AAEA			
S. aureus	***P. aeruginosa***	***E. coli***	**C (g/l)**
17.666 ± 0.577	24.333 ± 2.082	20 ± 1	**800**
12.333 ± 1.155	13.667 ± 0.577	14 ± 0.577	**400**
9.666 ± 0.577	11.667 ± 0.577	11.667 ± 0.577	**200**
8.333 ± 0.577	9 ± 0	10 ± 0	**100**
7 ± 0	8.333 ± 0.577	9 ± 0	**50**
AAEB			
15 ± 0	16.667 ± 1.528	12.333 ± 0.577	**800**
10 ± 1	11.667 ± 0.577	9 ± 0	**400**
9 ± 0	8 ± 0	8 ± 0	**200**
8 ± 0	7.667 ± 1.155	8 ± 0	**100**
7.333 ± 0.577	7 ± 0	7 ± 0	**50**
-	-	-	**DMSO**

مناقشة النتائج

من النتائج المتحصل عليها، و المدونة في الجدولين (5.IV)(6.IV) أظهر كل المستخلصات نشاطية عالية ضد جميع السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص A.Ac/H_2O، في مستخلصات خلات الايثيل بالنسبة لنبات ورقلة أبدت السلالتين *S.aureus* و *P.aeruginosa* حساسية متوسطة في تركيز 800g/l بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 15mm و 17.333mm في كل منهما على الترتيب، و في بقية التراكيز كانت لها حساسية محدودة ماعدا في التركيز 50g/l كانت لهما حساسية ضعيفة جدا، أما السلالة *E.coli* كانت لها حساسية متوسطة في تراكيز بين 200g/l و 800g/l بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 14.667mm أما في بقية التراكيز كانت لها حساسية محدود، أما بالنسبة لنبات وادي سوف أظهرت السلالتين *E.coli* و *P.aeruginosa* حساسية عالية في تركيز 800g/l بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 20mm و 24.333mm في كل منهما على الترتيب، و كانت لهما حساسية محدودة في بقية التراكيز، و كانت للسلالة *S.aureus* حساسية متوسطة في تركيز 800g/l و حساسية محدودة في تراكيز 100g/l و 400g/l، أما في تركيز 50g/l كانت لهما حساسية ضعيفة جدا بمنطقة تثبيط قطرها 7mm كما موضح في الشكلين (1.IV) (2.IV).

في مستخلصات البيوتانول بالنسبة لنبات ورقلة كان للسلالتين *E.coli* و *P.aeruginosa* حساسية عالية في تركيز 800g/l بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 21.667mm و 24.333mm في كل منهما على الترتيب، أما السلالة *S.aureus* أبدت حساسية متوسطة عند نفس التركيز، و كان للسلالتين *E.coli* و *S.aureus* حساسية محدودة في التراكيز 100g/l و 200g/l، و حساسية متوسطة في تركيز 400g/l أما في تركيز 50g/l كانت لهما حساسية ضعيفة جدا، أما السلالة *P.aeruginosa* أبدت حساسية محدودة في تراكيز 50g/l و 100g/l، أما بالنسبة لنبات وادي سوف أبدت السلالة *E.coli* حساسية محدودة في جميع التراكيز ماعدا في تركيز 50g/l كانت لها حساسية ضعيفة بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 7mm، و كانت للسلالتين *S.aureus* و *P.aeruginosa* حساسية متوسطة في تركيز 800g/l بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 15mm و 16.667mm في كل منهما على الترتيب أما في تركيز 50g/l كانت لهما حساسية ضعيفة جدا كما في موضح في الشكلين (1.IV) (2.IV).

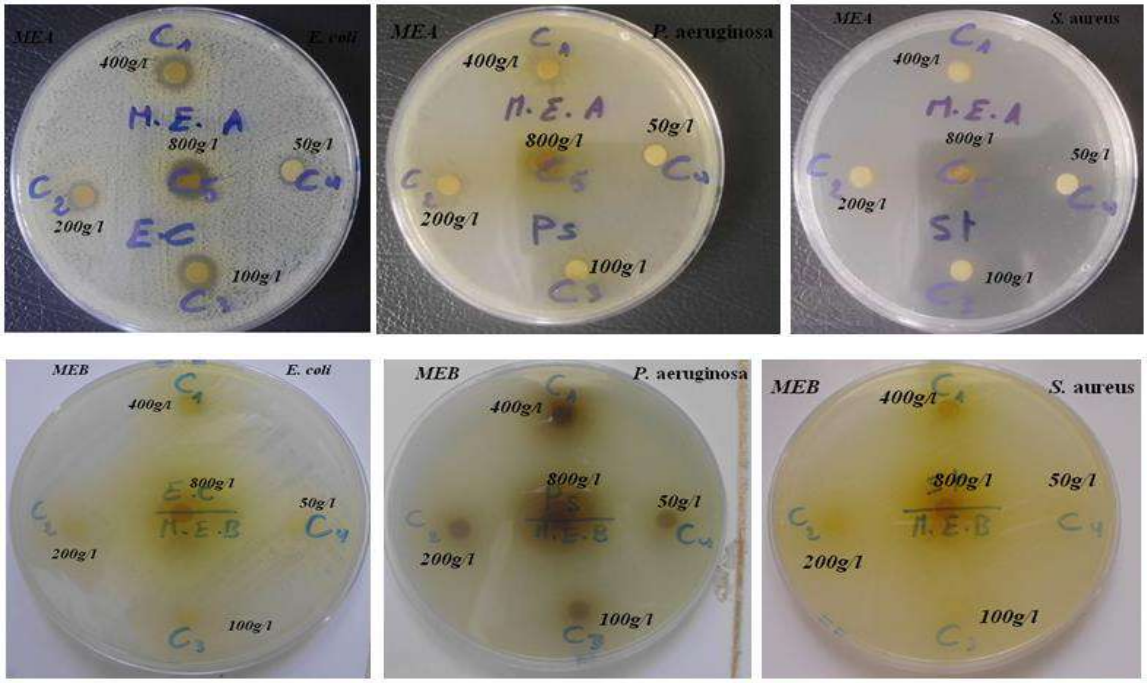
و جميع المستخلصات لنبات ورقلة و وادي سوف كانت لها فعالية أقل بكثير من فعالية المضادات الحيوية AN، GN، C و TCC بدليل الحساسية العالية لهذه البكتيريا تجاه المضادات الحيوية عند تراكيز جد صغيرة



الشكل (3. IV): صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص ($MeOH/H_2O$)

الجدول (7.IV): معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص ($MeOH/H_2O$)

قطر منطقة التثبيط (mm)			
MOA			
S. aureus	***P. aeruginosa***	***E. coli***	**C (g/l)**
46.333 ± 3.512	25.667 ± 0.577	43 ± 1.732	**800**
33.333 ± 2.887	19.667 ± 0.577	30.667 ± 1.155	**400**
29 ± 1	10 ± 0	23.667 ± 1.155	**200**
25 ± 0	10.667 ± 0.577	18.667 ± 1.155	**100**
22 ± 0	9.333 ± 0.577	16.667 ± 1.155	**50**
MOB			
8.667 ± 0.577	8.5 ± 0.707	10.333 ± 0.5773	**800**
7 ± 0	7.667 ± 0.577	8 ± 0	**400**
-	-	8 ± 0	**200**
-	-	7 ± 0	**100**
-	-	7 ± 0	**50**
-	-	-	**DMSO**



الشكل (4. IV): صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L. guyonianum* وادي سوف على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص ($MeOH/H_2O$)

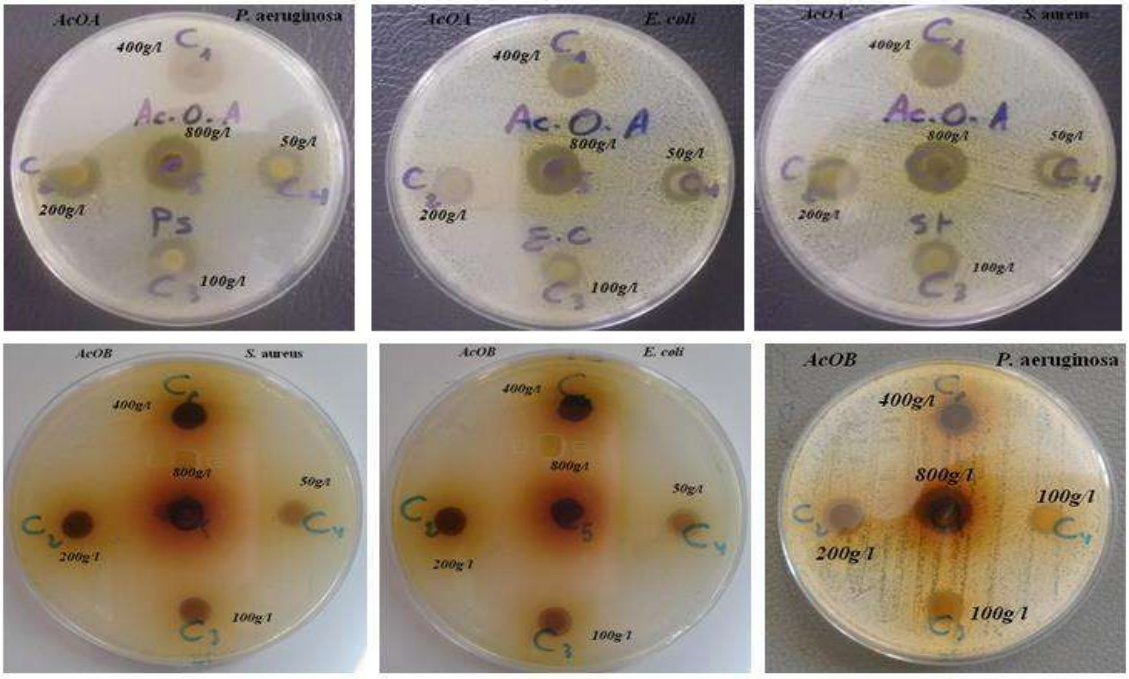
الجدول (8.IV): معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L. guyonianum* وادي سوف اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص ($MeOH/H_2O$)

قطر منطقة التثبيط (mm)			
MEA			
S. aureus	***P. aeruginosa***	***E. coli***	**C (g/l)**
11.333 ± 0.577	20.333 ± 0. 577	14 ± 0	**800**
9 ± 0	16.667 ± 0.577	11 ± 0	**400**
8 ± 0	14.667 ± 0.577	9.333 ± 1.155	**200**
8 ± 0	14 ± 0	9.333 ± 0. 577	**100**
-	13 ± 0	7.333 ± 0. 577	**50**
MEB			
11.667 ± 0.577	15.667 ± 0.577	26 ± 0	**800**
9 ± 0	9.667 ± 0.577	12.333 ± 0.577	**400**
7.667 ± 0.577	7.333 ± 0.577	10 ± 0	**200**
7 ± 0	8 ± 0	8 ± 0	**100**
-	7 ± 0	7.333 ± 0.577	**50**
-	-	-	**DMSO**

❖ مناقشة النتائج:

من النتائج المتحصل عليها و المدونة في الجدولين (7.IV)(8.IV) قطر منطقة التثبيط، أظهرت كل المستخلصات نشاطية ضد جميع السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$، في مستخلص خلات الايثيل بالنسبة لنبات ورقلة أبدت السلالة *S.aureus* حساسية عالية في جميع تراكيز بمناطق تثبيط أقطارها تقدر بـ 46.667mm، 33.333mm و 22mm في كل من تراكيز 800g/l، 400g/l و 50g/l على الترتيب، و أبدت السلالة *E.coli* حساسية عالية في تراكيز 800g/l و 200g/l أما في تراكيز 100g/l و 50g/l كانت لها حساسية محدودة، أما السلالة *P.aeruginosa* كانت لها حساسية عالية في تركيز 800g/l بقطر تثبيط 25.667mm و متوسطة في تركيز 400g/l، أما في تراكيز بين 50g/l و 200g/l أبدت حساسية محدودة. بالنسبة لنبات وادي سوف كانت السلالة *P.aeruginosa* تملك حساسية عالية في تركيز 800g/l بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 20.3333mm، و كانت لها حساسية متوسطة في التراكيز 100g/l و 400g/l، أما عند تركيز 50g/l كانت لهما حساسية محدودة بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 13mm، و أبدت السلالتين *E.coli* و *S.aureus* حساسية محدودة في جميع التراكيز ماعدا السلالة *E.coli* كانت لها حساسية ضعيفة جدا في تركيز 50g/l بقطر تثبيط 7.333mm كما موضح في الشكلين (3.IV) (4.IV).

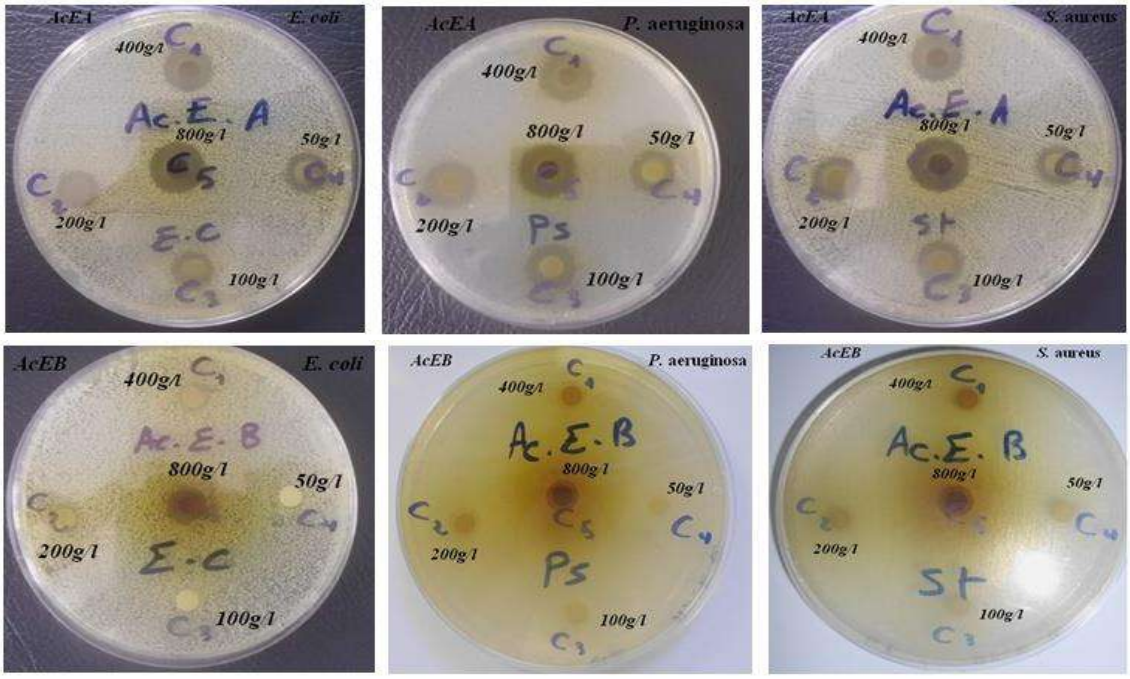
في مستخلصات البيوتانول بالنسبة لنبات ورقلة لم يبدي المستخلص نشاطية عالية ضد جميع السلالات البكتيرية، إذ كان للسلالتين *S.aureus* و *P.aeruginosa* حساسية محدودة في تركيز 800g/l بمناطق تثبيط أقطرها 8.667mm و 8.5mm في كل منهما على ترتيب، و لهما حساسية ضعيفة عند تركيز 400 g/l، أما في بقية التراكيز كانت لهما حساسية معدومة، و سلالة *E.coli* كانت لها حساسية محدودة في تراكيز 200g/l، 400 g/l و 800g/l أما في بقية التراكيز لها حساسية ضعيفة بقطر تثبيط 7mm، أما بالنسبة لنبات وادي سوف السلالة *E.coli* تملك حساسية عالية بمنطقة تثبيط قطرها 26mm في تركيز 800g/l، و كانت لها حساسية محدودة في تراكيز بين 100g/l و 400g/l، أما في تركيز 50g/l كانت لها حساسية ضعيفة، و أبدت السلالة *S.aureus* حساسية محدودة في تراكيز 400g/l و 800g/l، أما في تراكيز 100 g/l و 200g/l كانت لها حساسية ضعيفة و عند تركيز 50g/l لم تبدي أي حساسية، و أبدت السلالة *P.aeruginosa* حساسية متوسطة بقطر تثبيط 15.667mm عند 800g/l، أما في تراكيز 100g/l و 400g/l كانت لها حساسية محدودة و ضعيفة في تراكيز 50g/l و 200g/l موضح في الشكلين(3.IV)(4.IV).



الشكل (5. IV): صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص (At/H_2O)

الجدول (9.IV): معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص (At/H_2O)

قطر منطقة التثبيط (mm)			
AcOA			
S. aureus	***P. aeruginosa***	***E. coli***	**C (g/l)**
19 ± 0	11 ± 0	21 ± 0	**800**
15 ± 0	9.333 ± 0.577	17.667 ± 0.577	**400**
12.667 ± 0.577	8 ± 0	14.667 ± 0.577	**200**
11 ± 0	7 ± 0	13.667 ± 0.577	**100**
11 ± 0	7 ± 0	12.667 ± 0.577	**50**
AcOB			
15 ± 0	21.667 ± 1.528	15.333 ± 0.577	**800**
11.667 ± 0.577	16.333 ± 0.577	12.333 ± 0.577	**400**
10 ± 0	10 ± 0	10.667 ± 0.577	**200**
9 ± 0	8.667 ± 0.577	8.667 ± 1.155	**100**
8.333 ± 0.577	8 ± 0	8 ± 0	**50**
-	-	-	**DMSO**



الشكل (6. IV): صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص (At/H_2O)

الجدول (10.IV): معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص (At/H_2O)

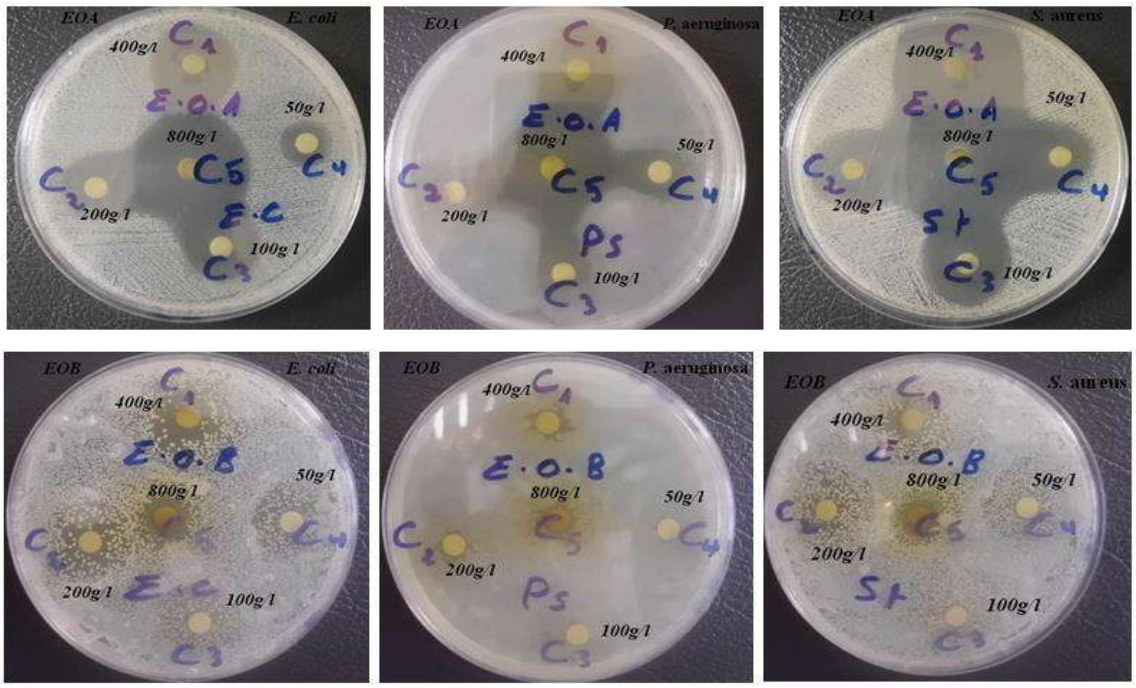
قطر منطقة التثبيط (mm)			
AcEA			
S. aureus	***P. aeruginosa***	***E. coli***	**C (g/l)**
15.333 ± 0.577	17 ± 0	16.333 ± 0.577	**800**
14 ± 0	15 ± 0	13.6666 ± 0.577	**400**
12.333 ± 0.577	13 ± 0	12 ± 0	**200**
10.333 ± 0.577	13 ± 0	9.667 ± 0.577	**100**
8.333 ± 0.577	12 ± 0	10.333 ± 0.577	**50**
AcEB			
13 ± 0	10 ± 1	11.333 ± 0.577	**800**
9 ± 0	9.667 ± 0.577	9 ± 0	**400**
8 ± 0	8.667 ± 0.577	8 ± 0	**200**
-	7 ± 0	-	**100**
-	7 ± 0	-	**50**
-	-	-	**DMSO**

مناقشة النتائج:

من النتائج المتحصل عليها، و المدونة في الجدولين (9.IV)(10.IV) قطر منطقة التثبيط، أظهرت كل المستخلصات نشاطية ضد جميع السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص At/H_2O، مستخلص خلات الايثيل بالنسبة لنبات ورقلة ابدت السلالة *E.coli* حساسية عالية بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 21mm في تركيز 800g/l، و كانت لها حساسية متوسطة عند التراكيز 200g/l و400g/l بمنطقة تثبيط قطرها 14.667mm و 17.667mm على الترتيب، أما في تراكيز 50g/l و 100g/l كانت لها حساسية محدودة، و السلالة *P.aeruginosa* أبدت حساسية محدودة في تراكيز بين 200g/l و 400g/l، أما في تراكيز 50g/l و 100g/l كانت لها حساسية ضعيفة جدا، أبدت السلالة *S.aureus* حساسية متوسطة عند التراكيز 800g/l و 400g/l بمناطق تثبيط أقطرها 19mm و 15mm على الترتيب أما في بقية التراكيز كانت لها حساسية محدودة.أما في مستخلصات نبات وادي سوف كان للسلالة *P.aeruginosa* حساسية متوسطة بمنطقة تثبيط قطراها يساوي 17mm و 15mm في كل من تراكيز 800g/l و 400g/l على الترتيب أما في بقية تراكيز كانت لها حساسية محدودة، و أبدت السلالتين *E.coli* و *S.aureus* حساسية متوسطة في تركيز 800g/l بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 16.333mm و 15.333mm في كل منهما على الترتيب، أما في بقية التراكيز كانت لهما حساسية محدودة كما موضح في الشكلين (5.IV) (6.IV).

في مستخلصات البيوتانول بالنسبة لنبات ورقلة كان للسلالة *P.aeruginosa* حساسية عالية بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 21.667mm في تركيز 800g/l، و حساسية متوسطة في تركيز 200g/l بمنطقة تثبيط قطرها 16.333mm، أما في بقية التراكيز كانت لها حساسية محدودة، و أبدت السلالتين*E.coli* و *S.aureus* حساسية متوسطة عند تركيز800g/l بأقطار تثبيط تساوي 15.333mm و 15mm على الترتيب، أما في بقية التراكيز كانت لها حساسية محدودة.أما في مستخلص نبات وادي سوف ليس له نشاطية عالية على جميع السلالات البكتيرية، و كانت لجميع السلالات البكتيرية حساسية محدودة في تراكيز بين 800g/l و400g/l أما في بقية التراكيز لم تبدي السلالتين *E.coli* و *S.aureus* أي حساسية، أما للسلالة *P.aeruginosa* حساسية ضعيفة جدا بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 7mm كما موضح في الشكلين (5.IV) (6.IV).

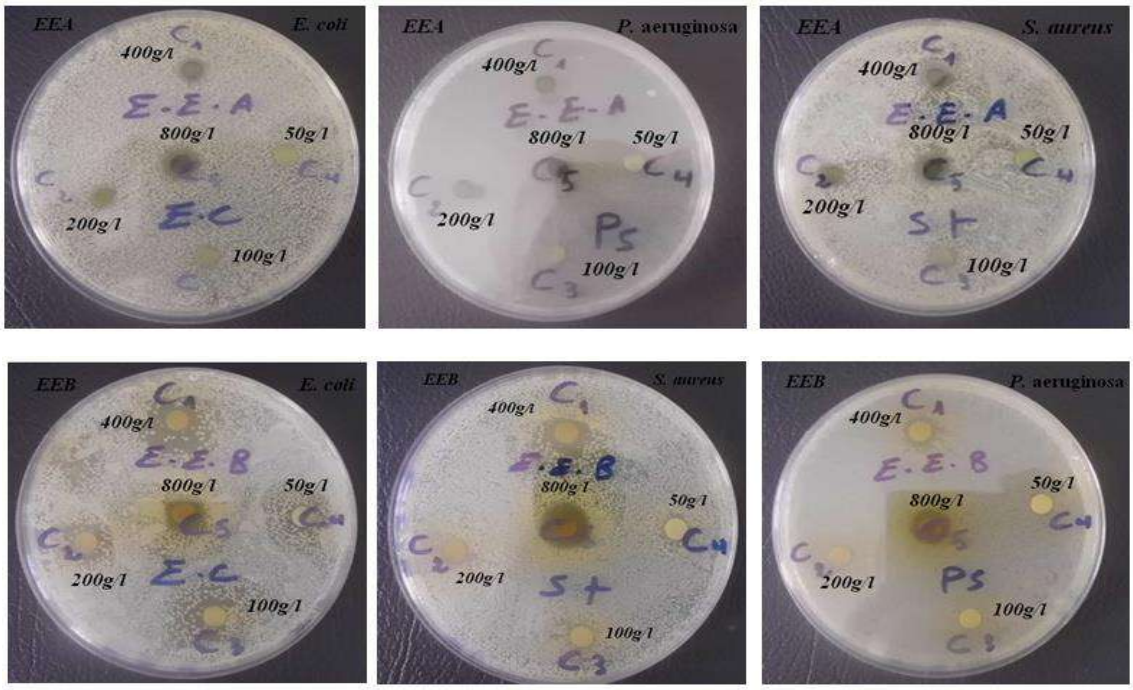
و جميع المستخلصات لنبات ورقلة و وادي سوف كانت لها فعالية أقل بكثير من فعالية المضادات الحيوية AN، GN، C و TCC بدليل الحساسية العالية لهذه البكتيريا تجاه المضادات الحيوية عند تراكيز جد صغيرة.



الشكل (7. IV): صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص ($EtOH/H_2O$)

الجدول (11.IV): معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* ورقلة اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص ($EtOH/H_2O$)

قطر منطقة التثبيط (mm)			
EOA			
S. aureus	***P. aeruginosa***	***E. coli***	**C (g/l)**
39.667 ± 0.577	29.667 ± 0.577	30.667 ± 0.577	**800**
35 ± 1.732	19.333 ± 1.155	21.333 ± 1.155	**400**
22.667 ± 1.155	14.333 ± 1.155	17.667 ± 0.577	**200**
22 ± 0	13.333 ± 0.577	16 ± 0	**100**
16.337 ± 0.577	11.333 ± 0.577	11.667 ± 0.577	**50**
EOB			
8 ± 0	9.333 ± 0.577	14 ± 0	**800**
11.666 ± 0.577	8 ± 0	11.666 ± 0.577	**400**
8 ± 0	8 ± 0	9.333 ± 0.577	**200**
7 ± 0	-	8 ± 0	**100**
7 ± 0	-	-	**50**
-	-	-	**DMSO**



الشكل (8. IV): صورة موضحة لتأثير مستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف على نمو السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص ($EtOH/H_2O$)

الجدول (12.IV): معدلات أقطار التثبيط لمستخلصات *L.gyuonianum* وادي سوف اتجاه السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص ($EtOH/H_2O$)

قطر منطقة التثبيط (mm)			
EEA			
S. aureus	***P. aeruginosa***	***E. coli***	**C (g/l)**
12.333 ± 0.577	9 ± 0	10.667 ± 0.577	**800**
10.667 ± 0.577	8 ± 0	9 ± 0	**400**
8.666 ± 0.577	8 ± 0	8 ± 0	**200**
8 ± 0	7 ± 0	7 ± 0	**100**
7 ± 0	7 ± 0	7 ± 0	**50**
EEB			
16 ± 0	17.667 ± 0.577	16 ± 0	**800**
14 ± 0	15 ± 0	13 ± 0	**400**
13 ± 0	13 ± 0	12 ± 0	**200**
10 ± 0	12.667 ± 0.577	10 ± 0	**100**
8 ± 0	11 ± 0	10 ± 0	**50**
-	-	-	**DMSO**

❖ مناقشة النتائج:

من النتائج المتحصل عليها، و المدونة في الجدولين (11.IV)(12.IV) اظهرت كل المستخلصات نشاطية ضد جميع السلالات البكتيرية في نظام الاستخلاص $EtOH/H_2O$، مستخلص خلات الايثيل بالنسبة لنبات ورقلة اظهر نشاطية عالية ضد جميع السلالات البكتيرية، إذ كان للسلالة *S.aureus* حساسية عالية بمناطق تثبيط أقطارها تساوي 39.667mm في تركيز 800g/l، 35mm عند 400g/l و 22.667mm في تركيز 200g/l، و كانت لها حساسية متوسطة بقطر تثبيط 16.333mm في تركيز 50g/l، أما السلالة *E.coli* كانت لها حساسية عالية في تراكيز 800g/l و 400g/l بأقطار تثبيط قدرها 30.667mm و 21.333mm على الترتيب، و لها حساسية متوسطة عند التراكيز 200g/l و100 g/l بأقطار تثبيط 17.667mm و 16mm في كل منهما على الترتيب، و محدودة عند تركيز 50g/l بقطر تثبيط قدره 11.667mm، و أبدت السلالة *P.aeruginosa* كذلك حساسية عالية في تركيز 800g/l بقطر تثبيط 29.667mm، و لها حساسية متوسطة في تراكيز 400g/l و 200g/l.أما في مستخلصات نبات وادي سوف أبدت السلالة *S.aureus* حساسية محدودة في جميع التراكيز ماعدا في تركيز 50g/l كانت لها حساسية ضعيفة بقطر تثبيط 7mm، و في تراكيز بين 800g/l و 200g/l كان للسلالتين *E.coli* و *P.aeruginosa* حساسية محدودة بمناطق تثبيط أقطارها بين (10.667mm-8mm) و (9mm-8mm) في كل منهما على الترتيب، و أبدت السلالة *S.aureus* حساسية محدودة في تراكيز بين 100g/l و 800g/l أما عند تركيز 50g/l كانت لها حساسية ضعيفة بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 7mm. كما موضح في الشكلين (7.IV) (8.IV).

في مستخلصات البيوتانول بالنسبة لنبات ورقلة أبدت السلالتين *S.aureus* و *P.aeruginosa* حساسية محدودة في تراكيز بين 800g/l و 200g/l، و أبدت السلالة *S.aureus* حساسية ضعيفة عند بقية تراكيز بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 7mm، و السلالة *P.aeruginosa* لم تبدي أي حساسية في بقية تراكيز، أما السلالة *E.coli* كانت لها حساسية محدودة في تراكيز بين 800g/l و 100g/l أما في تركيز50 g/l لم تبدي أي حساسية، أما في مستخلصات نبات وادي سوف كانت كل من السلالتين S.*aureus* و *E.coli* تملك حساسية متوسطة في تركيز 800g/l بمنطقة تثبيط قطرها يساوي 16mm في كل منهما و في بقية التراكيز كانت لها حساسية محدودة، و في تراكيز 800g/l و 400g/l تملك السلالة *P.aeruginosa* حساسية متوسطة أما في بقية التراكيز كانت لها حساسية محدودة كما موضح في الشكلين (7.IV) (8.IV).

و جميع المستخلصات لنبات ورقلة و وادي سوف كانت لها فعالية أقل بكثير من فعالية المضادات الحيوية AN، GN، C و TCC بدليل الحساسية العالية لهذه البكتيريا تجاه المضادات الحيوية عند تراكيز جد صغيرة.

تبين من النتائج المتحصل عليها أن جميع المستخلصات كانت لها نشاطية ضد جميع السلالات البكتيرية ،و مستخلص خلات الايثيل لنبات *L.gyuonianum* ورقلة في نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$ أكثر نشاطية على جميع السلالات، و ترتب نشاطية المستخلصات على حسب حساسية السلالات البكتيرية كمايلي:

- ✓ **السلالة *E.Coli***

بالنسبة لنبات ورقلة

MOA > EOA > AAOB > AcOA > AcOB > AAOA > EOB > MOB

بالنسبة لنبات وادي سوف

MEB > AAEA > AcEA > EEA > AcEA > EEB > MEA >AAEB > AcEB

- ✓ **السلالة *P.aeruginosa***

بالنسبة لنبات ورقلة

EOA > MOA > AAOB> AcOB > AAOA > > AcOA > EOB > MOB

بالنسبة لنبات وادي سوف

AAEA > MEA > EEB > AcEA > AAEB > MEB > AcEB > EEA

- ✓ **السلالة *S.aureus***

بالنسبة لنبات ورقلة

MOA > EOA > AcOA > AAOB > AAOA > AcOB > MOB > EOB

بالنسبة لنبات وادي سوف

AAEA > EEB > AcEA > AAEB > AcEB > EEA > MEB > MEA

و بمقارنة النتائج المتحصل عليها في نشاطية ضد البكتيرية للمستخلصات الفينولية لنبتة *L.gyuonianum* على بعض السلالات البكتيرية مع بعض الدراسات الأخرى التي أظهرت أن مستخلصات بعض النباتات من نفس العائلة تملك نشاطية أكبر من النتائج المتحصل عليها من بينها الدراسة التي قام بها D.A.Dhale ومعاونوها (2011) بدراسة تأثير المستخلص الايثانولي لنبات *Plumbago zeylanica* على عدة سلالات بكتيرية في تركيز 100g/l فكان لكل من السلالتين *E.coli* و *P.aeruginosa* حساسية بمنطقة تثبيط قطرها 16mm و 17mm في كل منهما على الترتيب[158].

و في حين وجدت دراسات على نباتات من نفس العائلة تملك نشاطية أقل من النتائج المتحصل عليها في دراستنا، من بينها الدراسة التي قام بها D.Ghosh و معاونوه (2017) بتقدير الفعالية ضد البكتيرية لنبات *Aegialitis rotundifolia* في تركيز 0.01g/l فكان لكل من *E.coli*، *P.aeruginosa* و *S.aureus* حساسية منعدمة في المستخلص الايثانولي[161]

و يلاحظ اختلاف في الأنشطة المضادة للبكتيريا للمستخلصات و هذا راجع إلى الاختلاف في تركيبتها الكيميائية و كذلك آلية عمل مكوناتها النشطة بيولوجيا[223].

و يفسر حساسية البكتيريا السالبة الغرام لمعظم المستخلصات النباتية إلى وجود طبقة من الغشاء الخارجي تتكون من السكريات الدهنية المتعددة تعمل كحاجز للمواد الكيميائية النباتية المسؤولة عن نشاط البكتيريا[224].

و تفسر فعالية مستخلصات *L.guyonianum* لاحتوائها على المواد الفعالة التي لها فعالية على نمو البكتيريا منها المركبات الفينولية التي تمتاز بوجود مجموعة الهيدروكسيل (OH) التي تكون قاتلة أو مثبطة للبكتيريا بسبب قدرتها على الاتحاد مع بروتين الخلية و ترسيبه فتغير من طبيعته و تعمل على إذابة المواد الدهنية أي أنها تسبب التحطيم الكامل للأغشية و الجدران الخلوية للبكتيريا[225]، و على الفلافونيدات التي تعمل على تدمير جدار البكتيريا بتكوين مركب معقد مع البروتينات الخلوية و التأثير على الجدار البكتيري مما يودي إلى موت البكتيريا، و أيضا تتدخل في DNA مؤثرة على الفعاليات الحيوية للخلية البكتيرية[226]، و لاحتوائها على التربينات التي تعمل على تمزيق الأغشية بواسطة المواد المحبة للدهون فتودي إلى تثبيط أو موت البكتيريا[227].

الفصل الخامس

تقديـــر الفعالـــية التثبيطيـــة للمستخلصـــات على تآكل الفـــولاذ الكـــاربوني X52

الجـــــزء الأول

المواد وطرق الدراسة

1.V. المواد وطرق الدراسة :

تم تقدير الأثر التثبيطي للمستخلصات الفينولية لنبات *L. guyonianum* على تآكل الفولاذ الكاربوني X52 في وسط حمضي (HCl,1M)، و هذا بالاعتماد على الطريقة الكلاسيكية و المتمثلة في فقدان الوزن و الطريقة الالكتروكيميائية التي تتضمن الطريقة المستقرة (منحنيات الاستقطاب) و الطريقة المتغيرة (مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية).

1.1.V. الأجهزة و المواد المستعملة:

أثناء إنجازنا هذا العمل تم الاستعانة بالتجهيزات الموجودة على مستوى مخبر الفيزياء الإشعاعية والبلازما ومخبر تثمين وترقية الموارد الصحراوية بجامعة قاصدي مرباح ورقلة الموضحة في الجدولين (1.V) (2.V).

❖ **الأجهزة والأدوات:**

الجدول (1.V): الأجهزة المستعملة في تقدير الفعالية التثبيطية لتآكل الفولاذ الكاربوني X52

الجهاز		صنع
جهاز التحاليل الكهروكيميائية (PGZ301VoltaLab40) مرفق ببرنامج تشغيل (Volta Master 4)		Radimeter Analytical SAS
خلية كهر وكيميائية مصنوعة من الزجاج بها ثلاث اقطاب	**قطب العمل**: عبارة عن اسطوانة من المعدن المدروس قطرها 1cm **قطب مساعد**:عبارة عن سلك بلاتين مساحته $0.5cm^2$ لغلق الدارة **قطب مرجعي**: و هو قطب الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيومKCl	
قدم قنوية	جهاز الصقل الميكانيكي	مجهر الضوئي *ZIEZ*

❖ **المواد الكيميائية:**

الجدول (2.V): المواد المستعملة في تقدير الفعالية التثبيطية لتآكل الفولاذ الكاربوني X52

المادة		الشركة	النقاوة
حمض كلور الماء (HCl)	Chlorhydric acid	Biochem Chemopharma	99. 8%
الأسيتون (C_3H_6O)	Acetone		99.5%

❖ **المستخلصات المدروسة:**

يتركز هذا العمل على تقدير الأثر التثبيطي لمستخلصات الفينولية لطور خلات الايثيل و البيوتانول لنبات *L.guyonianum* (الزيتة) في نظام الاستخلاص$A.Ac/H_2O$، تم تحضير المستخلصات بنفس الطريقة إلا أننا استعملناها جافة دون استرجاعها في مذيب أخر.

2.1.V. المعدن المدروس:

خلال هذه الدراسة استعملنا قطعة معدنية من الفولاذ الكاربوني X52 المأخوذة من أنبوب لنقل البترول و تم في مصنع الأنابيب بغرداية الكشف عن تركيبته الكيميائية و النسب المئوية الكتلية لها دونت النتائج في الجدول (3.V).

الجدول (3.V): التركيبة الكيميائية للفولاذ الكاربوني X52

العناصر الكيميائية	النسبة المئوية الكتلية (W %)	العناصر الكيميائية	النسبة المئوية الكتلية (W %)
C	0.1038	**Al**	< 0.032
Si	0.1261	**Co**	< 0.05
Mn	0.971	**Cu**	< 0.01
P. Cr	< 0.0021	**Nb**	0.0419
S	0.0021	**Ti**	< 0.0025
Mo. Ni .V .Sn	< 0.005	**Fe**	< 0.98

3.1.V. الوسط الأكال:

لقد اعتمدنا في هذه الدراسة على محلول حمض كلور الماء (HCl,1M) كوسط أكال، و المحضر من حمض كلور الماء المركز و الذي يحمل الخصائص الآتية: التركيز المئوي الكتلي P = 37% و الكثافة d = 1.18 و الكتلة المولية M = 36.5، و باستعمال الماء المقطر.

4.1.V.دراسة الفعالية التثبيطية لمستخلصات نبات *L.guyonianum* في الوسط (HCl,1M):

الدراسة التجريبية للكفاءة التثبيطية للمستخلصات النباتية في الوسط الحمضي نستعمل طرق و تقنيات مختلفة لحساب سرعة التآكل في وجود و غياب هذه المستخلصات.فاعتمدنا على الطرق التالية:

V.1.4.1.الطريقة الكلاسيكية (طريقة فقدان الوزن):

قياسات فقدان الوزن هي أول خطوة لدراسة سرعة التآكل وفعالية التثبيط المعدن في محلول الكتروليتي هذه الطريقة لها إيجابياتها حيث أنها طريقة سهلة وبسيطة لا تستدعي وجود أجهزة او تركيب معين، وهي طريقة كيميائية تتم عن طريق الغمر وفق الخطوات التالية

❖ **تحضير المحاليل:**

تم تحضير المحاليل بالتراكيز المختلفة من 5ppm إلى 25ppm، و هذا بتحضر محلول الأم ذو تركيز 30ppm و ذلك بإذابة 0.03g من المستخلص النباتي في 1l من محلول (HCl,1M)، و منه نحضر مختلف التراكيز كما موضح في الجدول (4.V).

الجدول (4.V): تحضير مختلف التراكيز بـ (ppm)

حجم محلول HCl (ml)	حجم محلول الأم (ml)	C(g/l)	C(ppm)
500	100	0.005	**5**
400	200	0.01	**10**
300	300	0.015	**15**
200	400	0.02	**20**
100	500	0.025	**25**

❖ **تحضير العينة:**

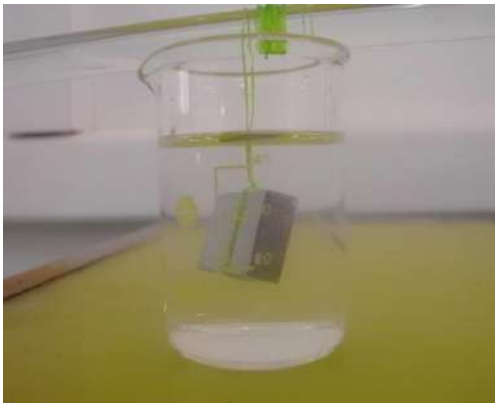
يتم صقل العينة ذات الشكل المتوازي المستطيلات بجهاز الصقل الميكانيكي المزود بمصدر مائي لتبريد العينة بتمريرها على أوراق كربيد سيليكون مثبتة على الجهاز و المرتبة تدريجيا كما يلي:100، 220، 400، 600، 800، 1500،1200 و 2000 حتى الحصول على سطح متجانس لامع كالمرآة، ثم تغسل بالماء المقطر و تجفف جيدا لتفادي التأكسد من جديد.

❖ **خطوات العمل:**

بعد تحضير العينة نزنها بميزان ونأخذ كتلتها m_1 قبل الغمس، قياس أبعادها وهي الطول (L)، العرض(D) و الارتفاع (H) بواسطة القدم القنوية لحساب مساحة سطح العينة S حسب العلاقة (V.1):

$$S = 2\,(L\,D + L\,H + D\,H) \longrightarrow (V.1)$$

من أجل تحديد زمن الاتزان للفولاذ الكاربوني X52 تم أخذ العينة و غمسها في المحلول الحمضي بدون و بإضافة مختلف تراكيز المستخلصات في أزمنة مختلفة من 10min إلى 90min. كما موضح في التركيب التجريبي الشكل (1.V)



الشكل (1.V): صورة توضح التركيب التجريبي لطريقة الكلاسيكية (فقدان الوزن)

غسل القطعة بالماء و نفركها حتى يزول اثار التآكل ثم نجففها و نزنها فيكون هذا وزن العينة بعد الغمس m_2، و من خلاله نحسب مقدار الوزن المفقود حسب العلاقة (V.2):

$$\Delta m = m_1 - m_2 \longrightarrow \text{(V.2)}$$

و لحساب سرعة التآكل نطبق العلاقة (V.3)[228-230]:

$$V = \Delta m / St \longrightarrow \text{(V.3)}$$

تحدد كفاءة تثبيط المستخلصات النباتية لمدة زمنية ملائمة للاتزان عند درجة حرارة الجو و تعطى بالعلاقة (V.4)[231]:

$$R\,(\%) = ((V_0 - V)/V_0)100 \longrightarrow \text{(V.4)}$$

V_0: سرعة التآكل في غياب المثبط ($g/cm^2.min$) **V:** سرعة التآكل في وجود المثبط ($g/cm^2.min$).

Δm: فرق الكتلة قبل وبعد الغمس (g). **S:** مساحة قطعة الفولاذ المغموسة (cm^2).

t: زمن الغمس وحدته (min).

يتم تحويل السرعة التآكل من ($g/cm^2.min$) إلى (mm/an) بالعلاقة (V.5)[231]:

$$V = ((87.6 \times \Delta m)/ \rho st) \longrightarrow (V.5)$$

V′: سرعة التآكل وحدتها (mm/an).

ρ: الكتلة الحجمية للحديد تساوي (g/cm^3)

و تحدد نسبة تغطية السطح وفق العلاقة (V.6) [231, 232]:

$$\theta = (V_0 - V) /V_0 \longrightarrow (V.6)$$

V.2.4.1. الطرق الالكتروكيميائية:

V.2.4.1.1. منحنيات الاستقطاب:

تم اختيار سرعة المسح لرسم منحنى الاستقطابية لتوضيح الانتقال الالكتروني الكاتودي و الانودي حددت سرعة المسح بـ 30mV/min، و مجال الاستقطاب من - 360 إلى - 560.

بعد ضبط الشروط التجريبية على جهاز الكمبيوتر نحضر قطب العمل (صقله بواسطة أوراق كربيد سيليكون يغسل بالماء المقطر ثم الأسيتون و يجفف جيدا لتفادي التأكسد من جديد) نعاينه بالمجهر الضوئي ثم توصيله بالخلية، وصل الاقطاب إلى الجهاز Voltalab 40 يكون كالتالي:

- العينة إلى المأخذ (WORK)
- قطب الكالومال إلى المأخذ (REF)
- قطب البلاتين إلى المأخذ (Aux)

نقوم بعدها يسكب المحلول المحضر سابقا في الخلية، ثم نضغط على أيقونة التخزين تنطلق التجربة فيبدأ الجهاز برسم منحنى E =f (t) ثم منحنى i = f(E)، و من هذا الأخير نحصل على منحنى Tafel log(i) = f (E) تم حساب مردود التثبيط R% وفق العلاقة (V.7)[231, 233]:

$$R\ (\%) = ((I_{corr} - I_{corr\ (inh)})/I_{corr})\ 100 \longrightarrow (V.7)$$

ونسبة تغطية السطح وفق العلاقة (V.8)[229]:

$$\theta = ((I_{corr} - I_{corr\ (inh)})/I_{corr}) \longrightarrow (V.8)$$

حيث:

I_{corr} : شدة تيار تآكل الفولاذ معينة تحديدا من ميل تفال الكاتودي بعد الغمس في المحلول الحمضي في غياب المثبط

$I_{corr\ (inh)}$: شدة تيار تآكل الفولاذ معينة تحديدا من ميل تفال الكاتودي بعد الغمس في المحلول الحمضي في وجود المثبط.

θ:نسبة تغطية السطح.

V.4.1.2.2. مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية :

نحضر قطب العمل ثم نقوم بسكب المحلول في الخلية، وفي نفس الوقت نضبط المدة التي نغمس فيها القطب (في هذه الدراسة مدة الغمس هي 30min)، نضبط الشروط التجريبية على جهاز الكمبيوتر وننتظر حتى انقضاء مدة الغمس، بعدها نقوم بتشغيل جهاز Voltalab 40، ومن ثم نضغط على أيقونة التخزين.

تنطلق التجربة فيبدأ الجهاز برسم منحنى $E = F(t)$ ثم $-Z_{im} = F(Z_{Re})$

تم حساب مقاومة الانتقال الشحني وفق العلاقة (V.9) [232,234]:

$$Rt = 1/2JIC_{dl}F \longrightarrow (V.9)$$

و يحسب مردود التثبيط وفق العلاقة (V.10)[235 , 236]:

$$R\ (\%) = ((Rt_{inh} - Rt_{corr})/Rt_{inh})\ 100 \longrightarrow (V.10)$$

Rt_{corr}: مقاومة الانتقال الشحني في غياب المثبط.

Rt_{inh}: مقاومة الانتقال الشحني في وجود المثبط.

5.1.V. ايزوتارم الامتزاز:

امتزاز المثبط على سطح المعدن يعتبر من أهم المواضيع في دراسة التآكل لأنه يعطي معلومات حول طبقة المزدوجة الكهربائية[237]، و المثبطات العضوية التي بها ذرة متغايرة تمتز على سطح القطب في وسط حمضي، وهذا الامتزاز على سطح معدن يكون بسبب الفعل متبادل للمنح و الأخذ أو إلى فعل التجاذب بين الكترون للحلقة المغايرة و المحط d الفارغ لذرات الحديد السطحية[133].

و لتوضيح طبيعة و قوة الامتزاز تم اختيار ايزوتارم Langmuir، Temkin و Frumkin بناءا على المعادلات التالية:

- Langmuir : $C/\theta = Cet + C$ ⟶ **(V.11)**
- Temkin : $\exp(-2a\theta) = KC$ ⟶ **(V.12)**
- Frumkin: $(\theta / (1-\theta)) \exp(-2a\theta) = KC$ ⟶ **(V.13)**

الجـــــزء الثاني

النتـــائج و المناقشـة

V.2. النتائج و المناقشة:

V.2.1. الطريقة الكلاسيكية (طريقة فقدان الوزن):

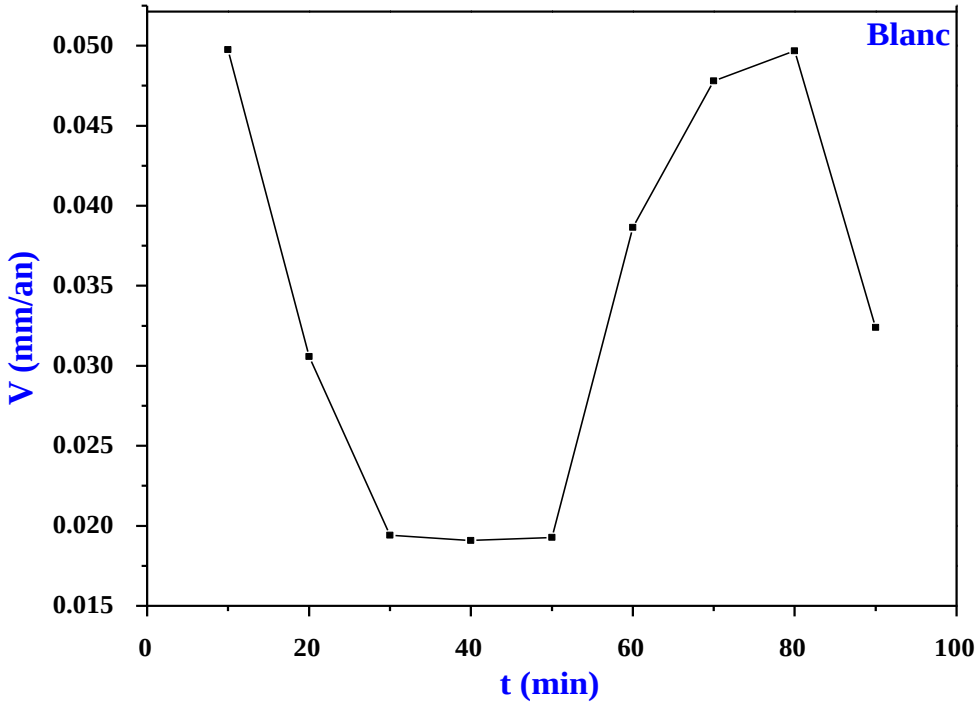
❖ **تحديد زمن الاتزان للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط (HCl,1M):**

بعد غمس عينة الفولاذ الكاربوني X52 في المحلول الحمضي (HCl,1M) في أزمنة مختلفة من 10min إلى 90min و تكرارها عدة مرات، تم حساب المساحة (S) من العلاقة (V.1)، مقدار الوزن المفقود (Δm) من العلاقة (V.2)، سرعة التآكل V(g/cm^{2}min) من العلاقة (V.3) و V(mm/an) من العلاقة (V.5)، فتحصلنا على النتائج الموضحة في الجدول (V.5).

الجدول (V.5): قيم سرعة التآكل بطريقة فقدان الوزن في أزمنة مختلفة في الوسط (HCl,1M)

V (mm/an)	Vx10^6 (g/Cm^{2}min)	S (Cm^2)	Δm (g)	m 2 (g)	m 1 (g)	t (min)
4.975	7.384	13.544	0.001	19.644	19.645	**10**
2.956	4.512	13.677	0.001	20.519	20.520	**20**
1.941	2.881	13.884	0.001	19.409	19.409	**30**
1.904	2.823	13.538	0.001	20.488	20.489	**40**
1.891	2.859	12.826	0.002	19.418	19.419	**50**
3.857	5.735	13.183	0.453	20.296	20.748	**60**
4.777	7.093	12.696	0.006	19.423	19.429	**70**
4.942	7.373	12.953	0.008	19.776	19.784	**80**
3.240	4.809	12.477	0.005	19.069	19.075	**90**

و لتوضيح نتائج الجدول أعلاه نقوم برسم منحنى السرعة V (g/mm^{2}min) بدلالة الزمن t (min) أي V=F(t) كما موضح في الشكل (V.2).



الشكل (2.V): منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في الوسط (HCl,1M) بدون مثبط

❖ مناقشة النتائج:

من خلال النتائج الجدول (5.V) والموضحة في الشكل (2.V) نلاحظ أن سرعة التآكل متذبذبة لتصل أعلى قيمة لها عند زمن 10min دقائق قدرت بـ 4.975mm/an، ثم تنخفض إلى أن تثبت قيمتها عند 30min بسرعة قدرها 1.941mm/an و بناءا على هذه النتائج تم تحديد زمن الاتزان للفولاذ الكاربوني X52 بـ 30min في الوسط (HCl, 1M).

يستعمل الفولاذ الكاربوني في العديد من الصناعات الكيمائية و البتر وكيميائية[238] من بينها أنابيب إنتاج و تكرار النفط[239] بسبب قوته الميكانيكية العالية و انخفاض تكلفته[238, 239]، و بسبب الهجوم الشديد لحمض كلور الماء الذي يستعمل على نطاق واسع في العديد من الصناعات مثل التنظيف الحمضي، التخليل الحمضي، إزالة الترسبات الحمضية[240, 241] و تحميص أنابيب البترول[240]، تحدث ظاهرة التآكل بسهولة التي تعتبر المثبطات من أحسن الطرق للحماية من هذه الظاهرة[242]، فهي تصنع من مواد خام و تختار من مركبات بها ذرة غير متجانسة في الحلقة العطرية أو سلسلة كربونية طويلة[240] و معظم هذه المثبطات سامة للبيئة، و هذا ما دفع إلى البحث على مثبطات غير قابلة للتحلل و لا تحتوي على معادن ثقيلة أو غيره من المركبات السامة و تعرف هذه بالمثبطات الخضراء التي تشمل المستخلصات النباتية[243].

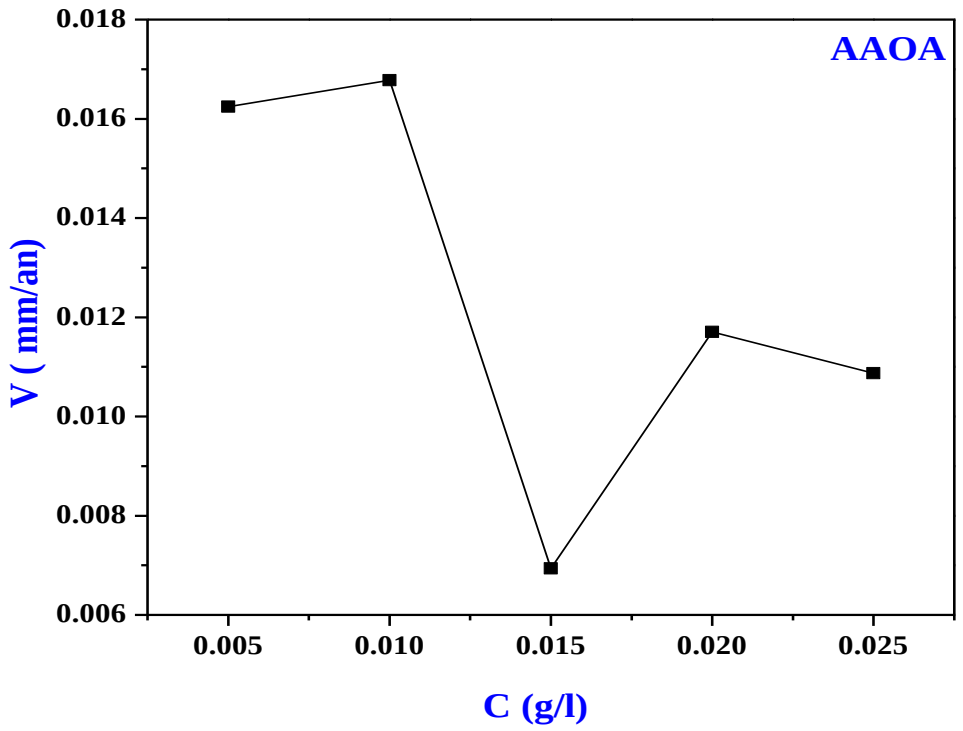
❖ **دراسة الأثر التثبيطي للمركبات الفينولية المدروسة في الوسط (HCl,1M):**

بعد تحضير المحاليل التراكيز المختلفة من 5ppm إلى 25ppm من المثبطات الفينولية المدروسة تؤخذ النتائج بعد زمن غمس 30min، و حددت كفاءة تثبيط المركبات الفينولية من العلاقة (6.V) تحصلنا على النتائج المدونة في الجداول الآتية:

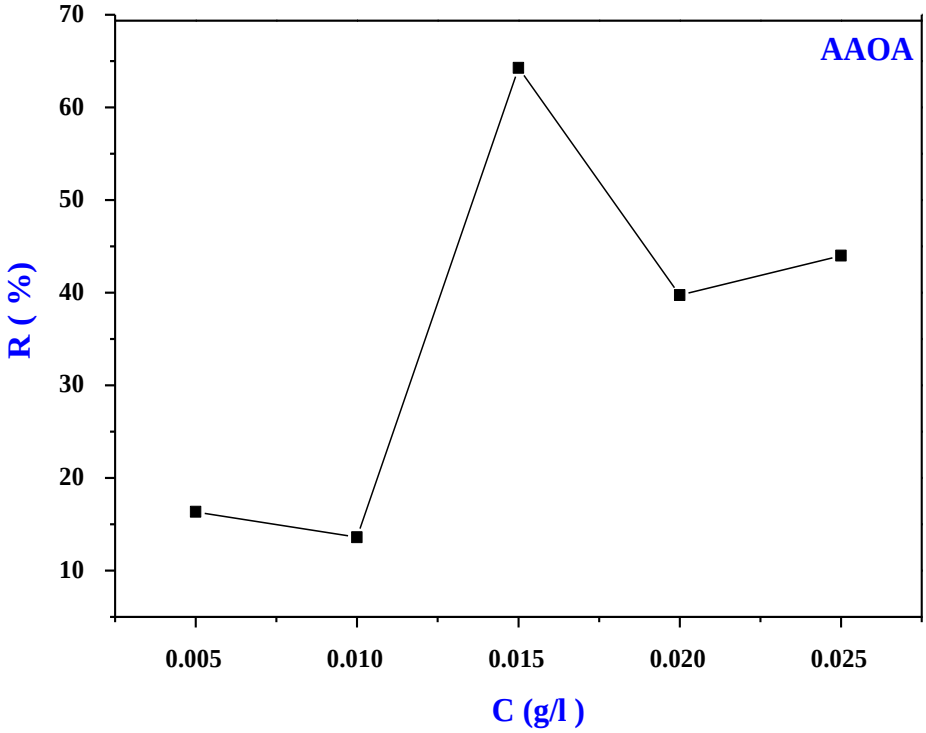
الجدول (6.V): سرعة التآكل ومردود التثبيط الفولاذ الكاربوني X52 لمختلف تراكيز في الوسط (HCl,1M) للمثبط AAOA

R%	V (mm/an)	$Vx10^8$ (g/Cm^2min)	S (Cm^2)	Δm (g)	m_2 (g)	m_1 (g)	C (g/l)
16.328	0.016	2.411	13.396	0.0009	20.335	20.336	**0.005**
13.595	0.017	2.489	12.942	0.0009	19.385	19.386	**0.01**
64.265	0.006	1.029	12.992	0.004	19.692	19.696	**0.015**
39.724	0.012	1.736	13.339	0.0007	20.016	20.016	**0.02**
43.997	0.011	1.613	13.069	0.0006	20.339	20.340	**0.025**

و يمكن توضيح هذه النتائج أكثر انطلاقا من المنحنيات التي تمثل منحنى السرعة بدلالة التركيز V=F(C) الشكل (2.V) و منحنى فاعلية التثبيط بدلالة التركيز R%=F(C) الشكل (3.V).



الشكل (3.V): منحنى V=f(C) للفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOA في الوسط (HCl,1M)

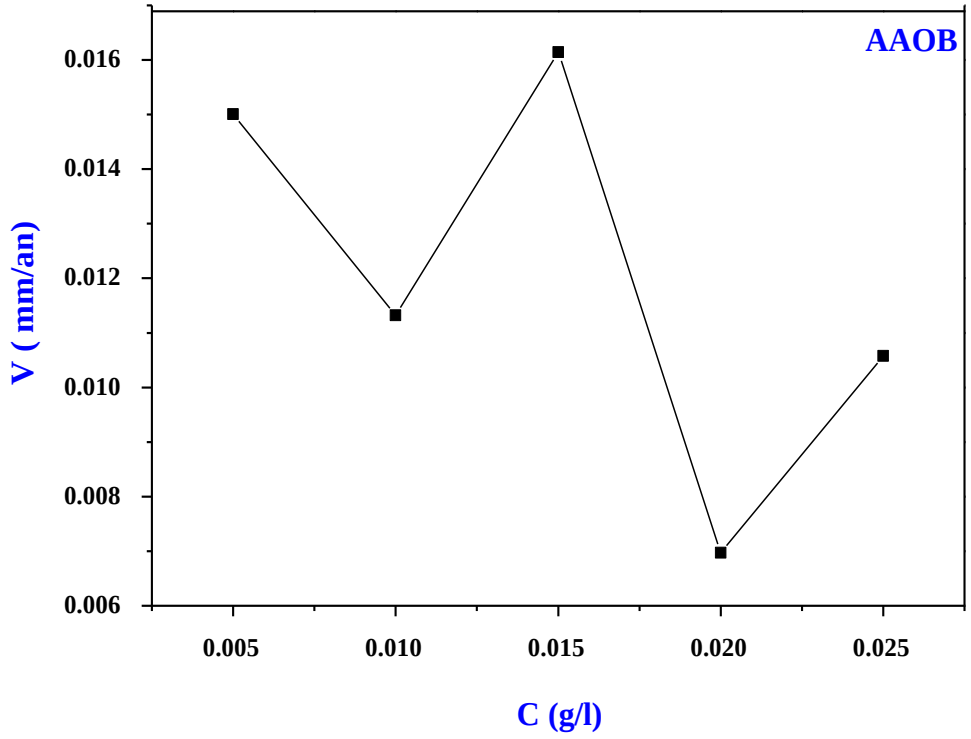


الشكل (4.V): منحنى R = f(C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOAفي الوسط (HCl,1M)

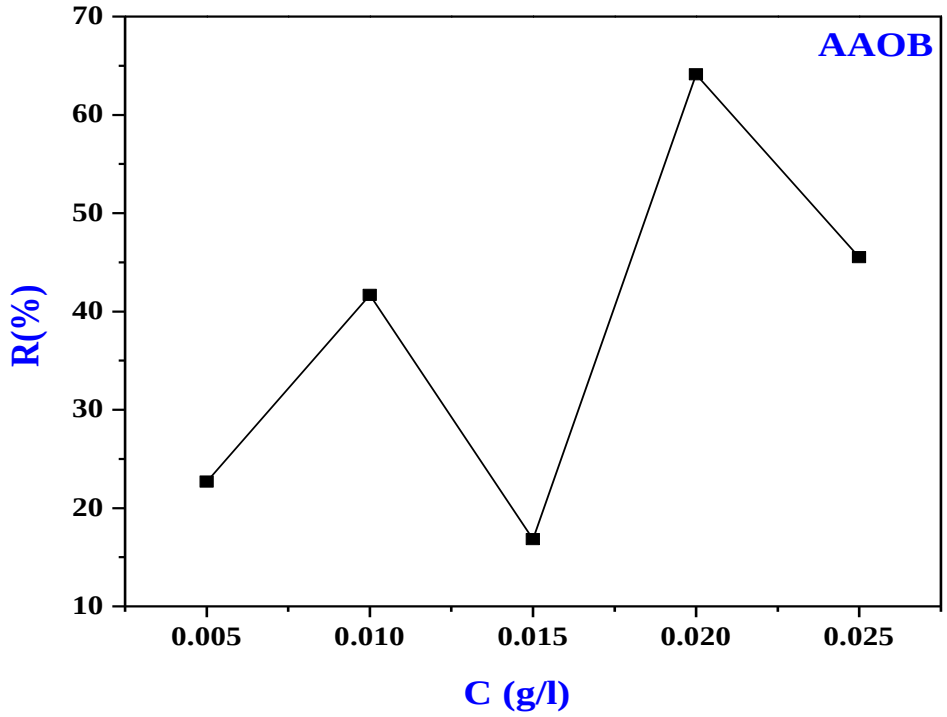
الجدول (7.V): سرعة التآكل و مردود التثبيط الفولاذ الكاربوني X52 لمختلف تراكيز في الوسط (HCl,1M) للمثبط AAOB

R%	V (mm/an)	$Vx10^{-6}$ (g/Cm^2min)	S (Cm^2)	Δm (g)	m_2 (g)	m_1 (g)	C (g/l)
22.694	1.489	2.2104	12.969	0.0009	19.446	19.447	**0.005**
41.685	1.132	1.680	13.887	0.0007	20.375	20.376	**0.01**
16.842	1.604	2.381	13.442	0.0009	20.359	20.360	**0.015**
64.106	0.697	1.034	12.894	0.0004	19.410	19.411	**0.02**
45.520	1.057	1.569	12.742	0.0006	19.365	19.366	**0.025**

و لتوضيح هذه النتائج نمثل منحنى السرعة بدلالة التركيزV=F(C) الموضح في الشكل (7.V) و منحنى فعالية التثبيط بدلالة التركيز R%=F(C) الموضح في الشكل (5.V).



الشكل (5.V): منحنى V=f(C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOB في الوسط (HCl,1M)

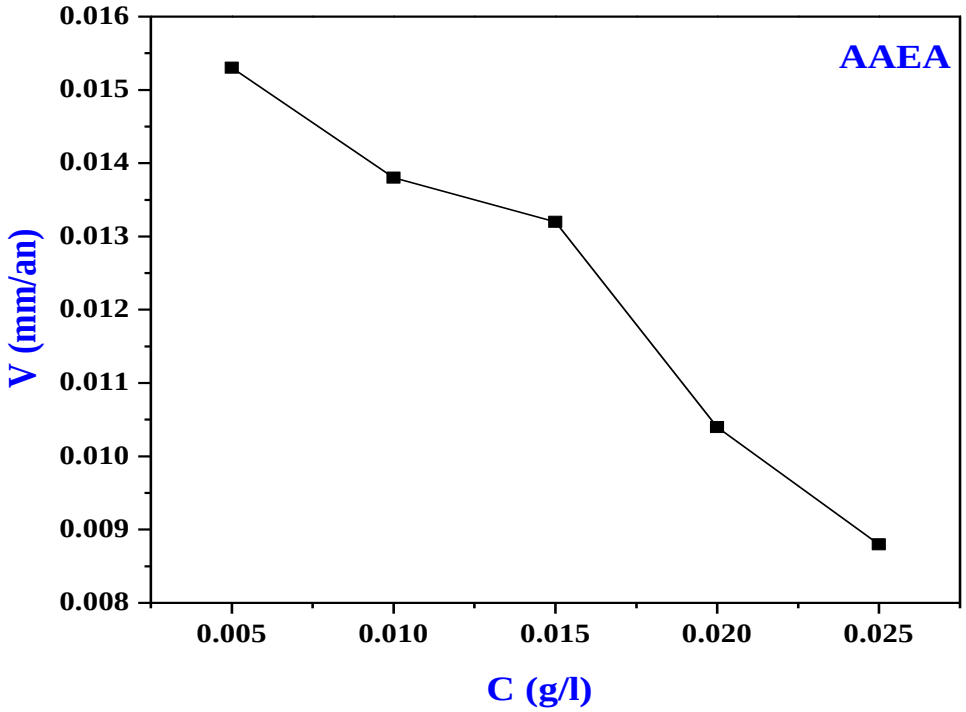


الشكل (6. V): منحنى R = f(C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOB في الوسط (HCl,1M)

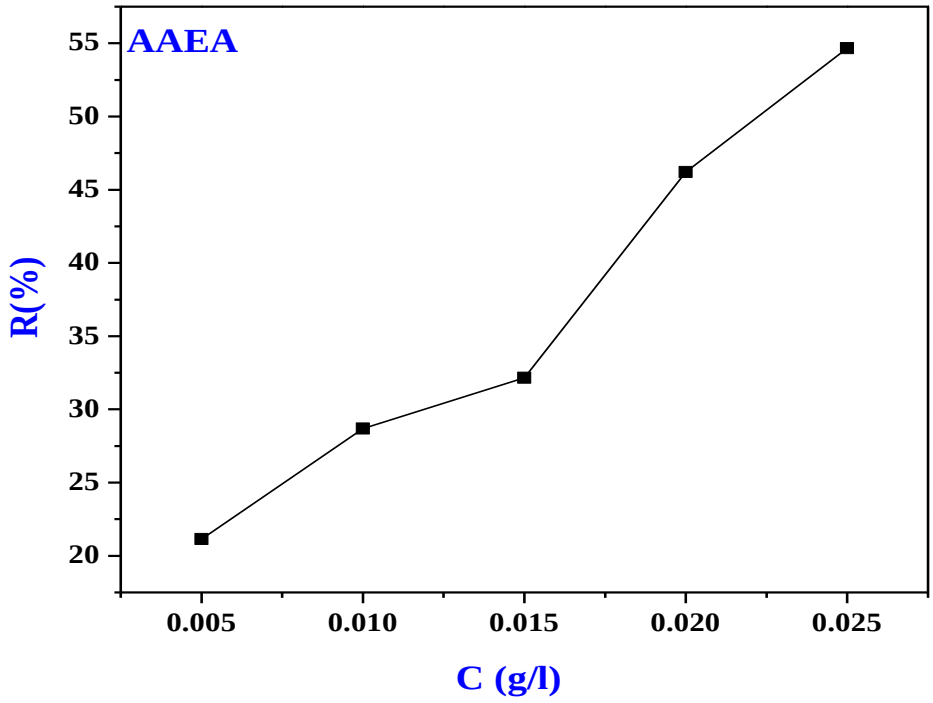
الجدول (8.V): سرعة التآكل ومردود التثبيط الفولاذ الكاربوني X52 لمختلف تراكيز في الوسط (HCl,1M) للمثبط AAEA

R%	V (mm/an)	$Vx10^{-8}$ (g/cm^2min)	S (cm^2)	Δm (g)	m_2 (g)	m_1 (g)	C (g/l)
21.153	0.015	2.27	1370.492	0.0009	20.309	20.31	**0.005**
28.694	0.014	2.053	1299.062	0.0008	19.355	19.356	**0.01**
32.153	0.013	1.953	1365.449	0.0008	20.303	20.303	**0.015**
46.210	0.010	1.549	1291.213	0.0006	19.348	19.348	**0.02**
54.651	0.009	1.306	1361.656	0.0005	20.298	20.298	**0.025**

و لتوضيح هذه النتائج نمثل منحنى السرعة بدلالة التركيز V=F(C) الموضح في الشكل (7.V) و منحنى فعالية التثبيط بدلالة التركيز R%=F(C) الموضح في الشكل (8.V) .



الشكل (7.V): منحنى V = f(C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEA في الوسط (HCl,1M)

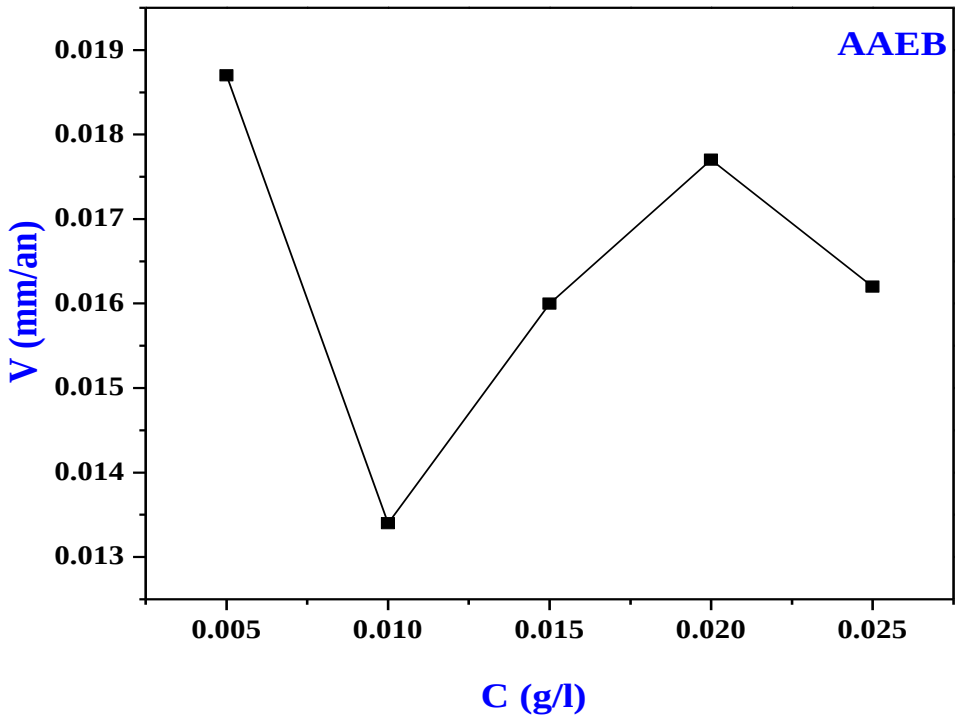


الشكل (8.V): منحنى R = f(C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEA في الوسط (HCl,1M)

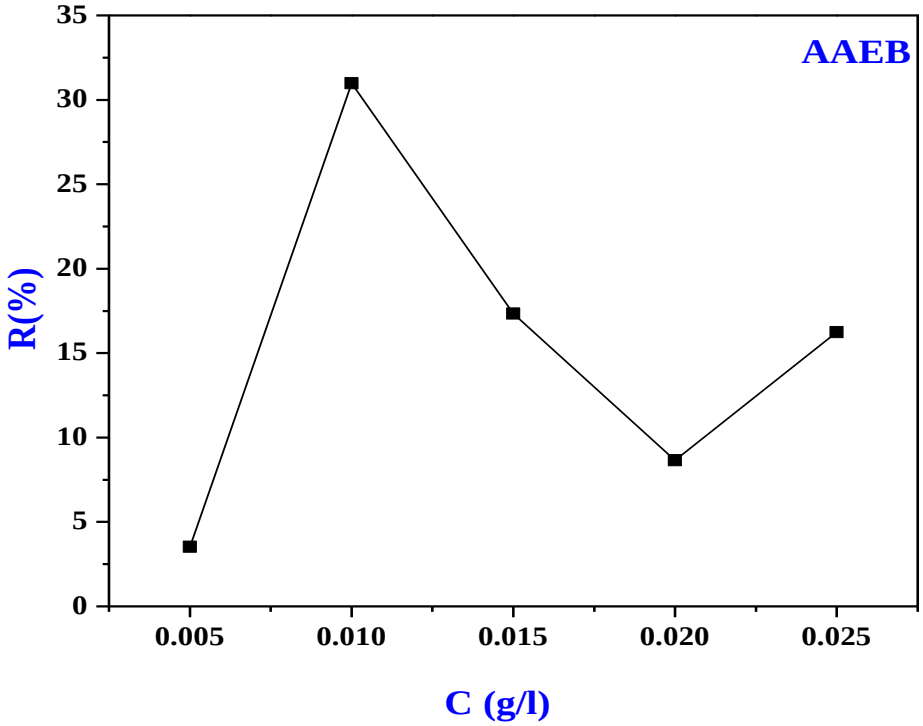
الجدول (9.V): سرعة التآكل و مردود التثبيط الفولاذ الكاربوني X52 لمختلف تراكيز في الوسط (HCl,1M) للمثبط AAEB

R%	V (mm/an)	$Vx10^8$ (g/Cm^2min)	S (Cm^2)	Δm (g)	m_2 (g)	m_1 (g)	C (g/l)
3.525	0.019	2.778	1360.014	0.0011	20.269	20.271	**0.005**
30.979	0.013	1.987	1286.272	0.0008	19.312	19.313	**0.01**
17.332	0.016	2.38	1354.517	0.0009	20.286	è20.28	**0.015**
8.642	0.018	2.630	1302.297	0.001	19.340	19.341	**0.02**
16.231	0.016	2.412	1286.726	0.0009	19.326	19.327	**0.025**

و لتوضيح هذه النتائج نمثل منحنى السرعة بدلالة التركيز V=F(C) الموضح في الشكل (9.V) و منحنى فعالية التثبيط بدلالة التركيز R%=F(C) الموضح في الشكل (10.V).



الشكل (9.V): منحنى V = f (C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEB في الوسط (HCl,1M)



الشكل (10.V): منحنى R = f(C) الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEB في الوسط (HCl,1M)

❖ مناقشة النتائج:

من خلال النتائج المتحصل عليها في الجدول (6.V) (7.V) و الموضحة في الأشكال (3.V) (4.V)، (5.V) و (6.V) بالنسبة لنبات *L*.guyonianum ورقلة نلاحظ المثبط الفينولي AAOA متذبذب أعطى أقل فعالية تثبيطية عند التركيز 0.001g/l قدرت بـ 13.595% بسرعة تآكل قدرها 0.017mm/an و أعطى أعلى فعالية تثبيطية عند تركيز 0.015g/l قدرت بـ 64.265% بسرعة تآكل قدرها 0.006mm/an، أما في ما يخص المثبط الفينولي AAOB متذبذب هو كذلك أعطى أقل فعالية تثبيطية عند تركيز 0.015g/l قدرت بـ 16.842% بسرعة تآكل قدرها 1.604mm/an و أعلى فعالية تثبيطية عند تركيز 0.02g/l قدرت بـ 64.106% بسرعة تآكل 0.697mm/an، أما في ما يخص نبات وادي سوف نلاحظ من خلال النتائج المدونة في الجدولين (8.V) (9.V) و الموضحة في الأشكال (7.V)، (8.V)، (9.V) و (10.V) أن الفعالية التثبيطية تزداد بزيادة التركيز في مثبط الفينولي AAEA أعطى أقل فعالية تثبيطية عند تركيز 0.005g/l قدرت بـ 21.153% بسرعة تآكل قدرها 0.015mm/an، و سجلت أعلى فعالية تثبيطية عند تركيز 0.025g/l قدرت بـ 54.651% بسرعة تآكل قدرها 0.009mm/an، أما المثبط الفينولي AAEB متذبذب لم يعطي فعالية تثبيط جيدة قدرت بـ 3.525% بسرعة تآكل قدرها 0.019mm/an عند تركيز 0.005g/l و أعلى فعالية تثبيط عند تركيز عند تركيز 0.001g/l قدرت بـ 30.979% بسرعة تآكل قدرها 0.013mm/an .

ارتفاع فاعلية التثبيط بزيادة في تركيز المثبط يرجع هذا إلى زيادة ادمصاص جزيئات المثبط على سطح الفولاذ مما يودي إلى تشكيل طبقة واقية، و يرجع ادمصاص المثبطات الفينولية إلى التفاعل بين الزوج الالكتروني لذرة الأكسجين و المدارات الشاغرة من ذرة الحديد لسطح الفولاذ، و مع ذلك فان وجود ايونات الكلوريد في محلول هيدروكلوريك الذي يحتوي على المثبط يلعب دور كبير في عملية الامتزاز الذي ينتج عنه زيادة في تغطية السطح نتيجة لتفاعلات الأنيونية بين الكانيونات العضوية و ايونات الكلوريد، من ناحية أخرى زيادة تركيز المثبط يقلل من الكتلة المفقودة لأن المحاليل الحمضية أثناء عملية التآكل الانودي تمر أيونات المعدن من سطح إلى المحلول و ينتج عن التآكل المهبطي تدفق ايونات الهيدروجين لإنتاج غاز الهيدروجين أو استهلاك الأكسجين[244].

V.2.2. الطرق الالكتروكيميائية:

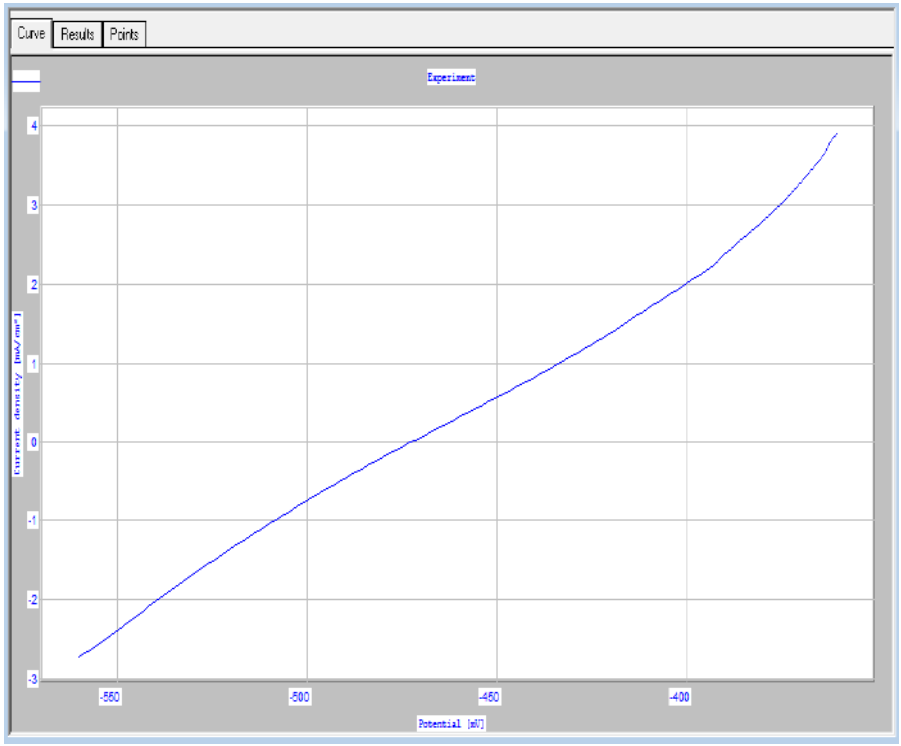
V.2.2.1. منحنيات الاستقطاب:

هذه الطريقة ثابتة تمكننا من تحديد فعالية مثبط ما وذلك من خلال تعيين تيار التآكل في وجود المثبطات و غيابها بتغيير فرق الجهد الكترود العمل، ثم قياس كثافة التيار المار فيه، وتعتمد هذه الطريقة على أبطاء مرحلة وتكون على مستوى سطح معدن/ الكتروليت وهذا برسم منحنيات الاستقطابية i=f(E) وLog i=f(E) Tafel.

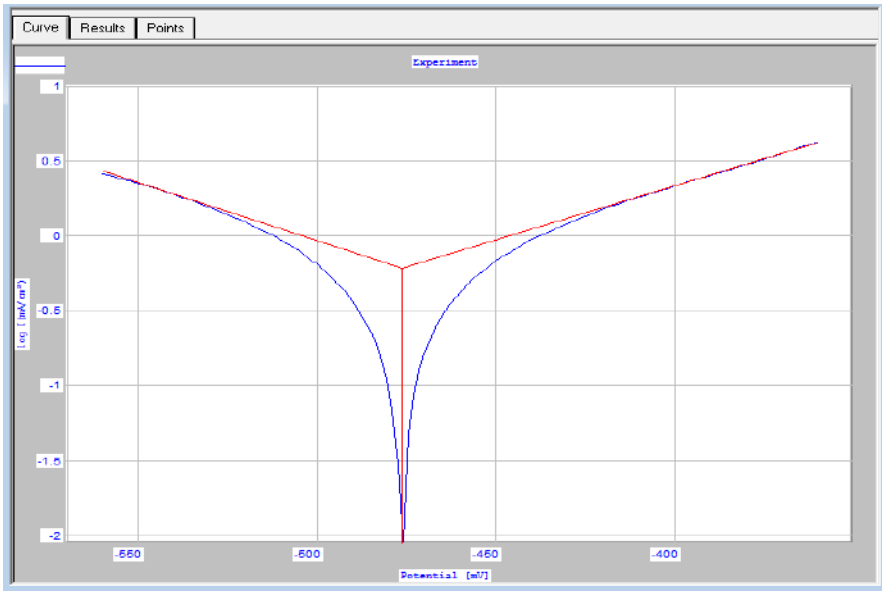
تم العمل في درجة حرارة المخبر، و استعمل الرج في حدود 150 دورة للدقيقة لدعم حركية الانتشار.

❖ **دراسة سرعة تآكل الفولاذ الكاربوني X52 في وسط (HCl,1M):**

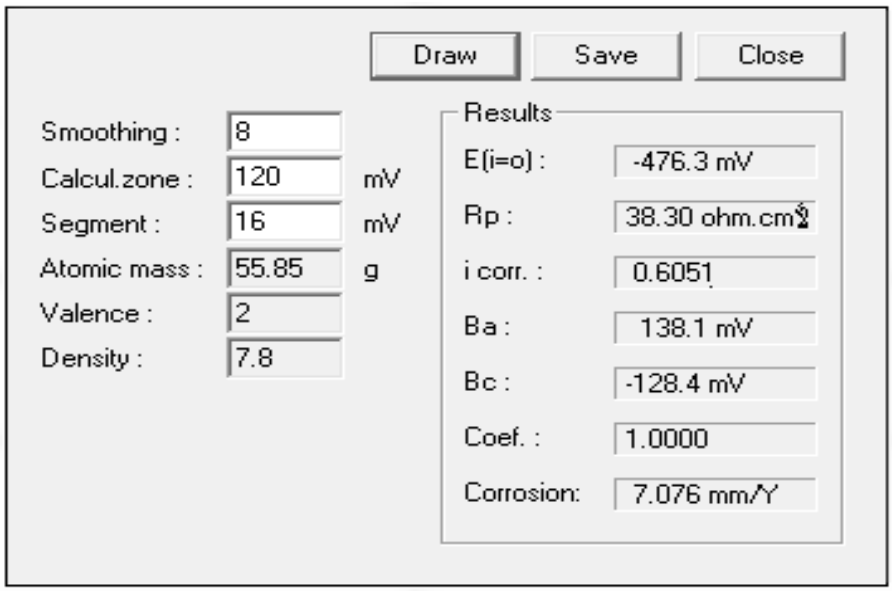
بعد مرور 30min من غمس الكترود العمل XC52 في الوسط (HCl,1M) بدون إضافة مثبط تم الحصول على منحنى الاستقطاب الشكل (V.11)، منحنى Tafel الشكل (V.12) و القيم الالكتروكيميائية الشكل (V.13).



الشكل (V.11): منحنى الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط (HCl,1M) في غياب المثبط



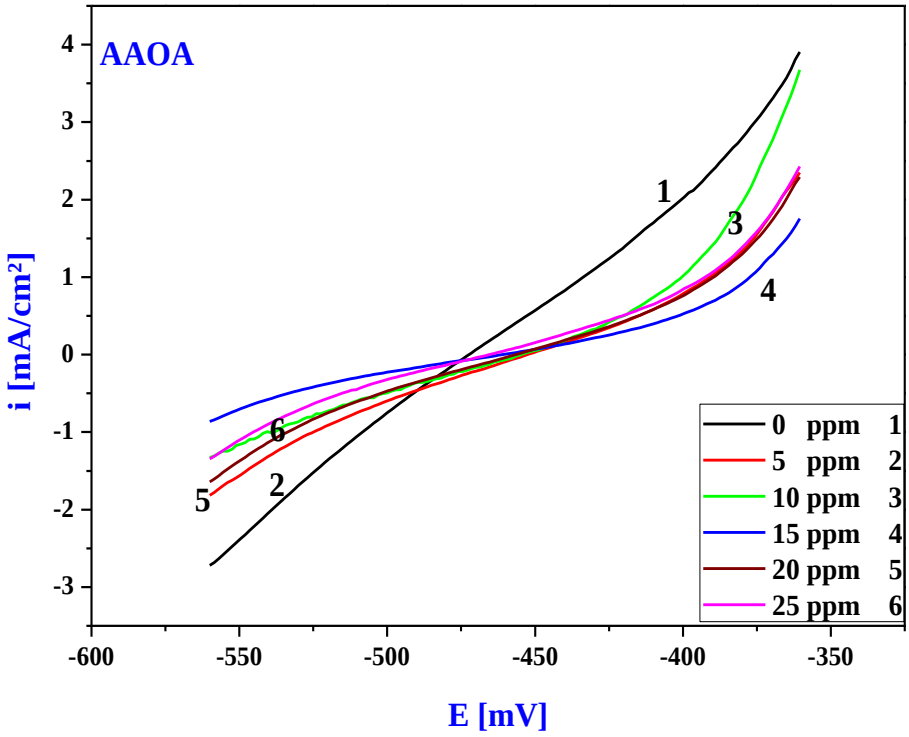
الشكل (12.V): منحنى تفال للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط (HCl,1M) في غياب المثبط



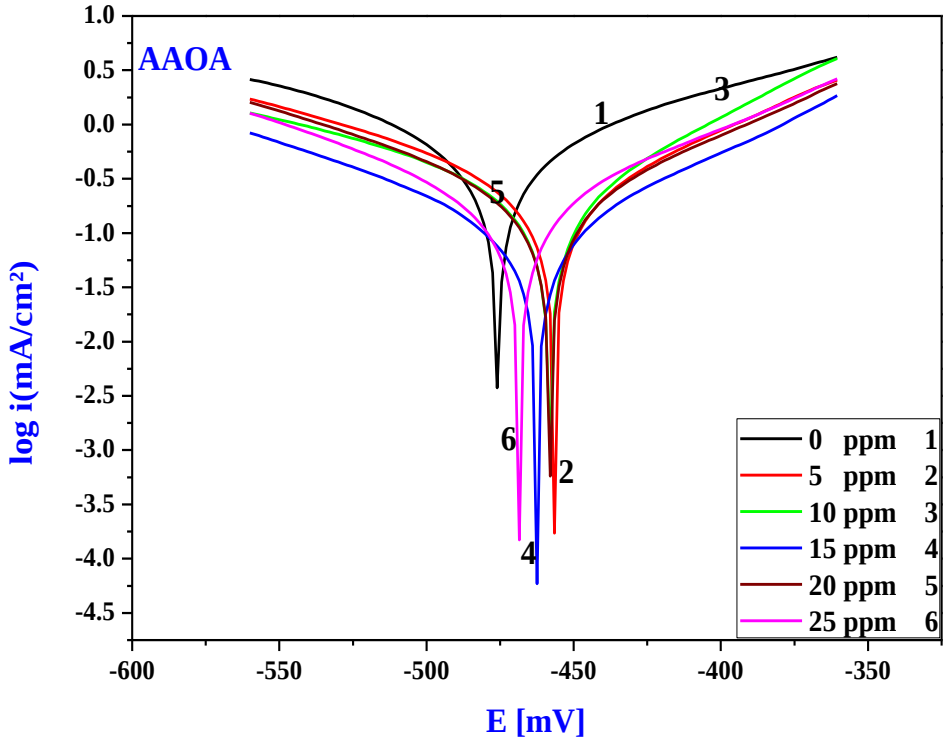
الشكل (13.V): المقادير الالكتروكيميائية للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط (HCl,1M) في غياب المثبط

❖ دراسة الأثر التثبيطي للمستخلصات الفينولية لنبات *L.guyonianum* في الوسط (HCl, 1M):

بعد مرور 30min من غمس الكترود العمل XC52 في الوسط (HCl,1M) و بإضافة المثبطات تم الحصول على منحنيات الاستقطاب و منحنيات Tafel لهذه المثبطات لنتمكن من معرفة عدة مقادير كهر وكيميائية:



الشكل (14.V): منحنيات الاستقطاب الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOA في الوسط (HCl,1M)



الشكل (15.V): منحنيات تفال الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOA في الوسط (HCl,1M)

بعد الحصول على منحنى تفال الذي يمدنا بعدة مقادير كيميائية مهمة والمتمثلة في:

E_{cor} : كمون التآكل (mV) **R_p :** المقاومة الاستقطابية ($ohm.cm^2$)

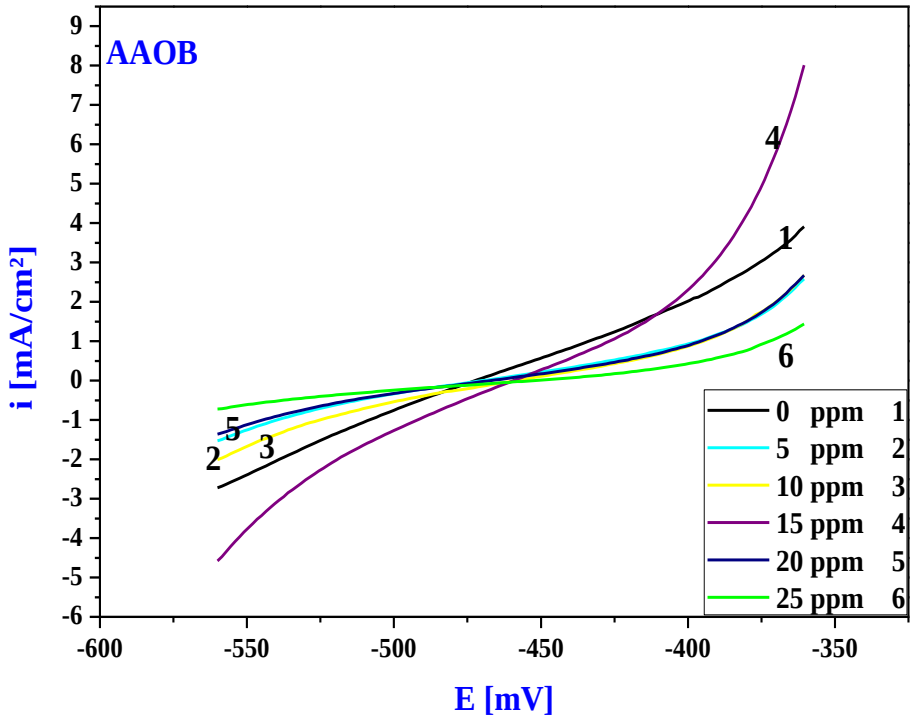
I_{cor} : كثافة تيار التآكل ($\mu A /cm^2$) **B_a :** ميل تفال الانودي (mV)

B_c : ميل تفال الكاتودي (mV) **V :** سرعة التآكل (mm / y)

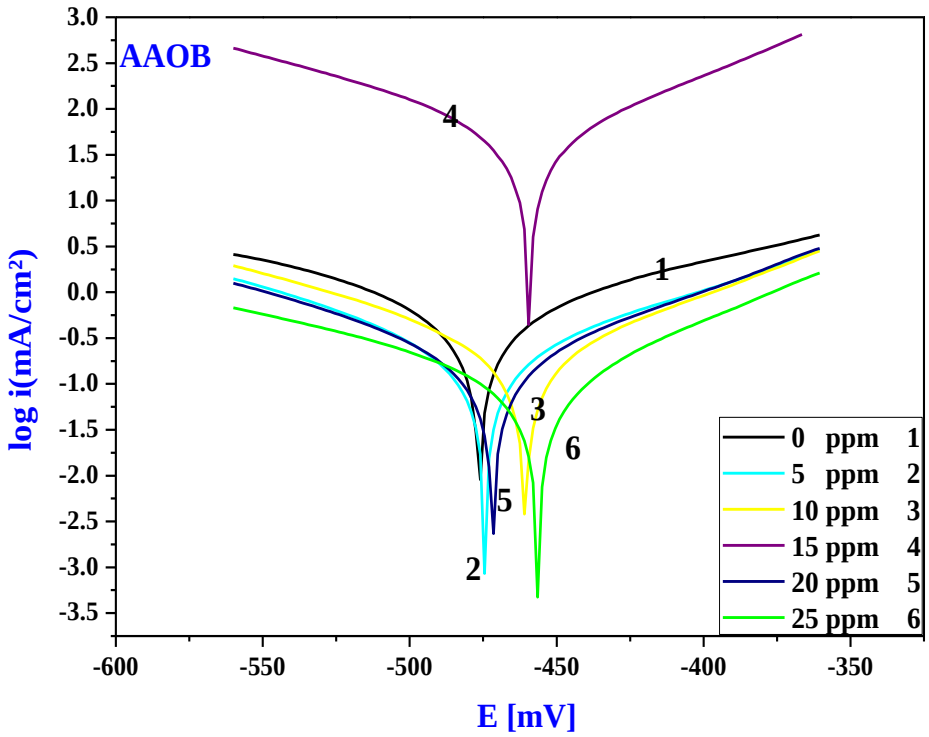
المقادير الكيميائية و مردود التثبيط R% الذي تم حسابه من العلاقة (7.V)، و نسبة تغطية السطح (θ) التي تم حسابها بالعلاقة (8.V) تم تحديدها في غياب و وجود المثبطات بتراكيز مختلفة (5ppm-25ppm) و هي مدونة في الجدول (10.V).

الجدول (10.V): المقادير الالكتروكيميائية و الفعالية التثبيطية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOA في الوسط (HCl,1M)

θ	R%	V_{Corr} (mm/an)	$-B_c$ (mv)	B_a (mv)	i_{corr} (mA/cm^2)	R_P ($ohm.cm^2$)	$-E_{Corr}$ (mV)	C (g/l)
-	-	7.076	128.4	138.1	0. 605	38.30	476.3	**Blanc**
0.69	69.022	2.192	94.1	84.0	0.188	81.38	456.5	**0.005**
0.55	54.720	3.204	151. 0	83.5	0.274	85.17	458.1	**0.01**
0.81	80.780	1.360	113.9	91.9	0.116	169.10	462.4	**0.015**
0.72	72.442	1.950	96.6	85.5	0.167	92.47	457.9	**0.02**
0.73	73.049	1.907	100.3	91.8	0.1631	104.71	468.5	**0.025**



الشكل (16.V): منحنيات الاستقطاب الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOB في الوسط (HCl,1M)

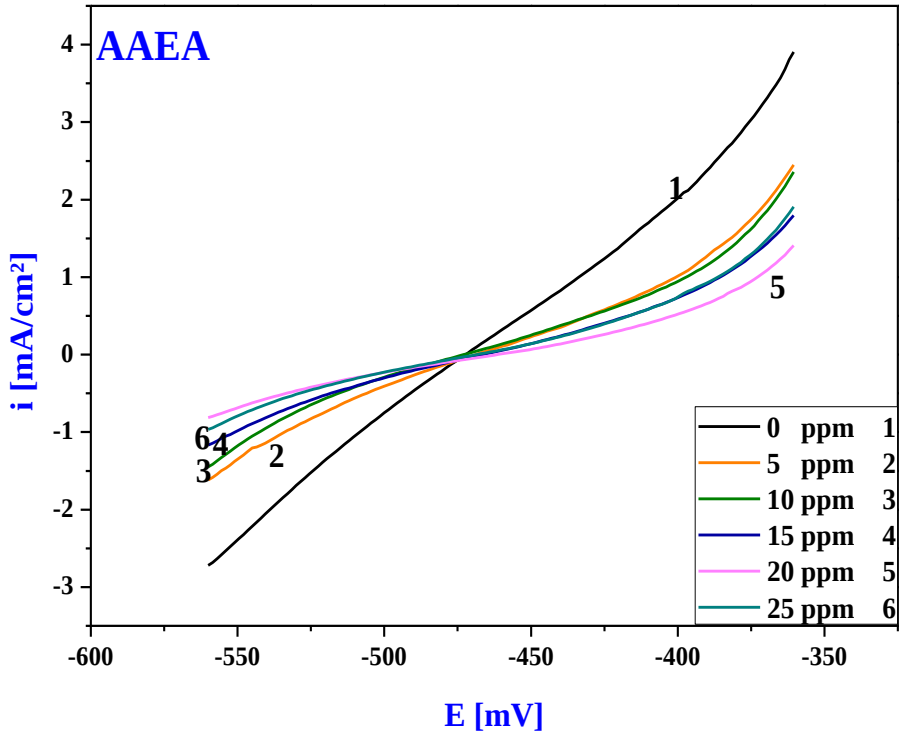


الشكل (17.V): منحنيات تفال الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOB في الوسط (HCl,1M)

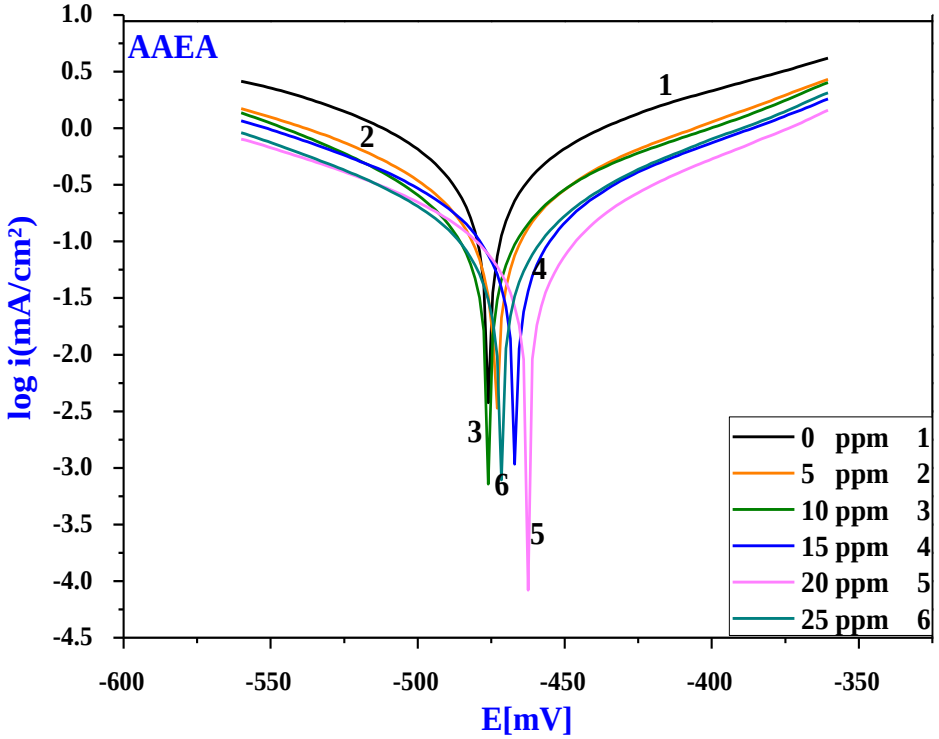
بعد الحصول على منحنيات تفال للمثبط الفينولي AAOB الموضح في الشكل (16.V) تدون المقادير الالكتروكيميائية، فعالية التثبيط و نسبة تغطية السطح (θ) في الجدول (11.V).

الجدول (11.V): المقادير الالكتروكيميائية و الفعالية التثبيطية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOB في الوسط (HCl,1M)

θ	R%	V_{Corr} (mm/an)	$-B_c$ (mv)	B_a (mv)	i_{corr} (mA/cm²)	R_P (ohm.cm²)	$-E_{Corr}$ (mV)	C (g/l)
-	-	7.076	128.4	138.1	0. 605	38.30	476.3	**Blanc**
0.69	69.856	2.133	88.4	97.7	0.182	92.31	474.4	**0.005**
0.70	70.393	2.095	87.5	85.2	0.179	80.41	460.7	**0.01**
0.93	93.433	0.465	80.9	76.9	0.039	339.55	463.8	**0.015**
0.76	75.933	1.703	78.1	85.0	0.146	102.06	469.7	**0.02**
0.86	86.141	0.981	112.8	74.1	0.084	183.61	456.5	**0.025**



الشكل (18.V): منحنيات الاستقطاب الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEA في الوسط (HCl,1M)

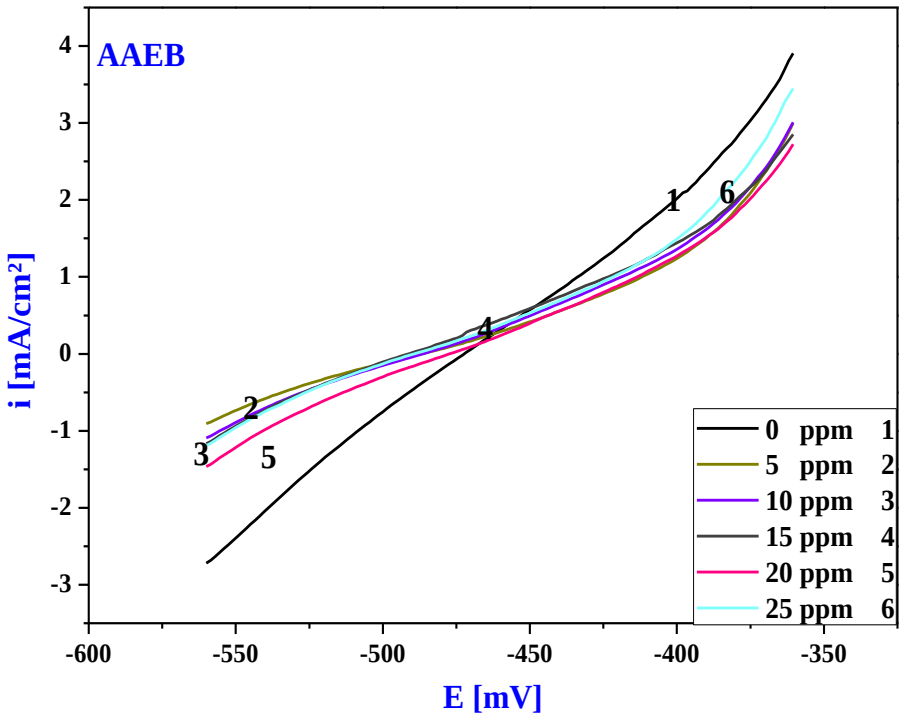


الشكل (19.V): منحنيات تفال الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEA في الوسط (HCl,1M)

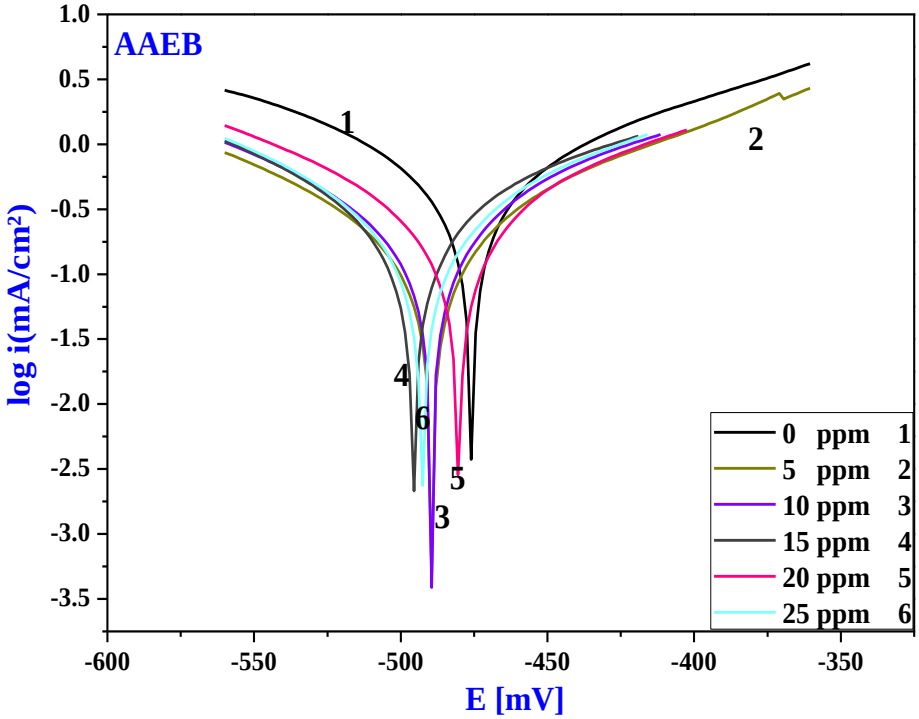
بعد الحصول على منحنيات تفال للمثبط الفينولي AAEA الموضح في الشكل (19.V) تدون المقادير الالكتروكيميائية، فعالية التثبيط و نسبة تغطية السطح (θ) في الجدول (12.V).

الجدول (12.V): المقادير الالكتروكيميائية و الفعالية التثبيطية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEA في الوسط (HCl,1M)

θ	R%	V_{Corr} (mm/an)	$-B_c$ (mv)	B_a (mv)	i_{corr} (mA/cm²)	R_P (ohm.cm²)	$-E_{Corr}$ (mV)	C (g/l)
-	-	7.076	128.4	138.1	0. 605	38.30	476.3	**Blanc**
0.61	61.532	2.722	102.5	106.5	0.233	80.92	473.3	**0.005**
0.64	63.949	2.551	104.9	114.1	0.218	94.61	475.9	**0.01**
0.71	71.156	2.041	111.1	106.4	0.175	116.75	466.9	**0.015**
0.79	78.999	1.486	120.9	99.8	0.127	169.33	462.4	**0.02**
0.73	73.163	1.899	116	103.6	0.162	138.23	471.7	**0.025**



الشكل (20.V): منحنيات الاستقطاب الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEB في الوسط (HCl,1M)



الشكل (21.V): منحنيات تفال الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEB في الوسط (HCl,1M)

بعد الحصول على منحنيات تفال للمثبط الفينولي AAEB الموضح في الشكل (21.V) تدون المقادير الالكتروكيميائية، فعالية التثبيط و نسبة تغطية السطح (θ) في الجدول (13.V).

الجدول (13.V): المقادير الالكتروكيميائية و الفعالية التثبيطية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEB في الوسط (HCl,1M)

θ	R%	V_{Corr} (mm/an)	$-B_c$ (mv)	B_a (mv)	i_{corr} (mA/cm^2)	R_P ($ohm.cm^2$)	$-E_{Corr}$ (mV)	C (g/l)
-	-	7.076	128.4	138.1	0. 605	38.30	476.3	**Blanc**
0.74	73.771	1.856	94.1	86.3	0.159	103.58	489.4	**5**
0.69	68.951	2.197	93.3	86.1	0.188	85.81	489.5	**10**
0.67	67.044	2.332	86.1	87.5	0.199	75.40	495.7	**15**
0.58	58.154	2.961	106.3	105.1	0.253	75.17	480.3	**20**
0.57	57.730	2.991	99.2	113.9	0.256	82.41	492.7	**25**

❖ مناقشة النتائج:

من خلال النتائج المتحصل عليها و المدونة في الجدولين (10.V) (11.V) نلاحظ ان إضافة المثبطات يودي إلى نقصان سرعة التآكل مقارنة بسرعة التآكل في غياب المثبط بلغت قيمتها 7.076mm/an، بالنسبة للمثبط الفينولي AAOA سرعة التآكل بلغت أدنى قيمة لها 1.360mm/an عند تركيز 0.015g/l و بمعدل تثبيط أعظمي 80.78% و بلغت أعلى قيمة لها 3.204mm/an عند تركيز 0.01g/l بفعالية تثبيطية قدرت بـ 54.720% و إضافته أدت إلى انزياح الكمون E_{Corr} نحو القطب الموجب كما موضح في الشكل (15.V) أي انه مثبط أنودي ،أما بالنسبة للمثبط الفينولي (AAOB) سرعة التآكل بلغت أدنى قيمة لها 0.465mm/an عند تركيز 0.015g/l بفعالية تثبيطية قدرت 93.433% و بلغت أعلى قيمة لها 2.133mm/an عند تركيز 0.005g/l بفعالية تثبيطية قدرت بـ 69.856%، و يتضح من هذه النتائج أن المثبط AAOB أفضل من المثبط AAOA و إضافته أدت إلى انزياح الكمون E_{Corr} نحو القطب الموجب و السالب كما موضح في الشكل (17.V) أي انه مثبط مختلط، و تغيير طفيف لقيمة E_{Corr} و بطريقة غير منتظمة في وجود تركيزات مختلفة يدل أن نوع المثبط مختلط[245].و بالنسبة للمثبطات الفينولية المستخلصة من نبات *L.guyonianum* وادي سوف نلاحظ من خلال النتائج المدونة في الجدولين (12.V) (13.V) في المثبط AAEA بلغت أعلى فعالية تثبيطية قدرها 78.999% عند تركيز 0.02g/l بسرعة تآكل 1.486mm/an و كانت أقل فعالية تثبيطية قدرها 61.532% بسرعة تآكل 2.722mm/an عند تركيز 0.005g/l، و أدت إضافته إلى انزياح الكمون E_{Corr} نحو القطب الموجب و السالب الشكل (19.V) أي انه مثبط مختلط، أما المثبط AAEB سرعة التآكل تتناسب طردا مع التركيز بلغت أعلى قيمة لها 2.991mm/an بمعدل تثبيط 57.730% عند 0.025g/l و أقل قيمة لها عند 2.856mm/an بفعالية تثبيطية عظمى 73.771% عند أقل تركيز 0.005g/l و يتضح من هذه النتائج أن المثبط AAEB أفضل من المثبط AAEA، يلاحظ من خلال الشكل (21.V) إضافته أدت إلى انزياح الكمون E_{Corr} نحو القطب السالب أي انه مثبط كاتودي.

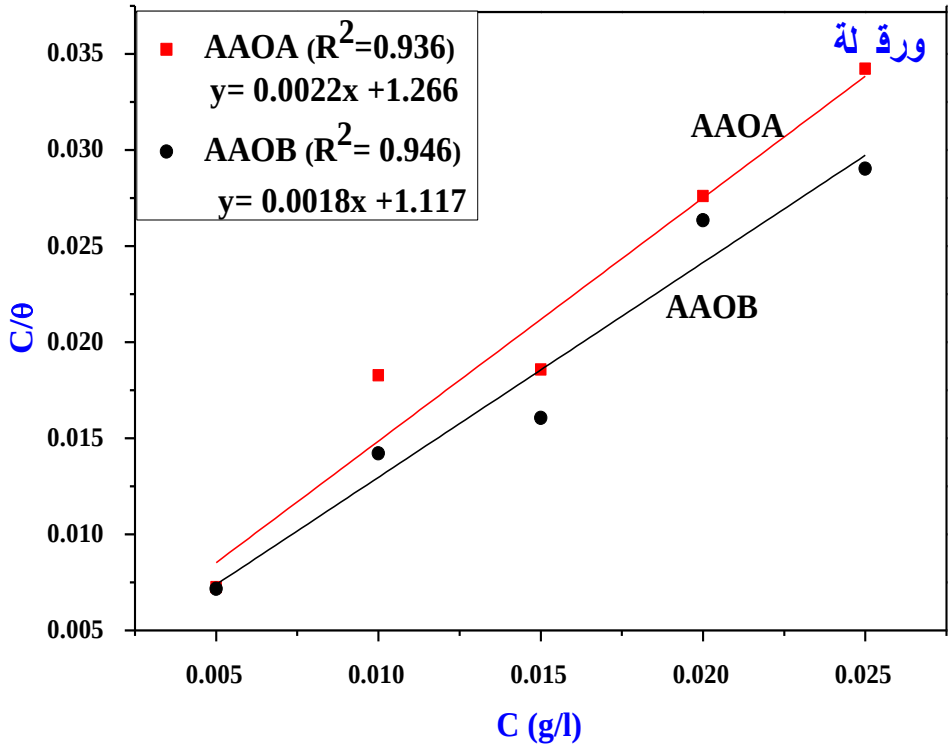
كما نلاحظ أيضا تناقص في كثافة تيار i_{corr} بعد أن كانت تقدر في الشاهد بـ$0.605mA/cm^2$ أصبحت أدنى قيمة لها في المثبطين AAOA و AAOB تقدر بـ$0.116mA/cm^2$ و $0.039mA/cm^2$ في كل منهما على الترتيب عند التركيز 0.015g/l، و في المثبط AAEA قدرت أقل قيمة $0.127mA/cm^2$ عند التركيز 0.02g/l ، أما بالنسبة للمثبط AAEB وصلت أدنى قيمة لها $0.159mA/cm^2$ عند التركيز 0.005g/l، و يعود هذا إلى التناقص في انتقال الالكترونات بين الفولاذ و الحمض، و الذي يعود إلى تشكل طبقة واقية على سطح القطب و بالتالي

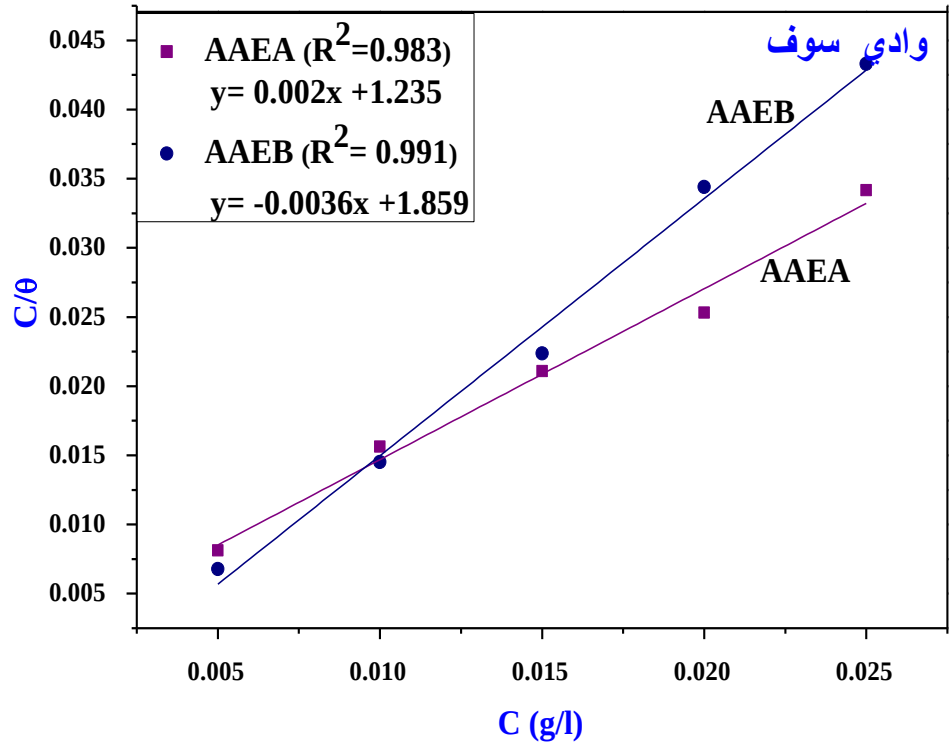
انتشار أكبر للجزيئات مما يعطي تغطية مساحة كبيرة جدا للسطح[246] و هذا راجع إلى الطبيعة الكيميائية للمثبطات عند هذه التراكيز.

تغير قيم ميل تفال الانودي (Ba) و الكاتودي (Bc) بعد إضافة المثبطات و هذا ناتج عن تأثر تفاعل الأكسدة و تفاعل إرجاع الهيدروجين[133]، و ارتفاع قيمة Bc في المثبط AAOA بقيمة تقدر بـ 151mv عند التركيز 0.005g/l بعد أن كانت تقدر بـ 128mv في الشاهد و هذا راجع إلى ذوبان الحاجز الحامي للسطح بامتزاز المثبط، زيادة سمك الطبقة المضاعفة و تغير معامل الانتقال الشحني [133].

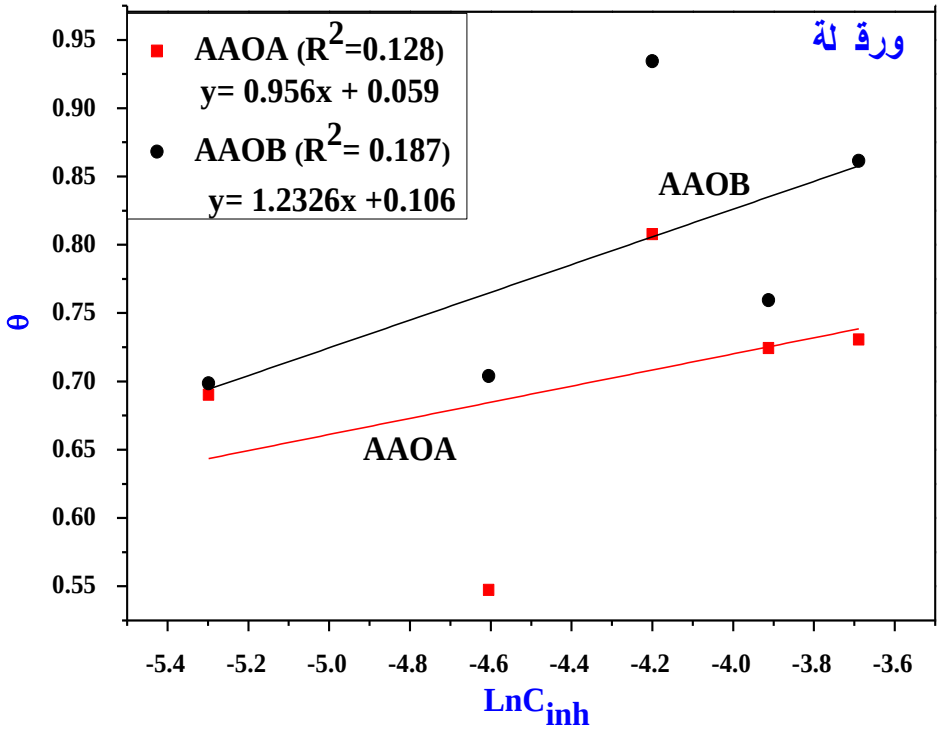
❖ ايزوتارم الادمصاص:

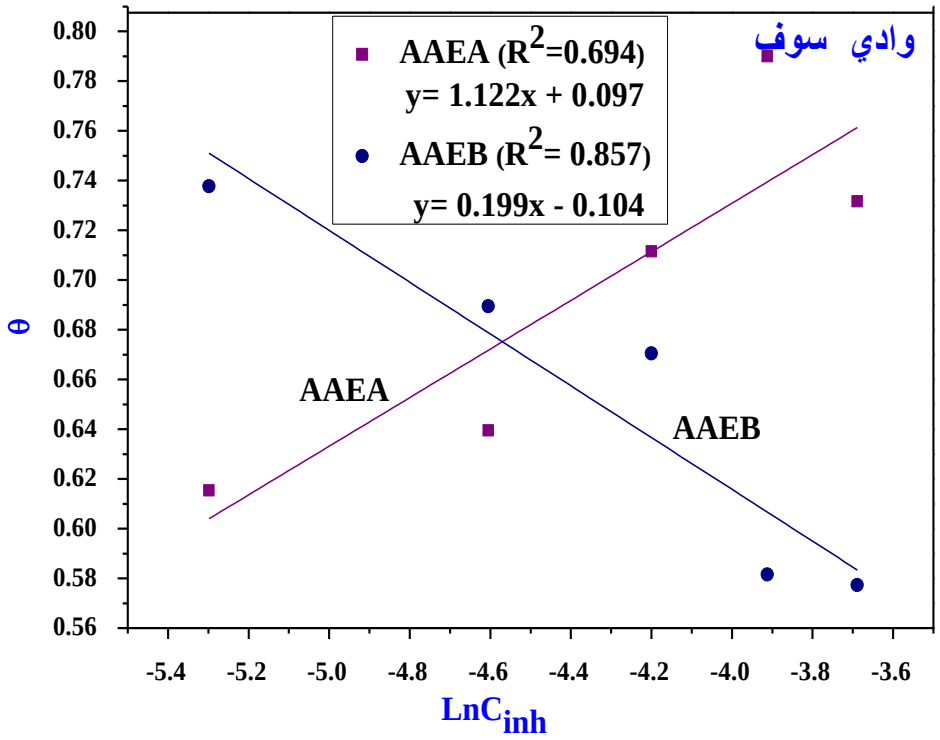
طبيعة التفاعل بين المثبط و سطح المعدني تكون واضحة من خلال ايزوتارم الادمصاص[247, 248]، و في الواقع ادمصاص المثبط على سطع المعدن هو خطوة رئيسية في آلية التثبيط[249]، و هناك نوعان من الامتزاز التي تفسر سلوك المثبطات هما امتزاز كيميائي و فيزيائي[250]، و في هذا العمل تم اختيار ايزوتارم Langmuir،Temkin و Frumkin لوصف سلوك امتزاز مستخلصات خلات الايثيل و البيوتانول في نظام الاستخلاص A.Ac/H_2O لنبات *L.guyonianum* على الفولاذ الكاربوني في وسط حمضي (HCl,1M)، و بتطبيق المعادلة الخطية (11.V) تم الحصول على الأشكال (22.V) تمثل منحنيات Langmuir و بتطبيق المعادلات(12.V)(13.V) تم الحصول على الأشكال (23.V) و (26.V) التي تمثل منحنيات Temkin و Frumkin على الترتيب التي من خلالها يتم تعيين معامل الارتباط R^2 لمعرفة طبيعة النموذج المتبع في الامتزاز.



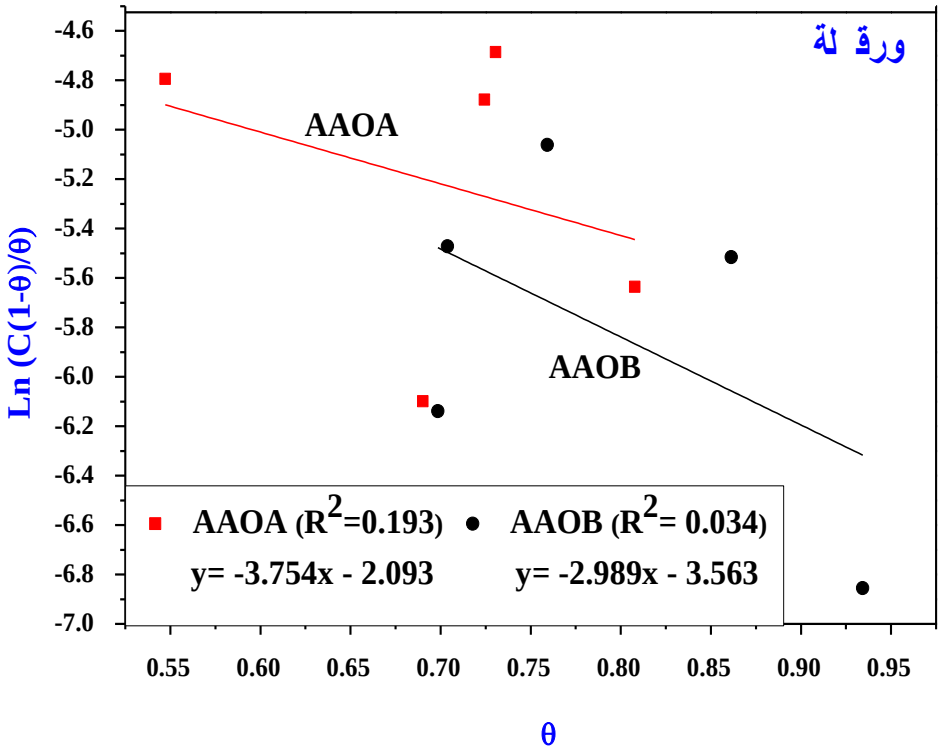


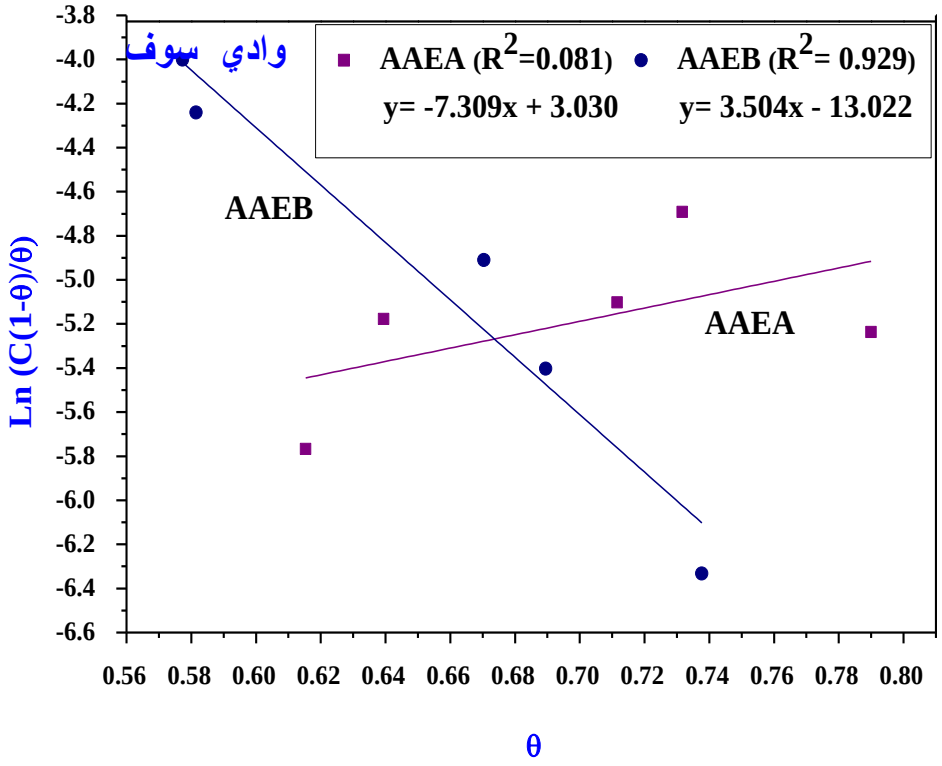
الشكل (V .22): ايزوتارم الامتزاز Langmuir الفولاذ الكاربوني X52 للمثبطات الفينولية لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في الوسط (HCl,1M)





الشكل (23. V): ايزوتارم الامتزاز Temkin الفولاذ الكاربوني X52 للمثبطات الفينولية لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في الوسط (HCl,1M)





الشكل (V .24): ايزوتارم الامتزاز Frumkin الفولاذ الكاربوني X52 للمثبطات الفينولية لنبات *L.guyonianum* ورقلة و وادي سوف في الوسط (HCl,1M)

لمعرفة طبيعة النموذج المتبع في الامتزاز تم حساب معامل الارتباط R^2 لكل امتزاز، دونت النتائج في الجدول (14.V)

الجدول (14.V): معامل الارتباط R^2 لكل امتزاز للمثبطات

ايزوتارم الامتزاز				
Frumkin	**Temkin**	**Langmuir**		
0.128	0.193	0.936	**AAOA**	**المثبطات**
0.187	0.034	0.946	**AAOB**	
0.694	0.0 81	0.983	**AAEA**	
0.857	0.929	0.991	**AAEB**	

نلاحظ من خلال الأشكال ان المنحنيات هي دالة خطية مما يدل ان المثبطات امتزت وحققت نموذج Langmuir

تم الاعتماد على معادلة Langmuir لاستخراج ثابت معدل سرعة الامتزاز K_{ads} وفق العلاقة (V.14)

$$C / \theta = (C + 1) / K_{ads} \longrightarrow (V.14)$$

و تحسب قيمة الطاقة الحرة للامتزاز ΔG_{ads} وفق العلاقة (V.15)

$$\Delta G_{ads} = - RT \ln (55.5 \times K_{ads}) \longrightarrow (V.15)$$

و يحسب المعامل الهندسي K_L الذي يوصف خصائص الامتزاز وفق العلاقة (V.16)

$$K_L = 1 / (1 + K_{ads} C_{inh}) \longrightarrow (V.16)$$

الجدول (15.V): قيم K_{ads}، ΔG_{ads} و K_L لامتزاز المثبطات AAOA و AAOB لتآكل الفولاذ الكاربوني X52 في الوسط (HCl, 1M)

- ΔGads (KJ/mol)	K_L	K_{ads}	θ	R^2	C (g/l)	المثبطات
26.481	0.202	789.889	0.690	0.936	**0.005**	**AAOA**
	0.112		0.547		**0.01**	
	0.078		0.808		**0.015**	
	0.060		0.724		**0.02**	
	0.048		0.730		**0.025**	
26.791	0.183	895.255	0.699	0.946	**0.005**	**AAOB**
	0.100		0.704		**0.01**	
	0.069		0.934		**0.015**	
	0.053		0.759		**0.02**	
	0.043		0.861		**0.025**	

الجدول (16.V): قيم K_{ads}، ΔG_{ads} و K_L لامتزاز المثبطات AAEA و AAEB لتآكل الفولاذ الكاربوني X52 في الوسط (HCl, 1M)

المثبطات	C (g/l)	R^2	θ	K_{ads}	K_L	$-\Delta G_{ads}$ (KJ/mol)
AAEA	**0.005**	0.983	0.615	809.717	0.198	26.542
	0.01		0.639		0.109	
	0.015		0.712		0.076	
	0.02		0.789		0.058	
	0.025		0.732		0.047	
AAEB	**0.005**	0.991	0.738	537.923	0.271	25.529
	0.01		0.689		0.157	
	0.015		0.670		0.110	
	0.02		0.582		0.085	
	0.025		0.577		0.069	

❖ مناقشة النتائج:

نلاحظ أن قيم R^2 قدرت بـ 0.936، 0.946، 0.983 و 0.991 في كل من المثبطات AAOA، AAOB، AAEA و AAEB على الترتيب، و هي تقارب 1 و إتباعها نموذج الامتزاز Langmuir دلالة على تشكل طبقة و حيدة على سطح المعدن و حجزها معظم المراكز الفعالة[251].

قيمة ΔG_{ads} لجميع المثبطات AAOA، AAOB، AAEA و AAEB سالبة قدرت بـ 26.481KJ/mol، 26.791KJ/mol، 26.542KJ/mol و 25.529KJ/mol في كل منهما على الترتيب .و يفسر هذا بحدوث تفاعل تلقائي على سطح المعدن[252].

قيمة ΔG_{ads} تقارب 20KJ/mol بالنسبة لجميع المثبطات و هذا دلالة على ان المثبط امتز فيزيائيا على سطح المعدن بفعل القوى الالكترستاتيكية[253].

قيم $0 < K_L < 1$ تدل على ان كل النماذج حققت الامتزاز[254].

قيم ثابت الامتزاز K_{ads} كبيرة في جميع المثبطات قدرت بـ 789.889، 895.255، 809.717 و 537.923 هذا يدل أنها امتزت بقوة على سطح المعدن[255].

يبين K_{ads} التجاذب بين الممتز و السطح فكلما كانت قيمته كبيرة تدل على التجاذب قوى و امتزاز كبير يودي إلى نسبة تثبيط عالية[256].

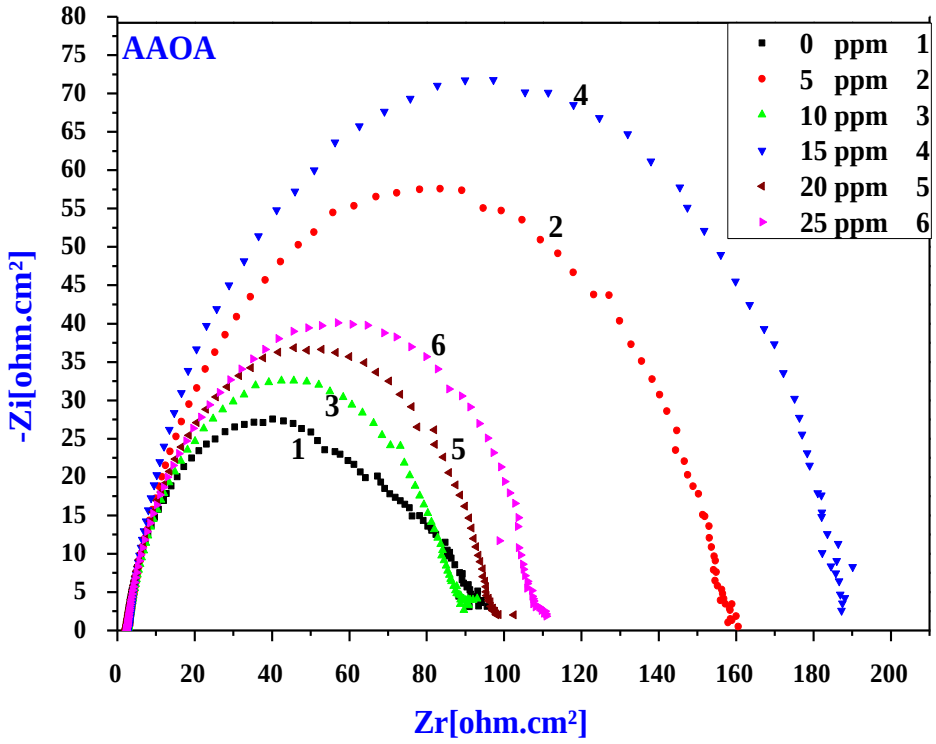
2.2.2.V. مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية:

هذه الطريقة متغايرة تمكننا من تعيين فعالية المثبط و ذلك بتحديد المقاومة الانتقالية بوجود المثبط و غيابه و كذلك معرفة الطبقة المضاعفة المتشكلة على سطح المعدن، وتعتمد هذه الطريقة على معلومات المراحل الجزيئية للانتقال الالكتروني على مستوى سطح معدن/محلول التي من خلالها يتم الحصول على منحنيات نكويست (Nyquist)، تم العمل في درجة حرارة المخبر و بدون رج حتى يتم تشكل الطبقة المزدوجة الكهربائية.

❖ **دراسة الأثر التثبيطي للمستخلصات الفينولية لنبات *L.guyonianum* في الوسط (HCl, 1M):**

بعد الحصول على منحنيات نكويست التي منها يتم تحديد عدة مقادير الكتروكيميائية والمتمثلة في مقاومة الالكتروليت (R_s)، سعة الطبقة المزدوجة الكهربائية والمقاومة الانتقال الشحني (R_{ct}) التي تم حسابها من العلاقة (9.V) ومردود التثبيط يحسب من العلاقة (10.V).

تمثل الأشكال التالية منحنيات نكويست للمثبطات الفينولية المستخلصة من نبات *L.guyonianum*

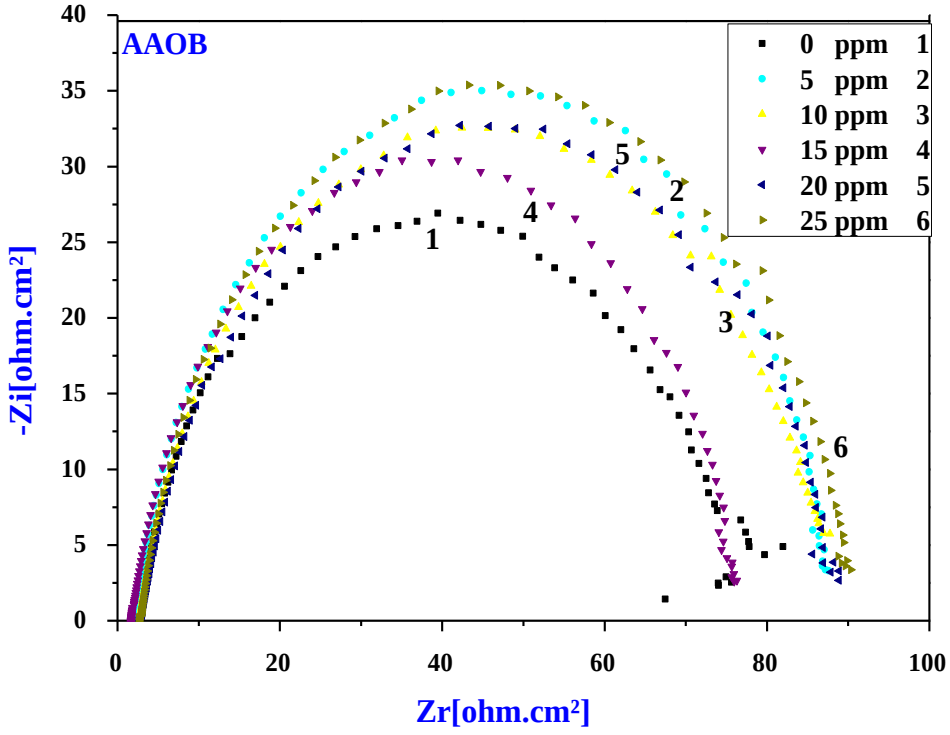


الشكل (25.V): منحنيات Nyquist الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط الفينولي AAOA في الوسط (HCl,1M)

بعد الحصول على منحنيات Nyquist للمثبط الفينولي AAOA الموضح في الشكل (25.V) تدون المقادير الالكتروكيميائية، مقاومة الانتقال الشحني و مردود التثبيط في الجدول (17.V).

الجدول (17.V): نتائج مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOA في الوسط (HCl,1M)

R (%)	Rt (ohm. cm²)	F (HZ)	C_{dl} (µF.cm-²)	C_{inh} (g/l)
-	27.551	14.045	411.51	**Blanc**
52.166	57.598	10	276. 46	**0.005**
31.351	40.134	10	307.71	**0.01**
61.646	71.834	8.929	248.27	**0.015**
39.704	45.694	17.857	323.66	**0.02**
46.759	51.749	11.161	355.49	**0.025**

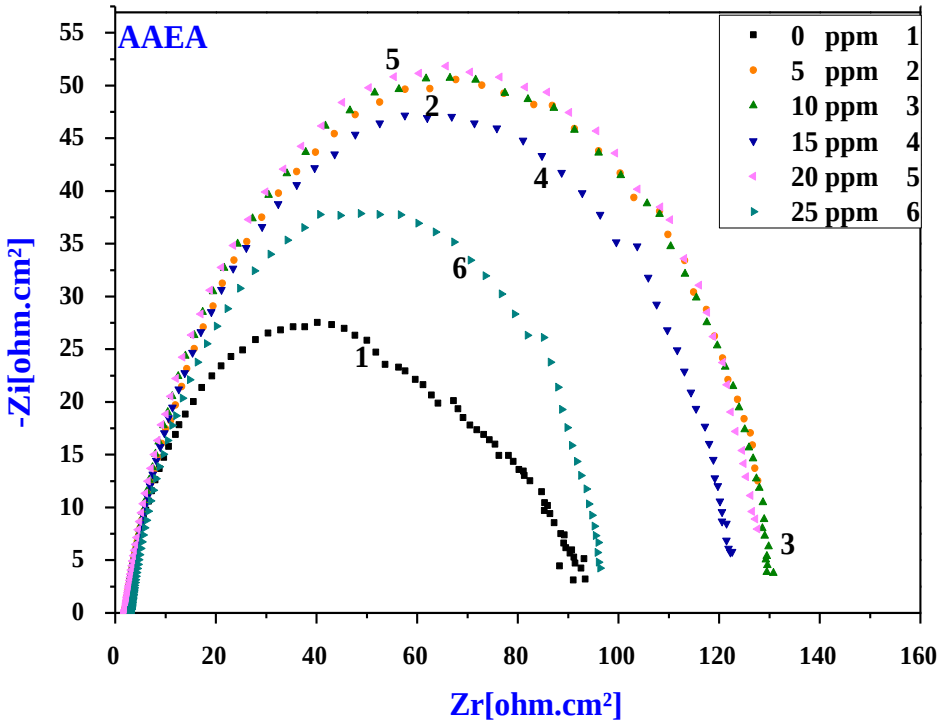


الشكل (26.V): منحنيات Nyquist الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط الفينولي AAOB في الوسط (HCl,1M)

بعد الحصول على منحنيات Nyquist للمثبط الفينولي AAOB الموضحة في الشكل (26.V) تدون المقادير الالكتروكيميائية، مقاومة الانتقال الشحني و مردود التثبيط في الجدول (18.V).

الجدول (18.V): نتائج مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAOB في الوسط (HCl,1M)

R (%)	Rt (ohm. cm^2)	F (HZ)	C_{dl} (µF.cm-^{2})	C_{inh} (g/l)
-	27.551	14.045	411.51	**Blanc**
21.337	35.025	14.045	323.76	**0.005**
9.471	30.434	14.045	372.532	**0.01**
3. 455	28.537	16.85	331.15	**0.015**
15.836	32.735	15.82	307.48	**0.02**
32.048	40.546	15.82	284.25	**0.025**

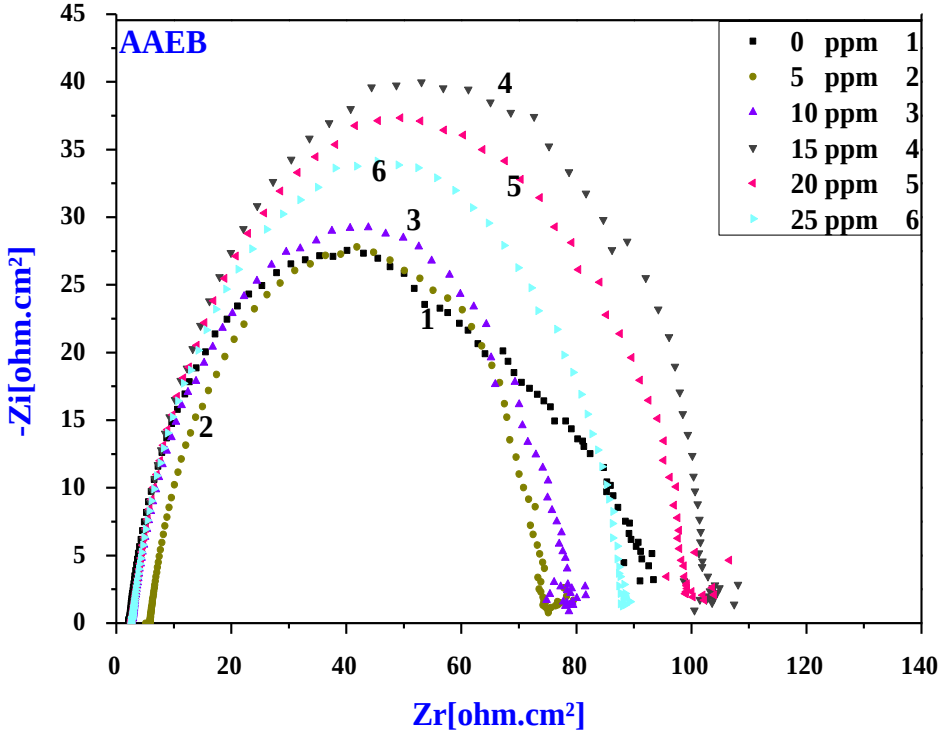


الشكل (27.V): منحنيات Nyquist الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط الفينولي AAEA في الوسط (HCl,1M)

بعد الحصول على منحنيات Nyquist للمثبط الفينولي AAEA الموضحة في الشكل (27.V) تدون المقادير الالكتروكيميائية، مقاومة الانتقال الشحني و مردود التثبيط في الجدول (19.V).

الجدول (19.V): نتائج مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEA في الوسط (HCl,1M)

R (%)	Rt (ohm. cm^2)	F (HZ)	C_{dl} (µF.cm^{-2})	C_{inh} (g/l)
-	27.551	14.045	411.51	**Blanc**
45.531	50.581	11.161	282.064	**0.005**
45.682	50.722	10	313.936	**0.01**
41.612	47.186	14.045	240.271	**0.015**
46.866	51.853	11.161	275.149	**0.02**
27.282	37.888	14.045	299.237	**0.025**



الشكل (28.V): منحنيات Nyquist الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط الفينولي AAEB في الوسط (HCl,1M)

بعد الحصول على منحنيات Nyquist للمثبط الفينولي AAEB الموضحة في الشكل (28.V) تدون المقادير الالكتروكيميائية، مقاومة الانتقال الشحني و مردود التثبيط في الجدول (20.V).

الجدول (20.V) : نتائج مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية الفولاذ الكاربوني X52 للمثبط AAEB في الوسط (HCl,1M)

R (%)	Rt (ohm. cm^2)	F (HZ)	C_{dl} (µF.cm-^{2})	C_{inh} (g/l)
-	27.551	14.045	411.51	**Blanc**
0.922	27.808	17.857	320.675	**0.005**
5.781	29.242	14.045	387.718	**0.01**
31.139	40.009	14.045	283.369	**0.015**
26.257	37.361	14.045	303.456	**0.02**
19.324	34.151	14.045	331.985	**0.025**

❖ مناقشة النتائج:

من خلال النتائج المتحصل عليها و المدونة في الجدولين(17.V)(18.V) بالنسبة لنبات *L.guyonianum* ورقلة في المثبط الفينولي AAOA وصل أعلى معدل تثبيط 61.646% بمقاومة انتقال شحني 71.834ohm.cm^2 عند تركيز 0.015g/l، أما بالنسبة للمثبط الفينولي AAOB أعلى فعالية تثبيطية قدرت بـ 31.139% عند أكبر تركيز 0.025g/l و مقاومة الانتقال الشحني لم تتغير تغير واضح بلغت أعلى قيمة لها 40.546ohm.cm^2 كانت تبلغ عند الشاهد 27.834ohm.cm^2، و من خلال النتائج المتحصل عليها و المدونة في الجدولين (19.V)(20.V) بالنسبة لنبات وادي سوف قيم مقاومة الانتقال الشحني متذبذبة بلغت أعلى قيمة لها51.853ohm.cm^2 بفعالية تثبيطية 46.866% عند تركيز 0.02g/l في مثبط خلات الايثيل AAEA، أما في مثبط البيوتانول AAEB مقاومة الانتقال الشحني بلغت أعلى قيمة لها عند 40.009ohm.cm^2 بفعالية تثبيطية 31.139% عند تركيز0.015g/l.

أدت إضافة المثبطات إلى تناقص سعة الطبقة المضعفة C_{dl} كانت تقدر بـ411.51µF.cm-^{2} في الشاهد انخفضت إلى 284.25µF.cm-^{2} في مثبط AAOB عند تركيز 0.015g/l و 284.25µF.cm-^{2} في مثبط AAOB عند تركيز 0.025g/l، و بقيمة قدرها 240.271µF.cm-^{2} في مثبط AAEA و283.369µF.cm-^{2} في المثبط AAEB عند تركيز 0.015g/l. و يعود هذا التناقص إلى تشكل طبقة واقية[257] بامتزاز جزيئات المثبط على سطح القطب[257, 258] الذي يؤدي إلى انخفاض ثابت العزل الكهربائي وزيادة سمك الطبقة المضعفة الكهربائية[259] [235,

[260]، و ارتفاع قيمتها يكون حسب استبدال التدريجي لجزيئات الماء بجزيئات المركب العضوي لتشكيل طبقة متماسكة على سطح المعدن[261].

من الأشكال (25.V)، (26.V)، (27.V) و (38.V) بإضافة المثبطات يحدث تزايد أنصاف أقطار الدوائر، و هي عبارة عن حلقات لها نفس الشكل عند كل تركيز و هذا يثبت أن نوع الانتقال شحني[133]، و حلقات عالية التردد مع أنصاف أقطار منخفضة و هذا ما يعرف بظاهرة تشتت التردد بسبب عدم مجانسة و خشونة السطح[257]، كما أنها ناتجة عن تشكيل طبقة مضاعفة على السطح تدل أن ظاهرة الانتقال الالكتروني هي مسؤولة عن آلية التآكل[133].

التصاق المثبط على سطح القطب يؤدي إلى حجز أو منع الانتقال الالكتروني من المعدن إلى المحلول و هذا يؤدي إلى زيادة نسبة التثبيط و التغطية[133].

المراجع باللغة العربية

[1] ح.دندوقي، دراسة الأيض الفلافونيدي و التربيني لبعض أنواع نباتات ضايات الصحراء الجزائرية. رسالة دكتوراه، جامعة منتوري قسنطينة،2002.

[2] ع.حليمي، النباتات الطبية.الجزائر ،2002.

[6] م.هيكل،ع.عبد الرزاق، النباتات الطبية و العطرية، كيمياؤها، إنتاجها و فوائدها. 1993، منشآت المعارف. الإسكندرية: ص 13.

[14] ي.حليس، موسوعة النباتية لمنطقة سوف. 1997، مطبعة الوليد. الوادي : ص 140.

[77] ا.عاشور احمد، ع. غيث رضوان، اساسيات الكيمياء العضوية. 2006، دار الكتاب الجديدة المتحدة. ليبيا: ص543-544.

[103] ف. عبد العزيز الشيخ، صناعة زيت النخيل ومشتقاته. 1999، دار النشر للجامعات. مصر: ص 247.

[110] ج. بوستجيت، الميكروبات والإنسان.1978، عالم المعرفة.الكويت.

[140] ا.حاتم مجيد العذاري، ا.عبيس مطر السلطاني، دراسة كمية و نوعية المركبات القلوانية والصابونينية لأوراق و ثمار بعض الاصناف من نبات السدر.2012، مجلة جامعة الكوفة لعلم الاحياء. **4**(2)، ص 1-17

[134] ع. الهزازي، الكيمياء الكهربائية- الجزء الأول.2011، جامعة ام القرى.

[133] م.دقموش، تحضير و تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون واملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن. رسالة دكتوراه، قاصدي مرباح ورقلة، 2014.

المراجع باللغة الاجنبية:

[3]Saeed.N, Khan.M.R, and Shabbir.M, Antioxidant activity, total phenolic and total flavonoid contents of whole plant extracts Torilis leptophylla L. BMC complementary and alternative medicine, 2012. **12**(1): p. 221.

[4]Chetia.J,Upadhyaya.S,Bora.D, and Saikia.L, Phenolic content, anti-oxidant and antimicrobial activity and nutritive value of young twig of Psidium guajava Linn. From Dibrugarh, Assam. International journal of pharmacy and pharmaceutical sciences, 2014: p. 843-846.

[5]Acharya, M.,Chouhan.J, Dixit.A, and Gupta.D, Green inhibitors for prevention of metal and alloys corrosion: an overview. Chemistry and Materials Research, 2013. **3**(6): p. 16-24.

[7]Chaabi.M,Beghidja.N, Benayache.S, and Lobstein.A, Activity-Guided Isolation of Antioxidant Principles from *Limoniastrum feei* (Girard) Batt. Zeitschrift für Naturforschung, 2008. **63**(11-12): p. 801-807.

[8]Turner.S.C, and Blackmore.S, Plumbaginaceae. Review of Palaeobotany and Palynology, 1984. **42**(1–4): p. 133-154.

[9]Ding.G, Zhang.D, Yu.Y, Zhao.L, and Zhang.B ,Phylogenetic relationship among related genera of Plumbaginaceae and preliminary genetic diversity of Limonium sinense in China. Gene, 2012. **506**(2): p. 400-403.

[10]Doğan.M, Duman.H, and Akaydın.G. Limonium gueneri (Plumbaginaceae), a new species from Turkey. Annales Botanici Fennici, 2008. **45**(5): p. 389-393.

[11]Moharrek.F, Osaloo.S.K, and Assadi.M, Molecular phylogeny of Plumbaginaceae with emphasis on Acantholimon Boiss. based on nuclear and plastid DNA sequences in Iran. Biochemical Systematics and Ecology, 2014. **57**: p. 117-127.

[12]Lledó.M.D, Crespo.M.B, Fay.M.F, and Chase.M.W, Molecular phylogenetics of Limonium and related genera (Plumbaginaceae): biogeographical and systematic implications. American Journal of Botany, 2005. **92**(7): p. 1189-1198.

[13]Perveen.A. and Qaiser.M, Pollen flora of Pakistan-XXXIX. Plumbaginaceae. Pakistan Journal of Botany, 2004. **36**(2): p. 221-227.

[15] Chehma.A, Catalogue des plantes spontanées du Sahara septentrional algérien. Laboratoire de protections des écosystemes en zones arides et semi arides (université Kasdi Merbah-Ouargla). Ain Mlila: Dar El Houda, 2006.

[16]Dubuis.A, and Simonneau.P, Travaux des sections pedologie et agrologie, in Les unités phytosociologiques des terrains salés de l'Ouest algérien. 1957, Pub. de la dher: Alger.

[17]géhu.j, schema synsystematique des principales classes de vegetations littorales sedimentaires europeennes avec references ad. annali di botanica, 1998. **56**.

[18]Moussi.A, Abba.A, Harrat.A, and Petit.D, Desert acridian fauna (Orthoptera, Acridomorpha): comparison between steppic and oasian habitats in Algeria. C. R. Biologies, 2011. **334**(2): p.158-167.

[19]Quezel.P, and Santa.S, Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. 1963: Paris - France.

[20]Krifa.M, Bouhlel.I,Ghedira-Chekir.L, and Ghedira.K, Immunomodulatory and cellular antioxidant activities of an aqueous extract of Limoniastrum guyonianum gall. Journal of Ethnopharmacology, 2013. **146**(1): p. 243-249.

[21]Hammami.S, Nguir.A, Saidana.D, and Mighri.Z, Chemical analysis and antimicrobial effects of essential oil from Limoniastrum guyonianum growing in Tunisia. Journal of Medicinal Plants Research, 2011. **5**(12): p. 2540-2545.

[22]Hadjadj.S, Bayoussef.Z, El Hadj-Khelil.A.O, Beggat.H, Bouhafs.Z, Boukaka.Y, Khaldi.I.A, Mimouni.S, Sayah.F, and Tey.M, Ethnobotanical study and phytochemical screening of six medicinal plants used in traditional medicine in the Northeastern Sahara of Algeria (area of Ouargla). Journal of Medicinal Plants Research, 2015. **9**(41): p. 1049-1059.

[23]Medimagh.S, Hammami.S, Faidi.K, Hajji.N, Abreu.P.J.M, and Mighri.Z, Gallocatechin and trans syringin from Limoniastrum guyonianum bois growing in Tunisia. Journal de la Société Chimique de Tunisie, 2010. **12**: p. 207-210.

[24]Trabelsi.N, Oueslati.S, Falleh.H, Waffo-Téguo.P, Papastamoulis.Y, Mérillon.J.M, Abdelly.C, and Ksouri.R, Isolation of powerful antioxidants from the medicinal halophyte Limoniastrum guyonianum. Food Chem, 2012. **135**(3): p. 1419-1424.

[25]Krifa.M, Alhosin.M, Muller.C.D, Gies.J.P, Chekir-Ghedira.L, Ghedira.K, Mély.Y, Bronner.C, and Mousli.M, Limoniastrum guyonianum aqueous gall extract induces apoptosis in human cervical cancer cells involving p16 INK4A re-expression related to UHRF1 and DNMT1 down-regulation. Journal of Experimental & Clinical Cancer Research, 2013. **32**(1): p. 30.

[26]Krifa.M, Skandrani.I, Pizzi.A, Nasr.N, Ghedira.Z, Mustapha.N, Ghedira.K, and Chekir-Ghedira.L, An aqueous extract of Limoniastrum guyonianum gall induces anti-tumor effects in melanoma-injected mice via modulation of the immune response. Food and Chemical Toxicology :69 .2014 ,p. 76-85.

[27]Trabelsi.N, Oueslati.S, Ksouri.R, Nassra.M, Marchal.A, Krisa.S, Abdelly.C, Mérillon.J.M, and Waffo-Téguo.P, The antioxidant properties of new dimer and two monomers of phenolic acid amides isolated from Limoniastrum guyonianum. Food Chemistry, 2014. **146**: p. 466-471.

[28]de Rijke.E, Out.P, Niessen.W.M, Ariese.F, Gooijer.C, and Udo.A.T, Analytical separation and detection methods for flavonoids. Journal of Chromatography A, 2006. **1112**(1-2): p. 31-63.

[29]Havsteen.B.H ,The biochemistry and medical significance of the flavonoids. Pharmacology & therapeutics, 2002. **96**(2-3): p. 67-202.

[30]B.Jean, Pharmacognosie et phytochimie des plantes médicinales (3eéd.). 1999, Technique et Documentation Lavoisier: Paris. p. 201.

[31]Ribérau-Gayon.P, Les Composés phénoluque des végteaux. par Pascal Ribéreau-Gayon. 1968: Dunod France.
[32]Vermerris.W, and Nicholson.R, Phenolic compounds biochemistry.2006,Springer: Netherlands.p. 6.
[33]Lacy.A, and O'kennedy.R, Studies on coumarins and coumarin-related compounds to determine their therapeutic role in the treatment of cancer. Current pharmaceutical design, 2004. **10**(30): p. 3797-3811.
[34]Lake.B, Coumarin metabolism, toxicity and carcinogenicity: relevance for human risk assessment. Food and Chemical Toxicology, 1999. **37**(4): p. 423-453.
[35]Smyth.T, Ramachandran.V.N, and Smyth.W.F, A study of the antimicrobial activity of selected naturally occurring and synthetic coumarins. International Journal of Antimicrobial Agents, 2009. **33**(5) :p. 421-426.
[36]Mabry.T.J, Thomas.M.B, and Markham.K.R, The systematic identification of flavonoids 1970, Berlin: Springer-Verlag.
[37]Sisa.M, Bonnet.S.L, Ferreira.D, and Van der Westhuizen.J.H, Photochemistry of flavonoids. Molecules, 2010. **15** :(8)p. 5196-245.
[38]Sinha.N, Hui.Y, Evranuz.E, Siddiq.M, and Ahmad.J, Handbook of Vegetables and Vegetable Processing. Willey-Black Well Publication, Edition First Published, 2011. Blackwell Publishing.
[39] Comalada.M, Ballester.I, Bailon.E, Sierra.S, Xaus.J, Galvez.J, de Medina.F.S, and Zarzuelo.A, Inhibition of pro-inflammatory markers in primary bone marrow-derived mouse macrophages by naturally occurring flavonoids: analysis of the structure-activity relationship. Biochem Pharmacol, 2006. **72**(8): p. 1010-21.
[40]Williams.R.J, Spencer.J.P, and Rice-Evans.C, Flavonoids: antioxidants or signalling molecules? Free Radic Biol Med, 2004. **36**(7): p. 838-49.
[41]Robotham.S.A. and Brodbelt.J.S, Regioselectivity of human UDP-glucuronosyltransferase isozymes in flavonoid biotransformation by metal complexation and tandem mass spectrometry. Biochem Pharmacol, 2011. **82**(11): p. 1764-70.
[42]Zhang.S, Yang.X, Coburn.R.A, and Morris.M.E, Structure activity relationships and quantitative structure activity relationships for the flavonoid-mediated inhibition of breast cancer resistance protein. Biochem Pharmacol, 2005. **70**(4): p. 627-39.
[43]Hoong.Y.B, Pizzi.A,Tahir.P.Md, and Pasch.H., Characterization of Acacia mangium polyflavonoid tannins by MALDI-TOF mass spectrometry and CP-MAS 13C NMR. European Polymer Journal, 2010. **46**(6) :p. 1268-1277.
[44]Silanikove.N, Perevolotsky.A, and Provenza.F.D, Use of tannin-binding chemicals to assay for tannins and their negative postingestive effects in ruminants. Animal Feed Science and Technology, 2001. **91**(1-2): p. 69-81.
[45]Salminen.J.P, Ossipov.V, Haukioja.E, and Pihlaja.K, Seasonal variation in the content of hydrolysable tannins in leaves of Betula pubescens. Phytochemistry, 2001. **57**(1): p. 15-22.
[46]Rangari.V.D,Pharmacognosy:Tannins containing Drugs.2007, JLChaturvedi College of Pharmacy, 2007. **846**: p. 516.
[47]Harbertson.J.F,Parpinello.G.P,Heymann.H,and Downey.M.O,Impact of exogenous tannin additions on wine chemistry and wine sensory character. Food Chemistry, 2012. **131**(3): p. 999-1008.
[48]Ali.S.S, Kasoju.N, Luthra.A, Singh.A, Sharanabasava.H, Sahu.A, and Bora.U, Indian medicinal herbs as sources of antioxidants. Food Research International, 2008. **41**(1): p. 1-15.
[49]Mazumder.P.M, Rathinavelusamy.P, and Sasmal.D, Role of antioxidants in phytomedicine with special reference to antidiabetic herbs. Asian Pacific Journal of Tropical Disease, 2012. **2**: p. 969-979.
[50]Garg.D, Shaikh.A, Muley.A, and Marar.T, In-vitro antioxidant activity and phytochemical analysis in extracts of Hibiscus rosa-sinensis stem and leaves. Free Radicals and Antioxidants, 2012. **2**(3): p. 41-46.
[51]Gomez-Mejiba.S.E, Zhai.Z, Akram.H, Deterding.L.J, Hensley.K, Smith.N, Towner.R.A, Tomer .K.B, Mason.R.P, and Ramirez.D.C, Immuno-spin trapping of protein and DNA radicals: "tagging" free radicals to locate and understand the redox process. Free Radic Biol Med, 2009. **46**(7): p. 853-65.

[52]Kumar.U,Mishra.M,and Prakash.V,Assessment of antioxidant enzymes and free radical scavenging activity of selected medicinal plants. Free Radicals and Antioxidants, 2012. **2**(3): p. 58-63.
[53]Ebrahimzadeh.M.A, Nabavi.S.M, Nabavi.S.F, Bahramian.F, and Bekhradnia.A.R, Antioxidant and free radical scavenging activity of H. officinalis L. var. angustifolius, V. odorata, B. hyrcana and C. speciosum. Pak J Pharm Sci, 2010. **23**(1): p. 29-34.
[54]Ratnam.D.V, Ankola.D.D, Bhardwaj.V, Sahana.D.K, and Kumar.M.N, Role of antioxidants in prophylaxis and therapy: A pharmaceutical perspective. Control Release, 2006. **113**(3) :p.189-207.
[55]Devi.G.S, Prasad.M.H, Saraswathi.I, Raghu.D, Rao.D, and Reddy.P, Free radicals antioxidant enzymes and lipid peroxidation in different types of leukemias. Clinica Chimica Acta, 2000. **293**(1): p. 53-62.
[56]Nagmoti.D.M, Khatri.D.K,Juvekar.P.R, and Juvekar.A.R, Antioxidant activity free radical-scavenging potential of Pithecellobium dulce Benth seed extracts. Free Radicals and Antioxidants, 2012. **2**(2): p. 37-43.
[57]Kumar.U,Mishra.M, and Prakash.V,Assessment of antioxidant enzymes and free radical scavenging activity of selected medicinal plants. Free Radicals and Antioxidants, 2012. **2**(3): p. 58-63
[58]Sailaja Rao.P, Kalva.S, Yerramilli.A, and Mamidi.S, Free Radicals and Tissue Damage: Role of Antioxidants. Free Radicals and Antioxidants, 2011. **1**(4): p. 2-7.
[59]Kumar, S., Free Radicals and Antioxidants: Human and Food System. Advances in Applied Science Research, 2011. **2** (1): p. 129-135.
[60]Agrawal.S, Kulkarni.G.T, and Sharma.V.N, A comparative study on the antioxidant activity of methanolic extracts of Terminalia paniculata and Madhuca longifolia. Free Radicals and Antioxidants, 2011. **1**(4): p. 62-68.
[61]Thomas.S, and Balasubramanian.K.A, Role of intestine in postsurgical complications: involvement of free radicals. Free Radic Biol Med, 2004. **36**(6): p. 745-56.
[62]Sohal.R, Allen.R, and Nations C, Oxygen free radicals play a role in cellular differentiation: an hypothesis. Journal of free radicals in biology & medicine, 1986. **2**(3): p. 175-181.
[63]Bazsó-Dombi.E, Oravecz.K, Jeney.F, Nagy.K, and Nagy.I.Z, On the useful role of OH free radicals in differentiation of cultured human fibroblasts. Archives of gerontology and geriatrics, 2000. **31**(3): p. 233-242.
[64]Pourmorad.F, Hosseinimehr.S, and Shahabimajd.N, Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of some selected Iranian medicinal plants. African journal of biotechnology, 2006. **5**(11).
[65]Sharma.S, Shrivastav.B.R, and Shrivastav.A, Free Radicals, Antioxidants and Oxidative Stress. International Journal of Advanced Research 2013 **1**(9): p. 252-258.
[66]Pham-Huy.L.A, He.H, and Pham-Huy.C, Free Radicals, Antioxidants in Disease and Health. Int J Biomed Sci, 2008. **4**(2): p. 89-96.
[67]Balaraman.R, Bafna.P.A, and Kolhapure.S.A, Antioxidant activity of DHC-1-a herbal formulation. J Ethnopharmacol, 2004. **94**(1): p. 135-41.
[68]Sen.S, Chakraborty.R, Sridhar.C, Reddy.Y, and De.B, Free radicals, antioxidants, diseases and phytomedicines: current status and future prospect. International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 2010. **3**(1): p. 91-100.
[69]Pinchuk.I, Shoval.H, Dotan.Y, and Lichtenberg.D, Evaluation of antioxidants: Scope, limitations and relevance of assays. Chemistry and Physics of Lipids 2012. **165** (6): p. 638– 647.
[70] Hamid.A, Aiyelaagbe.O, Usman.L,Ameen.O, and Lawal.A, Antioxidants: Its medicinal and pharmacological applications. African Journal of Pure and Applied Chemistry, 2010. **4** (8): p. 142-151.
[71]Tubaro.F, Ghiselli.A, Rapuzzi.P, Maiorino.M, And Ursini.F, Analysis Of Plasma Antioxidant Capacity By Competition Kinetics. Free Radical Biology and Medicine, 1998. **24**: p. 1228-1234.
[72]Saad.B, Sing.Y, Nawi.M, Hashim.N, Mohamedali.A, Saleh.M, Sulaiman.S, Talib.K, and Ahmad. K, Determination of synthetic phenolic antioxidants in food items using reversed-phase HPLC. Food Chemistry, 2007. **105**(1): p. 389-394.
[73]Epstein.S, Saporoschetz.I.B, Katsioules.C, and Bishop.Y, Bioassay for Antioxidants Based on Protection of Isolated Rat Liver Mitochondria Against the Photodynamic Toxicity of Benzo[a]pyrene. Food and Cosmetics toxicology, 1971. **9**(3): p. 367-377.

[74]Wanasundara.P, and Shahidi.F, Antioxidants: Science,Technology, and Applications. Bailey's industrial oil and fat products, 2005

[75] Pelli.K, and Lyly.M, Les antioxydants dans l'alimentation. 2003: Institut national de la recherche agronomique.

[76]Koolen.H.H, da Silva.F.M, Gozzo.F.C, de Souza.A.Q, and de Souza A.D, Antioxidant, antimicrobial activities and characterization of phenolic compounds from buriti (Mauritia flexuosa L. f.) by UPLC–ESI-MS/MS. Food Research International, 2013. **51**(2): p. 467-473.

[78]Witenberg.B, Kalir.H.H, Raviv.Z, Kletter.Y, and Fabian.I, Inhibition by Ascorbic Acid of Apoptosis Induced by Oxidative Stress in HL-60 Myeloid Leukemia Cells. Biochemical Pharmacology, 1999. **57**(7): p. 823-832.

[79]Mardones.L, Zúñiga.F.A, Villagrán.M, Sotomayor.K, Mendoza.P, Escobar.D, Ormazabal.V, Maldonado.M, and Oñate G, Essential role of intracellular glutathione in controlling ascorbic acid transporterexpression and function in rat hepatocytes and hepatoma cells. Free Radical Biology and Medicine 2012. **52**(9): p. 1874-1887.

[80]Moteki.H, Shimamura.Y, Kimura.M, and Ogihara.M, Signal transduction pathway for L-ascorbic acid- and L-ascorbic acid-2glucoside-induced DNA synthesis and cell proliferation in primary cultures of adult rat hepatocytes. European Journal of Pharmacology 2012. **683**(1-3): p. 276-284.

[81]Kleszczewski.T,and Kleszczewska.E, Flow injection spectrophotometric determination of L-ascorbic acid in biological matters. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2002. **29**(4): p. 755-759.

[82]Fardet.A, Rock.E, and Rémésy.C, Is the in vitro antioxidant potential of whole-grain cereals and cereal products well reflected in vivo. Journal of Cereal Science, 2008. **48**(2): p. 258-276.

[83]Lehr.H.A, Vajkoczy.P, Menger.M.D, and arfors.K.E, Do vitamin E supplements in diets for laboratory animals jeopardize findings in animal models of disease. Free Radical Biology and Medicine, 1999. **26** (3-4):p. 472- 481.

[84]Cham.B.E, Smith.J.L, and Colquhoun.D.M, Interdependence of serum concentrations of vitamin K1, vitamin E, lipids, apolipoprotein A1, and apolipoprotein B: importance in assessing vitamin status. Clinica Chimica Acta, 1999. **287**(1-2): p. 45-57.

[85]Johnson-Davis.K.L, Moore.S.J, Owen.W.E, Cutler.J.M, and Frank.E.L, A rapid HPLC method used to establish pediatric reference intervals for vitamins A and E. Clin Chim Acta, 2009. **405**(1-2): p. 35-38.

[86]Mitchel.R.E.J, and McCann.R.A, Skin tumor promotion by Vitamin E in mice: amplification by ionizing radiation and Vitamin C. Cancer Detection and Prevention, 2003. **27**(2): p. 102-108.

[87]Cuvelier.C, Dotreppe.O, and Istasse.L, Chimie, Sources alimentaires et dosage de la vitamine E . Méd. Vét, 2003. **147**: p. 315-324.

[88]Van Acker.S.A, Koymans.L.M, and Bast.A, Molecular pharmacology of vitamin E: structural aspects of antioxidant activity. Free Radical Biology and Medicine, 1993. **15**(3): p. 311-328.

[89]Lo Fiego.D.P, Santoro.P ,Macchioni.P, Mazzoni.D, Piattoni.F, Tassone.F, and De Leonibus.E, The effect of dietary supplementation of vitamins C and E on the alpha-tocopherol content of muscles, liver and kidney, on the stability of lipids, and on certain meat quality parameters of the longissimus dorsi of rabbits. Meat Science, 2004. **67**(2): p. 319-327.

[90] de Quirós.A.R.-B, and Costa.H.S, Analysis of carotenoids in vegetable and plasma samples: A review. Journal of Food Composition and Analysis, 2006. **19**(2-3): p.111-97 .

[91]Surai.P.F, and Speake.B.K, Distribution of carotenoids from the yolk to the tissues of the chick embryo. The Journal of Nutritional Biochemistry, 1998. **9**(11): p. 645-651.

[92]Rodriguez-Amaya.D.B,Quantitative analysis, in vitro assessment of bioavailability and antioxidant activity of food carotenoids:A review. Journal of Food Composition and Analysis, 2010. **23**(7): p. 726-740.

[93]Guruvayoorappan.C, and Kuttan.G, β-Carotene down-regulates inducible nitric oxide synthase gene expression and induces apoptosis by suppressing bcl-2 expression and activating caspase-3 and p53 genes in B16F-10 melanoma cells. Nutrition Research, 2007. **27**(6): p. 336-342.

[94]Dewick.P.M, Medicinal natural products: a biosynthetic approach. 2002: John Wiley and Sons.

[95]Xiu-Qin.L, Chao.J, Yan-Yan.S, Min-Li.Y, and Xiao-Gang.C, Analysis of synthetic antioxidants and preservatives in edible vegetable oil by HPLC/TOF-MS. Food Chemistry, 2009. **113**(2): p. 692-700.

[96]Bera.D, Lahiri.D, and Nag.A, Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparison with synthetic antioxidants. Journal of Food Engineering, 2006. **74**(4): p. 542-545.

[97]Biparva.P, Ehsani.M, and Hadjmohammadi.M.R, Dispersive liquid–liquid microextraction using extraction solvents lighter than water combined with high performance liquid chromatography for determination of synthetic antioxidants in fruit juice samples. Journal of Food Composition and Analysis, 2012. **27**(1): p. 87-94.

[98]Bhardwaj.V, Sharma.P, Chauhan.M, and Chauhan.S, Micellization, interaction and thermodynamic study of butylated hydroxyanisole (synthetic antioxidant) and sodium dodecyl sulfate in aqueous-ethanol solution at 25, 30 and 35 °C. Journal of Saudi Chemical Society, 2016. **20**: p. 109-114.

[99]Jayathilakan.K, Sharma.G, Radhakrishna.K, and Bawa.A, Antioxidant potential of synthetic and natural antioxidants and its effect on warmed-over-flavour in different species of meat. Food Chemistry, 2007. **105**(3): p. 908-916.

[100]Fritsche. K, and McGuire.S, The use of dietary synthetic antioxidants at recommended levels does not alter rat immune cell eicosanoid production or hepatic vitamin E concentration. Nutrition Research, 1997. **17**(8): p. 1311-1319.

[101]Carocho.M, and Ferreira.I.C, A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. Food and Chemical Toxicology, 2013. **51**: p. 15-25.

[102]Pokorn.J, Yanishlieva.N, and Gordon.M, Antioxidants in food : Practical applications, C.W.P. 2001: New York.

[104]Lu.Y, Jiang.F, Jiang.H, Wu.K, Zheng.X, Cai.Y, Katakowski.M, Chopp.M, and To.S.-S ,Gallic acid suppresses cell viability, proliferation, invasion and angiogenesis in human glioma cells. European Journal Pharmacology, 2010. **641**(2-3): p. 102-107.

[105]Li.D, Liu.Z, Zhao.W, Xi.Y, and Niu.F, A straightforward method to determine the cytocidal and cytopathic effects of the functional groups of gallic acid. Process Biochemistry, 2011. **46**(11): p. 2210-2214.

[106] Jacobi.H, Eicke.B, and Witte.I, DNA strand break induction and enhanced cytotoxicity of propyl gallate in the presence of copper (II). Free Radical Biology and Medicine, 1998. **24**(6): p. 972-978.

[107]Wu.T.-W, Fung.K.-P, Zeng.L.-H, Wu.J, and Nakamura.H, Propyl gallate as a hepatoprotector in vitro and in vivo. Biochemical pharmacology, 1994. **48**(2): p. 419-422.

[108]Tayama.S, and Nakagawa.Y, Cytogenetic effects of propyl gallate in CHO-K1 cells. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2001. **498**(1): p. 117-127.

[109]Newkirk.K.A, Gilchrist.L, Hand.L.W, and Sutton.D.S, Effects of Synthetic Antioxidants and Rosemary Extracts on Oxidative Rancidity and Color Stability in Whole hog Sausage. Animal Science, 1993: p. 78-83.

[111]Courvalin.P, Interpretive reading of antimicrobial susceptibility tests. Molecular analysis and therapeutic interpretation of in vitro tests to improve antibiotic therapy. ASM American Society for Microbiology News, 1992. **58**(7): p. 368-375.

[112]Jorgensen.J.H, and Ferraro.M.J, Antimicrobial susceptibility testing: general principles and contemporary practices. Clinical Infectious Diseases, 1998: p. 973-980.

[113]Robert-Dernuet.S, Antibiotiques et antibiogrammes, Décaire Vigot1995: Montréal,Paris: p. 322.

[114]Michanie.S, Escherichia coli 0157:H7 La bacteria que disparó el HACCP en la industria de la carne. Énfasis alimentos, 2003. **9**(3): p. 1-7.

[115]Vogt.R.L, and Dippold.L, Escherichia coli 0157: H7 outbreak associated with consumption of ground beef, June–July 2002. Public health reports, 2005. **120**(2): p. 174-178.

[116]Feng.Q.L, Wu.J, Chen.G, Cui.F, Kim.T, and Kim.J, A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus. Journal of biomedical materials research, 2000. **52**(4): p. 662-668.

[117] Avril.J, Dabernat.H, Denis.F, and Monteil.H, Bactériologie clinique Ellipses. 2000, Paris.

[118]Beli.E, Maçi.R, Çoçoli.S, and Memoçi.H, Staphylococcus aureus in locally produced white cheese in Tirana market. Albanian Journal of Agricultural Sciences, 2014: p. 519.

[119]Ochoa.S.A, López-Montiel.F, Escalona.G, Cruz-Córdova.A, Dávila.L.B, López-Martínez.B., Jiménez-Tapia.Y, Giono.S, Eslava.C, and Hernández-Castro.R, Pathogenic characteristics of Pseudomonas aeruginosa strains resistant to carbapenems associated with biofilm formation. Bol Med Hosp Infant Mex, 2013. **70**(2): p. 133-144.

[120] Sauer.K, Camper.A.K, Ehrlich.G.D, Costerton.J.W, and Davies.D.G, Pseudomonas aeruginosa displays multiple phenotypes during development as a biofilm. Journal of bacteriology, 2002. **184**(4): p. 1140-1154.

[121]Ericsson,H.M,and Sherris.J.C,Antibiotic sensitivity testing. Report of an international collaborative study. Acta pathologica et microbiologica scandinavica, 1971. 217.

[122]Finberg.R.W, Moellering.R.C, Tally.F.P, Craig.W.A, Pankey.G.A, Dellinger.E.P, West.M.A, Joshi.M, Linden.P.K, and Rolston.K.V, The importance of bactericidal drugs: future directions in infectious disease. Clinical Infectious Diseases, 2004. **39**(9): p. 1314-1320.

[123]Bauer.A, Kirby.W, Sherris.J.C, and Turck. M, Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. American journal of clinical pathology, 1966. **45**(4): p. 493.

[124]Yadla.S.V, Sridevi.V, Lakshmi.M, and Kumari.S.K, A review on corrosion of metals and protection. International Journal of Engineering Science and Advanced Technology, 2012. **2**(3): p. 637-644.

[125]Revie, R.W., Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. 2008: John Wiley and Sons.

[126]Roberge, P.R., Handbook of Corrosion Engineering. 2000: McGraw-Hill New York, NY, USA.

[127] Syed.S, Atmospheric corrosion of materials. Emirates Journal for Engineering Research, 2006. **11**(1): p. 1-24.

[128]Bardal.E, Corrosion and protection. 2007: Springer Engineering Materials and Processes,london.

[129]Maaß.P, and Peißker.P, Handbook of hot-dip galvanization: Corrosion and Corrosion Protection. 2011, Weinheim : Wiley-VCH-Verlag.

[130]Shreir.L.L, Basic Concepts of Corrosion, 2010. **1**: p. 89 - 95.

[131]Rani.B, and Basu.B.B.J, Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview. International Journal of Corrosion, 2011. **2012**: p. 1-15.

[132] BAO.B.L.D, étude du comportement des inhibiteurs de corrosion en statique et en dynamique roche-réservoir du Dogger à Cachan (Val-de-Marne). bureau de recherches géologiques et miniéres service geologique national institue mixte de recherches géothermiques:France.

[135]Landolt.D, Traité des matériaux : Corrosion et chimie des surfaces des métaux. Vol. 12. 1997, France: PPUR presses polytechniques. 552.

[136]Messrouk.H, Mahammed. M.h, Touil.Y, and Amrane. A, Physico-chemical Characterization of Industrial Effluents from the Town of Ouargla (South East Algeria). Energy Procedia, 2014. **50** :p. 255-262.

[137]Kermadi.M,and Berkouk.E, Techno-economic feasibility study for the use of photovoltaic energy on the south-east algerian farms. Revue des Energies Renouvelables, 2015. **18**(4): p. 587-594.

[138]Eddine.L.S, Segni.L, Redha.O.M, Noureddine.G, and Sonia.M, Evaluation of Phenolic Content and Antioxidant Capacity of Ethanolic Extract for Selected Varieties of Phoenyx dactylifera. International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research, 2013. **5**(2): p. 79-83.

[139]Soro.T.Y, Traore.F, and Sakande.J, Activité analgésique de l'extrait aqueux de Ximenia americana (Linné) (Olacaceae). Comptes Rendus Biologies, 2009. **332**(4): p. 371-377.

[141]Al-Daihan.S, Al-Faham.M, Al-shawi.N, Almayman.R, Brnawi.A, zargar.S, and Bhat.R.s, Antibacterial activity and phytochemical screening of some medicinal plants commonly used in Saudi Arabia against selected pathogenic microorganisms. Journal of King Saud University - Science, 2013. **25**(2): p. 115-120.

[142]Nyamwamu.L.B, Ngeiywa.M, Mulaa.M, and Lelo.A.E, Phytochemical Constituents of Senna Didymobotrya Fresen Irwin Roots Used As a Traditional Medicnal Plant in Kenya International Journal of Education and Research, 2015. **3**(6): p. 431-442.

[143]Kannan Elangovan.D.P, Anupriya.S, Banu.Z.S, and Murugesan.K, Evaluation of in vitro Antioxidant And GC/MC Spectroscopic Analysis of Memecylon Umbellatum Burm. F For its Bioactive Compounds International Journal of Pharmaceutical Development & Technology, 2014. **4**(4): p. 225-234.

[144]Samejo.M.Q, Sumbul.A, Shah.S, Memon.S.B, and Chundrigar.S, Phytochemical screening of Tamarix dioica Roxb. ex Roch. Journal of Pharmacy Research, 2013. **7**(2): p. 181-183.

[145]Kardong.D, Upadhyaya.S, and Saikia.L.R, Screening of phytochemicals, antioxidant and antibacterial activity of crude extract of Pteridium aquilinum Kuhn. Journal of Pharmacy Research, 2013. **6**(1): p. 179-182.

[146]Chowdhury.T, A preliminary phytochemical screening of a lesser known species of garcinia-garcinia acuminata plancho and triana. int j curr pharm res. **6**(1): p. 27-29.

[147]Bijekar.S.R, and Gayatri.M, Phytochemical profile of Codiaeum variegatum (L.) Bl. International Journal of Pharmacology and Pharmaceutical Sciences, 2014. **2**(3): p. 22-31.

[148]Ganatra.S.H, Durge.S.P, and Patil.S, Preliminary Phytochemicals Investigation and TLC Analysis of Ficus racemosa Leaves. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2012. **4**(5): p. 2380-2384.

[149]Karthishwaran.K, Mirunalini.S, Dhamodharan.G,Krishnaveni.M, and Arulmozhi.V, Phytochemical investigation of methanolic extract of the leaves of Pergularia daemia. Journal Biological Sciences, 2010. **10**(3): p. 242-246.

[150]Djaafar.Z, and Ridha.O.M, Phytochemical Study of Selected Medicinal plant, Solanum Nigrum, the Algerian Desert. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 2014. **1**: p. 25-30.

[151]Choudhary.K, Singh.M, Meghwal.S.K, Mathuriya.B.L, and Nagar.J, Study of Phytochemical Constituents & Antimicrobial Activity of Common Plants of Hadoti region of Rajasthan, India. Int. J. Rec. Biotech, 2013. **1**(1): p.16-12 .

[152]Godghate.A, and Sawant.R, Qualitative phytochemical analysis of chloroform extract of leaves of Adhatoda vasica Nees. Rasayan J Chem, 2013. **6**: p. 107-110.

[153]Sawant.R, and Godghate.A, Qualitative Phytochemical Screening of Rhizomes of Cucurma longa Linn. International Journal of Science, Environment and Technology, 2013. **2**(4): p. 634-641.

[154]Yadav.M, Chatterji.S, Gupta.S.K, and Watal.G, Preliminary phytochemical screening of six medicinal plants used in traditional medicine.International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 2014. **6**(5): p. 539-542.

[155]Rahmani.S, ZIane.L, Belboukhari.N, and Cheriti.A, The Saharan medicinal plant Limoniastrum feei: Ethnomedical survey and preliminary phytochemical screening of antibacterial extracts. PhytoChem and BioSub Journal, 2012. **6**(2): p. 83 - 87.

[156]Ziane.L, Lazouni.H, Moussaoui.A, and Hamidi.N, Ethnopharmacology and phytochemical screening of bioactive extracts of Limoniastrum Feei (plombagenaceae). Asian Journal of Natural and Applied Sciences, 2013. **2**(2): p. 5-9.

[157] Rajakrishnan.R,Lekshmi.R,Benil.P,Thomas.J,Al Farhan.A,Rakesh.V,and Khalaf.S, Phytochemical evaluation of roots of Plumbago zeylanica L. and assessment of its potential as a nephroprotective agent. Saudi Journal of Biological Sciences, 2017. **24**(4): p. 760-766.

[158] Dhale.D, and S. Markandeya, Antimicrobial and phytochemical screening of Plumbago zeylanica Linn.(Plumbaginaceae) leaf. Journal of Experimental Sciences, 2011. **2**(3).

[159]Amrani.A, Boubekri.N, Benaissa.O, Zama.D, Benayache.F, and Benayache.S, Protective role of Limonium bonduelli extract against non-enzymatic peroxidation in brain and testes induced by iron in vitro. International Journal of Phytomedicine, 2017. **9**(1): p. 72-78.

[160]Acheuk.F, Belaid.M, Lakhdari.W, Abdellaoui.K ,Dehliz.A, and Mokrane.K, Repellency and Toxicity of the Crude Ethanolic Extract of Limoniastrum guyonianum against Tribolium castaneum. Tunisian Journal of Plant Protection, 2017. **12**: p. 71-81.

[161]Ghosh.D,Mondal.S,and Ramakrishna.K, Pharmacobotanical, physicochemical and phytochemical characterisation of a rare salt-secreting mangrove Aegialitis rotundifolia Roxb.,(Plumbaginaceae) leaves: A comprehensive pharmacognostical study. South African Journal of Botany, 2017. **113**: p. 212-229.

[162]Kardong.D, Verma.A, Upadhyaya.S, and Borah.D, Phytochemical and Cytotoxic Properties of Wild Sarchoclamys Pulcherrima Goud from Assam, North Eastern India. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 2013. **5**(4): p. 394-397.

[163] Uma.C, and Sekar.K, Phytochemical analysis of a folklore medicinal plant citrullus colocynthis L (bitter apple). Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 2014. **2**(6): p. 195-202.

[164]Ashok.P.K, and Upadhyaya.K, Tannins are astringent. J Pharmacognosy and Phytochemistry, 2012. **1**(3): p. 45-50.

[165]Abbas.Z.K,Saggu.S,Sakeran.M.I,Zidan.N, Rehman.H, and Ansari.A.A, Phytochemical, antioxidant and mineral composition of hydroalcoholic extract of chicory (Cichorium intybus L.) leaves. Saudi Journal of Biological Sciences,2015.**22**(3): p. 322-326.

[166]Obiang-Obounou.B.W, and Ryu.G.H, The effect of feed moisture and temperature on tannin content, antioxidant and antimicrobial activities of extruded chestnuts. Food Chemistry, 2013. **141**(4): p. 4166-4170.

[167] Boizot.N, and Charpentier.J.-P, Méthode rapide d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier. Laboratoire d'Analyses Biochimiques,2006. p. 79-82.

[168]Kim.D.-O, Jeong.S.W, and Lee.C.Y, Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums. Food Chemistry, 2003. **81**(3): p. 321-326.

[169]Rahmani.S, Belboukhari.N, and Cheriti.A, Phytochemical investigation of bioactive extract from endemic medicinal plant Limoniastrum feei (Girard) Batt (Plumbaginaceae). Asian Journal of Chemistry, 2014. **26**(2): p. 365-368.

[170]Wang.Y, Zhu.J, Meng.X, Liu.S, Mu.J, and Ning.C, Comparison of polyphenol, anthocyanin and antioxidant capacity in four varieties of Lonicera caerulea berry extracts. Food Chemistry, 2016. **197**: p. 522-529.

[171]Fu.Z.-f, Tu.Z.-c, Zhang.L, Wang.H, Wen.Q.-h, and Huang.T, Antioxidant activities and polyphenols of sweet potato (Ipomoea batatas L.) leaves extracted with solvents of various polarities. Food Bioscience, 2016. **15**: p. 11-18.

[172]Trabelsi.N, Megdiche.W, Ksouri.R, Falleh.H, Oueslati.S, Soumaya.B, Hajlaoui.H, and Abdelly. C, Solvent effects on phenolic contents and biological activities of the halophyte Limoniastrum monopetalum leaves. LWT-Food Science and Technology, 2010. **43**(4): p. 632-639.

[173]Debouba.M, Zouari.S, and Zouari.N, Evaluation of Antioxidant Status of two Limoniastrum Species growing wild in Tunisian Salty Lands. Antioxidants, 2013. **2**(3): p. 122-131.

[174]Rodrigues.M.J, Soszynski.A, Martins.A, Rauter.A.P, Neng.N.R, Nogueira.J.M, Varela.J, Barreira.L, and Custódio.L, Unravelling the antioxidant potential and the phenolic composition of different anatomical organs of the marine halophyte Limonium algarvense. Industrial Crops and Products, 2015. **77**: p. 315-322.

[175]El Guiche.R, Tahrouch.S, Amri.O, El Mehrach.K, and Hatimie.A, Antioxidant activity and total phenolic and flavonoid contents of 30 medicinal and aromatic plants located in the South of Morocco. International Journal of New Technology and Research, 2015. **1**(3): p. 7-11.

[176]Benslama.A, Afissa.S, Saidi.A, and Harrar.A, Total phenolic Contents, Antioxidant and Antibacterial Activities of Limoniastrum guyonianum (Plombaginaceae) extracts. International Journal of Current Research, 2016. **8**(12)

[177]Stanković.M.S, Petrović.M, Godjevac.D, and Stevanović.Z.D, Screening inland halophytes from the central Balkan for their antioxidant activity in relation to total phenolic compounds and flavonoids: Are there any prospective medicinal plants? Journal of Arid Environments, 2015. **120**: p. 26-32.

[178]Elansary.H.O, Yessoufou.K, Mahmoud.E.A, and Skalicka-Wozniak.K, In vitro Antioxidant and Antimicrobial Effects of Ceratostigma plumbaginoides. Natural Product Communications, 2016. **11**(10): p. 1455-1458.

[179]Ksouri.R, Megdiche.W, Falleh.H, Trabelsi.N, Boulaaba.M, Smaoui.A, and Abdelly.C, Influence of biological, environmental and technical factors on phenolic content and antioxidant activities of Tunisian halophytes. Comptes Rendus Biologies, 2008. **331**(11): p. 865-873.

[180] Medini.F, Fellah.H, Ksouri.R, and Abdelly.C, Total phenolic, flavonoid and tannin contents and antioxidant and antimicrobial activities of organic extracts of shoots of the plant Limonium delicatulum. Journal of Taibah University for Science, 2014. **8**(3): p. 216-224.

[181] Hadjadj.S, Khadir.A, Bensaci.S, Didi Ould El Hadj.M, and Ould El Hadj-Khelil.A, Comparison of phenolic content and antioxidant activity of methanolic and ethanolic extracts of Limoniastrum guyonianum. International Journal of Biosciences (IJB), 2016. **9**(6): p. 35-44.

[182] Adetuyi.F, and Ibrahim.T, Effect of Fermentation Time on the Phenolic, Flavonoid and Vitamin C Contents and Antioxidant Activities of Okra (Abelmoschus esculentus) Seeds. Nigerian Food Journal, 2014. **32**(2): p. 128-137.

[183] Molyneux.P, The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity .Songklanakarin J. Sci. Technol, 2004. **26**(2): p. 211-219.

[184] Zheng.L, Lin.L, Su.G, Zhao.Q, and Zhao.M, Pitfalls of using 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) assay to assess the radical scavenging activity of peptides: Its susceptibility to interference and low reactivity towards peptides. Food Research International, 2015. **76**: p. 359-365.

[185] Nicklisch.S.C, and Waite.J.H, Optimized DPPH assay in a detergent-based buffer system for measuring antioxidant activity of proteins. MethodsX, 2014 :1 .p. 233-238.

[186] Sharma.O.P, and Bhat.T.K, DPPH antioxidant assay revisited. Food chemistry, 2009. **113**(4): p. 1202-1205.

[187] Bahar.E, Ara.J, Alam.M, Nath.B, Bhowmik.U, and Runi.N, In-vitroAntioxidant and Thrombolytic activity of Methanol extract of Sida acuta. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 2013. **2**(2): p. 125-133.

[188] Banani.M, Kameshwari.M.S, and Shubarani.R, Antioxidant Activity in two Species of Urginea Steinhill.Hyacinthaceae.International Journal of Recent Scientific Research, 2015.**6**(5):p.3807-3811.

[189] Sinha.R.P, Stability, Antioxidative and Pharmaceutical Potentials of Porphyra-334 Isolated From a Hot-Spring Cyanobacterium Nostocsp. Strain HKAR-2. international journal of pharmacy and pharmaceutical sciences, 2015.**3**(1):p.94-111.

[190] Lim.Y.Y, Lim.T.T, and Tee.J.J, Antioxidant properties of guava fruit: comparison with some local fruits. Sunway Academic Journal, 2006. **3**: p. 9-20.

[191] James.D, Sheneni.V, Kadejo.A, and Yatai.K, Phytochemical screening, and in-vitro antioxidant activities in different solvent extracts of Vitex doniana leaves, stem bark and root bark. American Journal of Biomedical and Life Sciences, 2014. **2**(1): p. 22-27.

[192] Ramesh.C, Raghu.K, Jamuna.K, Joyce.G.S, Mala. R.-S.V, and BR.V.A, Comparative evaluation of antioxidant property in methanol extracts of some common vegetables of India. Annals of Biological Research, 2011. **2** (2): p. 86-94.

[193] Singh.R.G, Negi.P.S, and Radha.C, Phenolic composition, antioxidant and antimicrobial activities of free and bound phenolic extracts of Moringa oleifera seed flour. Journal of functional foods, 2013. **5**(4): p. 1883-1891.

[194] Kumaran.A, and Karunakaran.R.J, In vitro antioxidant activities of methanol extracts of five Phyllanthus species from India. LWT-Food Science and Technology, 2007. **40**(2): p. 344-352.

[195] Prieto.P, Pineda.M, and Aguilar.M, Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E. Analytical biochemistry, 1999. **269**(2): p. 337-341.

[196] Dasgupta.N, and De.B, Antioxidant activity of some leafy vegetables of India: A comparative study. Food chemistry, 2007. **101**(2): p. 471-474.

[197] Le Bourvellec.C, Hauchard.D, Darchen.A, Burgot.J.-L, and Abasq.M.-L, Validation of a new method using the reactivity of electrogenerated superoxide radical in the antioxidant capacity determination of flavonoids. Talanta, 2008. **75**(4): p. 1098-1103.

[198] Belfar.M.L, Lanez.T, Rebiai.A, and Ghiaba. Z, Evaluation of antioxidant capacity of propolis collected in various areas of Algeria using electrochemical techniques. International Journal of Electrochemical Science, 2015. **10**: p. 9641-9651.

[199] Dong.J, Zhang.M, Lu.L, Sun.L, and Xu.M, Nitric oxide fumigation stimulates flavonoid and phenolic accumulation and enhances antioxidant activity of mushroom. Food chemistry, 2012. **135**(3): p. 1220-1225.

[200] Rufino.M.S, Fernandes.F.A, Alves.R.E, and de Brito.E.S, Free radical-scavenging behaviour of some north-east Brazilian fruits in a DPPH system. Food chemistry, 2009. **114**(2): p. 693- 695.

[201] Brand-Williams.W, Cuvelier.M.-E, and Berset.C, Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. LWT-Food Science and Technology, 1995. **28**(1): p. 25-30.

[202] Li.C, Du.H, Wang.L, Shu.Q, Zheng.Y, Xu.Y, Zhang.J, Zhang.J, Yang.R, and Ge.Y, Flavonoid composition and antioxidant activity of tree peony (Paeonia section Moutan) yellow flowers. Journal of agricultural and food chemistry, 2009. **57** (18) :p. 8496-8503.

[203] Saafi.E.B, El Arem.A, Issaoui.M, Hammami.M, and Achour.L, Phenolic content and antioxidant activity of four date palm (Phoenix dactylifera L.) fruit varieties grown in Tunisia. International journal of food science and technology, 2009. **44**(11): p. 2314-2319.

[204] Lefahal.M, Benahmed.M, Zaabat.N, Hay.A, Akkal.S, Medjroubi.K, Dijoux-Franca.M, and Laouer.H, Chemical composition of *Limonium thouinii* (Viv).O.Kuntze (Plumbaginaceae) and the DPPH free radical scavenging activity. Bulgarian Chemical Communications, 2016. **48**(3): p. 476-479.

[205] Kenouche.S, Latreche.A, Bicha.S, Lassed.S, Bentamene.A, Boucheham.R, Boubekri.N, Creche.J, Zama.D, and Benayache.S, Phytochemical and Antioxidant Activity of *Limonium Pruinosum* (L.). Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences, 2016. **7**(1): p. 1855-1859.

[206] Benaissa.O, Amrani.A, Bicha.S, Zama.D, Benayache.F, Marchioni.E, and Benayache.S, Free radical scavenging action of phenolic compounds from *Limonium bondueli* (Plumbaginaceae). Der Pharmacia Letter, 2013. **5**(5): p. 234-240.

[207] Mishra.B, Priyadarsini.K.I, Kumar.M.S, Unnikrishnan.M, and Mohan.H, Effect of O-glycosilation on the antioxidant activity and free radical reactions of a plant flavonoid, chrysoeriol. Bioorganic and medicinal chemistry, 2003. **11**(13): p. 2677-2685.

[208] Pannala.A.S,Chan.T.S,O'Brien.P.J,and Rice-Evans.C.A,Flavonoid B-ring chemistry and antioxidant activity: fast reaction kinetics. Journal of Biochemical and Biophysical Research Communications, 2001. **282**(5): p. 1161-1168.

[209] Kim.J, Rodriguez.M.E, Guo.M, Kenney.M.E, Oleinick.N.L, and V.E. Anderson, Oxidative modification of cytochrome c by singlet oxygen. Free radical biology and medicine, 200 :(9)44 .8p. 1700-1711.

[210] Heijnen.C, Haenen.G, Van Acker.F, Van der Vijgh.W, and Bast.A, Flavonoids as peroxynitrite scavengers: the role of the hydroxyl groups. Toxicology in vitro, 2001. **15**(1): p. 3- 6.

[211] Gülçin.I, Topal.F, Sarikaya.S.B.Ö, Bursal.E, Bilsel.G, and Gören.A.C, Polyphenol Contents and Antioxidant Properties of Medlar (Mespilus germanica L. Records of Natural Products, 2011. **5**(3): p.158.

[212] Dar.M.A, Masoodi.M.H, Wali.A.F, Mir.M.A, and Shapoo.N.S, Antioxidant potential of methanol Root extract of Mentha arvensis L. from Kashmir Region. Journal of Applied Pharmaceutical Science, 2014. **4**(3): p. 50-57.

[213] Almeida.M.M.B, de Sousa.P.H.M, Arriaga.Â.M.C, do Prado.G.M, de Carvalho Magalhães.C.E, Maia.G.A, and de Lemos.T.L.G, Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. Food Research International, 2011. **44**(7): p. 2155-2159.

[214] Ksouri.R, Smaoui.A, Isoda.H, and Abdelly.C, Utilization of halophyte species as new sources of bioactive substances. Journal of Arid Land Studies, 2012. **22**: p. 41- 44.

[215] Zhang.J, Yuan.K, Zhou.W.-l, Zhou.J, and Yang.P, Studies on the active components and antioxidant activities of the extracts of Mimosa pudica Linn. from southern China. Pharmacognosy magazine, 2011. **7**(25): p. 35-39.

[216] DeGraft-Johnson.J, Kolodziejczyk.K, Krol.M, Nowak.P, Krol.B, and Nowak.D., Ferric-Reducing Ability Power of Selected Plant Polyphenols and Their Metabolites: Implications for Clinical Studies on the Antioxidant Effects of Fruits and Vegetable Consumption. Basic and clinical pharmacology and toxicology, 2007. **100**(5): p. 345-352.

[217]Aliyu.A.B, Ibrahim.M.A, Musa.A.M, Musa.A.O, Kiplimo.J.J, and Oyewale.A.O, Free radical scavenging and total antioxidant capacity of root extracts of Anchomanes difformis Engl.(Araceae). Acta Pol Pharm, 2013. **70**(1): p. 115-21.

[218]Khan.R.A, Khan.M.R, Sahreen.S, and Ahmed.M, Assessment of flavonoids contents and in vitro antioxidant activity of Launaea procumbens. Chemistry Central Journal, 2012. **6**(1): p. 43.

[219]Latha.G.S, Sandhaya.B, Reddy.P.J, Jayaveera.K, and Subramanyam.S, Antioxidant Activity of Methanolic Extract of Flower of Commelina clavata. International Journal of Phytopharmacology, 2014. **4**(5): p. 288-292.

[220]Prasad.K.N, Yang.B, Yang.S, Chen.Y, Zhao.M, Ashraf.M, and Jiang.Y, Identification of phenolic compounds and appraisal of antioxidant and antityrosinase activities from litchi (Litchi sinensis Sonn.) seeds. Food Chem, 2009. **116**(1): p. 1-7.

[221]Soumia.K, Tahar.D, Lynda.L, Saida.B, Chabane.C, and Hafidha.M., Antioxidant and antimicrobial activities of selected medicinal plants from. Journal of Coastal Life Medicine, 2014. **2**(6): p.478-83.

[222]Semeniuc.C.A, Pop.C.R, and Rotar.A.M, Antibacterial activity and interactions of plant essential oil combinations against Gram-positive and Gram-negative bacteria. Journal of Food and Drug Analysis, 2017. **25**(2): p. 403- 408.

[223]Nabila.M, Ouahiba.B, Nedjoud.G, Meriem.F, Bensaid.M, M.A. Leila, and D.M. Reda, Study of the Antimicrobial Activity of the Extracts of the Eucalyptus camaldulensis and Eucalyptus globulus Stemming from the Algerian Northeast. Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res, 2016. **39**(2): p. 1-5.

[224] Nawchoo.I.A, In vitro antibacterial activity and phytochemical studies of methanolic extract of leaves of Hypericum perforatum L.growing wild in Kashmir Himalaya. Asian Journal of Plant Science and Research, 2012. **2**(4): p. 414-420.

[225]Al-Ani.A.B, Nadi.M, and Al-Khazraji.N, antimicrobial activity of volatile oils isolated from some Iraqi plants, Al-Anbar University.1996. **1**(1): p. 82-88.

[226]Naidu.A.S, Natural food antimicrobial systems. 2000: CRC press.Boca Raton London New York Wasshington,D.C.

[227]Barre.J.T,Bowden.B.F,Coll.J.C, De Jesus.J, Victoria.E, Janairo.G.C, and Ragasa. C.Y. Abioactive triterpene from Lantana camara. Phytochemistry, 1997. **45**(2): p. 321-324.

[228]Zakaria.K, Hamdy.A, Abbas.M, and Abo-Elenien.O, New organic compounds based on siloxane moiety as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution: Weight loss, electrochemical and surface studies. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. **65**: p. 530-543.

[229]Hassan.K.H, Khadom.A.A, and Kurshed.N.H, Citrus aurantium leaves extracts as a sustainable corrosion inhibitor of mild steel in sulfuric acid. south african journal of chemical engineering, 2016. **22**: p.1-5.

[230]Singh.D.K, Kumar.S,Udayabhanu.G,and John.R.P, 4 (N,N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic hydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: An experimental and theoretical study. Journal of Molecular Liquids, 2016. **216**: p. 738-746.

[231]Verma.C, Singh.P, and Quraishi.M, A thermodynamical, electrochemical and surface investigation of Bis(indolyl) methanes as Green corrosion inhibitors for mild steel in 1M hydrochloric acid solution. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 2016. **21**: p. 24-30.

[232]Marathe.R, Tatiya.P, Chaudhari.A, Lee.J, Mahulikar.P, Sohn.D, and Gite.V, Neem acetylated polyester polyol-Renewable source based smart PU coatings containing quinoline (corrosion inhibitor) encapsulated polyurea microcapsules for enhance anticorrosive property. Industrial Crops and Products, 2015. **77**: p. 239-250.

[233]Faustin, M, Maciuk.A, Salvin.P, Roos.C, and Lebrini.M, Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of Geissospermum laeve in 1M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies. Corrosion Science, 2015 :92 .p. 287-300.

[234]El Ouadi.Y, Bouyanzer.A, Majidi.L, Elmsellem.H, Cherrak. K, Elyoussfi.A, and Costa.J, Chemical Composition and Inhibitory Effect of Essential Oil of Lavande (Lavandula Dentata) LD on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid (1M). Arabian Journal of Chemical and Environmental Research, 2015. **1**(2): p. 49-65.

[235]Rose.K, Kim.B.-S, Rajagopal.K, Arumugam.S, and Devarayan.K, Surface protection of steel in acid medium by Tabernaemontana divaricata extract: Physicochemical evidence for adsorption of inhibitor. Journal of Molecular Liquids, 2016. **214**: p. 111-116.

[236]Deyab.M, Decyl glucoside as a corrosion inhibitor for magnesium–air battery. Journal of Power Sources, 2016. **325**: p. 98-103.

[237]Verma, C., M.A. Quraishi, and N.K. Gupta, 2-(4-{[4-Methyl-6-(1-methyl-1H-1,3-benzodiazol-2-yl)-2-propyl-1H-1,3-benzodiazol-1-yl] methyl} phenyl) benzoic acid as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid. Ain Shams Engineering Journal, 2016.

[238]Prabakaran.M, Kim,S.-H, Hemapriya.V, and Chung.I.-M, Evaluation of polyphenol composition and anti-corrosion properties of Cryptostegia grandiflora plant extract on mild steel in acidic medium. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. **37** :p. 47-56.

[239]Chaitra.T.K, Mohana.K.N, Gurudatt.D.M, and Tandon. H.C, Inhibition activity of new thiazole hydrazones towards mild steel corrosion in acid media by thermodynamic, electrochemical and quantum chemical methods. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. **67**: p. 521-531.

[240]Gurudatt.D.M, Mohana.K.N, and Tandon.H.C, Adsorption and corrosion inhibition characteristics of some organic molecules containing methoxy phenyl moiety on mild steel in hydrochloric acid solution. Materials Discovery, 2015. **2**: p. 24-43.

[241]Ji.Y, Xu.B, Gong.W, Zhang.X, Jin.X, Ning.W, Meng.Y, Yang.W, and Chen.Y, Corrosion inhibition of a new Schiff base derivative with two pyridine rings on Q235 mild steel in 1.0 M HCl. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. **66**: p. 301-312.

[242]Karthik.D, Tamilvendan.D, and Prabhu.G.V, Study on the inhibition of mild steel corrosion by 1,3-bis-(morpholin-4-yl-phenyl-methyl)-thiourea in hydrochloric acid medium. Journal of Saudi Chemical Society, 2014. **18**(6): p. 835-844.

[243]Adejoro.I, Ojo.F, and Obafemi.S, Corrosion inhibition potentials of ampicillin for mild steel in hydrochloric acid solution. Journal of Taibah University for Science, 2015. **9**(2): p. 196-202.

[244]Thirumalairaj.B, and Jaganathan.M, Corrosion protection of mild steel by a new binary inhibitor system in hydrochloric acid solution. Egyptian Journal of Petroleum, 2016. **25**(3): p. 423-432.

[245]Ahamad.I, Khan.S, Ansari.K.R, and Quraishi.M.A, Primaquine: A pharmaceutically active compound as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. J. Chem. Pharm. Res, 2011. **3**(2): p. 703-717.

[246]El-Mahdy.G.A, Atta.A.M, and Al-Lohedan.H.A,Synthesis and evaluation of poly (sodium-2 acrylamido-2-methylpropane sulfonate-co-styrene)/magnetite nanoparticle composites as corrosion inhibitors for steel. Molecules, 2014. **19**(2): p. 1713-1731.

[247]Krishnaveni.K,and Ravichandran.J, Effect of aqueous extract of leaves of Morinda tinctoria on corrosion inhibition of aluminium surface in HCl medium. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014. **24**(8): p. 2704-2712.

[248]Baran.E, Cakir. A, and Yazici.B, Inhibitory effect of Gentiana olivieri extracts on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl: electrochemical and phytochemical evaluation. Arabian Journal of Chemistry, 2016.

[249]Fattah-alhosseini.A, and Noori.M, Corrosion inhibition of SAE 1018 carbon steel in H_2S and HCl solutions by lemon verbena leaves extract. Measurement, 2016. **94**: p. 787-793.

[250]Dehdab.M, Yavari.Z, Darijani.M, and Bargahi.A, The inhibition of carbon-steel corrosion in seawater by streptomycin and tetracycline antibiotics: An experimental and theoretical study. Desalination, 2016. **400**: p.7-17 .

[251]Olusola.J.O, Oluseyi.A.K, Kehinde.O.O,Olayinka.A.O,and Oluwatosin.J.M, Adsorption Behaviour of [(4-Hydroxy-6-methyl-2-oxo-2H-pyran-3-yl)-(4-methoxy-phenyl)-[1] methyl]-urea on Stainless Steel in Phosphoric Media. Portugaliae Electrochimica Acta, 2009. **27**(5): p. 591-598.

[252]El-Tabei.A.S, Elsharaky.E, and El-Tabey.A.E, A Comparative the Inhibition Performance of a Newly Synthesized Cationic Surfmer and It's Oligomer Surfactant for Carbon Steel Corrosion in 1M Acid Chloride Solution. International Journal Of Electrochemical Science, 2016. **11**(12): p. 10978-11001.

[253]Mishra.A,Verma.C,Lgaz.H, Srivastava.V, Quraishi.M, and Ebenso.E.E, Synthesis, characterization and corrosion inhibition studies of N-phenyl-benzamides on the acidic corrosion of mild steel: Experimental and computational studies. Journal of Molecular Liquids, 2018. **251**: p. 317-332.

[254]Refat.M.H, and Ishaq.A.Z, Kinetics of corrosion inhibition of aluminium in acidic media by water-soluble natural polymeric pectates as aniomic polyelectrolyte inhibitors. Materials, 2013. **6**: p. 2430-2451.

[255]Wang.X, Wan.Y ,Gu.Y, Ma.Y, Shi. F, Niu.W, and Wang.Q, Inhibition and Adsorptive Behavior of Synthesized Benzimidazolyl) Benzene on Mild Steel in 3M HCl Solution. International Journal of Electrochemical Science, 2014. **9**: p. 1840-1853.

[256]Lebrini.M, Traisnel.M, Lagrenée.M, Mernari.B, and F. Bentiss, Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3, 5-bis (n-pyridyl)-4-amino-1, 2, 4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid. Corrosion Science, 2008. **50**(2): p. 473-479.

[257]Victoria.S.N, Prasad.R, and Manivannan.R, Psidium guajava leaf extract as green corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid. International Journal of Electrochemical Science, 2015. **10**: p. 2220-2238.

[258]Laqhaili.A, Hakiki.A, Mossaddak.M, Boudalia.M, Bellaouchou.A, Guenbour.A, El Morhit .M and Hammouti.B, Effect of Lavandula stoechas oil on welded material corrosion in 5.5M H_3PO_4 solution. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2013. **5**(12): p. 1297-1306.

[259]Zarrouk.A,Hammouti.B,Touzani.R, Al-Deyab.S,Zertoubi.M, Dafali.A,and Elkadiri.S, Comparative study of new quinoxaline derivatives towards corrosion of copper in nitric acid. International Journal of Electrochemical Science, 2011. **6**: p. 4939- 4952.

[260]Chaubey.N, Singh.V.K, and Quraishi.M, Papaya peel extract as potential corrosion inhibitor for Aluminium alloy in 1M HCl:Electrochemical and quantum chemical study.Ain Shams Engineering Journal, 2016.

[261]Heakal.F.E.-T, Fouda.A, and Zahran.S, Environmentally safe protection of carbon steel corrosion in sulfuric acid by thiouracil compounds. International Journal of Electrochemical Science, 2015. **10**: p. 1595-1615.

الخاتمـــــــة

الخاتمة:

تعتبر النباتات الطبية محل اهتمام العلماء بغية اكتشاف مواد فعالة تستعمل في الطب والصيدلة لعلاج العديد من الأمراض التي يرتبط ظهورها باستعمال مضادات أكسدة صناعية، ولتقليل منها أو القضاء عليها أصبح العديد يلجا للبحث عن مضادات أكسدة طبيعية منها المركبات الفينولية التي تعتبر القسم الأكبر انتشارا في المملكة النباتية.

انصب موضوع هذه الدراسة حول النبات الطبي *Limoniastrum guyonianum* المعروف في الأوساط الشعبية بالزيتة و التي تنتمي إلى العائلة الرصاصية تستعمل في الطب الشعبي لعلاج بعض الأمراض كالإسهال و الحساسية، لهذا كان الهدف من هذه الدراسة هو تقدير الفعالية المضادة للأكسدة و المضادة للبكتيريا و الفاعلية التثبيطية للمستخلص الفينولي لنبات *L.guyonianum* من الجنوب الشرقي للجزائر ورقلة و وادي سوف.

الكشف الكيميائي للمركبات الفعالة اظهر وجود الفينولات ، الفلافونيدات و التنينات وعدم وجود كل من قلويدات،سكريات،الصابونين،تربينات و البروتينات،استخلاص المركبات الفينولية بمذيبات مختلفة القطبية و المتمثلة في أسيتون ،ميثانول،ايثانول و حمض ألخليك اظهر مستخلص حمض ألخليك مردود استخلاص أعلى مقارنة ببقية المستخلصات،وبتقدير المحتوى الكلي الفينولات بطريقة Folin –Ciocalteu و تقدير المحتوى الكلي للفلافونيدات بطريقة $AlCl_3$ وجد أن مستخلص البيوتانول في النظام $A.Ac/H_2O$ لنبات *L.guionianum* وادي سوف يحتوي على أكبر كمية من الفينولات و الفلافونيدات مقارنة ببقية المستخلصات.

دراسة الفاعلية المضادة للأكسدة لهذه المستخلصات بعدة طرق لمعرفة الآليات المستخدمة في هذا التأثير، في طريقة DPPH أظهر المستخلص AAOA يمتلك أكبر قدرة لكبح الجذر الحر مقارنة ببقية المستخلصات و المركبات القياسية BHA و BHT، و كشفت عملية إرجاع الحديد التي تعكس خاصية إرجاع الالكترونات أن مستخلص البيوتانول في نظام الاستخلاص At/H_2O لنبات وادي سوف (AcEB) يعطي أكبر قدرة إرجاعيه، و تعود هذه الفعالية إلى نوعية الفينولات و الفلافونويدات التي تحتويها هذه المستخلصات.

وفي الفعالية المضادة للبكتيريا للمستخلصات الفينولية على ثلاث سلالات بكتيرية تمت باستعمال طريقة الأقراص فكانت جميع السلالات لها حساسية لهذه المستخلصات وأظهر مستخلص خلات الايثيل في نظام الاستخلاص $MeOH/H_2O$ لنبات ورقلة (MOA) نشاطية عالية جدا على جميع السلالات البكتيرية.

و في الخطوة الأخيرة من هذا العمل تمت دراسة الفاعلية التثبيطية لتآكل الفولاذ الكاربوني X52 في وسط حمضي (HCl,1M) لمستخلصات خلات الايثيل و البيوتانول في نظام الاستخلاص $Ac.A/H_2O$ بطريقة فقدان

الوزن، منحنيات Tafel و مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية، تم حساب سرعة التآكل و مردود التثبيط في غياب و وجود المثبطات عند تركيز من 0.005g/l إلى 0.025g/l، وجد ان المثبطات الفينولية AAOB و AAEA تؤدي إلى توازي الجهة الانودية و الكاتودية أي أنها مثبطات مختلطة، أما المثبط AAOB أدى إلى توازي الجهة الانودية و إضافة المثبط AAEB أدى إلى توازي الجهة الكاتودية أي مثبط كاتودي. ولمعرفة طبيعة امتزاز هذه المركبات الفينولية على السطح القطب قمنا بحساب معامل الارتباط R^2 و ذلك بتطبيق امتزاز Langmuir، Temkin و Frumkin.

نأمل في المستقبل بفصل وتنقية المركبات الفينولية المسؤولة عن الفعالية المضادة للأكسدة خاصة في نظام ($A.Ac/H_2O$) طور البيوتانول والمركبات المسؤولة عن الفعالية المضادة للبكتيريا في النظام ($MeOH/H_2O$) طور اسيتات الايثيل لنبات ورقلة

تطبيق مفعول هذه المستخلصات على هيموغلوبين الدم بطريقة كهروكيميائية

الملحـــــــــــــق

Available online www.jocpr.com

Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2015, 7(7):41-47

Research Article

ISSN : 0975-7384
CODEN(USA) : JCPRC5

Evaluation of antioxidants in ethanol extracts of *Limoniastrum guyonianum* (Zeïta) in Sahara of Algeria

Assia Belfar*, Mohamed Hadjadj, Messaouda Dakmouche and Zineb Ghiaba

Univ Ouargla, fac. des mathématiques et des sciences de la matière, Lab. valorisation et promotion des ressources sahariennes (VPRS), Ouargla, Algeria

ABSTRACT

The objective of the present study was to evaluate the in vitro antioxidant activity of the ethanolic extract of Limoniastrum guyonianum from Algeria. The plant was evaluated using the free radical scavenging activity of the 1.1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical (DPPH), reducing power assay and Phosphomolybdenum method. Total phenolic content (TPC) was measured using a Folin–Ciocalteu assay. Total flavonoid content (TFC) was measured by aluminum chloride colorimetric assay. Phenolic compounds was found in the L. guyonianum of El Oued region (LE)(south of Algeria) from (11.39 to 91.51 mg GAE/100 g DW) and L. guyonianum of Ouargla region (LO)(south of Algeria)from (15.51 to 75.81mg GAE/100 g DW). Effective scavenging Concentration (IC_{50}) On DPPH radical ranged from (0.11 to 0.16 mg/l) in LO, and ranged from (0.18 to0.25 mg/l) in LE. The AEAC values of the L. guyonianum ranged from (1.8 to 2.16mM) in LO, and ranged from (0.55 to 2.14mM) in LE. The Phosphomolybdate antioxidant activity of the plant extracts ranged from (1.25 ± 0.07 to 7.94 ± 0.06 mM).

Key words: *Limoniastrum guyonianum*, Phytochemical Screening, Phenolics compounds, Flavonoid compound, Antioxidant activity, DPPH, Reducing power, Phosphomolybdate.

INTRODUCTION

The commercial development of plants as sources of antioxidants to enhance health and food preservation is of current interest. Epidemiological studies have suggested positive associations between the consumption of phenolic-rich foods or beverages and the prevention of diseases. These effects have been attributed to antioxidant components such as plant phenolics, including flavonoids [1].Herbal medicines are an important part of the culture and traditions of African people. Today, most of the population in urban South Africa, as well as smaller rural communities, is reliant on herbal medicines for their health care needs. Apart from their cultural significance, this is because herbal medicines are generally more accessible and affordable [2].*Limoniastrum guyonianum (*Zeïta*)* is a plant covered with calcareous concretions of 20 to 40 cm height, having erect branches, linear and semi-cylindrical leaves of 30 to 50mm, the sessiles are surrounding the stem Figure1[3].this endemic species belongs to Plumbaginaceae [4]. Has been used in traditional medicines to treat gastric infections. It has also been employed as an anti-bacterial drug in the treatment of bronchitis [5].Free radical induced oxidative damage is involved in the pathogenesis of many chronic and degenerative diseases, [6] such as cardiovascular disease [7, 8] cancer, diabetes [9] AIDS and infertility [10].These natural antioxidants or other compounds that can neutralize free radicals may be of central importance in the prevention of vascular diseases, some forms of cancer [11].

The present study deals for the first time the comparison of phytochemical screening, total phenolic content and Antioxidant activity of two *Limoniastrum guyonianum* (Zeïta) from Ouargla and El Oued regions in Saharan Algeria using Ethanol solvent.

Available online at www.derpharmachemica.com

ISSN 0975-413X
CODEN (USA): PCHHAX

Der Pharma Chemica, 2016, 8(21):31-34
(http://www.derpharmachemica.com/archive.html)

Antibacterial Activity of *Limoniastrum guyonianum* Medicinal Plant Used in Algerian Traditional Medicine

Assia Belfar[1], Mohamed Hadjadj[1], Messaouda Dakmouche[1], Cheyma Bensaci1, Mahdi Belguidoum[1], Zineb Ghiaba[1], Youcef Cherbi[2]

[1]*Laboratory of Valorization and Promotion of Saharan Resources (VPRS), University of Ouargla, 30000 Ouargla, Algeria*

[2]*Laboratoire Central, Public Institution Ouargla, Algeria*

ABSTRACT

In the present study, evaluation of antibacterial activity of Acetic Acid extracts of medicinal plant Limoniastrum guyonianum from Ouargla and El Oued regions (Algeria) against three bacteria strains: Staphylococcus aureus (ATCC 6538), Escherichia coli (ATCC 25922) and Pseudomonas aeruginosa (ATCC 9027) was done by using disc agar diffusion method. Acetic Acid extracts showed antibacterial activity against all the tested strains. Diameter inhibition values ranged in extracts of L. guyonianum Ouargla (LO) from 15 mm to 24.3333 mm, while diameter inhibition values ranged in extract of L. guyonianum El Oued (LE) from 12 mm to 24.3333 mm.

Keywords: *Limoniastrum guyonianum*; Antibacterial activity; Disc diffusion method; *Staphylococcus aureus*; *Escherichia coli*; *Pseudomonas aeruginosa*

INTRODUCTION

Bacterial infections are still among the major cause of morbidity and mortality worldwide; the situation is complicated by the appearance and emergence of multidrug resistant strains. The spread of bacterial phenotypes propels the search of novel antibacterials to combat phenotypes [1].

The most critical problem related with health and causes of mortality rates in society is infectious disease [2]. Since ancient times, medicinal plants have provoked interest as sources of natural products. They have been screened for their potential uses as alternatives remedies for the treatment of many infectious diseases. Plant products are rich sources of a variety of biologically active compounds, mainly phenolics, and these phytochemicals have been found to possess various biological properties like antioxidant and antimicrobial potentials [3,4]. Plants have long been used as the primary source for human treatment, and according to World Health Organization (WHO)'s report, approximately 80% of the world population rely on plants or derived products for their treatment. Lots of evidence showed that plants, especially traditional herbs, represent potential source of new anti-infective agents. They could markedly mitigate infectious diseases, but lack adverse side effects which are often associated with traditional antimicrobial agents, including hypersensitivity, allergic reaction, and immunosuppression [5]. New therapy classes of antibiotics have become a popular choice to reduce antibiotic resistance. However, antibiotic resistance is difficult to reduce. One strategy to avoid this is by using alternative therapeutic agents from plants that are effective against antibiotic resistant bacteria, safe and have low cost [6,7].

In our search of antibacterials from botanical source, we designed the present work to investigate in vitro the antibacterial activity of the Acetic Acid extracts of *L. guyonianum* medicinal plant.

الملتقيات العلمية

العالمية

1- Belfar Assia, Hadjadj Mohamed,Dakmouche Messaouda, Belguidoum Mahdi and Bensaci Cheyma, 4ème Congrès International de Biodiversité Végétale et de Biotechnologie: Evaluation antioxidants and Antibacterial Activity of *Limoniastrum guyonianum* Medicinal Plant Used in Algerian Traditional Medicine: Marrakech 6-7 Octobre 2017.

2- Belfar Assia, Hadjadj Mohamed,Dakmouche Messaouda, Belguidoum Mahdi and Bensaci Cheyma, Séminare International Sur Les Plantes Médicinales:Comparison Between Antioxidant and Antibacterial Activity of Medicinale Plant *Limoniastrum guyonianum* From El Oued and Ouargla Regions: El Oued 17-18 janvier 2018.

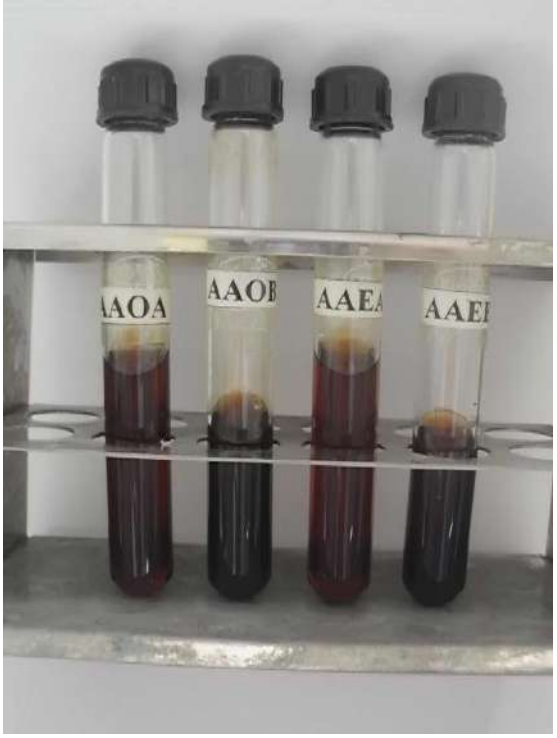
الوطنية

1- Assia Belfar, Mohamed Hadjadj, Messaouda Dakmouche, Mahdi Belguidoum and Cheyma Bensaci,1er Seminaire National“ Phytotherapie & Sante”. Totalphenolic content and Antioxidant activity of Medicinal Plant *Limoniastrum guyonianum* (Zeïta) from South Algeria: Blida 16, 17 et 18 Mai 2017.

2- Belfar Assia, Hadjadj Mohamed, Dakmouche Messaouda, Belguidoum Mahdi and Bensaci Cheyma, Seminaire National “Valorisation des Substances Naturelles”.Study the Antibacterial Activity of plant *Limoniastrum guyonianum* From El Oued Region: El Oued 11, 12 October 2017.

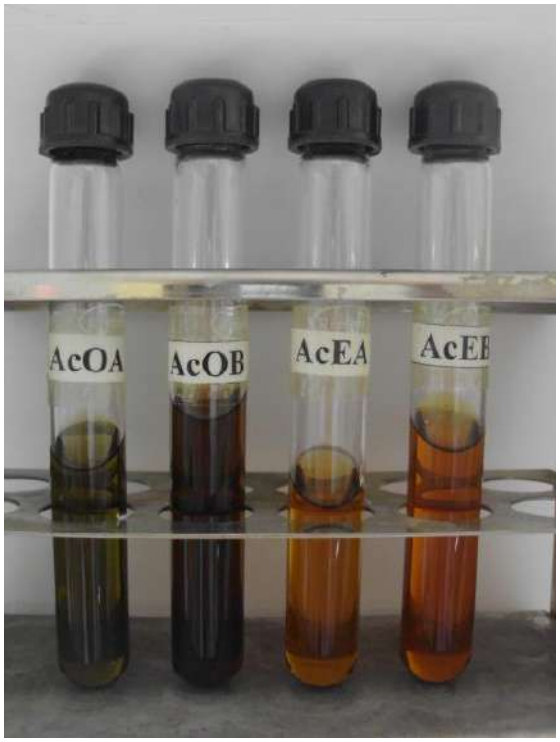
3- Belfar Assia, Hadjadj Mohamed, Dakmouche Messaouda, Belguidoum Mahdi and Bensaci Cheyma, Séminaire National “les Plantes Spontanées”. Antioxidant and Antibacterial activity of plant *Limoniastrum guyonianum* from Ouargla region: Ghardaïa 15 Novembre 2017.

:



الشكل (أ): مستخلصات النظام ($Ac.A/H_2O$)

الشكل (ب): مستخلصات النظام ($MeOH/H_2O$)



الشكل (ج): مستخلصات النظام (At/H_2O)

الشكل (د): مستخلصات النظام ($EtOH/H_2O$)