رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الكيمياء

رسالة محضرة لنيل شهادة الدكتوراه LMD

تخصص: التحليل الفيزيوكيميائي و فعالية العناصر الجزيئية

إعداد:رويحه الزهرة

بعنوان

تأثير حموضة الوسط على مردود الاستخلاص و فعالية المستخلص المائي لأوراق النخيل.

نوقشت يوم:2018/07/01

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

د.ذوادي علي رئيسا	أستاذ محاضر (أ)	جامعة قاصدي مرباح ورقلة
أد.وهراني محمد رضا مقررا	أستاذ التعليم العالي	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
أد.دندوقي حسين مناقشا	أستاذ التعليم العالي	جامعة قاصدي مرباح ورقلة
أد. لقصير بلقاسم مناقشا	أستاذ التعليم العالي	جامعة باجي مختار عنابة
أد.سقني لعجال مناقشا	أستاذ التعليم العالي	جامعة قاصدي مرباح ورقلة

2018/2017

الإهداء

إلى التي تعطي دون حدود أمي الحبيبة

إلى من شجعني على إتمام دراستي أبي العزيز

إلى قرة عيني وفلذة كبدي ابنتي ريتاج

إلى أختي الغالية و الوحيدة نهى

إلى إخوتي الأوفياء عبد الرحمان و خالد و طارق و احمد ياسين و معاذ

إلى كل الأحباب و الأقارب

إلى أستاذي الفاضل وهراني محمد رضا و لعويني صلاح الدين

إلى كل أساتذتي في جميع الأطوار الدراسية

إلى كل من ساعدني من قريب و من بعيد

لكل هؤلاء أهدي ثمرة جهدي في هذا العمل راجية من الله عز وجل أن يجعله

عملا صالحا متقبلا و ينفع به كل العباد.

شكر و عرفان

أبدا بحمد الله الذي وفقني و أعانني في انجاز هذا العمل المتواضع، و أصلي و اسلم حبيبنا و قدوتنا خاتم الأنبياء و إمام المرسلين سيدنا محمد .

و بعد ،،،

انه لمن الوفاء أن أشيد بدور الذين أعانوني بجهدهم و وقتهم لإخراج هذا البحث إلى الوجود. ففي مقام الاعتراف بالفضل و الجميل لكل من مد لي يد العون لإكمال الدراسة أتقدم بالشكر الجزيل لمعالي مدير جامعة قاصدي مرباح و رقلة، سعادة

الملخص

أجريت هذه الدراسة بهدف تثمين أوراق نخيل الغرس من الصنف *Phoenix dactylifera L* لمنطقة الوادي – الجزائر و التي تعتبر الدراسة عليها قليلة، إذ انصبت جل الدراسات على ثمرة التمر و نواتها،كما أن دراسة تأثير تغير معدل الحموضة لوسط الاستخلاص و التي قمنا بها في عملنا هذا تعتبر الأولى من نوعها. حيث تمت الدراسة على عينة من أوراق نخيل لمنطقة واد سوف و تم استخلاص المركبات الفينولية بها عن طريق اسخدام تقنية سوكسلي عند درجة حرارة 100م° و استعمل فيها الماء كمذيب أثناء عملية الاستخلاص، لكن تم تغيير قيم معدل حموضة وسط الاستخلاص بأخذ القيم التالية: (2،3،4،5،6،7). ليتم بعدها تقدير المركبات الفعالة و المحتوى الكلي للمركبات الفينولية و الفلافونويدية و

البروأنثوسيانيدين و الأنتوسيانين لهذا المستخلص، كما تم تقييم الخصائص المضادة للأكسدة لمستخلصات المركبات الفينولية بطريقة الأسر الجذري للجذر الحر DPPH· و الـ ABTS ، و بـــالـ β-Carotene و بالطرق الكيميائية و التي استعملنا فيها الاختبارات التالية: اختبار FRAP ، واختبار موليبدات الفوسفات، ثم تـم تقدير الفعالية المضادة للالتهاب باستعمال طريقة Soybean lipoxygenase و طريقة توليد النيتريك أوكسيد باستعمال كاشف Griess،كما تم تحليل المستخلصات الفينولية بتقنية الـ HPLC.

بينت النتائج جليا تأثير تغير الـ pH على مردود الاستخلاص و كذا كمية المحتوى الفينولي و فعاليته حيث لاحظنا أنه كلما قلت قيمة الـ pH يزداد مردود الاستخلاص،كما لاحظنا زيادة كل من المحتوى الكلي للفينولات و الفلافونويدات و البروأتوسيلنيدين و الأنتوسيانين و كذا الفعالية المضادة للأكسدة و الفعالية المضادة للالتهاب مع زيادة قيم pH وسط الاستخلاص من pH 2 إلى pH 6 حيث تبلغ أقصاها، ثم تبدأ بالتناقص بعد قيمة pH 6 . كما أظهرت هذه النتائج أن pH 6 يعتبر الأفضل من بين القيم الأخرى لمعدل حموضة الماء أثناء الاستخلاص، في حين أظهرت نتائج التحليل بتقنية الـ HPLC أيضا التباين الكبير من حيث أنواع المركبات المستخلصة عند كل قيمة pH و من حيث كميتها.

أظهرت كل هذه النتائج أن أوراق نخيل الغرس(*Phoenix dactylifera L*) هي مصدر جيد كمضادات للأكسدة ومضادات للالتهاب طبيعية يمكن الاستفادة منها بمذيب طبيعي ليس له أضرار جانبية على الصحة من جهة و اقتصادي من جهة أخرى و هو الماء. كما تبين أن أفضل قيمة لمعدل حموضة الماء كمذيب أثناء الاستخلاص كانت عند pH 6 .

الكلمات المفتاحية:أوراق النخيل،المحتوى الكلي للمركبات الفينولية، الفلافونويدات،الفعالية المضادة للتأكسد.

Abstract

This study was carried out with the aim of evaluating the leaves of the planting trees of the *Phoenix dactylifera L*. cultivar for the valley-Algeria region, where the study is low. Most studies focused on the fruit and dates of the dates. Is the first of its kind. A sample of palm leaves was studied for Wad Suf. The phenolic compounds were extracted by using the Soxhlet technique at a temperature 100 ° C and the water was used as solvent during the extraction process. However, the acidity values were changed in the extraction medium by taking the following values : (2,3,4,5,6,7). The effective compounds and the total content of phenolic compounds, flavonoids, proanthocyanidine and antocyanins were then evaluated. The antioxidant properties of phenolic compounds were evaluated by DPPH. ABTS, β-Carotene, and chemical methods. The following tests were used: the FRAP test and the phosphate molybdate test. The anti-inflammatory activity was evaluated using the Soybean lipoxygenase method and the nitric oxide method using the Griess detector. HPLC.

The results showed clearly the effect of pH change on the yield of the extract and the amount of phenolic content and its effectiveness. We observed that the lower the pH value, the higher the yield of the extract. We also noticed that the total content of phenols, flavonoids, protocellidine and antoxianin, With pH values increasing from pH 2 to pH 6 at maximum, and then decreasing after pH 6. These results also showed that pH 6 was considered to be the best of other pH values during extraction, while the results of the analysis HPLC technology also has contrast For large in terms of the types of compounds extracted at each pH value and in terms of quantity.

All of these results showed that *Phoenix dactylifera L* is a good source of antioxidants and natural anti-inflammatory agents that can be used with natural solvents that have no side effects on health and on the other hand, water. The best pH value of the solvent during extraction was also found at pH 6.

Keywords: palm leaf, total content of phenolic compounds, flavonoids, anti-oxidant activity.

Résumer

Cette étude a été menée en vue de la valorisation de la plantation de palmier à feuilles de la zone de classe *Phoenix dactylifera L* de la vallée - l'Algérie, qui est considéré comme l'étude par quelques-uns, comme concentré la majeure partie des études sur le fruit des dates et le noyau, et étudier l'effet de l'évolution du taux de pH d'extraction central et nous avons fait notre travail ce Est le premier de son genre. Lorsque l'étude a été réalisée sur un échantillon de feuilles de palmier de la vallée de la volonté et ont été établis phénolique de véhicules par les faits en utilisant la technologie Soxhlet à une température 100 ° C et l'eau utilisée comme solvant lors du processus d'extraction, mais modifié les valeurs de l'acidité de la vitesse d'extraction central en prenant les valeurs suivantes : (2,3,4,5,6,7). Pour être efficace estimer alors les véhicules et la teneur totale des composés et des Filawoonoadah phénolique et Albrooonthusianaedin et Alontoseanin de cet extrait, on a également évalué les propriétés antioxydantes des extraits de composés phénoliques de façon familles de radicaux libres de la racine du DPPH. Et l'ABTS, et β-carotène Pal et un moyen de produits chimiques que nous avons utilisé les tests suivants: Test de FRAP, tester le phosphate de molybdate, puis estimer l'efficacité de l'utilisation anti-inflammatoire de la méthode de soja lipoxygénase et générer méthode d'oxyde nitrique en utilisant le réactif de Griess, sous forme d'extraits analyse de la technologie Phenolic HPLC.

Les résultats montrent clairement l'impact de la modification du pH sur l'extraction de rendement et ainsi que la quantité de teneur en composés phénoliques et de l'efficacité où nous avons constaté que moins de la valeur du pH augmente la récupération de seuil, telle que l'augmentation a noté à la fois la teneur totale en phénols et des flavonoïdes et des Albroootoselnaedin et Alontoseanin et ainsi que antioxydant efficace et l'efficacité anti-inflammatoire avec des valeurs de pH accrues au milieu de l'extraction de pH 2 à pH 6, où le maximum, puis commence à diminuer après que la valeur de pH 6. comme ces résultats ont montré que le pH 6 est considéré comme le meilleur parmi d'autres valeurs pour le taux d'acidité de l'eau au cours de l'extraction, tandis que les résultats de l'analyse ont montré La technologie HPLC a également un contraste Pour les grands en fonction des types de composés extraits à chaque valeur de pH et en termes de quantité.

Tous ces résultats ont montré que les feuilles de palmier plantation (*Phoenix dactylifera L*) est une bonne source d'antioxydants et anti-inflammatoire peut prendre naturel avantage d'un solvant naturel n'a pas d'effets secondaires sur la santé d'une part et économique d'autre part et est de l'eau. Le meilleur pH du solvant lors de l'extraction a également été trouvé à pH 6.

Mots-clés: feuille de palmier, teneur totale en composés phénoliques, flavonoïdes, activité antioxydant.

الرموز

الرمز	بالعربية	بالاجنبية
A	الامتصاصية	Absorbance
ALT	إنزيم ألانين أمينو ترانسفيريس	Alanine transaminase
ATT	كمية البروأنتوسيانيدين الكلية	Total quantity of proanthocyanidine
AST	ناقلة الاسبارتات	Aspartate transaminase
AST	ناقمة الاسبارتات	Aspartate transaminase
BHT		Butylated hydroxytoluene
BHA	بوتيل هيدروكسي الأنيسول	Butylated hydroxyanisole
DPPH		2 ,2diphenyl-1-picrylhydrazyl
DW	الوزن الجاف	Dry weight
ECTE	مكافئ الكاتشين	Kachin equivalent
EGA	مكافئ حمض الغاليك	Gallic acide equivalents
ERE	مكافئ الروتين	Rutin Equivalents
FRAP	قدرة ارجاع الحديد في البلازما	The ferrric reducing abilityof plasma
F	معامل التمديد	Extension coefficient
GGT	ناقلة الببتيد غاما غلوتاميلا	Gamma-glutamyl transpeptidase
HPLC	كروماتوكرافية الطور السائل عالية الأداء	High performance liquid chromatography
I%	النسبة المئوية للتثبيط	The persentage of inhibition
IC_{50}	تركيز المستخلص الذي يثبط نصف كمية الجذر المتشكلة	The concentration (mg/l)of the extract that inhibited the formation of radical by 50 %
LDL	بروتين دهني منخفض الكثافة	Low-density lipoprotein
LDH	نازعة هيدروجين اللاكتات	Lactate dehydrogenase
LOX	انزيم الليبوجين	lipoxygenase
-M	التأثير الميزوميري الساحب للالكترونات	The attractive mesomeric effect of electrons
+M	التأثير الميزوميري المانح للالكترونات	The donor mesomeric effect of the electron
MW	الوزن الجزيئي	Molecular weight
MA	الامتصاصية المولارية	Molecular absorption
PI	كمون التأين	Cumin ionization
pH	الأس الهيدروجيني	Potentiel d'hydrogène
PM	موليبدات الفوسفات	phosphomolybdenum
ROS	أصناف الأكسجين الفعالة	Reactive oxygen species
R%	النسبة المئوية للمردود	Percentage of the yield
SD	معيار التغير	Sandard deviation
TBHQ		Tert-Butylhydroquinone
TPC	كمية الفينولات الكلية	Total quantity of phenols
TFC	كمية الفلافونويدلات الكلية	Total flavonoids
UV	مطيافية ما فوق البنفسجي و المرئي	Ultraviolet and visible spectroscopy
λ	الطول الموجي	wave length

فهرس المحتويات

المحتوى	الصفحة
الإهداء	
شكر و عرفان	
الملخص	
الرموز	

فهرس المحتويات	
قائمة الجداول	
قائمة الأشكال	
مقدمة عامة.	01
المراجع	03
الجزء النظري	
الفصل الأول: عموميات حول نخيل التمر	
I. عموميات حول نخيل التمر	04
I.1. أصل نخيل التمر	04
I .2. مناطق توزع نخيل التمور في العالم	05
I.3.مناطق توزع نخيل التمور في الجزائر	05
I.4. توزع أصناف التمور في الجزائر	06
I.5. إنتاج التمور في العالم و في الجزائر	07
I.6. التصنيف النباتي لنخلة التمر	09
I.7. مورفولوجيا نخلة التمر	10
I.7. 1. النظام الجذري	10
I.7. 2. الجذع	11
I.7. 3. الجريد (السعف)	11
I.7. 4. الجمارة	12
I.7. 5.الطلع	13
I.7. 6. العرجون	13
I.7. 7. الأزهار	13
I.8. وصف ثمار النخيل	14
I.8. 1. مراحل نمو و تطور ثمار النخيل	14
I.8. 2. مكونات ثمرة النخيل	16
I.8. 3. قوام التمر عند النضج	17
I.9. استعمالات شجرة النخيل وأجزائها	17
I.10. التركيب الكيميائي للتمر	18
I.11. التركيب الكيميائي لنوى التمر	25
I.12. التطبيقات الطبية للتمور	26
المراجع	28
الفصل الثاني: الدراسة الفيتوكيميائية لمنتجات الأيض الثانوي	
II- الدراسة الفيتوكيميائية لمنتجات الأيض الثانوي	35
II.1. متعددات الفينول	35
II.2.تصنيف متعددات الفينول	36
II.2.1. متعددات الفينول الأحادية	36
II.2.2.التانينات	40
II.3.الخصائص الكيميائية لمتعددات الفينول	41
المراجع	44
الفصل الثالث: الجذور الحرة و مضادات الأكسدة	
III- الجذور الحرة و مضادات الأكسدة و الالتهاب	45
III-1- الجذور الحرة و مضادات الأكسدة	45
III-1- 1- الجذور الحرة	45
III-1- 2- آلية تشكل الجذور الحرة	47

III-1-3- مضادات الأكسدة	48
III-1-3-1- شروط فاعلية مضادات الأكسدة	48
III-1-3-2- تصنيف مضادات الأكسدة	48
III-1-3- 3- آلية عمل مضادات الأكسدة	52
III-1-3-4- الآثار الجانبية لمضادات الأكسدة	53
III-2- مضادات الإلتهاب	53
المراجع	55
الفصل الرابع:الجزء العملي	
I- الجزء العملي	58
I-1- مواد و طرق الدراسة	58
I-1- 1- المواد الكيميائية	58
I-1-2- الأجهزة	59
I-1-3- جمع العينات	59
I-1-4- استخلاص المركبات الفينولية و تقدير كميتها	59
I-1-4-1- استخلاص المركبات الفينولية	59
I-1- 4-2- تقدير كمية المركبات الفينولية الكلية	60
I-1- 4-3- تقدير كمية مركبات الفلافونويدات الكلية	62
I-1 -4-4- تقديركمية مركبات البروأنتوسيانيدين الكلية	63
I-1-4-5- تقديركمية مركبات الأنتوسيانين الكلية	65
I-1-5- طرق تقدير الفعالية المضادة للأكسدة	67
I-1-5-1- اختبار الـ DPPH	67
I-1-5-2- اختبار الأسر الجذري بـــ ABTS	69
I-1-5-3- اختبار الأسر الجذري بـــالـ β-Carotene	69
I-1-5-4- اختبار القدرة الإرجاعية للحديد	70
I-1-5-5- اختبار موليبدات الفوسفات	72
I- 1-6- طرق تقدير الفعالية المضادة للالتهاب	74
I- 1-6--1 طريقة Soybean lipoxygenase	74
I- 1-6-2- طريقة توليد النيتريك أوكسيد باستعمال كاشف Griess	75
I-1-7- تحليل المركبات الفينولية بكروماتوغرافيا الطور السائل في ضغط عالي HPLC	76
I-1-7-1- مكونات التجهيز الخاص بـــ HPLC	76
I-1-7-2- الشروط التجريبية المستعملة بتقنية HPLC	77
I-1-7-3- الكروماتوغرام العياري	77
I- 2- النتائج و مناقشتها	85
I-2-1- مردود الاستخلاص و المركبات الفينولية	85
I-2- 2- الفعالية المضادة للأكسدة	90
I-2- 3- الفعالية المضادة للالتهاب	93
I-2- 4- نتائج تحليل المركبات الفينولية بالـ HPLC	93
I-3- دراسة علاقة الإرتباط	102
المراجع	106
خلاصة عامة	109
الملحق	---

قائمة الجداول

المحتوى	الصفحة
الجزء النظري	
الفصل الأول: عموميات حول نخيل التمر	
جدولI.1. توزع أصناف التمور في الجزائر	06
الجدولI.2. إنتاج التمر و المساحة المحصودة في بعض الدول العربية	07
الجدولI.3. إنتاج التمر و المساحة المحصودة في بعض ولايات الوطن	08
الجدولI.4. أهم الاملاح المعدنية الموجودة في لحمية التمر	20
الجدولI.5. أهم الاملاح المعدنية الموجودة في نوى التمر	26
الفصل الرابع:الجزء العملي	
الجدول IV.1. مردود الاستخلاص لأوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم PH مختلفة	86 87
الجدول IV.2. كمية الفينولات الكلية ، كمية الفلافونويدات الكلية، كمية البروأنثوسيانيدين الكلية ، كمية الأنتوسيانين الكلية لأوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة	91
الجدول IV.3. الفعالية المضادة للأكسدة عن طريق اختبار الـ DPPH و اختبار ABTS و اختبار القدرة الارجاعية للحديد و اختبار موليبدات الفوسفات	92 93
الجدول IV .4. الفعالية المضادة للأكسدة عن طريق اختبار β-Carotene	
الجدول IV .5. الفعالية المضادة للالتهاب عن طريق توليد النيتريك أوكسيد باستعمال كاشف Griess و طريقة Soybean lipoxygenase	102
جدول IV .6.تراكيز المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH المختلفة	103
جدول IV .7. علاقة الارتباط للمركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH المختلفة مع مختلف الطرق المستعملة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة و الفعالية المضادة للالتهاب	

قائمة الأشكال

المحتوى	الصفحة
الجزء النظري	
الفصل الأول: عموميات حول نخيل التمر	
الشكل I.1. مناطق توزع نخيل التمور في العالم	05
الشكل I. 2. يوضح أجزاء النظام الجذري	11
الشكل I. 3. يوضح أجزاء السعفة (الجريدة)	12
الشكل I. 4. يوضح أجزاء نخلة التمر	14
الشكل I. 5. يوضح صيغ الكاروتينات الموجودة في التمر	22
الشكل I. 6. يوضح بنية الأنتوسيانين الموجودة في التمر	24
الشكل I. 7. يوضح بنية البروسانيدينات الموجودة في التمر	24
الفصل الثاني: الدراسة الفيتوكيميائية لمنتجات الأيض الثانوي	
الشكل II. 1. يوضح صيغة حمض الشيكيميك	35
الشكل II-2- تصنيف متعددات الفينول	36
الشكل II.3. يوضح صيغ الأحماض الفينولية الموجودة بالتمر	37
الشكل II. 11. يوضح صيغ الوحدة الأساسية للفلافونيد	38
الشكل II. 12. يوضح الأقسام الرئيسية للفلافونيدات	39
الشكل II. 13. يوضح الوظائف الفعالة للفلافونيدات في خاصية ضد الأكسدة	40
الشكل II. 14. الأشكال الميزوميرية للفينول	41
الشكل II.15. التأثير الكاره للماء (هيدروفوب)	42
الفصل الثالث: الجذور الحرة و مضادات الأكسدة	
الشكل III.1. نشأة الجذور الحرة انطلاقا من الأكسجين	46
الفصل الرابع:الجزء العملي	
الشكل IV. 1. المنحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الغاليك	61
الشكل IV. 2. المنحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز الروتين	62
الشكل IV. 3. المنحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز الكاتشين	64
الشكل IV. 4. المنحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز السياندين -3- غلوكوزيد عند طول موجي 510 nm	66
الشكل IV. 5. المنحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز السياندين -3- غلوكوزيد عند طول موجي 700 nm	66
الشكل IV. 6. المنحنى العياري للإمتصاصية بدلالة تركيز كبريتات الحديد الثنائي	71
الشكل IV. 7. المنحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الأسكوربيك	73
الشكل IV. 8. كروماتوغرام خليط المركبات العيارية	78
الشكل IV. 9. كروماتوغرام حمض الاسكوربيك (محلول قياسي)	79
الشكل IV. 10. كروماتوغرام حمض الغاليك (محلول قياسي)	79
الشكل IV. 11. كروماتوغرام حمض كلوروجينيك (محلول قياسي)	80
الشكل IV. 12. كروماتوغرام حمض الكافييك (محلول قياسي)	80
الشكل IV. 13. كروماتوغرام الفانيلين (محلول قياسي)	81
الشكل IV. 14. كروماتوغرام الروتين (محلول قياسي)	81

الشكلIV .15. المنحنى العياري لحمض الأسكوربيك	82
الشكلIV .16. المنحنى العياري لحمض الغاليك	82
الشكلIV .17. المنحنى العياري لحمض الكلوروجينيك	83
الشكلIV .18. المنحنى العياري لحمض الكافييك	83
الشكلIV .19. المنحنى العياري للفانيلين	84
الشكلIV .20. المنحنى العياري للروتين	84
الشكل IV.21. يوضح مردود الاستخلاص لأوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة	85
الشكل IV.22. كمية الفينولات الكلية ، كمية الفلافونويدات الكلية، كمية البروأنثوسيانيدين الكلية لأوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة	88
الشكلIV .23.الفعالية المضادة للأكسدة عن طريق اختبار الـ DPPH	90
الشكل IV.24. نسبة تثبيط LOX لأوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة	94
الشكل IV.25. نسبة التثبيط باختبار الأسر الجذري لأوكسيد النيتريك لأوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة	94
الشكل IV .26. كروماتوغرام المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH=2	95
الشكل IV .27.كروماتوغرام المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH=3	96
الشكل IV .28.كروماتوغرام المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH=4	97
الشكل IV .29.كروماتوغرام المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH=5	98
الشكل IV .30.كروماتوغرام المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH=6	99
الشكل IV .31.كروماتوغرام المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH=7	100

مقدمة عامة

تحظى نخلة التمر على مكانة مرموقة لدى الإنسان إذ تعد من الأشجار المباركة التي شرفها الله تعالى بذكره لها في القران في ستة آيات قرآنية نذكر منها قوله تعالى ﴿ وهزي إليك بجذع النخلة تساقط عليك رطبا جنيا﴾ (الآية 25 من سورة مريم). كما ورد ذكرها في الكثير من الأحاديث النبوية مثل قوله صلى الله عليه و سلم (أطعموا نساءكم التمر في نفاسهن فانه كان طعام مريم حين ولدت، و لو علم الله طعاما خيرا من التمر لأطعمها إياه).

تنتشر نخلة التمر في الوطن العربي في المناطق الجافة و شبه الجافة و التي تشكل نسبة 90 % من مساحته من موريتانيا حتى الخليج العربي، كما أن عدد أشجار النخيل وصل إلى ما يقارب 90 مليون نخلة تنتج 75 % من الإنتاج العالمي للتمور [1]. بينما احتلت الجزائر المرتبة الرابعة عالميا سنة 2012 من حيث كمية الإنتاج [2].حيث تمتلك ما يفوق 18 مليون نخلة بأكثر من 900 نوع من التمور [3].

و نظرا لأهمية أشجار النخيل و ثمارها من الناحية الاقتصادية و الاجتماعية و البيئية اتبعت الدولة الجزائرية سياسات زراعية من أجل تطوير قطاع النخيل من خلال زيادة عدد أشجار النخيل و مسح الديون عن الفلاحين و دعمهم ماديا. إلى أن هذا القطاع بقي يعاني من مشاكل عديدة من ضمنها مشاكل في التسويق و الإنتاج.

و لعدم وجود دراسات متعلقة بفعالية المركبات الفعالة بأوراق النخيل، خاصة ما يتعلق منها بتأثير تغير معدل حموضة وسط الاستخلاص على مردود و فعالية المركبات الفينولية المستخلصة جاءت هذه الدراسة لتحقق الأهداف التالية:

- استخلاص المركبات الفينولية الموجودة بأوراق النخيل لصنف *Phoenix dactylifera L* بواسطة الماء عند قيم متغير لمعدل الحموضة (pH)
- تقدير الكمية الكلية لمتتعدد الفينول و الفلافونويدات و البروأنثوسيانيدين و الأنتوسايانين الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق النخيل
- تقدير الفعالية المضادة للأكسدة و الالتهاب للخلاصة الخام لأوراق النخيل *Phoenix dactylifera L* بطرق كلاسيكية
- تقدير كمية بعض المركبات الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق النخيل بتقنية الـ HPLC

قسمت هذه الأطروحة إلى جزأين الأول جزء نظري يحتوي على 3 فصول، حيث يعالج الفصل الأول عموميات حول نخيل التمر بالتطرق إلى أصل نخيل التمر و مناطق توزعه و إنتاجه و التصنيف النباتي لنخلة التمر و استعمالاتها و التركيب الكيميائي لثمرة التمر و التطبيقات الطبية لها،أما الفصل الثاني فيتضمن دراسة فيتوكيميائية لمنتجات الأيض الثانوي خاصة المركبات التي ستتم دراستها في الجزء العملي مثل متتعددات الفينول و الفلافونويدات و البروأنتوسيانيدين و الأنتوسايانين بينما يعالج الفصل الثالث الجذور الحرة و مضادات الأكسدة و مضادات الالتهاب.أما الجزء الثاني فهو الجزء العملي حيث يعالج فيه كل من مواد و طرق الدراسة المستعملة لاستخلاص المركبات الفينولية و تقدير كميتها من أوراق نخيل الغرس بتقنية سوكسلي باستعمال الماء كمذيب أثناء عملية الاستخلاص و لكن عند قيم pH مختلفة (2 7)، و طرق تقدير الفعالية المضادة للأكسدة و الفعالية المضادة للالتهاب بتحديد مبدأ كل طريقة و آليتها و تحليل المركبات الفينولية بالعينات المستخلصة بتقنية HPLC ثم عرض كل النتائج المتحصل عليها و مناقشتها.

المراجع

المراجع بالعربية

[1].عبد الباسط عودة ابراهيم، 2011 ، زراعة النخيل وانتاج التمور في العراق (www.iraqi-datepalms.net)

المراجع باللاتينية

[2].FAOSTAT, (2012): All databases. Agricultural data. Agricultural production indices (http://www.faostat.fao.org/, visited 12 février 2014.

[3].Hannachi S., Khitri D., Benkhalifa A., Brac de la Perrière R. A., (1998): Inventory variety of palm Algeria, National Agency for Education and publishing (ANEP), Algeria, 12 p

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول نخيل التمر

I. عموميات حول نخيل التمر

1.I. أصل نخيل التمر

اعتمد الباحثون في دراستهم لتحديد أصل النخيل على الاكتشافات الجيولوجية و عدد الأنواع التي يحتويها كل جنس ولهم فيها أراء مختلفة ، فمن الآراء نجد الرأي القائل أن النخيل المثمر الموجود عندنا حاليا جاء أصله من نخيل الزينة المنتشرة في المناطق الممتدة ما بين غرب الهند و جزر الكناري [1،2]

وهناك رأي ثاني يقول أن منشأ النخيل منذ عصور ما قبل التاريخ كان في المنطقة شبه الجافة الممتدة بين السنغال و حوض الأندلس [3].

و رأي ثالث ينسب أصل النخيل إلى الخليج العربي و هو للعالم الايطالي إدواردو بكاري

و هناك من يرجع أصل النخيل إلى العراق حيث يمتد عمر النخلة إلى أكثر من أربعة آلاف سنة قبل الميلاد ونظرا لأهميتها الاقتصادية فقد كانت النخلة مقدسة عند السوماريين و البابليين و الآشوريين. كما وجدت بعض النقوش التي تعود إلى عصر أسرحدون 669 – 680 ق.م. كما كان للنخيل رعاية خاصة في شريعة حمورابي. تقدمت زراعة النخيل إلى شمال العراق لتصل إلى المناطق الساحلية لإيران ثم إلى وادي الهندوس [3].

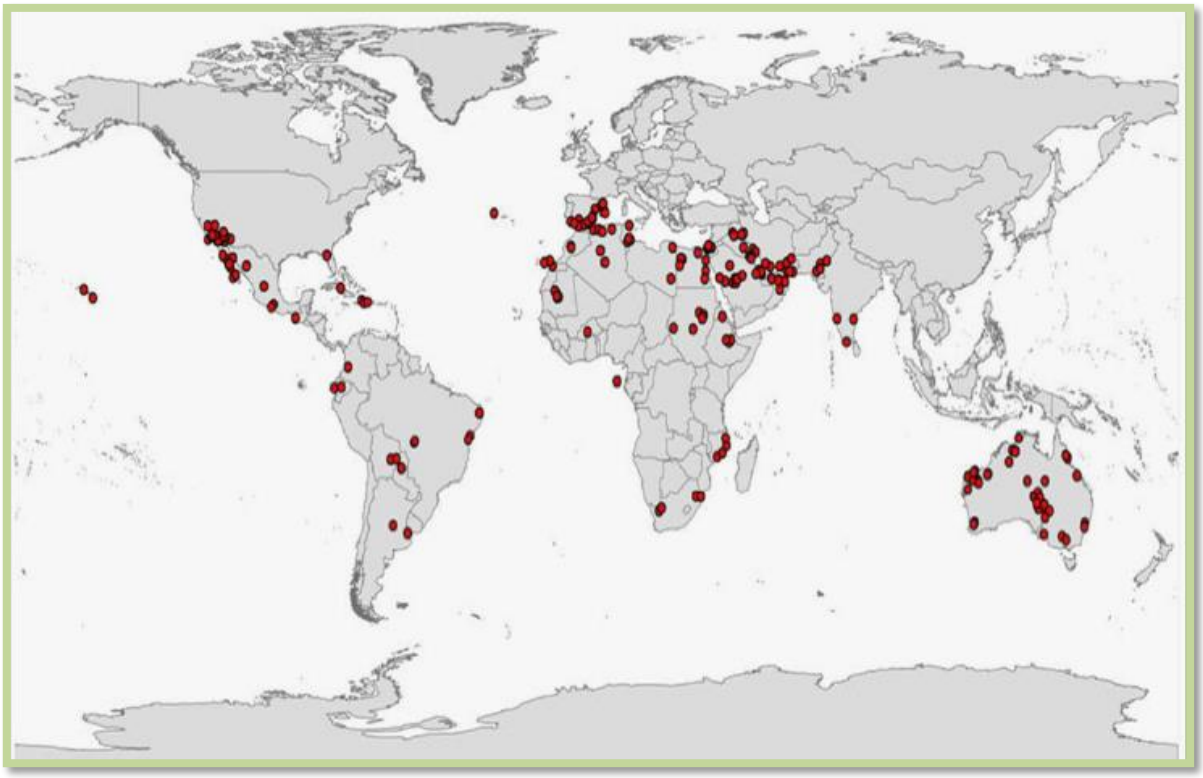
ومنهم من يقول أن أصل النخيل في مصر مستندين على أول تصوير هيروغنيمي لنخيل التمر في ydos Ab حيث ترجع إلى حوالي 3000 سنة قبل الميلاد. كما وجد الدكتور رين هارت في مقبرة الرزيقات مومياء ملفوفة بحصير من سعف النخيل.و استعان المصريون في بناء سقوف المنازل والمقابر

بجذوع النخيل مثل ما هو عليه الحال بمقبرة رعور بالجيزة (حوالى2720 سنة ق.م). لتتقدم بعدها زراعة النخيل إلى ليبيا ومنه انتشرت إلى المغرب العربي وبعدها إلى مالي و النيجر و التشاد حيث ساعد على انتشاره و جود الجمال و القبائل الرحالة.

هناك بعض الآراء تتحدث بان أصل النخيل يعود إلى دول أوروبا (فرنسا، بلجيكا،ألمانيا، انكلترا) و أخرى إلى بعض الأماكن من أمريكا الشمالية وذلك لاستكشاف الباحثين لتنقيبات جيولوجية بهذه المناطق[1].

2.I. مناطق توزع نخيل التمور في العالم

يوضح الشكل (1.I) المناطق التي يتوزع بها نخيل التمور حيث نلاحظ انه موجود بمناطق الشرق الأوسط و آسيا و العراق و إيران و شمال إفريقيا و غرب الولايات المتحدة الأمريكية و أمريكا الوسطى و الجنوبية و جنوب أوروبا وفي استراليا و ... [4].



الشكل 1.I. مناطق توزع نخيل التمور في العالم [5]

3.I.مناطق توزع نخيل التمور في الجزائر

للجزائر ثلاث مناطق رئيسية لتوزع النخيل و هي:

- **المنطقة الأولى:** تقع بين خطي عرض 30.5 و 35.5 درجة أي منطقة الواحات الواقعة بشمال الصحراء (بسكرة، طولقة، واد سوف، واد ريغ، ورقلة، متليلي، غرداية، بريان).
- **المنطقة الثانية:** تقع بين خطي عرض 26 و 30.5 درجة أي بوسط الصحراء (المنيعة، توات، تيدكليت، الساورة،بني عباس بالجنوب الغربي)
- **المنطقة الثالثة:** تقع بين خطي عرض 22 و 26 درجة و هي منطقة جنوب الصحراء (تمنراست، جانت) [6].

4.I. توزع أصناف التمور في الجزائر

يختلف عدد و نوع أصناف التمور في الجزائر من منطقة إلى أخرى كما يوضحه الجدول (1.I) :

الجدول1.I. توزع أصناف التمور في الجزائر[6]

المنطقة	عدد أصناف التمر بكل منطقة		أمثلة عن بعض الأصناف
المنطقة الأولى (شمال الصحراء)	56 صنف	4 أصناف رئيسية	دقلة نور، الغرس، دقلة بيضاء، مش دقلة
		11 صنف ثانوي	تانتبوشت، تيليسين، تافزوين، ايتيما، عجينة تامجهورت
		41 صنف قليل الانتشار	الحمراية، لولو، علي أوراشد، تاتي ،...
المنطقة الثانية (وسط الصحراء)	8 أصناف	4 أصناف رئيسية	لحميرة، تيناصر،تقازة،تقربوشت
		4 أصناف ثانوية	فرانة،تيمدويل،تاشروين،تيناقور
المنطقة الثالثة (جنوب الصحراء)	16 صنف		تلريان، تاتملات، عين تاكوست...

5.I. إنتاج التمور في العالم و في الجزائر

شهد إنتاج التمور في الجزائر ارتفاعا بحيث انتقل من 600.096 طن سنة 2012 إلى حوالي 1.100.000 طن سنة 2017 منها 3 % موجهة للتصدير، حسبما أكدته المديرة العامة للغرفة الجزائرية للتجارة و الصناعة بالجزائر العاصمة[7]

كما كشفت دراسة نُشرت في المؤتمر الدولي الثاني للنخيل، عام 2016، أن مصر تحتل المركز الأول، تليها السعودية، ثم إيران، فالإمارات، ثم الجزائر كما يشير الجدول (2.I)[8].

الجدول2.I. إنتاج التمر و المساحة المحصودة في بعض الدول العربية[8]

الدولة	المرتبة	الإنتاج السنوي بالطن	النسبة من الإنتاج

			العالمي ٪
مصر	01	مليون و 465 ألف طن	18
المملكة العربية السعودية	02	ما يقارب المليون طن	15
إيران	03	ما بين 900 ألف و مليون طن	14
الإمارات العربية المتحدة	04	ما بين 750 و 800 ألف طن	14
الجزائر	05	700 ألف طن	9

حسب أحدث إحصائيات وزارة الفلاحة والتنمية الريفية (2015) فإن زراعة النخيل في الجزائر تغطي مساحة تقدر بحوالي 167 ألف هكتار لعدد من أشجار النخيل قدرت بأكثر من 18.6 مليون نخلة و يقدر إنتاج التمور كل الأصناف بحوالي 990 ألف طن.
إن المنا طق المشهورة بزراعة النخيل تقع غالبا في جنوب الأطلس الصحراوي وتغطي 17 ولاية (في الواقع 16 ولاية فقط إذا ما استثنينا ولاية المسيلة التي فقدت مؤهلاتها في زراعة النخيل).

وتحتل ولاية بسكرة المرتبة الأولى بنسبة 27,4 من حيث المساحة الإجمالية و23,1 بالمئة من مجموع أشجار النخيل و41,2 بالمئة من الإنتاج الوطني للتمور متبوعة بولاية الوادي على التوالي بنسبة 22بالمئة، و22,4 بالمئة و 25 بالمئة . وهاتين الولايتين تستحوذ لوحدهما على ثلثي (2 \3) الإنتاج الوطني من التمور [9].
إنتاج التمر يتركز في معظم ولايات الجنوب كما هو موضح بالجدول (3.I):

الجدول3.I. إنتاج التمر و المساحة المحصودة في بعض ولايات الوطن [10].

الولاية	المساحة المزروعة (هكتار)	عدد الأشجار (شجرة)	عدد الأشجار المثمر(شجرة)	دقلة نور (القنطار)	الغرس (القنطار)	دقلة بيضاء (القنطار)
أدرار	27.354	3591565	2395164	0	0	782270
الأغواط	382	40276	13920	500	2900	2800
باتنة	192	28556	18238	2890	2210	4085

بسكرة	41.336	4133617	2889417	1090830	244970	531800
بشار	13.337	1518843	759567	0	0	227870
تمنراست	6.983	687100	447620	0	0	101650
تبسة	816	61500	25200	4875	8500	0
الجلفة	97	9880	3580	430	140	50
ورقلة	20.920	2389826	1893205	536230	141220	57000
البيض	858	67165	11933	30	6810	0
اليزي	1.220	125700	42760	350	8740	6220
تندوف	430	44856	13200	0	3600	0
الوادي	35.447	3657259	2689826	1011922	314470	214898
خنشلة	719	118142	83100	14600	35800	5500
النعامة	506	50600	16000	0	7800	0
غرداية	10.270	1191110	825100	150000	50000	160000
المجموع	160.867	17715095	12127830	2812657	1100160	2094143

6.I. التصنيف النباتي لنخلة التمر

منح لنخلة التمر تسمية *Phoenix dactylifera* من قبل Linne سنة 1734 ميلادي، حيث تعود التسمية Phoenix إلى التسمية اليونانية للتمر و هي مأخوذة من فينيقيا Phoenicia ، وهو اسم قديم لمدينة فينيقية، كما أن الفينيقيين هم من نشروا زراعته في البحر الأبيض المتوسط. أما بالنسبة لتسمية dactylifera فهي مشتقة من الاسم اللاتيني Dactylus و الذي يعني الشكل الإصبعي لشكل التمرة وهي مشتقة من كلمة دقل Dachel العبرية الأصل [11،12].

تصنف نخلة التمر حسب Linnaeus كما يلي [1،13]:

- **المملكة:**نباتية
- **الصف:** مغطاة البذور
- **الشعبة:** تصنف من نباتات الفلقة الواحدة

- **القبيلة:** تصنف من النباتات الوعائية المزهرة و هي ثنائية المسكن حيث نجد نخلة تحمل أزهارا ذكرية تسمي بالنخلة الذكر أو الفحل و نخلة أخرى تحمل أزهارا أنثوية تسمى النخلة الأنثى وهي التي تثمر [6].
- **الرتبة:** Palmae
- **العائلة:** Palmaeceae والتي تحتوي على 200 جنس
- **الجنس:** *Phoenix* حيث يحتوي على 1503 نوع
- **الصنف:** *dactylifera*

I.7. مورفولوجيا نخلة التمر

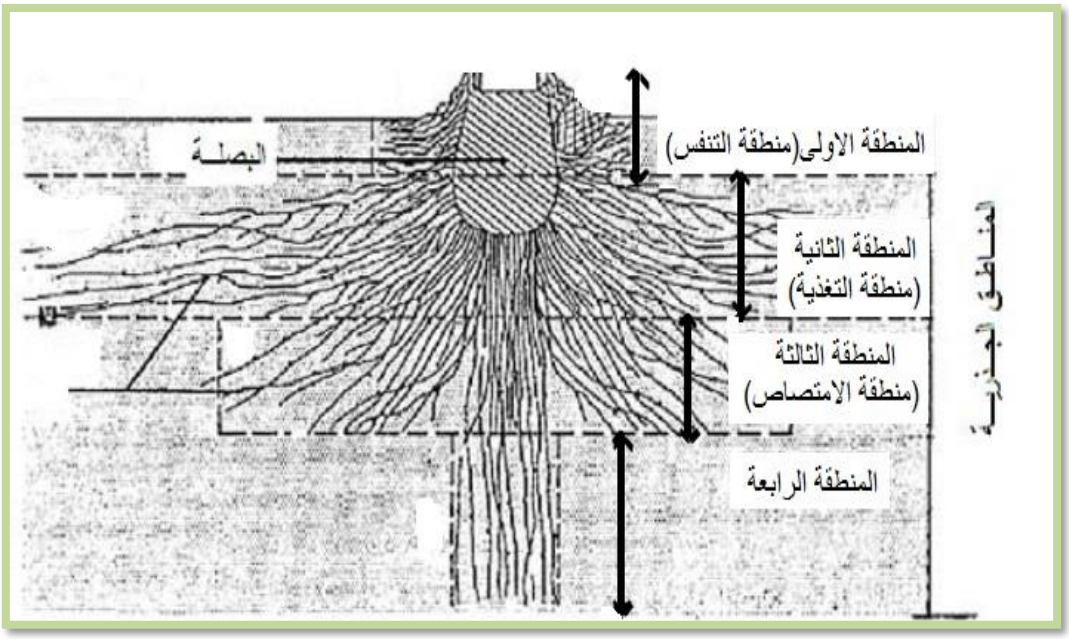
للنخلة كباقي الأشجار الأخرى جزء علوي هوائي و جزء سفلي أرضي و الشكل (I.4) يبين محتلف أجزاء نخلة التمر

I.7. 1. النظام الجذري

للنخيل جذور حزمية غير متشعبة إلا قليلا مكونة الجذير الثانوي (البصلة) و لهذه الأخير جذور ضخمة يظهر جزء منها فوق سطح التربة و ينقسم النظام الجذري إلى أربعة مناطق كما هو موضح بالشكل (I.2) :

- **المنطقة الأولى (منطقة التنفس):** سميت كذلك لاحتوائها على جيوب تنفسية وهي المنطقة العلوية لقاعدة النخلة (العجزية) عمقها لا يتجاوز 0.25 م و تنتشر عرضيا لمسافة 0.50 م من جذع النخلة.
- **المنطقة الثانية (منطقة التغذية):** وهي منطقة واسعة تحتوي على نسبة عالية من الجذور الأولية و الثانوية إذ تصل كثافة الجذور بها إلى 1000 جذر/م^2 وعمق يتراوح ما بين 0.90 و 1.50 م وتنتشر جانبا لمسافة 10.5 م.
- **المنطقة الثالثة (منطقة الامتصاص):**معظم جذورها جذور أولية بكثافة 200 جذر/ م^2 و عمق يتراوح ما بين 1.5 و 1.8 م، تعتمد أهميتها على نوع الزراعة ومستوى الماء الأرضي.

- **المنطقة الرابعة:** يتعلق عمقها بعمق المياه الجوفية فإذا كانت المياه الجوفية قريبة من سطح الأرض فان المنطقة الرابعة للنظام الجذري تندمج مع المنطقة الثالثة، أما إذا كانت المياه الجوفية بعيدة عن سطح الأرض فإنها تمتد لمسافات عميقة لامتصاص الماء[1، 6].



الشكلI .2. يوضح أجزاء النظام الجذري

I.7. 2. الجذع:

هو الساق الاسطوانية الممثلة للجزء العلوي للنخلة من قاعدة اتصاله بالتربة، يزداد طوله سنويا بمقدار ما بين 30 و 90 سم كما يمكن تقدير عمر النخلة من طولها.

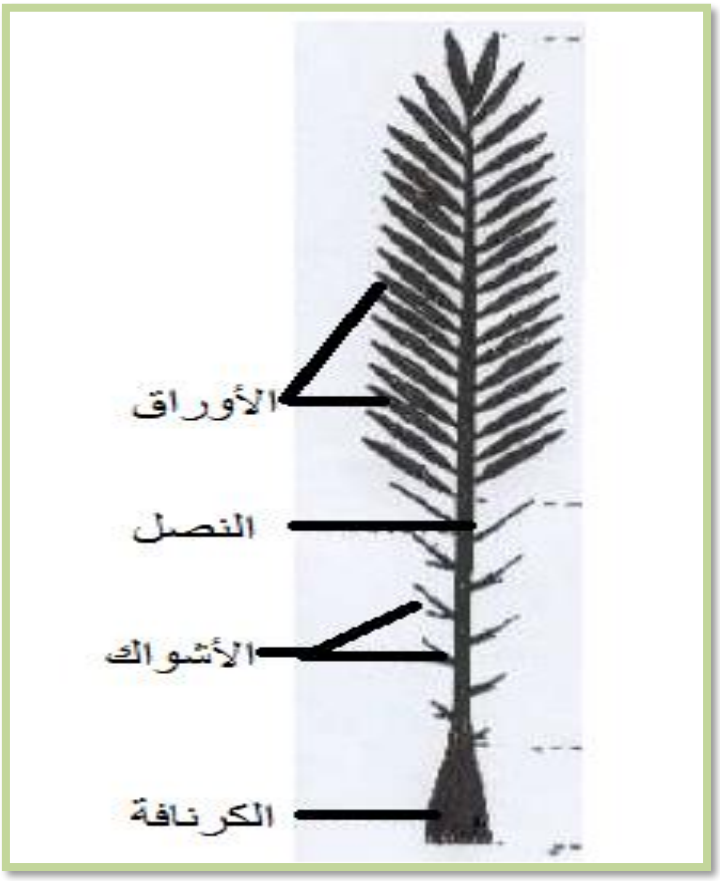
I.7. 3. الجريد (السعف):

وهي أوراق النخيل وتكون مركبة و ريشية كبيرة ذات وريقات مرتبة بشكل منحني وتنمو السعفة من الجمارة ، طولها في النخل الكامل النمو يتراوح ما بين 2.7 و 6 م ومدة حياتها من 3 إلى 7 سنوات و تتكون السعفة من أربعة أجزاء كما هو موضح بالشكل (3.I) [6] :

- **الكرنافة (الكربة):** تتمثل في قاعدة السعفة و النسيج الليفي المتصل بجانبيها بشكل جناحين حول رأس النخلة. يمنح الكرنافة الجذع متانة كما يحميه من العوامل الجوية (حرارة، رطوبة)

- **النصل:** و يمثل العمود الرئيسي و يلتصق بالساق عن طريق الكربة و هو الجزء الذي يحمل الخوص و الشوك

- **الخوص:** وهي الوريقات المتقابلة شكلها رمحية منطوية على طولها، تلتحم بالجريد بصورة مائلة مستندة على قاعدة متينة
- **الأشواك:** وهي وريقات سميكة مدببة و حادة توجد على جانب الجريد في قاعدته، وتكون متقابلة أو متبادلة، فردية أو مزدوجة، عددها على السعفة الواحدة مابين 10 إلى 60 شوكة.



شكلI .3. يوضح أجزاء السعفة (الجريدة)

I.7. 4. الجمارة:

تحتوي الجمارة على البرعم الطرفي الضخم و الوحيد ،نجده في قلب رأس النخلة ،تلتف حوله الأوراق الحديثة النمو لتكون بذلك محمية من العوامل الخارجية.

I.7. 5.الطلع

لطلع النخلة شكل أكمام خضراء مغلقة، جلدية مستطيلة أو بيضاوية، وزنها من 1 إلى 3 كلغ بطول يتراوح مابين 25 إلى 100 سم وعرض من 10 إلى 17 سم، تستدق عند القمة، تختلف الطلعة المذكرة عن المؤنثة بكونها أقصر و أعرض كما أن الأنثى طولها لا يتعدى 25 سم في حين أن المذكرة تتعداه. وتتكون الطلعة من جزأين أساسين الأول وهو الجف و عبارة عن الوعاء المحيط بالأزهار، أما الجزء الثاني يتمثل في الأغريض (النورة) ويتمثل في الأزهار و الشماريخ الموجودة في جوف الجف. وينشأ الأغريض من نمو سنبلة مركبة فيؤدي إلى انشقاق الغلاف المحيط بها لتتكون النورية. يمكن أن تكون النورية ذكرية أو أنثوية ويتم التمييز بينهما كون الأنثوية تكون بيضاء ثم تتحول إلى اللون الأخضر و تتكون من عرجون في نهايته الشماريخ وبنموها و ثقل الثمار يتقوس العرجون و تتدلى الشماريخ ليصبح اسمها عندئذ عذقا [1،13].

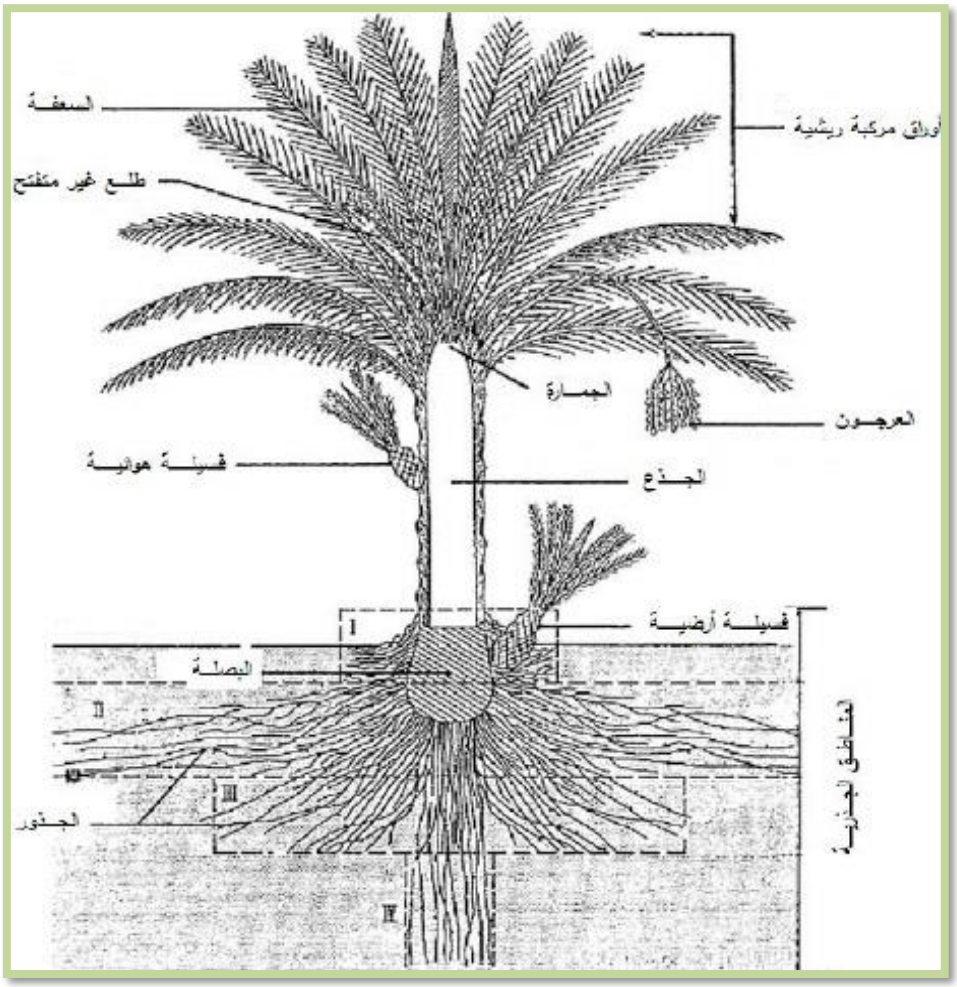
I.7. 6. العرجون

هو عبارة عن ساق طويل يحمل في جوانبه من 20 إلى 100 شمراخ . والشماريخ عبارة عن أعواد رقيقة تحمل في نهايتها الأزهار، ويكون جزؤها السفلي متعرج في حين أن جزءها العلوي مستقيم. و إذا كانت الأزهار قريبة من بعضها البعض فهي أزهار ذكرية أما إذا كانت متباعدة فإنها أزهار أنثوية [15].

I.7. 7. الأزهار

لأزهار نخيل التمر ثلاث أنواع هي [13،11،6]:

- **أزهار مؤنثة:** هي أزهار بيضاء اللون من دون عنق بها ثلاث كرابل يحتوي كل كربل على مبيض، يتم تلقيحها بعد انشقاق الأغريض في مدة لا تتجاوز اليومين و يكفي تلقيح مبيض واحد لتتكون الثمرة.
- **أزهار مذكرة:** هي أزهار ذات لون أبيض مصفر، زكية الرائحة ،شمعية، محمولة على شماريخ قصيرة طولها مابين 12 و 24 سم.و تحتوي هذه الأزهار على ستة أسدية عبارة عن أكياس تحمل غبار الطلع.
- **أزهار خنثى:** وهي الأزهار التي تحتوي على أعضاء التذكير و التأنيث حيث يكون عدد الأزهار المذكرة أكثر من عدد الأزهار المؤنثة وبنموها تنتج ثمارا صغيرة ذات بذور مشوهة أو معدومة.



الشكلI .4. يوضح أجزاء نخلة التمر

I.8. وصف ثمار النخيل

I.8. 1. مراحل نمو و تطور ثمار النخيل

تمر ثمار النخيل للوصول إلى نضجها بسلسلة طويلة من التغيرات من ناحية اللون و الحجم و الذوق و القوام و قد قسم معظم الباحثين مراحل تطورها إلى خمسة مراحل هي[14]:

- **مرحلة الحابابوك:** هي المرحلة التي تلي الإخصاب ، فتنقسم البويضة المخصبة (الجنين) وتضمحل الكربلتين المتبقيتين لتظهر الثمرة بشكل ندبة بيضاء مائلة للصفرة محاطة بكأس، إن زيادة نمو الثمرة في الأيام الأولى غير ملحوظ لان ما يحدث بشدة هو الانقسام السريع للخلايا ليتضاعف نموها في الأسابيع الموالية لتصل بعد أربعة أسابيع إلى حجم حبة الحمص مكتسبة اللون الأخضر [15].
- **مرحلة الكمري:** بعد تلون الثمار في مرحلة الحابابوك بالأخضر تبدأ مرحلة الكمري و التي نشهد فيها انقسامات سريعة للخلايا معطية نموا سريعا للثمرة يظهر جليا

بزيادة معتبرة في حجمها، و تمتد هذه المرحلة لمدة تتراوح مابين 4 أسابيع إلى 9 أسابيع أو أكثر . و تنتهي هذه المرحلة عندما يختفي اللون الأخضر للثمرة [2،6].

- **مرحلة البسر:** يطلق عليها أيضا تسمية الخلال و تبدأ هذه الرحلة باختفاء اللون الأخضر للثمرة و ظهور اللون المميز للصنف و تلب النواة و تغير لونها من الأبيض إلى البني، نمو الخلايا يصبح بطيئا ليتوقف في نهاية المرحلة. تصل مدة هذه المرحلة إلى أربعة أو خمسة أسابيع.
- **الرطب:** يبدأ الرطاب بنقط من الإرطاب في ذنب الثمرة نتيجة فقدان الأنظمة الغشائية لخلايا الطبقة الوسطى ليعم الإرطاب الثمرة مكسبا إياها اللون العسلي و القوام الطري و الطعم السكري المميز للنضج. ويمر الرطب بمرحلتين ثانويتين الأولى ينخفض فيها وزن وحجم الثمار و تستمر هذه الرحلة لمدة تترواح ما بين 2 إلى 3 أسابيع، تليها المرحلة الثانية التي نلاحظ بها النقصان السريع في الوزن الطري و تستمر هذه الرحلة مدة أسبوعين أو ثلاث أسابيع و لا تظهر هذه الرحلة بالنسبة للأصناف الجافة و شبه الجافة.
- **التمر:** بعد اكتمال مرحلة الرطب تفقد الثمار جزء من الماء لتصبح صالحة للتخزين لفترات طويلة دون تلف، و ناضجة تماما و رطبة كليا بقشرة رقيقة جافة و بمادة عسلية مركزة . وللثمرة الناضجة أشكال و ألوان مختلفة و ذلك حسب العوامل الوراثية المحددة لصفاتها. كما أن الظروف البيئية و مستوى الرعاية الحقلية يؤثر على وزن وحجم الثمرة. و بصفة عامة يتراوح وزن الثمرة من 2 إلى 60 غ، بينما طولها يكون ما بين 18 و 110 مم أما قطرها من 8 إلى 32 مم [14].

I.8. 2. مكونات ثمرة النخيل

تتكون الثمرة من عدة أجزاء هي:

- **القمع:** و هو كأس الزهرة أصلا ويصل الثمرة بالشمارخ،و هو جزء صلب سميك من مركزه رقيق في حوافه ذو لون أصفر برتقالي لا ينفصل بسهولة عن الشمارخ إلا بعد نضج الثمرة.
- **التفروق:** و هو خيط شحمي رقيق يمتد القمع إلى داخل الثمرة ليستقر في شق النواة.
- **النواة:** هي جسم صلب تتواجد بداخل الثمرة في وسطها، مستطيلة الشكل و تحوي لبين و يوجد بها شق عادة ما يحمل جزء من نسيج الثمرة يدعى بالفتيل و على ظهر النواة توجد نقرة صغيرة بيضاء و مستدير تسمى بالنقير بداخلها حسم صغير يمثل الجنين و هو الجزء الذي تنمو منه النخلة بوجود الماء. يمثل وزن النواة من 10 إلى 20% من وزن الثمرة.
- **القطمير:**و هو القشرة الرقيق التي تلف النواة فاصلة إياها عن لحمية الثمرة.

- **لحمية الثمرة:**و هي الجزء الذي يؤكل لوجود الألياف بها، و تتكون من ستة طبقات هي:
  - **غلاف الثمرة:** وهو عبارة عن طبقتين
    1. طبقة خارجية مكونة من خلية واحدة و هي عبارة عن القشرة الخارجية رقيقة
    2. طبقة داخلية مكونة من أربع إلى ستة خلايا و تمثل طبقة اللحمية الخارجية
  - طبقة ثالثة ذات خليا مستطيلة الشكل تفصل مابين اللحم الخارجي و الداخلي
  - طبقة رابعة مكونة من خلايا أسفنجية، بسمك من 15 إلى 25 خلية
  - طبقة خامسة مكونة من خلايا تانينية كبيرة الحجم تمتاز باحتوائها على مادة قابضة
  - طبقة سادسة و هي النسيج الموجود بين نواة الثمرة و الطبقة الخامسة وتمثل الجزء الأكبر من لحمية الثمرة.

I.8. 3. قوام التمر عند النضج

للتمر الناضج ثلاث أنواع من حيث القوام فمنه التمر اللين و هو التمر الذي يعتبر ناضجا كيميائيا تمتاز باحتوائها على السكريات المختزلة ،ماعدا دقلة نور التي تحتوي على مقادير صغيرة من السكروز، و إن ترك هذا الصنف من الثمار إلى مرحلة ما بعد الرطب فإنها تجف لتصبح حشفا لا يستعمل إلا كوقود أو علف للماشية كصنف الغرس. نجد صنفا ثاني من التمور تكون شبه جافة في قوامها حيث أنه يتجاوز مرحلة الإرطاب إلى مرحلة الجفاف النسبي حيث يمس الجفاف جزء التمرة من جهة القمع فقط ومن هذا الصنف نجد دقلة نور، تمتاز باحتوائها على نسبة كبيرة من السكريات المختزلة و نسب متفاوتة من السكروز و هو الصنف المستعمل في صناعة منتجات من التمر.الصنف الثالث يكون جافا في لحمية الثمرة تمتاز بوجود السكروز بنسب عالية قد تفوق السكريات المختزلة ، من خصائصه لا يستعمل في التصنيع لكن يمكن تخزينه لمدة طويلة كصنف الدقلة البيضاء.

I.9. استعمالات شجرة النخيل وأجزائها

للنخلة فوائد كثير حيث استغلها الإنسان في تغذيته و في صناعة ما يفيده ابتداء من ثمارها وصولا إلى كافة أجزائها و يمكن أن نستعرض أهم المنتجات الصناعية من النخيل و أجزائه كالتالي [16،17]:

- **الجذع:** يدخل في صناعة السقوف و أعمدة المنازل و القناطر و الجسور و قنوات الري و الوقود

- **الطلع:** حيث تؤكل أزهارها المذكرة الطرية في حين غلاف الطلعة ينقع بالماء و يشرب.
- **العنق الثمري:** يستعمل في صناعة المكانس و الحبال.
- **الليف:** تصنع منه الحبال و الورق و الخشب المضغوط الفورفورال كما يستعمل كحشو للأثاث و الوسائد و يستخدم لتنظيف أوعية الطعام، كما يضاف الليف بنسبة 2 % مع الاسمنت و الرمل بدلا من استعمال الحديد المسلح وذلك لصناعة خرسانة مسلحة بجودة ممتازة و كلفة منخفضة حيث خفضت الكلفة بنسبة 83 % .
- **الأشواك:** تستعمل لصيد الأسماك وفي تنظيف الأسنان
- **قواعد الأوراق:**تستخدم في عوامات شباك الصيد و أيضا كوقود
- **الأوراق الكاملة:**تبنا بواسطتها العرايش و القمريات كما تستغل كحواجز موصدات للرياح
- **الجريد:** يستخدم في صناعة الخشب و الأثاث وقوارب الصيد و الأقفاص
- **الخوص:** يستعمل في صناعة الحصر والزنابيل و سفرة الطعام و المراوح اليدوية و المكانس و أكياس خزن التمر و في حشو الأرائك و المقاعد.
- **الثمار:**يصنع منها خل التمر و خميرة الخبز و المثلجات و الكراميل و السكر السائل و الكحول و المشروبات و الحرير الصناعي و مسحوق التمر و أغذية الأطفال و مربى التمر و عسل التمر (الدبس)كما يدخل ضمن مكونات بعض الأكلات الشعبية بينما تستغل ثمارها الخضراء كعلف أو تخلل
- **النوى:** تستعمل كعلف للحيوانات أو كوقود للأفران الصغيرة.

I.10. التركيب الكيميائي للتمر

للتمر أهمية غذائية و فوائد صحية جمة وهذا راجع لمكوناته التي سنتعرض لجانب منها فيما يلي:

- **الكربوهيدرات:**

إن نسبة سبعون بالمئة من مكونات ثمرة التمر عبارة عن كربوهيدرات غالبيتها عبارة عن سكريات بنسبة تتراوح ما بين 44 إلى 88 % . و يعتبر التمر مصدرا عاليا للطاقة إذ أن 100 g من لحمية التمر تعادل 314 سعرة حريرية ، نظرا لاحتوائه على سكريات أحادية (فركتوز و جلوكوز) سهلة الامتصاص، وسكريات

ثنائية (سكروز) تحول إلى سكريات أحادية بالهضم لتستغرق بذلك مدة أطول لامتصاصها[18،19].

- **الماء:**

إن نسبة وجود الماء في ثمرة النخيل تختلف على حسب مرحلة نمو الثمرة ففي مراحلها الأولى تكون نسبة الماء في تزايد مع زيادة نمو الثمرة لتصل إلى أقصاها عند وصول الثمرة لمرحلة الكمري حيث تبلغ نسبة الماء عندها 83.6 % بعدها تبدأ نسبة الماء في تراجع ليصبح في مرحلة الخلال 65.9 % تليها مرحلة الارطاب بنسبة 43 % و في مرحلة التمر تصل نسبة الماء إلى 24.2 % (بالنسبة لأنواع التمر الجاف تصل إلى 12.7 %) [20،21].

- **الدهون:**

تحتوي ثمار النخيل على نسبة ضئيلة من الدهون تتراوح ما بين 0.31 إلى 1.9 % من الوزن الطري للثمرة، يتواجد معظمها عند قشرة الثمرة مساهمة بذلك في حماية الثمرة. تتشكل هذه الدهون من 0. الى 0.4 % من أحماض دهنية حرة رئيسية (حمض بالماتيك و حمض الكابريك و حمض الكابريليك) و حمض الميرستيكو اللينوليك و اللوريك و البلارغونيك و .... [22].

- **البروتينات :**

يصنف التمر من الفواكه الأغنى بالبروتينات مقارنة بفواكه أخرى. إذ تتراوح نسبته من 2.3 إلى 5.6 % ، تحتوي هذه البروتينات على 23 نوع من الأحماض الأمنية البعض منها يكاد ينحصر وجوده بالتمر فقط مثل حمض الأسبارتيك و حمض الجليتاميك و الثريونين و الجلايسين و سيرين و البرولين و الألانين [23].

- **العناصر المعدنية:**

يوصف التمر بالمنجم نظرا لغناه بالعناصر المعدنية إذ يحتوي على ما لا يقل عن 15 نوعا من المعادن بنسبة من 2 إلى 3 % من وزن الثمرة الجاف، كما أن 100 g من التمر الجاف تحتوي على كمية من الأملاح المعدنية تتراوح ما بين 0.1 إلى 1000 mg حسب صنف الثمرة و العوامل الزراعية و مرحلة تطور الثمرة. حيث وجد إن كمية الحديد تنخفض من مرحلة الكميري إلى التمر

عدا صنف لولو فانه يبقى في تزايد أما بقية الأملاح المعدنية (فوسفور بوتاسيوم صوديوم مغنزيوم الزنك) فان كميتها تستمر في الانخفاض خلال مراحل نموها لتصل إلى أدنى مستوى لها في مرحلة التمر [24،25].

يمكن أن نلخص أهم المعادن الموجودة بثمرة النخيل و كميتها و فوائدها على جسم الإنسان في الجدول (4.I) [23،26]:

الجدول4.I. أهم الاملاح المعدنية الموجودة في لحمية التمر

المعدن	كتلة المعدن في لحمية التمرة (mg)	فائدتها لجسم الإنسان
البوتاسيوم	655	يساعد على تحسين التفكير و تخلص الجسم من الفضلات
الفوسفور	56.80	ضروري لاستمرار الحياة و انتظام ضربات القلب و نقل الإشارات العصبية.
المغنيزيوم	43.24	له دور في عمل الأعصاب و العضلات و مقاومة الإجهاد و الاكتئاب النفسي و يخفف من سوء الهضم
الكالسيوم	39	يدخل في بناء العظام و الأسنان
الحديد	1	المكون الأساسي لهيموغليبين الدم
الصوديوم	0.58	يشترك مع البوتاسيم في تنظيم اتزان الماء في الجسم
المنغنيز	0.30	يساعد الجسم على امتصاص معدن الكالسيوم و الفوسفور و البوتاسيوم و الصوديوم
الزنك	0.29	/
النحاس	0.29	/
الفلورين	/	يقي الأسنان من التسوس
السيلينيوم	/	تحفيز جهاز المناعة و الوقاية من السرطان
اليود	/	ينشط الغدة الدرقية و هرموناتها

- **الألياف الغذائية:**

إن جسم الإنسان يحتاج يوميا إلى 25 g من الألياف الغذائية ، و تتكون الألياف أساسا من السيليلوز و الهيميسيليلوز و لينين و اللينوسيليلوز و بروتينات غير ذوابة في الماء ¾ منها غير قابلة للذوبان يؤدي لإحساس الإنسان بالشبع كما أنها تلين البراز و بالتالي تقلل من سرطان الأمعاء و كلا من داء الرتج و السكري و أمراض القلب [27،28] .

يعد التمر أحد أهم الأغذية الغنية بالألياف إذ أن 100 g من التمر تؤمن 34% من الاحتياج اليومي. و تختلف نسبة الألياف في ثمار النخيل حسب مرحلة النمو، إذ أنها تبلغ نسبة تتراوح ما بين 4.4 إلى 6.5 % في التمر الناضج المجفف بينما في التمور الطازجة تراوحت ما بين 6.9 إلى 8.6 g في 100 g ، أما التمور الجافة تراوحت من 3.6 إلى 13.5 g في 100 g . وجد أن لحمية التمر منها 1.55% سيليلوز و 1.28 % هيميسيليلوز و 2.01% لينين. كما وجد أن التمر يحتوي على البكتين بنسبة تتراوح ما بين 0.5 الى 3.9 % الذي يساعد في التقليل من العوامل المساعدة لظهور أمراض القلب و السكري كما يعمل على تخفيض مستوى الكوليستيرول في الدم الجسم [25،29،30].

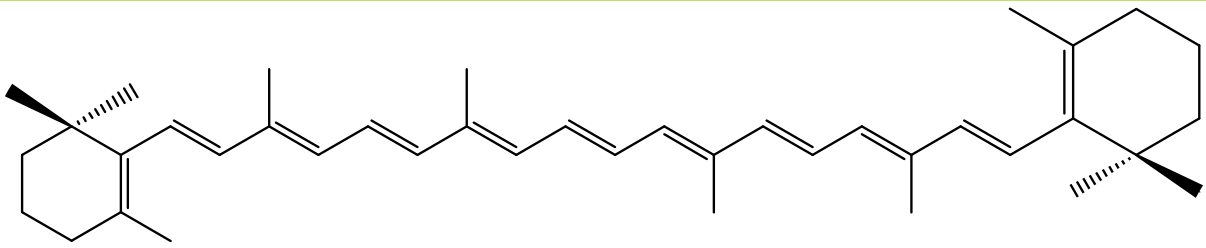
- **الفيتامينات:**

تعد ثمار تمر النخيل مصدرا غنيا للفيتامينات إذ يحتوي التمر على 6 أنواع رئيسية و هي:

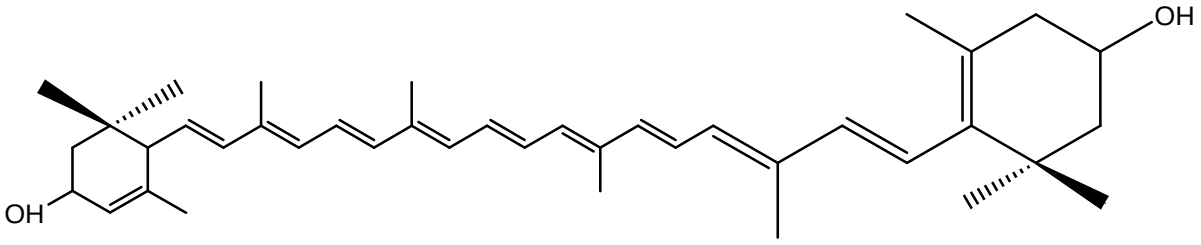
بيتا-كاروتين (فيتامين A)، الثيامين(فيتامين B1)،ريبوفلافين (فيتامين B2)، النياسين، حمض الأسكوربيك (فيتامين C)،حمض الفوليك [30،31،32].

الفيتامينات (C و B-complex) ذوابة في الماء وتطرح مباشرة في البول لذا يحتاج جسم الإنسان منها كميات تعويضية كبيرة [33].

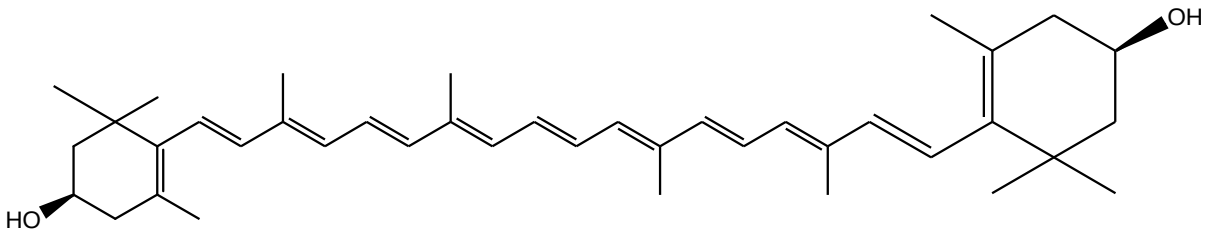
الكاروتينات تتواجد بنسب عالية في التمر حيث تتراوح كميتها في 100 g من التمر الجاف ما بين 913 و 973 µg و تشتمل على كل من اللوتين و البيتا-كاروتين و نيوكزانثين[34]كما هو موضح بالشكل (I .5).وهي عبارة عن فئة من الأصباغ ذوابة في الدهون الطبيعية تمنح النبات ألوان زاهية كما تلعب دور مضادات للأكسدة فتحمي الخلية من التلف الذي تسببه الجذور الحرة [35].



β-carotene



Luein



Zeaxanthin

الشكل 5. يوضح صيغ الكاروتينات الموجودة في التمر

- **النشا:**

التحليلات الكيميائية التي أجريت على ثمار النخيل بينت عدم احتوائه على النشاء ماعدا ما ذكره Lioyd حيث لاحظ وجود النشاء في الأزهار وقت التلقيح فقط [36]. ولوحظ تواجد النشاء في مصر في صنف السماني في مرحلة الكمري و مرحلة الرطب(3.1 % من الوزن الجاف) [37].

- **متعدد الفينول:**

أثبتت بعض الدراسات بالولايات المتحدة الأمريكية التي أجريت على صنفي دقلة نور و المجول أن المحتوى الكلي للفينولات هو على الترتيب 661 و 572 mg مكافئ لحمض الغاليك لكل 100 g من الوزن الطازج [36].و في دراسة أخرى لصنف كنتيشي و صنف عليق أظهرت أن المحتوى الكلي للفينولات هو على الترتيب 209.4 و 447.7 mg مكافئ لحمض الغاليك لكل 100 g من الوزن الطازج [38].

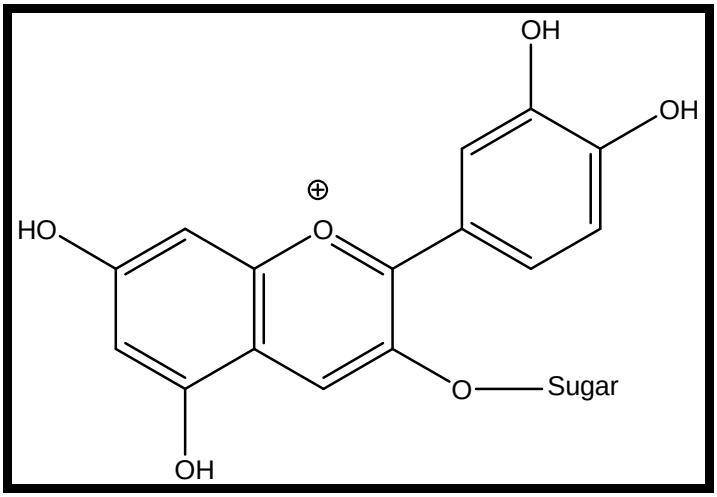
- **الفلافونيدات:**

كمية الفلافونيدات للحمية التمر تم تقديرها في العديد من الدراسات حيث وجد Singh et al أن المحتوى الكلي للفلافونيدات المقاس على أساس الكاتشين لثلاث أصناف من التمور في مرحلة الرطب لمنطقة سلطنة عمان يتراوح ما بين 66-19) mg CE/g Ms) [39]. أما في دراسة لـ Benmeddour et al تحصل فيها على كمية الفلافونيدات مقدرة على أساس الكرستين تتراوح ما بين (QE/100g Ms 22.5 -29.9 mg) [40]. أما في دراسة أخرى لثلاث أصناف من تمور السعودية قام بها El-Rayes كانت كمية الفلافونيدات ما بين 2.13-4.47 mg QE/100g (Ms) [41].

يمتاز التمر بخاصية احتوائه على كبريتات الفلافونيدات بكمية معتبرة [42].

- **الأنتوسيانينات**

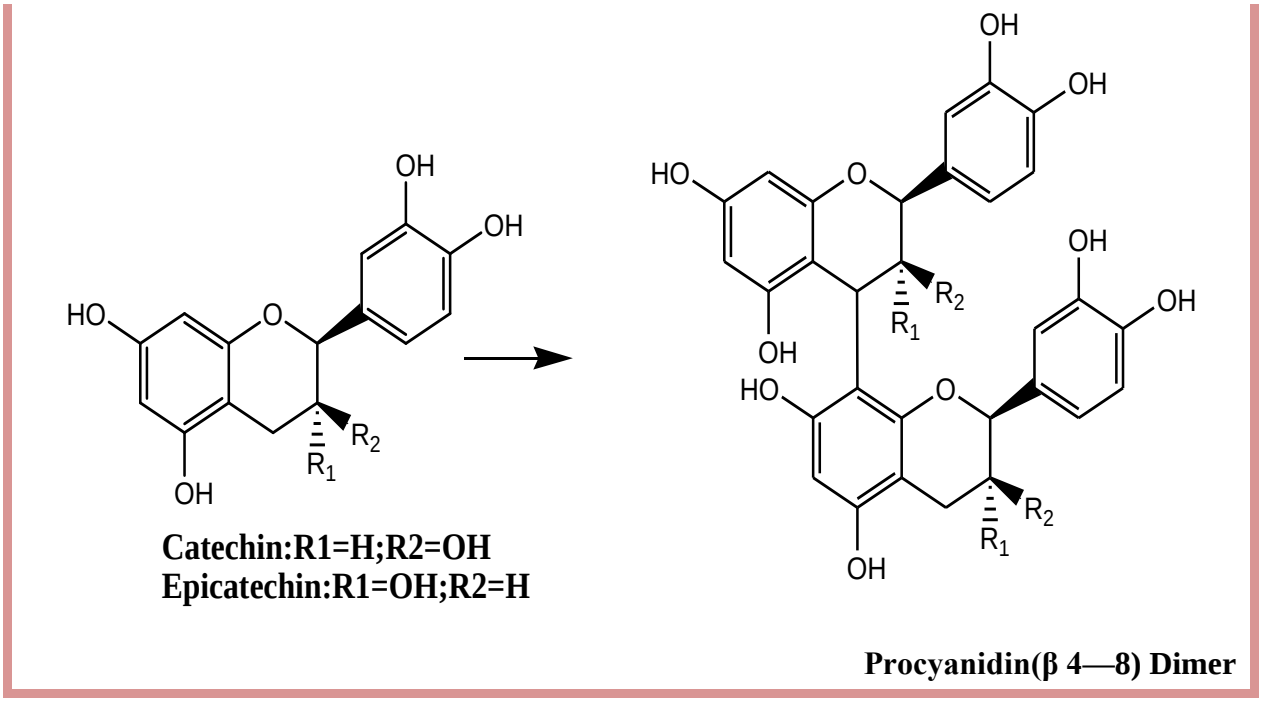
الأنتوسيانينات هي عبارة عن حويصلات صبغية ذوابة بالماء تظهر باللون الأحمر أو الأرجواني أو الأزرق ذات بنية موضحة في الشكل (6.I). وتتواجد عند أصناف التمور الناضجة فقط ذات اللون الأحمر تتراوح قيمتها من 0.2 إلى 15 mg/100g ، بينما لوحظ اختفاؤها بعد تجفيف التمر و ذلك لعدة عوامل (الضوء ، عوامل وراثية، عوامل زراعية...) [26،44].



الشكل I .6. يوضح بنية الأنتوسيانين الموجودة في التمر [43].

- **البروسيانيدينات**

البروسيانيدينات هي مركبات ناتجة من تكاثف التنينات مع الأصباغ التمهيدية الرئيسية (الزرقاء-البنفسجية –الحمراء). أثبتت الدراسات احتواء التمر في مرحلة الخلال على البروسيانيدينات الموضحة في الشكل (7. I)



الشكل I .7. يوضح بنية البروسانيدينات الموجودة في التمر[45].

I.11. التركيب الكيميائي لنوى التمر

يحتوي نوى التمر المركبات التالية:

- **الرطوبة:** تتراوح ما بين 3.1 إلى 10.3 %
- **البروتين:**تتراوح نسبته ما بين 2.3 إلى 6.4 % و هي نسبة علية مقارنة بلحمية التمر. إذ تحتوي على الأقل على 16 نوعا من الأحماض الأمنية [46].
- **الدهون:** نسبة وجودها أعلى من لحمية التمر تتراوح نسبتها ما بين 5.0 إلى 13.2 % ب 14 نوعا من الأحماض الدهنية منها ما هو مشبع ومنها غير مشبع (مثل: حمض الأوليك ، حمض البالماتيوليك، حمض اللينولينيك، حمض اللينوليك) ، يمثل حمض الأوليك النسبة الأكبر من الأحماض الدهنية غير المشبعة حيث يتراوح ما بين41.1 إلى58.8 % [29،47].
يستخرج من أنوية التمر أيضا الزيوت لكن نسبتها منخفضة مقارنة بالمحاصيل الزيتية الأخرى (9%) فهو لقلته لا يستغل للأكل لكنه يدخل في إنتاج بعض المواد التجميلية [48]. يتألف زيت أنوية التمر من 8 % حمض اللوريك،4 % حمض ميريستيتيتش،25 % حمض النخيلي، 10 % حمض الستريك،45 % حمض الأوليك، 10 % حمض اللينوليك و آثار من حمض الكابريك و حمض الكابريليك [49] .
- **الرماد:** تتراوح نسبته ما بين 0.9 إلى 1.8 %
- **الكربوهيدرات:** تتراوح نسبتها ما بين 71.9 إلى 87.0 %

- **المعادن:** يحتوي نوى التمر على العديد من المعادن و بنسب مختلفة مثل البوتاسيوم و الصوديوم و الكالسيوم و المغنيسيوم و الحديد و المنغنيز و الزنك و النحاس و الألومنيوم و الكاديوم و الكلوريد و الرصاص و الكبريت [50،51]. و يشكل الجدول (5.I) أهم المعادن و كمياتها في نوى التمر.

الجدول5.I. أهم الاملاح المعدنية الموجودة في نوى التمر

الملح المعدني	كميته (mg/100g)
البوتاسيوم	542.2 – 159.8
الصوديوم	26.1-21.7
الكالسيوم	11.3 – 6.5
المغنيسيوم	69.5 – 61.3
الحديد	6.0 – 2.8
المنغنيز	1.7 – 1.3
الزنك	1.4 – 1.0
النحاس	0.6 – 0.4

- **الفينولات:**تعتبر أنوية التمر من المواد الغنية بالفينولات و التي تتراوح ما بين 310.2 إلى 443 mg مكافئ حمض الغاليك/ 100g .
- **الأحماض الفينولية:**وجد في أنوية التمر 9 أنواع من الأحماض الفينولية منها بارا-هيدروكسيبنزويك (p-hydroxybenzoic 9.89 mg/100g)، بروتوكاتيويك (protocatechuic 8.84 mg/100g)، ميتا-كوماريك (m- 8.42 mg/100g coumaric) [52].
- **الألياف:** تبلغ نسبتها من 5.9 إلى 8g/100g [52].

12.I. التطبيقات الطبية للتمور

منذ القدم استعمل الإنسان ثمار التمر لعلاج بعض الأمراض ، ففي مصر القديمة كان يستخدم التمر من ضمن العقاقير المنشطة للشهوة الجنسية [53] ، أما في جنوب شرق المغرب استعمل التمر لعلاج ارتفاع ضغط الدم وداء السكري [54] ، استخدم التمر أيضا في الطب الهندي التقليدي كمضاد للسعال و مدر للبول [55]، استخدم التمر لتقوية الجسم و المناعة كما اعتبر انه مادة مساعدة لتأخير علامات الشيخوخة [56]. يستخدم التمر أيضا كغذاء منشط خاصة للحوامل و المرضعات حيث كان يغلى مع الحليب[57] ، أو يطحن التمر الجاف مع المكسرات و التوابل و السكر [56،58]. يعطى التمر للرضع لزيادة تصلب اللثة كما انه كان يستعمل لتخفيف الصداع و السعال الجاف و الخمول و

الحمى الخفيفة و فقدان الشهية إذ يغلى مع الفلفل الأسود و الهيل[59]. استخدم أيضا لتخفيف الروماتيزم و حرقان المعدة و اعتلال الكلية[60].

أثبتت الدراسات الحديثة أن للتمر فوائد علاجية إذ وجد انه يعمل على كسح الجذور الحرة و تثبيط الحديد بفعل بيروكسيد الدهون و أكسدة البروتين [43،61،62]، بينت الدراسات أيضا فاعلية التمر كمضاد للطفور [61]، و مضاد للفيروسات [63] و مضاد للفطريات (فطريات المبيضة البيضاء ، فطريات المهبل، فطريات C.Krusei) [64] و مضاد للالتهابات [65] و مضاد للسرطان [66] كما وجد أن للتمر

نشاط مانع لانحلال الدم إذ يعمل على تثبيط إنزيم ستربتوليزين (streptolysine O) O [67]. وله دور في وقاية المعدة و الأمعاء إذ يقلل من الإيثانول الناتج عن تقرح المعدة [68،69]. كما يعمل على خفض الدهون الثلاثية البلازما و الكوليستيرول الكليLDL [70،71]. يمنع التمر تسمم الكبد الناجم عن دايميثويت (diméthoate) و كما يعمل على تخفيض الاصابة من التعرض للامراض الكبدية: الفوسفاتيز القلوية ، ALT ، GGT ، LDH،AST . و خفض تشكل الفجوات و النخر و الازدحام و التهاب و تضخم الجيوب كما له تأثير وقائي ضد التهاب الكبد الناجم عن التسمم بمركب رباعي كلوريد الكربون (CCl_4) [72،73]. يقي الكلية من الضرر الناجم عن جنتاميسين (gentamicine) و يحد من مستويات الكرياتينين (Créatinine)و اليوريا (urée) [74] و له نشاط منبهات مناعية [57] و ينشط الغدد التناسلية[75،76]

المراجع

المراجع بالعربية

[1]. حسن خالد حسن العكيدي،2000،نخلة التمر علم وتقنية الزراعة و التصنيع، دار زهران، عمان الأردن

[3]. عبد الرحمن بربندي،2000،النخيل تقنيات و افاق، دمشق- سوريا.

[6]. مراد رشدي امين، 1990، بحوث في النخيل الجزء الأول، المركز الوطني التربوي الفلاحي، الجزائر.

[7].وكالة الأنباء الجزائرية، 2017

[8].بلقيس عبد الرضا، 2017،العربي الجديد

[9]. إحصائيات وزارة الفلاحة والتنمية الريفية، 2015.

[12]. عبد الباسط عودة ابراهيم،2011، زراعة النخيل و انتاج التمور في العراق. www.traqi.datepalms.net

[13]. حميد جاسم الجبوري، عبد الوهاب زايد، 2006، تكنولوجيا زراعة و انتاج نخيل التمر، منظمة الأغذية و الزراعةالتابعة للأمم المتحدة (فاو).

[15].عاطف محمد ابراهيم، محمد نظيف حجاج خليف، 1997، نخلة التمر زراعتها و رعايتها و انتاجها في الوطن العربي، الطبعة الثانية، منشأة المعارف بالأسكندرية جلال حزي و شركاه.

[16]. عاطف محمد ابراهيم، محمد ابراهيم، 2004، نخلة التمر زراعتها رعايتها و انتاجها في الوطن العربي. منشاة المعارف/الاسكندرية.

[18]. الرضيمان، خالد بن ناصر، 2006، القيمة الغذائية و العلاجية للتمور. جامعة القصيم. المملكة العربية السعودية.

[26]. البكر عبد الجبار، 1972، نخلة التمر ماضيها و حاضرها و الجديد في زراعتها و صناعتها- الطبعة الثانية – مطبعة الوطن – بيروت – لبنان – 1080 ص

المراجع بالأجنبية

[2]. Djerbi, M., (1990): Précis de phéniciculture, FAO

[4]. Mumtaz, A. A., (2006): *Phoenix Dactylifera* L: A Bibliometric Study of the Literature on Date Palm. *Malaysian Journal of Library & Information Science*, 11: 41-60

[5]. Shabani, F., Kumar, L., Taylor, S., (2012): Climate Change Impacts on the Future Distribution of Date Palms: A Modeling Exercise Using, 7:1-13.

[10]. FAO. Statistical Databases (2013): www.FAO.org Accessed 20.01.2013.

[11]. Munier, (1973): Le palmier-dattier, Marsonneuve & Larose, Paris .

[14]. Zaid, A., and Arias, E. J., (2002): Date Palm Cultivation. FAO Plroduct and Protection Paper. Number 156-Rev.

[17]. EI-Shaarawy, M., Mesallam, M. I., EI-Nakhal, A. S., Wahdan, A. N., (1989): Studies on extraction of dates. In: Proceedings of the Second Symposium on Date Palm. *K.F. Univ., AI-Hassa, Saudi Arabia*, March 3–6: 259-271.

[19]. Myhara, R. M., Karkalas, J., Taylor, M. S., (1999): The composition of maturing Omani dates. *J. Sci. Food Agric*, *79*: 1345-1350.

[20]. Ahmed, I. A., Ahmed, A. W. K., Robinson, R. K., (1995): Chemical composition of date varieties as influenced by the stage of ripening. *Food Chem*, *54*: 305-309.

[21]. Al-Shahib, W., and Marshall, R. J., (2002): Dietary fibre content of 13 varieties of date palm (*Phoenix dactylifera* L.). *J. Food Sci. Technol*, 37: 719-721.

[22]. Kikuchi, N., Miki, T., (1974): A study on the free fatty acid constituents in the sarcocarps of the date palm (Japanese). *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 48 (2).*

[23]. Al-Showiman, S. S., (1998): Al Tamr, Ghetha wa Saha (Date, Food and Health). Dar Al-Khareji Press, Saudi Arabia.

[24]. Al-Hooti, S., Jiuan S., and Quabazard, H., (1995): Studies on the physico-chemical characteristics of date fruits of five UAE cultivars at different stages of maturity. *Arab Gulf J*, 13:553-569.

[25]. Al-Shahib, W., and Marshall, R. J., (2003): The Fruit of the Date Palm: Its Possible Use as the Best Food for the Future. *Inter. J. Food Science & Nutrition*, 54: 247-259

[26]. Al-Farsi, M. A., Alasalvar, C., Morris, A., Baron, M., and Shahidi, F., (2005): Comparison of antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids, and phenolics of three native fresh and sun-dried date (*Phoenix dactylifera* L.) varieties grown in Oman. *J Agric. Food Chem*, 53:7592-7599.

[27]. Marlett, J. A., McBurney, M. I., and Slavin, J. L., (2002): Position of the American Dietetic Association: Health implications of dietary fiber. *J. Am. Diet. Assoc*., 102: 993-1000.

[28]. Anonymous (1987): Dietary pectins: metabolic effects. *J.Am. Diet Assoc*. 87: 812-813.

[29]. Al-Shahib, W., and Marshall, R. J., (2003): Fatty acid content of the seeds from 14 varieties of date palm *Phoenix dactylifera* L. *Int. J. Food Sci. Tech*, 38:709-712.

[30]. Considine, D. M., (1982): Foods and Food Production. Encyclopaedia , p. 542. New York: VanNorstrand.

[31]. Yousif, A. K., Benjamin, N. D., Kado, A., Alddin, S. M., and Ali, S. M., (1982): Chemical composition of four Iraqi date cultivars. *Date Palm J*, 1:285-294.

[32]. El Hadrami, I., and El Hadrami, A., (2009): Breeding date palm. pp. 191-216.

[33]. Al-Farsi M. A., and Lee, C. Y., (2011): Chapitre 25: The Functional Values of Dates

[34]. Boudries, H., Kefalas, P., & Hornero-Méndez, D. (2007): Carotenoid composition of Algerian date varieties (*Phoenix dactylifera*) at different edible maturation stages. *Food Chemistry*, 101: 1372-1377.

[35]. Di Mascio, P., Murphy, M. E., & Sies, H., (1991): Antioxidant defense systems: the role of carotenoids, tocopherols, and thiols. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 53: 194S-200S.

[36]. El Hadrami, A., and Al-Khayri, J. M., (2012): Socioeconomic and traditional importance of date palm. *Emir. J. Food Agric*, 24: 371-385.

[37]. Lioyd, F. E., (1910): Development and nutrition of the embryo, seed and carpel in the date (*Phoenix dactylifera* L.). *Ann. Rept. Mo. Bot. Gdn*, 21:105-164.

[38]. Saafi, E. B., El Arem, A., Issaoui, M., Hammami M., and Achour. L., (2009): Phenolic content and antioxidant activity of four date palm (*Phoenix dactylifera* L.) fruit varieties grown in Tunisia. *Int. J. Food Sci. and Tech*, 44:2314-2319.

[39]. Singh, V., Guizani, N., Essa, M. M., Hakkim, F. L., and Rahman, M. S., (2012): Comparative analysis of total phenolics, flavonoid content and antioxidant profile of different date varieties *(Phoenix dactylifera* L.*)* from Sultanate of Oman. *International Food Research Journal*, 19: 1063-1070

[40]. Benmeddour, Z., Mehinagic, E., Le Meurlay, D., Louaileche, H., (2013): Phenolic composition and antioxidant capacities of ten Algerian date (*Phoenix dactylifera* L.) cultivars: A comparative study. *Journal of functional foods*, 5: 346-354.

[41]. El-Rayes, D. A., (2009): Characterization of Three Date Palm Cultivars Based on RAPD Fingerprints and Fruit Chemical Composition. *JKAU: Met., Env. & Arid Land Agric. Sci*, 20: 3-20

[42]. Chaira, N., Smaali, M. I., Martinez-Tomé, M., Mrabet, A., Murcia, M. A., & Ferchichi, A., (2009): Simple phenolic composition, flavonoid contents and antioxidant capacities in water–methanol extracts of Tunisian common date cultivars (*Phoenix dactylifera* L.). *Inter. J. Food Sci. Nutr*, 60: 316-329.

[43]. Biglari, F., AlKarkhi, A. F. M., Easa, A. M., (2008): Antioxidant activity and phenolic content of various date palm (*Phoenix dactylifera*) fruits from Iran. *Food Chem*. 107: 1636-1641.

[44]. Shahidi, F., and Naczk, M., (2004): Phenolics in Food and Nutraceuticals. CRC Press: Boca Raton, FL.

[45]. Hong, Y. J., Tomas-Barberan, F. A., Kader, A. A., Mitchell, A. E., (2006):The flavonoid glycosides and procyanidin composition of Deglet Noor dates (*Phoenix dactylifera*). J. Agric. Food Chem, 54: 2405-2411.

[46]. Al-Farsi, M. A., Alasalvar, C., Al-Abid, M., Al- Shoaily, K., Al-Amry, M., and Al-Rawahy, F.,(2007): Compositional and functional characteristics of dates, syrups, and their byproducts. *Food Chem*, 104:943-947.

[47]. Hussein, F., & El-Zeid, A. A., (1975): Chemical composition of „Khalas‟ dates grown in Saudi Arabia. *Eygpt J. Hort*, 2: 209-214.

[48]. Morton, J. F., (1987): Fruits of Warm Climates. *J. F.Morton*, Miami, FL.

[49]. Al-Hooti, S., Sidhu, J. S., & Qabazard, H., (1998): Chemical composition of seeds of date fruit cultivars of United Arab Emirates. *J. Food Sci. Technol*, 35: 44-46.

[50]. Ali-Mohamed, A. Y., & Khamis, A. S. H., (2004): Mineral ion content of seeds of six cultivars of Bahraini date palm (*Phoenix dactylifera*). *J. Agricul.Food Chem*, 52: 6522-6525.

[51]. Mossa, J. S, Hifnawy, M. S., & Mekkawi A. G., (1986): Phytochemical and biological investigation on date seeds (*Phoenix dactylifera* L.) produced in Saudi Arabia. *Arab Gulf J. Sci. Res*, 4: 495.

[52]. Al-Farsi, M. A., & Lee, C. Y. (2008): Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds. *Food Chemistry*, 108: 977-985.

[53]. Kikuchi, N., & Miki, T., (1978): The separation of date (Phoenix dactylifera) sterols by liquid chromatography. *Mikrochimica Acta*, 69: 89-96.

[54]. Tahraoui, A., El-Hilaly, J., Israili, Z. H., & Lyoussi, B., (2007): Ethnopharmaco-logical survey of plants used in the traditional treatment of hypertension and diabetes in southeastern Morocco (Errachidia province). *Journal of Ethnopharmacology*, 110:105-117.

[55]. Khare, C. P., (2007): Indian medicinal plants: An illustrated dictionary : Springer Reference

[56]. Bauza, E., (2002): Date palm kernel extract exhibits antiaging properties and significantly reduces skin wrinkles. *International Journal of Tissue Reactions*, 24: 131-136.

[57]. Puri, A., Sahai, R., Singh, K. L., Saxena, R. P., Tandon, J. S., & Saxena, K. C. (2000): Immunostimulant activity of dry fruits and plant materials used in Indian traditional medical system for mothers after childbirth and invalids. *Journal of Ethnopharmacology*, 71: 89-92.

[58]. Chandra, A., Chandra, A., & Gupta, I. C. (1992): Date palm research in Thar Desert. Jodhpur (India): Scientific Publishers.

[59]. Zaid, A., (Ed.). (1999): Date palm cultivation. Rome: United Nations FAO Plant Production and Protection Paper.

[60]. Selvam, A. B. D., (2008): Inventory of vegetable crude drug samples housed in botanical survey of India, Howrah. Pharmacognosy Reviews, 2: 61-94.

[61]. Vayalil, P. K., (2002): Antioxidant and antimutagenic properties of aqueous extract of date fruit (*Phoenix dactylifera* L. Arecaceae). *J. Agr. Food Chem*, 50: 610-617.

[62]. Allaith, A. A. A., (2008): Antioxidant activity of Bahraini date palm (*Phoenix dactylifera* L.)fruit of various cultivars. *Int. J. Food Sci. Tech*. 43:1033-1040.

[63]. Jassim, S. A. A., & Naji, M. A., (2008): In vitro evaluation of the antiviral activity of an extract of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) pits on a pseudomonas phage. *Evidencebased complementary and alternative medicine*, 15:1-6.

[64]. Shraideh, Z. A., Khaled, H., Abu-Elteen, & Sallal, A. K. J. (1998): Ultrastructural effects of date extract on Candida albicans. *Mycopathologia*, 142: 119-123.

[65]. Doha, M. A., & Al-Okbi, S. Y. (2004): In vivo evaluation of antioxidant and anti-inflammatory activity of different extracts of date fruits in adjuvant arthritis. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 13: 397-402.

[66]. Ishurda, O., & John, F. K., (2005): The anti-cancer activity of polysaccharide prepared from Libyan dates (*Phoenix dactylifera* L.). *Carbohydrate Polymers*, 59: 531-535.

[67]. Abuharfeil, N. M., Saeb, El. S., Yousef, M., & Abdul-Karim, J. S., (1999): Effect of date fruits, *Phoenix dactyliferia* L., on the hemolytic activity of Streptolysin O. *Pharmaceutical Biology*, 37: 335-339.

[68]. Al Qarawi, A. A., Ali, B. H., Al-Mougy, S. A., & Mousa, H. M. (2003): Gastrointestinal transit in mice treated with various extracts of date (*Phoenix dactylifera* L.). *Food Chemical Toxicology*, 41: 37-39.

[69]. Al Qarawi, A. A., Abdel-Rahman, H., Ali, B. H., Mousa, H. M., & El-Mougy, S. A. (2004): Protective effect of extracts from dates (*Phoenix dactylifera* L.) on carbon tetrachloride-induced hepatotoxicity in rats. The International Journal of Applied Research in Veterinary Medicine, 3: 176-180.

[70]. El-Mougy, S. A., Abdel-Aziz, S. A., Al-Shanawany, M., & Omar, A. (1991): The gonadotropic activity of Palmae in mature male rats. *Alexandria Journal of Pharmaceutical Sciences*, 5: 156-159.

[71]. Salah, A., & Al-Maiman (2005): Effect of date palm (*Phoenix dactylifera*) seed fibers on plasma lipids in rats. *Journal of King Saud University*, 17: 117-123.

[72]. Al Qarawi, A. A., Abdel-Rahman, H., Ali, B. H., Mousa, H. M., & El-Mougy, S. A. (2005): The ameliorative effect of dates (*Phoenix dactylifera* L.) on ethanol-induced gastric ulcer in rats. *Journal of Ethnopharmacology*, 98: 313-317.

[73]. Saafi, E. B., Louedi, M., Elfeki, A., Zakhama, A., Najjar, M. F., Hammami, M., & Achour, L., (2010): Protective effect of date palm fruit extract (*Phoenix dactylifera* L.) on dimethoate induced-oxidative stress in rat liver. Experimental and Toxicologic Pathology .

[74]. Al Qarawi, A. A., Abdel-Rahman, H., Mousa, H. M., Ali, B. H., & El-Mougy, S. A. (2008): Nephroprotective Action of Phoenix dactylifera in gentamicin-induced nephrotoxicity. *Pharmaceutical Biology*, 46: 227-230.

[75]. Elgasim, E. A., Alyousif, Y. A., & Homeida, A. M., (1995): Possible hormonal activity of date pits and flesh fed to meat animals. *Food Chemistry*, 52: 149-150.

[76]. Ali, B. H., Bashir, A. K., & Al Hadrami, G., (1999): Reproductive hormonal status of rats treated with date pits. *Food Chemistry*, 66: 437-441.

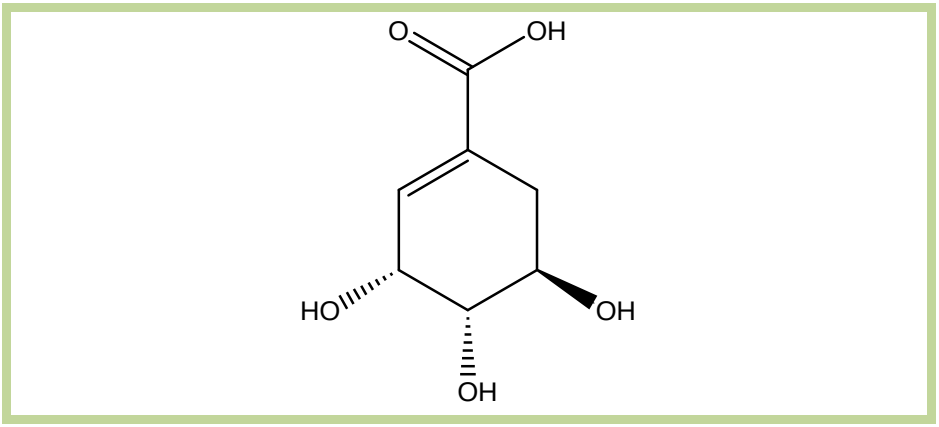
الفصل الثاني

الدراسة الفيتوكيميائية لمنتجات الأيض الثانوي

II- الدراسة الفيتوكيميائية لمنتجات الأيض الثانوي

1.II. متعددات الفينول

متعددات الفينول هي من منتجات الايض الثانوي و هي مركبات غير أزوتية تمتاز بوجود حلقة عطرية ذات 6 ذرات كربون مرتبطة بهيدروكسيل (هيدروكسيل حر أو أستر أو جزيئة سكر أو ايثر) يتم اصطناعها من حمض الشيكيميك (Shikimic acid) الموضح بالشكل(1. II) [1]



الشكلII .1. يوضح صيغة حمض الشيكيميك

تشكل المركبات الفينولية مجموعة واسعة تضم أكثر من 9000 مركب.و هي ناتجة عن تكاثف مركب أسيتيل كوأنزيم A مع الفينيل أنالين. المركبات الأكثر شهرة هي الفلافونويدات (Flavonoids) إذ تم عزل أكثر من 5000 مركب منها.و قد تم تقسيم المركبات الفينولية إلى ثلاث مجموعات أساسية هي الفلافونويدات المميزة بإظهار النباتات باللون الأصفر البرتقالي(اشتقت تسميتها من الكلمة اللاتينية flavus و التي تعني اللون الأصفر)، و

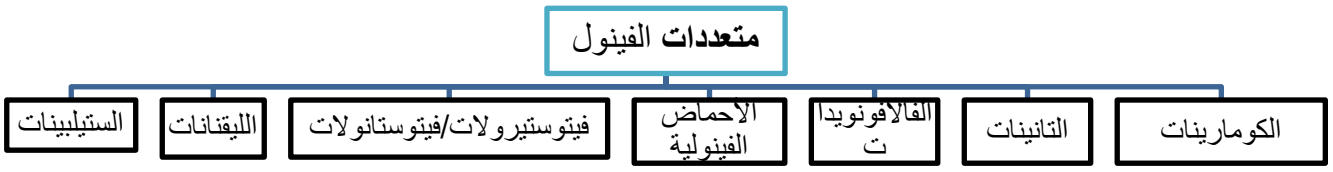
الأنثوسيانينات (Anthocyanes) هي مركبات ذات لون أحمر بنفسجي، أما المجموعة الثالثة ممثلة في التانينات (Tanins) و البروأنثوسياندين (Proanthocyanedine) عبارة عن مركبات عديمة اللون و تمتاز بذوبانيتها الشديدة في الماء. و هناك مركبات عديدة أخرى مثل الأحماض الفينولية (مشتقات حمض السيناميك (cinnamic acid))، الكومارينات (Coumarines)، و غيرها.

للبوليفينولات فوائد صحية لجسم الإنسان لذا نجد لها اهتمام كبير في مجال الأدوية بالأعشاب حيث تستند على وجود مركبات بوليفينولية فعالة خاصة للأمراض المتعلقة بالشيخوخة و الضرر التأكسدي (السرطان ، أمراض القلب ، الأوعية الدموية، الأمراض العصبية) [2].

II.2.تصنيف متعددات الفينول

صنفت متعددات الفينول كما هو موضح في الشكل (II-2) على حسب عدد ذرات الكربون التي تحتويها و هيكلها من طرف هاربورن في سنة 1980 و التي نجد فيها مجموعات أساسية تتمثل في:

- الأحماض الفينولية (Phenolic acids) (الأحماض الهيدروبنزويك (Hydrobenzoic acids) و الأحماض هيدروكسي سناميك (Hydroxycinamic acids))
- الفلافونويدات (Flavonoids)
- التانينات (Tanins) و الليقنينات (Lignins)
- الكومارينات (Coumarines)

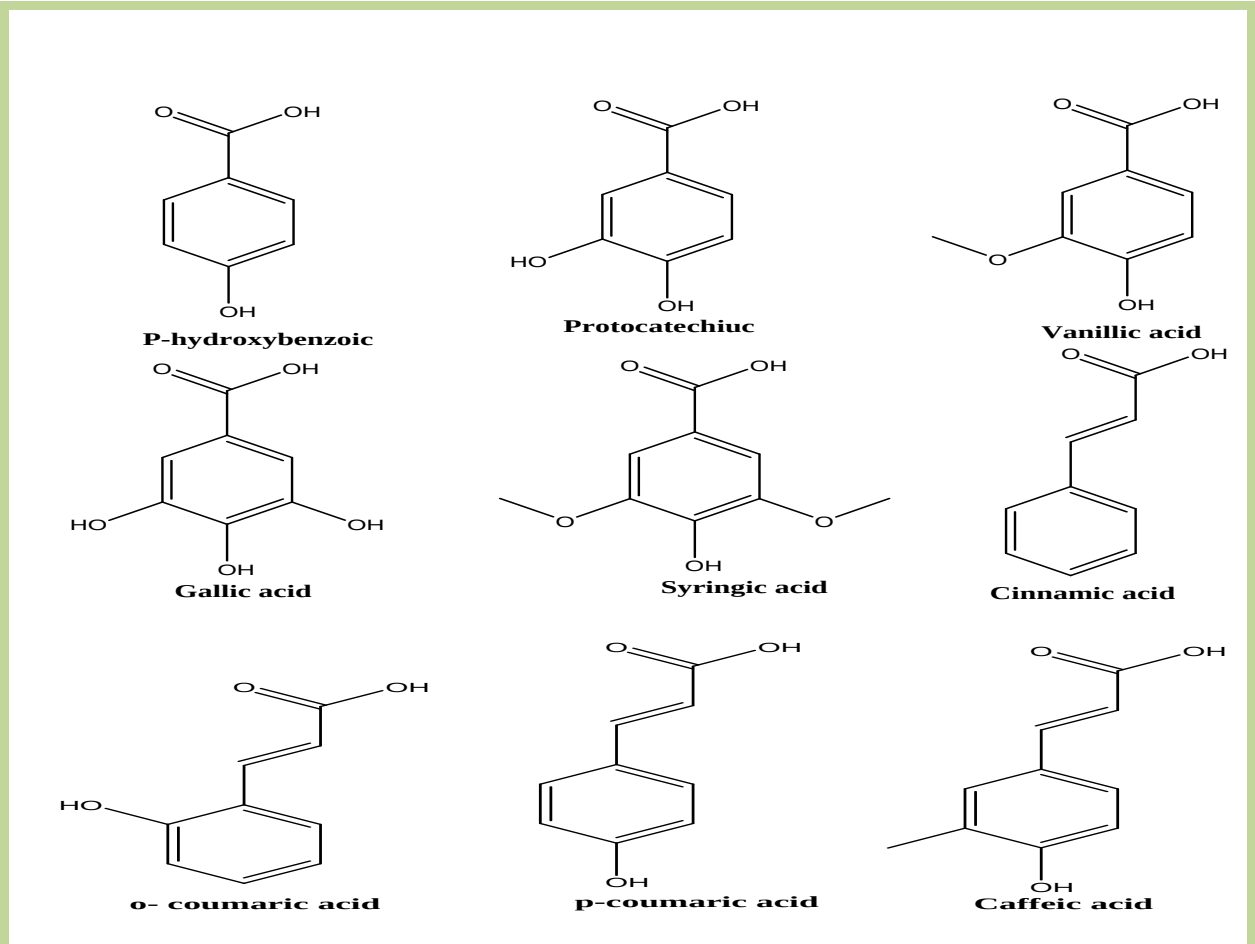


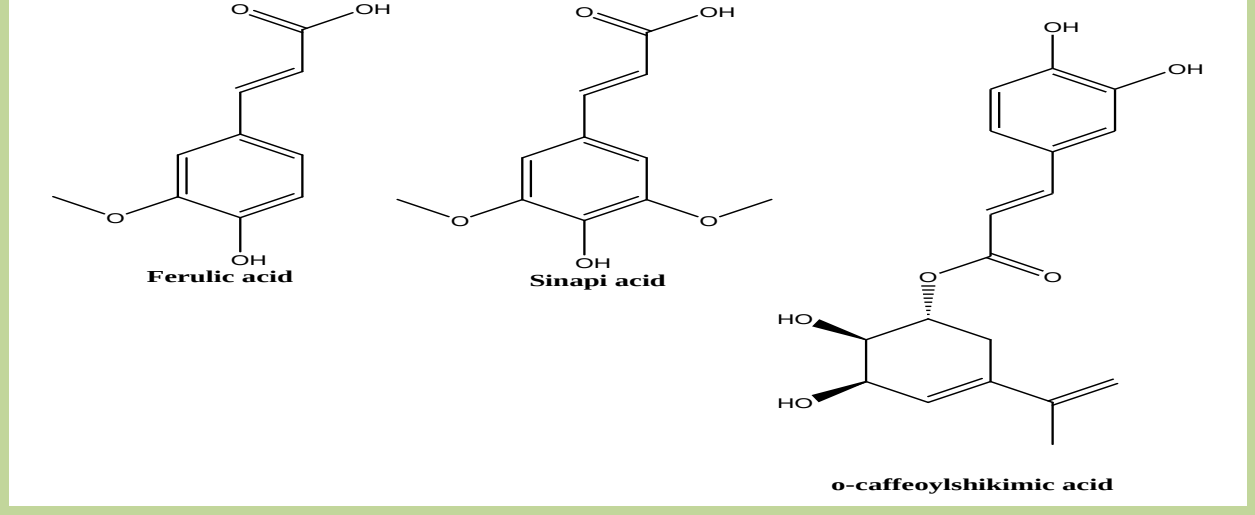
الشكل II-2- تصنيف متعددات الفينول

II.2.1. متعددات الفينول الأحادية

أ- الاحماض الفينولية

الأحماض الفينولية عبارة عن حلقة بنزين هيدروكسيلية باتصال مباشر أو غير مباشر بمجموعة كربوكسيلية. تتواجد هذه المركبات عموما في النباتات ، يمكن تقسيمها إلى مجموعتين هما أحماض الهيدروبنزويك (من أكثرها وفرة نجد حمض الساليساليك و حمض الغاليك) و أحماض الهيدروسيناميك (من أكثرها وفرة حمض الكافييك و حمض الفيروليك)، الشكل(3. II) يوضح بعض الأحماض الفينولية الموجودة بالتمر [3].

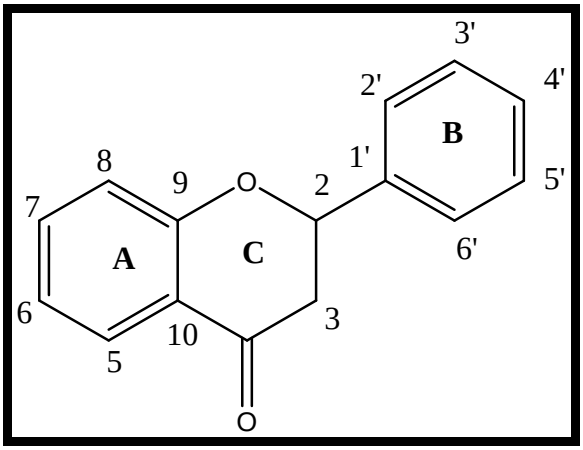




الشكلII.3. يوضح صيغ الأحماض الفينولية الموجودة بالتمر

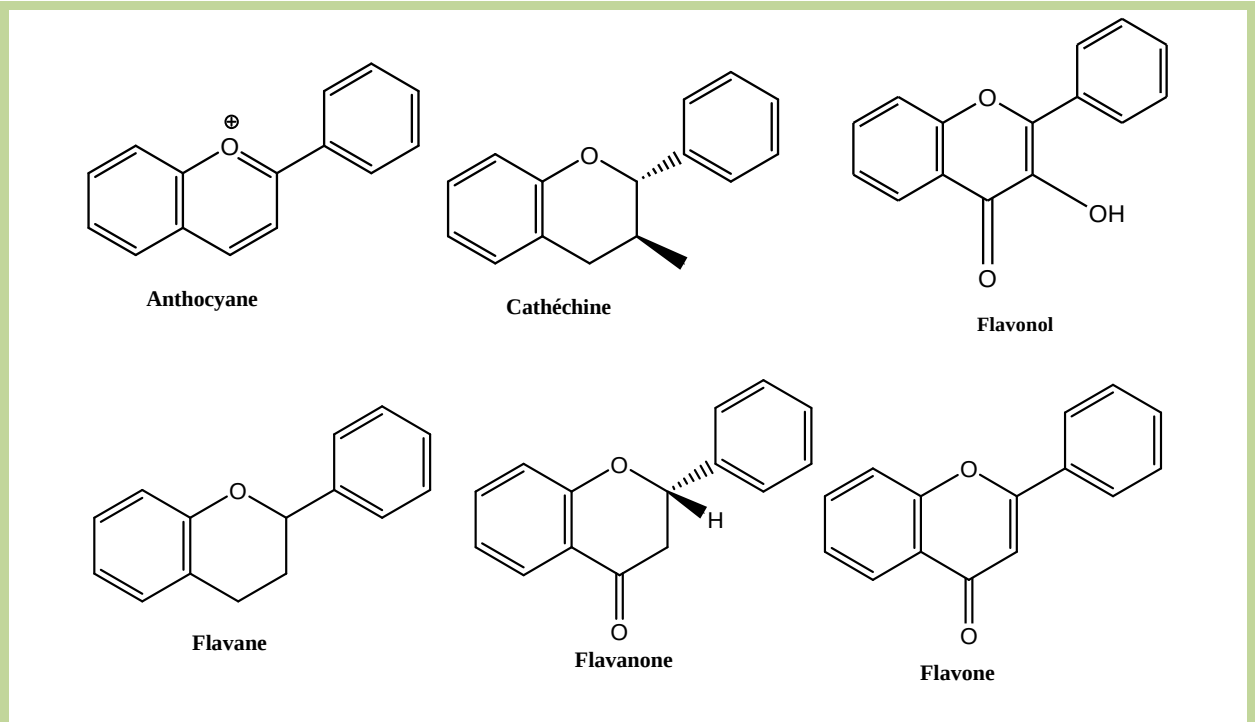
ب- الفلافونيدات:

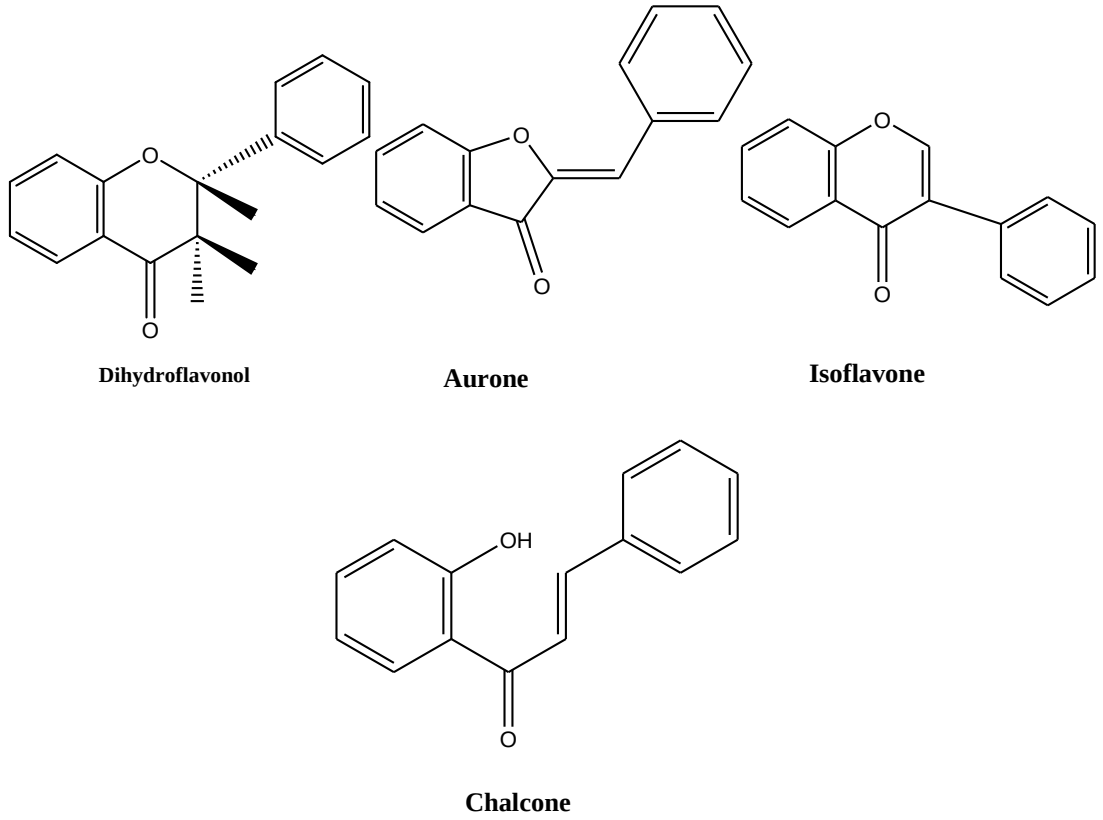
يرجع أصل كلمة فلافونويد إلى كلمة Flavus اللاتينية الأصل و الذي يعني اللون الأصفر، أول من اكتشفها كان العالم Albert Szent-gyorgyi حيث اعتباره فيتامين P و أظهر بأنها تساهم في تعزيز دور فيتامين C و تحصل على أثرها على جائزة نوبل سنة 1937 بعدها تم التعرف على 9000 نوع من الفلافونويدات[4].قام بعدها العالم Geissman عام 1952 بمنحها تسمية فلافونيد و هي كل المركبات ذات الهيكل القاعدي C_6-C_3-C_6 الموضح بالشكل (11.II). تصنع الفلافونويدات حيويا باتحاد Ac.p-Hydroxycinnamique مع 3 malonyl CoA و يشترك في اشتقاقها مركب عطري متغاير الحلقة هو Flavone الذي يظهر طبيعيا كدقيق ابيض اللون.



الشكلII .11. يوضح صيغ الوحدة الأساسية للفلافونيد

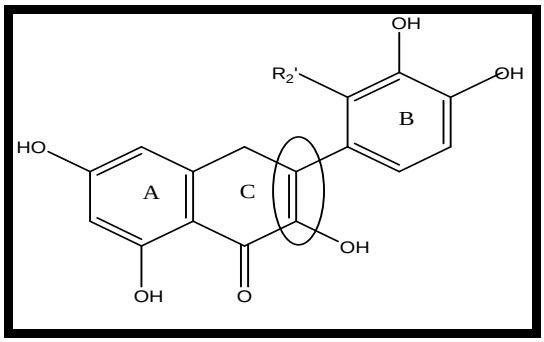
تقسم الفلافونيدات حسب درجة أكسدة الحلقة C إلى 15 عائلة (أنثوسيان، فلافون، فلافونول،فلافانول،ايزوفلافون، أورون.....) كما هو موضح بالشكل (II .12)، تتواجد الفلافونويدات على مستوى الخلية النباتية بصورة ايثيروزيدات ذوابة في الماء في حويصلة الخلية، أما الفلافونويدات غير القطبية فتتواجد في سيتوبلازم الخلية [5،6،7] .





الشكل II .12. يوضح الأقسام الرئيسية للفلافونيدات

إن خصائص الهيكل الفلافونيدي لها تأثير مباشر على فعاليته المضادة للأكسدة إذ يجب أن يحتوي الهيكل الكربوني على OH حرة في الكربون الثالث عند الحلقة C و وجود رابطة ثنائية بين الكربون الثاني و الثالث و مجموعة الكربونيل (4-one) و وجود ثنائي OH في الموضعين '3 و '4 بالحلقة B كما هو موضح بالشكل (13.II) [8،9].



الشكلII .13. يوضح الوظائف الفعالة للفلافونيدات في خاصية ضد الأكسدة

II.2.2.التانينات

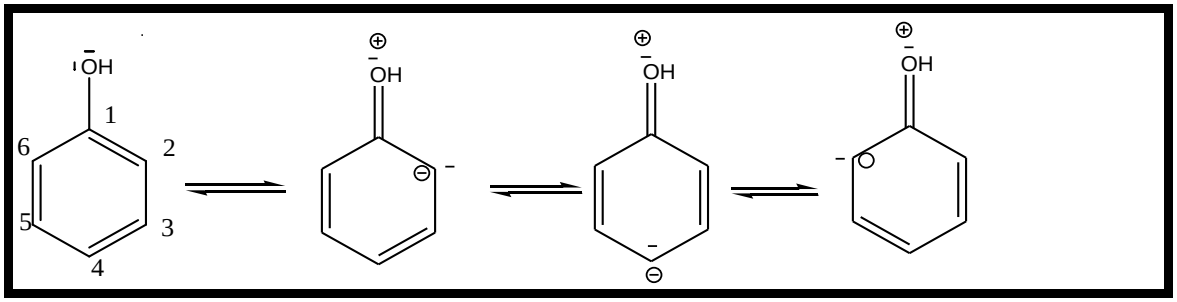
التانينات مصطلح مشتق من الكلمة اللاتينية tannage و التي تعني الدباغة لجلود الحيوانات. و هي مركبات بوليفينولية ذات وزن جزيئي عالي. و هي جزيئات هيدروكسيلية تستطيع تشكيل معقدات غير ذوابة عندما ترتبط بالغلوسيدات او البروتينات أو الإنزيمات الهاضمة

و بالتالي الحد من هضم الطعام . يمكن أيضا أن ترتبط بالسيليلوز و بالعديد من العناصر المعدنية و نقسمها إلى:

- **تانينات ذوابة:** هي عبارة عن اتحاد جزيئتين من حمض الغاليك (Gallic acid) مع مشتق الغليكوزيل، و كما توحي تسميتها فإن هذه التانينات تنحل بسهولة في الأوساط الحامضية و القاعدية، كما تنحل بوجود إنزيمات أو بالماء الساخن. و نميز بها نوعين الأولى تانين جاليك (gallic tanins) و التي بتحللها المائي تنتج حمض الجاليك (Gallic acid) و سكر بسيط (l'ose) ، في حين النوع الثاني يطلق عليه تسمية تانينات الالاجيك (Ellagic tanins) و التي بتحللها المائي تنتج سكر بسيط (l'ose) و حمض HHDP (Hexahydroxy diphénic acid) و مختلف مشتقات كل من حمض الالاجيك (Ellagic acid) و حمض الشيبوليك (Chébullic acid)
- **التانينات المتراكمة :** تدعى أيضا بالبروأنثوساندين او البروسياندين و هي عبارة عن مركبات بوليفينولية عالية الكتلة. ناتجة من تفاعل البلمرة الإنزيمي أو الأكسدة الآلية لوحدات flavan-3,4-diol مرتبطة غالبا مع روابط على مستوى الكربون C4-C8 (أحيانا مع C4-C6) لوحدات مجاورة و تلقب بالبروأنثوسانيدين من النوع B . في حين تلقب يالبروأنثوسيانيدين من النوع A إذا تم الارتباط مع الوحدات المجاورة على مستوى الكربون C4-C8 و برابطة إيثر إضافية على مستوى الكربون الواقع ما بين C2 و C7

3.II.الخصائص الكيميائية لمتعددات الفينول

الخصائص الكيميائية للبوليفينولات مرتبطة أساسا بأنويتها، لا سيما بالمستبدلات ذات التأثير الميزوميري الجاذب للالكترونات (-M) أو التأثير الميزوميري المانح للالكترونات (+M) . إذ أن الترافق الحادث بين الزوج الالكتروني لذرة الأكسجين مع الحلقة الأروماتية ينتج التاثير الميزوميري (+M) على مجموعة الهيدروكسيل OH و يظهر شحن عنصرية سالبة على ذرات الكربون C2 و C4 و C6. يمكن توضيح الفعل الميزوميري المانح (+M) في الشكل (14. II):



الشكل II .14. الأشكال الميزوميرية للفينول

- **الخاصية النوكليوفيلية:**

الخاصية النوكليوفيلية للمركبات الفينولية تظهر على مستوى ذرة الأكسجين و ذرات الكربون في الموقع أورثو و بارا بالنسبة للمجموعة الوظيفية الكربوكسيلية OH (نتيجة التأثير الميزوميري (+M)). إذ تظهر كثافة الكترونية عالية على مستوى هذه الذرات مما يجعلها ذات طابع نوكليوفيلي.

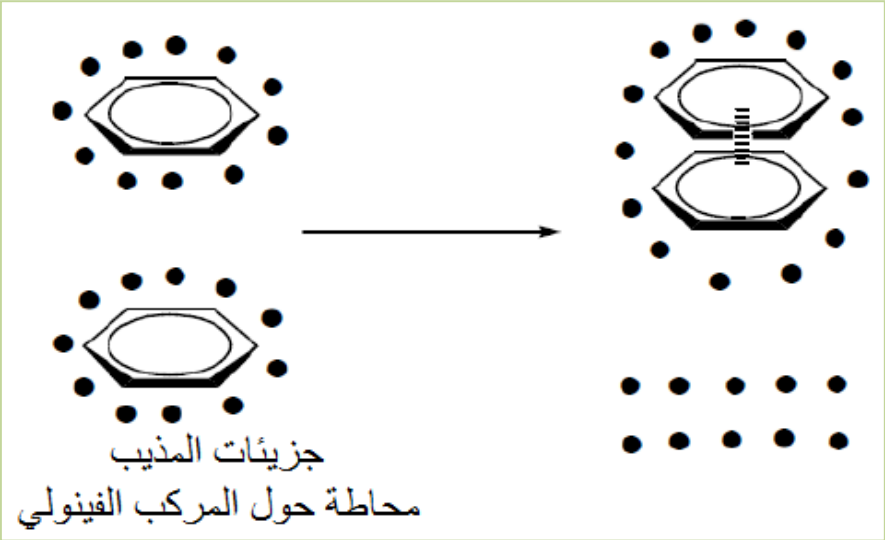
بالنسبة للحلقة للفلافانول فان الخاصية النوكليوفيلية تظهر على مستوى الكربون C6 و C8 لأنه عند الموقع أورثو و الموقع بارا نجد المجموعات OH و OR ذات الفعل الميزوميري (+M)

- **الخاصية الارجاعية:**

كمون التأين (PI) لجزيئة هو أقل طاقة ممكنة للجزيئة تمكنها من الحصول على إلكترون . كلما كان المركب الفينولي مستبدل بمجموعات مانحة للالكترونات كلما كان PI لها أقل و كلما زادت خاصيته الإرجاعية

- **الخاصية الاستقطابية:**

إستقطابية الفينولات تسمح بتشكيل روابط بين هذه الجزيئات (روابط فاندر وولز). هذه الظاهرة تنشأ من التزاوج بين جزيئتين متجاورتين نتيجة اختلاف الشحن. مثلما هو عليه الحال أثناء وجود مركبات فينولية في مذيب مائي فإن جزيئات الماء تسعى لتشكيل أكبر عدد من الروابط الهيدروجينية مع هذه المركبات، بينما تتشكل روابط بين جزيئية بين المركبات الفينولية تجعل جزيئات الماء تصطف بشكل يسمح بتشكيل أقل عدد ممكن من الروابط الهيدروجينية بينها و بين الماء هذه الخاصية تدعى بخاصية الهيدروفوب (كاره للماء) لأن هذه المركبات شكلت أقل سطح ممكن للتلامس مع الماء كما هو موضح في الشكل (15.II):



الشكل 15.II. التأثير الكاره للماء (هيدروفوب)

- **الروابط الهيدروجينية:**

المركبات الفينولية هي مركبات مانحة للبروتونات (H^+) نتيجة الخاصية الحمضية لمجموعة الهيدروكسيل OH . و هي أيضا مركبات قادرة على استقبال روابط هيدروجينية في حالة ما إذا كانت ذرة الكسجين غير مترافقة مع الحلقة العطرية ، حينها تصبح قادرة على استقبال روابط هيدروجينية عند وجود مركبات مانحة للبروتون (H^+) .

- **الحامضية:**

بما أن الشكل الميزوميري للمركبات الفينولية تظهر به شحن عنصرية سالبة على ذرة الأكسجين و على ذرات الكربون للموقع أورثو أو بارا ، فإن هذا يعمل على تحفيز تشكيل روابط هيدروجينية بهذه المواقع مما يجعلها مركبات مستقبلة لروابط الهيدروجين و بالتالي فهي أحماض ضعيفة.

في حين إذا احتوت الحلقة الأروماتية على مجموعة الهيدروكسيل OH في الموقع أورثو أو بارا يجعل المركب أكثر حامضية و بالتالي تقل ذوابانيته في الأوساط المعتدلة و كل هذا نتيجة ظهور التأثير الميزوميري الجاذب (-M) على هذه المجموعة الوظيفية

- **استقرار متعددات الفينول:**

البوليفينولات مركبات مستقرة نتيجة كونها مركبات مستقطبة و بالتالي تحتوي على عدد أكبر من الروابط بين الجزيئية مما يجعل درجة غليانها أكبر . أما من ناحية تأكسدها فإنها يمكن أن تتعرض للأكسدة إما عن طريق الإنزيمات المحفزة بواسطة بوليفينول أوكسيداز أو عن طريق الأكسدة الآلية و التي تظهر على مستوى الدهون إذ تتعرض هي أيضا للتخريب نتيجة تعرضها إلى الجذور الحرة و التي تنشا داخل جسم الإنسان كنواتج ثانوية لعملية الأيض ،أو من تفاعل بعض المركبات (الأدرينالين أو الدوبامين أو مكونات الميتوكوندريا) مع الأكسجين.

المراجع

[1]. Guignard, J. L., Cosson, L., Henry, M.,(1985): Alirégé de phytochimie. *MASSON.P:138-154.*

[2]. Salah Eddine LAOUINI. (2014): Etude phytochimique et activité biologique d'extrait de des feuilles de *Phoenix dactylifera* L dans la région du Sud d'Algérie (la région d'Oued Souf). Chimie Industrielle. Biskra. Université Mohamed Khider ,161 .www. univ-biskra . com (07/01/2017)

[3]. Mansouri, A., Embarek, G., Kokkalou, E., Kefalas, P., (2005):Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*). *Food Chem*, *89*: 411-420.

[4]. Mabry, T. J., Thomas, M. B., Markham, K. R., (1970): The systhematic identification of flavonoids. p. 13, Springer-Verlag, Berlin.

[5]. Harborne, J. B., (1973): Phytochemistry (Lawrenc,P.L.ed) Vol II. p334. Litton Educational Publishing Inc.

[6]. Harborne, J. B., (1988): The Flavonoids.Advance in research since 1980. Chapman and Hall Ltd.

[7]. Harborne, J. B., and William, C. A., (1995): Natural Product Report, 639.

[8]. Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., (1996): antioxidant activity of flavonoids as bioactive components of food. *Biochem. Soc.T*, 24: 790-795.

[9]. Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., and Pagana, G., (1996): Structure antioxidant activity relationships of flavonoids phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine*, 20: 933-956.

الفصل الثالث

الجذور الحرة و مضادات الأكسدة و الإلتهاب

III- الجذور الحرة و مضادات الأكسدة و الالتهاب

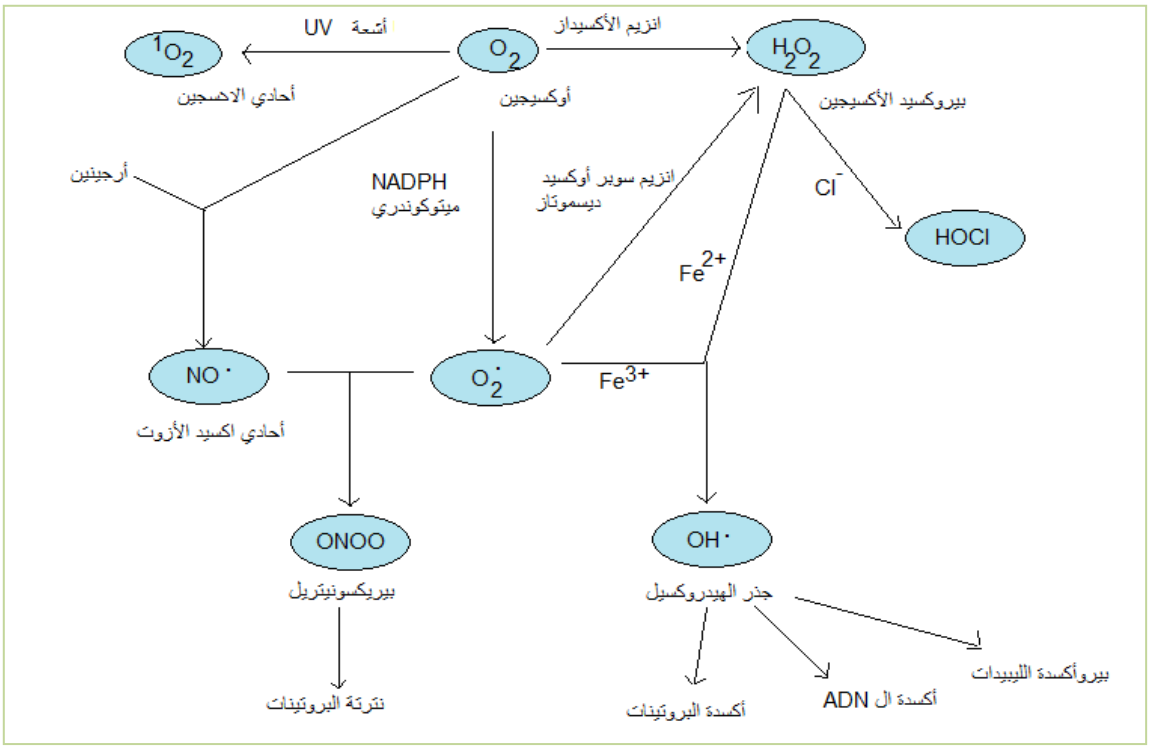
III-1- الجذور الحرة و مضادات الأكسدة

من أشهر مظاهر حدوث عملية الأكسدة في حياتنا اليومية تعرض قطعة تفاح أو موز للهواء مما يؤدي إلى تغير لونها أو صدأ الحديد و هو نفسه ما ينطبق على جسم الإنسان حيث تحدث بداخله عملية الأكسدة نتيجة تكون الجذور الحرة داخل الأنسجة الحية و التي تعد نواتج ثانوية لعملية الأيض، إذ نعلم أن جسم الإنسان يحتاج للغذاء الذي يتم هضمه و من ثم يتفاعل مع الأكسجين الموجود بالخلايا منتجا الطاقة و الماء و ثنائي أكسيد الكربون و الجذور الحرة ، لكن هذه الأخيرة لها تأثير سلبي على صحة جسم الإنسان حيث تعمل على مهاجمة الخلايا مسببة تخريبا للمادة الوراثية و الوظائف الخلوية. تظهر عملية الأكسدة حتى على مستوى الدهون إذ تتعرض هي أيضا للتخريب نتيجة تعرضها إلى الجذور الحرة أو التخزين لمدة طويلة و قد بين العالم Emile Duclaux (1840–1904) أن أكسدة الدهون تحدث بسبب الأكسجين المحيط بها [1]. و للحماية من مخاطر الأكسدة يتم إضافة مواد تمنع عمل المواد المؤكسدة تسمى بالمثبطات أو مضادات الأكسدة[2].

III-1- 1- الجذور الحرة

الجذور الحرة عبارة عن ذرة أو جزيئات تحتوي على الأقل على إلكترون غير مزدوج و هو إلكترون نشط شديد التفاعل نتيجة أكسدة الأكسجين، تتفاعل الجذور الحرة مع ذرات أخرى بإلكترونات ناقصة ليتم بذلك إنتاج عدد آخر من الجذور الحرة فهي عملية تسلسلية.

تنشا الجذور الحرة داخل جسم الإنسان كنواتج ثانوية لعملية الأيض ،أو من تفاعل بعض المركبات (الأدرينالين (Adrenaline) أو الدوبامين (Dopamine) أو مكونات الميتوكوندريا (Metocondry)) مع الأكسجين ،أو كنواتج عن عملية دفاع الخلايا الدموية البيضاء ضد البكتيريا ،أو من خلال تعرض الجسم للأشعة فوق البنفسجية، أو التعرض للملوثات البيئية (سجائر، مبيدات،...)، أو التعرض لبعض الأنواع من الأشعة كأشعة إكس أو فرن الأشعة القصيرة أو القوى الكهرومغناطسية (الإشعاعات المنبعثة من أجهزة الاتصال اللاسيلكية ، الحاسب الآلي، التلفاز ، ...) أو من بعض أنواع الحمية الغذائية الخاطئة أو من بعض أنواع الأطعمة (الأطعمة المقلية، الكحوليات، الغازات المنبعثة من العوادم، النباتات المحتوية على شوارد النحاس المضافة عن طريق المبيدات الحشرية...)، أو من مياه الشرب الملوثة بشوارد الحديد أو النحاس[3-4] الشكل 1.III يلخص منشأ الجذور الحرة انطلاقا من الأكسجين الموجود في البيئة.



الشكل 1.III.نشأة الجذور الحرة انطلاقا من الأكسجين.

لا تعتبر كل الجذور الحرة ضارة، بل هي ضرورية للحياة. يظهر ضررها عند الكائن الحي عندما يحدث توتر تأكسدي و هو عبارة عن اختلال في التوازن بين إنتاج المواد المؤكسدة و المواد المضادة للأكسدة مسببا مشاكل صحية عديدة (السرطان، أمراض القلب، قرحة المعدة.....) [5]، إذ تقوم الجذور الحرة بإتلاف مكونات الخلية (الحمض النووي منقوص الأكسجين ADN) أو تدمير جدار الخلية فتصبح غير قادرة على أداء مهامها[6،7]

للجذور الحرة أنواع عديدة داخل جسم الثادايات من بينها:

- جذور حرة أكسيجينية فعالة (ROS) (reactive oxygen species)
- جذور حرة نتروجينية فعالة RNS
- جذور حرة للكلور(RCS)

من أمثلة الجذور الحرة نجد: أنيون السوبر أكسيد ($O_2^{\cdot -}$) ، جذور الهيدروكسيل ($OH^{\cdot}$)، بيرهيدروكسيل ($OH_2^{\cdot -}$)، جذر بيروكسنتريت ($^{\cdot}ONNO^{-}$) ، بيروكسيل ($ROO^{\cdot}$) ، بيروكسيل الليبيد ($LOO^{\cdot}$)

يمكن أن تتحول بعض أنواع الجذور الحرة إلى متفاعلات خطيرة مثل: فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) ، الأوزون (O_3)، بيروكسنتريت (ONNO-) ، حمض النيتروز(HNO_2)، حمض الهيبوكلوريد (HOCl)، بيروكسيد الليبيد (LOOH) [8،9].

III-1- 2- آلية تشكل الجذور الحرة

يتم انتاج الجذور الحرة بتفاعل اكسدة تلقائي تسلسلي عبر ثلاث مراحل هي:

- **مرحلة البدأ:**

يتشكل الجذر الحر $R^{\cdot}$ انطلاقا من التفكك الحراري للهيدروبيروكسيد RH و ذلك بتعرضه للضوء وفق المعادلة التالية[10]:

$$RH \xrightarrow{\text{تفكك حراري}} R^{\cdot} \quad (III.1)$$

- **مرحلة الانتشار:**

تتخلى فيها المركبات العضوية RH بسهولة عن الهيدروجين كما هو موضح في تفاعل الأكسدة التلقائية التالي:

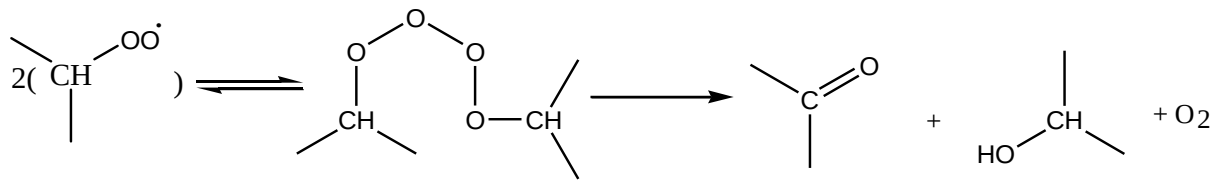
$$R^{\cdot} + O_2 \rightleftharpoons ROO^{\cdot} \quad (III.2)$$

$$ROO^{\cdot} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\cdot} \quad (III.3)$$

- **مرحلة قطع السلسة :**

$$ROO^{\cdot} + ROO^{\cdot} \longrightarrow \text{عدم انتاج الجذور الحرة} \quad (III.4)$$

كما أنه يمكن أن يتفاعل جذرين من هيدروبيروكسيد في درجة حرارة الغرفة معطيا وسيط تترا أكسيد منتجا بذلك كيتون و كحول و أكسجين يمكن أن يكون هذا الأخير نشيطا في الحالة الأحادية حسب ما اقترحه Russell [11-12].



III-1-3- مضادات الأكسدة

مضادات الأكسدة هي عبارة عن مواد تقوم بتثبيط المواد المؤكسدة من خلال منع تكوينها و منع تأثيرها كما تقوم بإصلاح الخلل الحادث بالخلية مسلوبة الإلكترون.

تعمل مضادات الأكسدة على توفير عدد هائل من الالكترونات داخل الأوعية الدموية محققة توازنا للجذور الحرة و الخلايا التالفة مسلوبة الإلكترون.

III-1-3-1- شروط فاعلية مضادات الأكسدة

كي يكون مضاد الأكسدة فعالا في الجسم يجب أن تتوفر فيه الشروط التالية[12-13]:

- أن لا تكون سامة
- أن تكون غير قابلة للتخزين بالجسم (قابلة للاطراح)
- إن يتفاعل مع نواتج أيض الأكسجين السامة.
- أن يكون نصف عمر مضاد الأكسدة كبيرا بما يكفي لتفاعله مع المؤكسد.
- أن يقوم بتعديل الجذر الحر دون أن يتحول إلى جذر حر.
- أن يكون قادرا على فصل الجذر الحر الملتصق بالمستقبلات الخاصة

III-1-3-2- تصنيف مضادات الأكسدة

لمضادات الأكسدة العديد من التصنيفات إذ يمكن تصنيفها حسب مصدرها، أو آلية عملها، أو طبيعتها كما يلي:

أ- حسب مصدرها:

- **مضادات الأكسدة الذاتية:**

هي عبارة عن إنزيمات أو مرافقات الإنزيم أو مركبات محتوية على عنصر الكبريت. و تتمثل هذه الإنزيمات الموجودة في جسم الإنسان في أربعة أنواع النوع الأول يتمثل في فوق أكسيد الديسميوتاز (SOD) متواجد بالأنسجة الهوائية

في الميتوكوندريا و السيتوسول، إذ تقوم بإزالة جذور فوق الأكسجين بمساعدة بعض المعادن (السيلينيوم ، النحاس، الزنك) [14-15]

$$2O_2^{\cdot -} + 2H^+ \xrightarrow{SOD} H_2O_2 + O_2 \quad (III.6)$$

النوع الثاني يتمثل في إنزيم الكاتالاز (Catalase enzyme) الذي يتواجد في الأجسام البيروكسية (خلايا أنسجة الكائنات الراقية كالدم و نخاع العظام و الأغشية المخاطية و الكلى و الكبد). تمتاز هذه الأجسام البيروكسية بتواجد إنزيم الأكسيداز (Oxidase enzyme) المسؤول على تكوين H_2O_2 ليتدخل إنزيم الكاتالاز (Catalase enzyme) لتكسيره و تحويله إلى ماء و أكسجين حسب التفاعل التالي:

$$2\,H_2O_2 \xrightarrow{\text{انزيم الكتالاز}} 2H_2O + O_2 \quad (III.7)$$

النوع الثالث وهو موجود أيضا بالأجسام البيروكسية (Pyroxysis) وهو إنزيم هيدروبيروكسيداز (Hydropexydase enzyme) الذي يقوم بحماية الجسم ضد الأكاسيد الضارة[15].

النوع الرابع هو إنزيم جلوتاثيون بيروكسيداز (Glutathione peroxidase enzyme) المتواجد بخلايا الدم الحمراء و بقية الأنسجة، يحمي دهون الأغشية و الهيموغلوبين من الأكسدة بواسطة البيروكسيدات (Peroxides)، حيث يعمل على تحفيز تكسير H_2O_2 و هيدروبيروكسيدات الليبيدات (Lipid Hydropyroxides) و فق المعادلة التالية [16]:

$$\underset{\text{جلوتاثيون مختزل}}{2GSH} + 2\,H_2O_2 \xrightarrow{GSHPX} \underset{\text{جلوتاثيون مؤكسد}}{GSSG} + 2\,H_2O \quad (III.8)$$

توجد بالاضافة الى الانزيمات مضادات اكسدة اخرى مثل هرمون الميلاتونين (Melatonin) المفرز بواسطة الغدة الصنوبرية التي تضمحل في سن الأربعين وهو عبارة عن هرمون موجب الشحنة مما يجعله يعمل على تعديل الشوارد الحرة سالبة الشحنة فيمنعها من إحداث أضرار للجسم.بالاضافة إلى مركبات الثيول (تحتوي على عنصر الكبريت) مثل الجلوتاثيون، حمض ألفا-ليبويك،أسيتيل سيستيين، حمض اليوريك،مرفق انزيم يوبيكوينون، NADPH، NADH [17]

- **مضادات الأكسدة الغذائية**

هي مضادات الأكسدة المتواجد ضمن أغذية الإنسان سواءا نباتية أو حيوانية إذ أثبتت الدراسات إحتواء النباتات على المركبات الفينولية و الفيتامينات و المعدن التي لها فاعلية مضادة للأكسدة. وهو نفسه في الأغذية ذات المصدر الحيواني لاحتوائها على معادن و أحماض دهنية 3- أوميقا و فيتامينات[19-18].

- **مضادات الأكسدة الصناعية**

تدخل مضادات الأكسدة الصناعية في تركيب العديد من الأغذية المصنعة كمواد حافظة للنكهة أو اللون أو القيمة الغذائية. و رغم عدم وجود دراسات تثبت سلامة استعمالها إلى أنها لا تزال تستعمل بدلا عن مضادات الأكسدة الطبيعية نظرا لانخفاض تكلفتها و من أشهر مضادات الأكسدة الصناعية نجد:

بيوتل هيدروكسي طولوين ((Butylated hydroxytoluene (BHT))

بوتيل هيدروكسي الأنيسول ((butylated hydroxyanisole (BHA))

بروبيل غالاتي ((propyl gallate (PG)) [20].

- **توليفات مضادات الأكسدة**

هي مركبات مضادة للأكسدة ضعيفة لا تحدث فاعلية إلا بوجود مضادات أكسدة أخرى معها فمثلا بغرض زيادة مدة التخزين للزيوت و الدسم يستخدم مزيج من مواد مضادة للأكسدة متمثل في حمض الستريك (مضاد أكسدة ضعيف) مع BHT و BHA وثلاثي بوتيل هيدروكينون (TBHQ) .

ب- حسب آلية عملها:

تصنف مضادات الأكسدة حسب آلية عملها إلى أولية و ثانوية كما يلي:

- **مضادات الأكسدة الأولية:**

هي عبارة مركبات نشطة مانحة للبروتونات تحول الجذور الليبيدية ($L^{\cdot}$, $LO^{\cdot}$, $LOO^{\cdot}$) ;و مشتقات الجذر الحر($A^{\cdot}$) إلى مركبات أكثر استقرارا (LH,LOH,LOOH ,AH) من أمثلة هذه المضادات BHT و BHA و TBHQ و حمض الأسكوربيك و مشتقاته.... و هي فعالة بتراكيز منخفضة و في الدسم الحيوانية أكثر منها بالدسم النباتية ،رغم تميز جذور المواد الدسمة بتفاعليتها العالية في تفاعلات انتشار السلسلة بسحب الهيدروجين أو التفاعل مع الأكسجين ثلاثي السبين .إذ تعمل مضادات الأكسدة الأولية على إعاقة و قطع تفاعلات انتشار السلسلة مبطئة من تفاعل الأكسدة[21].

- **مضادات الأكسدة الثانوية**

تعرف مضادات الأكسدة الثانوية بأنها مركبات وقائية تؤخر أكسدة الدهون في تفاعلات امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، أو التمخلب مع المعدن، أو إخماد الأكسجين الأحادي،أو تفكك الهيدروبيروكسيد[22].

III-1-3-3- آلية عمل مضادات الأكسدة

يحدث التأكسد في جميع المنظومات الغذائية المحتوية على الأكسجين بسرعة عالية وطاقة تنشيط منخفضة جدا مكونة جذور الألكيل $R^{\cdot}$ و تراكيز عالية من جذور الألكيل بيروكسي $ROO^{\cdot}$[21].

$$RH + R'^{\cdot} \longleftrightarrow R^{\cdot} + RH \qquad (III.9)$$

$$R'^{\cdot} + O_2 \longleftrightarrow R'OO^{\cdot} \qquad (III.10)$$

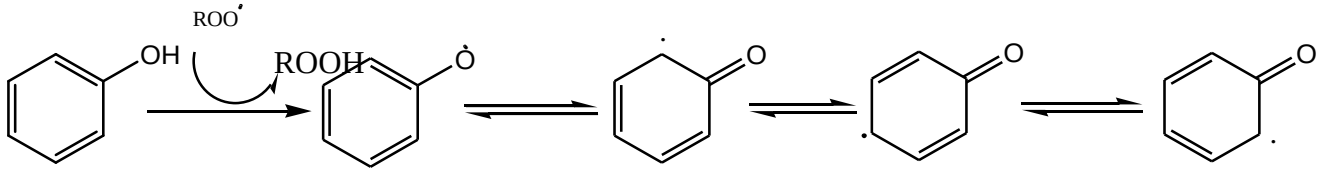
$$ROOH \longleftrightarrow ROO^{\cdot} + H + \qquad (III.11)$$

$$ROOH \longleftrightarrow RO^{\cdot} + OH^{\cdot} \qquad (III.12)$$

$$2\,ROOH \longleftrightarrow RO^{\cdot} + ROO^{\cdot} + H\,2O \qquad (III.13)$$

$$R'OO^{\cdot} + RH \longleftrightarrow R'OOH + R^{\cdot} \qquad (III.14)$$

تعمل المركبات الفينولية دور مضاد للأكسدة حيث تستقبل الجذور المتشكلة لتفقد $H^{\cdot}$ متحولة إلى جذر فينوكسيل مستقر بفضل صيغته الطنينية [23،24].



$$ROOH \longleftrightarrow RO^{\cdot} + OH^{\cdot} \qquad (III.12)$$

$$2\,ROOH \longleftrightarrow RO^{\cdot} + ROO^{\cdot} + H_2O \qquad (III.13)$$

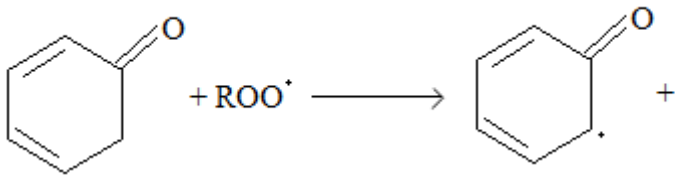
$$R^{\cdot} + O_2 \longleftrightarrow R\,OO^{\cdot} \qquad (III.10)$$

$$R\,OO^{\cdot} + RH \longleftrightarrow R\,OOH + R^{\cdot} \qquad (III.14)$$

$$ROO^{\cdot} + R\,OO^{\cdot} + H_2 \longleftrightarrow 2\,ROOH \qquad (III.15)$$

$$RO^{\cdot} + R^{\cdot} \longleftrightarrow ROR \qquad (III.16)$$

تتفاعل مضادات الأكسدة الفينولية مع الهيدروبيروكسيدات وفق التفاعل الجذري (III.17) :



(III.17)

III-1-3-4- الآثار الجانبية لمضادات الأكسدة

أثبتت العديد من الدراسات تسبب مضادات الأكسدة الصناعية في العديد من الأضرار الصحية، ففي دراسة استطلاعية في الولايات المتحدة الأمريكية على نساء فيما بعد سن اليأس تمت متابعتهن لمدة 10 سنين. بينت الدراسة أن خطر الإصابة بسرطان الثدي زاد بنسبة 20% لدى النساء اللواتي لديهن حامض الفوليك (folic acid) أكبر أو يساوي 400µg في اليوم، في حين لم يظهر الخطر من تناول حمض الفوليك الغذائي[25]. أما في دراسة أخرى أجريت لعدد من النساء و الرجال بمنحهم جرعات من بيتا كاروتين (30 mg) و فيتامين A (25000IU) لوحظ تزايد نسبة سرطان الرئة بنسبة 28% و في نسبة الوفيات (17%) [26] . ونتيجة لعديد من الدراسات أصبح الآن يتم اللجوء إلى استخدام مضادات أكسدة طبيعية و لكن بقليل من الحذر لقلة الدراسات عليها.

III-2- مضادات الإلتهاب

مضادات الالتهاب هي مواد تحارب الالتهاب، و الالتهاب بصفة عامة عبارة عن مجموعة من الظواهر التي توجد في نقطة ما نتيجة تهيج بعد غزو من قبل عامل مسبب للمرض.قد يكون السبب ناجم عن إصابة أو وجود عدوى أو صدمة أو من الآثار الجانبية لإجراء العمليات الجراحية.و للالتهاب أربع علامات رئيسية هي: الاحمرار والحرارة، والتورم (الانتفاخ) والألم.

وتتضمن آلية الالتهابات عدد كبير من المواد الموجودة بالدم، فضلا عن العديد من الهرمونات، مثل البروستاجلاندين (prostaglandin)، الهستامين(histamine) ، مكملات، كما تشارك السيتوكينات(cytokines) في الالتهاب.

تصنف مضادات الالتهابات إلى الستيرويدات (مثل الأدوية مركبة من ستيرويدات مثل الكورتيزون(cortisone) ، gluco-الكورتيزون (gluco-cotisone) ومشتقاته)، وغير ستيرويدية (بيرازول، جزيئات مختلفة مثل الأسبرين، oxycams المشتقات الكربوكسيلية والإندول). على سبيل المثال، الستيرويدات القشرية تستخدم

في المقام الأول للمناعة ومضادة للحساسية (يسبب عملية تخفيض أو إلغاء التفاعلات المناعية). وتستخدم هذه الأدوية أيضا في حالة سرطان الدم، وأحيانا في تركيبة مع المنتجات المضادة للسرطان [27،28] .

المراجع

[1]. Hammond, G. E., Pamela, White, J., (2011): A Brief History of Lipid Oxidation. *J Am Oil Chem Soc*. 88:891-897. Hammond, G. E., Pamela, White, J., (2011): A Brief History of Lipid Oxidation. *J Am Oil Chem Soc*. 88:891-897.

[2]. Pokorny, J., Yanishlieva, N., Gordon, M., (2001): Antioxidants in food First. published,Wood head Publishing Ltd and CRC Press LLC.Pokorny, J., Yanishlieva, N., Gordon, M., (2001): Antioxidants in food First. published,Wood head Publishing Ltd and CRC Press LLC.

[3]. de Magalhães, J. P., and Church, G.M., (2006): Cells discover fire: Employing reactive oxygen species in development and consequences for aging. *Experimental Gerontology*, 41:1-10.

[4]. Sen, S., Chakraborty, R., Sridhar, C., Reddy, Y. S. R., D., B., (2010): Free Radicals, Antioxidants, Diseases And Phytomedicines: Current Status And Future Prospect. *Int. J. Pharm. Sci. Review. Res*, 3: 91-100.

[5]. Ames, B. N., (1979): Identifying environmental chemicals causing mutations and cancer. *Science*, 204: 587–593.

[6]. Halliwell, B., (1997): Antioxidants and human disease: a general introduction. *Nutr. Rev*, 55: 44-52.

[7]. Abdel-Hameed, E. S. S., (2009): Total phenolic contents and free radical scavenging activity of certain Egyptian Ficus species leaf samples. *Food Chem*, 114: 1271-1277.

[8]. Halliwell, B., Gutteridge, J. M. C., (1999): Free Radicals in Biology and Medicine, 3rd ed., Oxford University Press: New York, USA: 10-121.

[9]. Pham-Huy, L. A., He, H., Pham-Huy, C., (2008): Free radicals, antioxidants in disease and health. *Int. J. Biomed. Sci*, 4: 89-96.

[10]. Ferrari, C. K. B., (2007): Functional foods and physical activities in health promotion of aging people. *Maturitas*, 58: 327-339.

[11]. Russell, G. A., (1957): Deuterium-isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of peroxy radicals, *J. Am. Chem. Soc*, 79: 3871-3877.

[12]. Howard, J. A., and Ingold, K. U., (1968): The self-reaction of sec-butyl-peroxyl radicals: confirmation of the Russell mechanism. *J. Am. Chem. Soc*, 90: 1056-1058.

[13]. Ursini, F., Tubaro, F., Rong, J., and Sevanian, A., (1999): Optimization of nutrition: Polyphenols and vascular protection. *Nutrition Reviews*, 57: 241-249.

[14]. Opara, E. C., and Rockway, S. W., (2006): Antioxidants and Micronutrients. *Dis Mon*, 52:151-163.

[15]. Oliboni, L. S., Dani, C., Funchal, C., Henriques, J. A., and Salvador, M., (2011): Hepatoprotective, cardioprotective, and renal-protective effects of organic and conventional grapevine leaf extracts (*Vitis labrusca* var. Bordo) on Wistar rat tissues. *An.Braz. Acad. Sci*, 83: 1403-1411.

[16]. Birben, E., Sahiner, U. M., Sackesen, C., Erzurum, S., and Kalayci, O., (2012): Oxidative Stress and Antioxidant Defense. *World Allergy Organization Journal*, 5: 9-19.

[17]. Wang, W., Ballatori, N., (1998): Endogenous glutathione conjugates: occurrence and biological functions. *Pharmacol Rev*, 50: 335-356.

[18]. Larson, R. A., (1988): The antioxidants of higher plants. *Phytochemistry*, 27: 969-978.

[19]. Chahardehi, A. M., Ibrahim, D., and Sulaiman, S. F., (2009): Antioxidant activity and total phenolic content of some medicinal plants in Urticaceae family. *J. Applied Bio. Sci*, 2: 01-05.

[20]. Lisu, W., Jui-Hung, Y., Hsiao-Ling, L., et Wul, M. J., (2003): Antioxidant effect of methanol extracts from Lotus Plumule and Blossom (*Nelumbo nucifera* Gertn). *J. food Drug Anal*, 11(1) : 60-66.

[21]. Nawar, W. F., (1996): Lipids. In: Fennema O, editor. Food chemistry. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, Inc. p 225-320.

[22]. Gordon, M. H., (1990): The mechanism of antioxidant in vitro. "Food antioxidants": Ed. HUDSON B.J.F: 1-18

[23]. Shahidi, F., Janitha, P. K., & Wanasundara, P. D. (1992): Phenolic antioxidants. Critical Reviews of Food Science & Nutrition, 32: 67-103

[24]. Decker, E. A., (2002): Antioxidant Mechanisms. In: Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology.(ed) Akoh, C.C., Min, D. B., .Marcel Dekker, Inc. New York, Basel: 535-560

[25]. Kim, Y. I., *(*2006): Does a high folate intake increase the risk of breast cancer? *Nutr. Rev*, 64: 468-475.

[26]. Omenn, G. S., Goodman, G. E., Thornquist, M. D.,Balmes, J., Cullen, M. R., Glass, A.; Keogh, J. P.; Meyskens, F. L. J. r, Valanis, B., Williams, J. H. J. r.; Barnhart S, Cherniack, M. G., Brodkin, C. A., Hammar, S., (1996): Risk factors for lung cancer and for intervention effects in caret, the beta-carotene and retinol efficacy trial. *J. Natl. Cancer Inst*, 88:1550-1559.

[27]. Wang ,j et al.,(1994) Swertifrancheside, an HIV- reverse transcriptase inhibitor and the firste flavonesxanthone dimer, from *Swertia franchetiana*, J. Nat. prod: 57,211.

[28].Maruno, M.,(1997) active principales of Pinelliae tuber and new preparation of crude drug, *Wakanlyakugaku zassh:*14,81.

الفصل الرابع

الجزء العملي

IV- الجزء العملي

IV-1- مواد و طرق الدراسة

IV-1- 1- المواد الكيميائية

جميع المواد المستعملة في التجارب عالية الجودة و النقاوة و هي كالتالي:

كلوريد البوتاسيوم KCl،أسيتات الصوديوم (CH_3COONa)، سيانيد-3- غلوكوزيد (cyanid 3- glucoside)، فوق سولفات البوتاسيوم (potassium persulfate)، ABTS، أسيتات الايثيل، كاشف β-Carotene، حمض اللينوليك، كلوروفورم، 15-lypoxygenase، كاشف FOX، انزيم LOX، غاز الأكسجين، نيتروبروسيد الصوديوم، الفوسفات،سولفانيلاميد، H_3PO_4، كاشف ACS .

كلوريد الألمنيوم ($AlCl_3$)،أسيتات البوتاسيوم ($C_2H_3KO_2$)،فانيلين ($C_8H_8O_3$)، حمض كلور الماء (HCl)، كلوريد الحديد الثلاثي اللامائي ($FeCl_3$)،حمض الخل (CH_3COOH)،حمض الكبريت (H_2SO_4)،فوسفات الصوديوم، موليبدات الأمونيوم رباعية الماء، أسيتونيتريل (C_2H_3N) ، هيدروكسيد الصوديوم وهي مواد عالية النقاوة مقتناة من طرف شركة Biochem chemopharma.

حمض الغاليك (3,4,5-trihydroxybenzoic acid,anhydrous, $C_7H_6O_5$) ، الروتين ((+)-Rutin trihydrate) ، DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)، TPTZ(tripyridyltriazine)، حمض الأسكوربيك مقتناة من طرف شركة Alfa aesar

Na_2CO_3، الميثانول، الكاتيشين (Catechin) ، أسيتات البوتاسيوم (CH_3COOK) تم اقتناؤها من طرف شركة SigmaAldrich .

Folin-Ciocalteu مقتنى من طرف شركة V W R prolabo BDH

IV-1-2- الأجهزة

استعملت في هذه الدراسة الأجهزة التالية:

- مطياف الطور المرئي و فوق البنفسجي (Shimadzu UV-1800, Japan)
- كروماتوغرافيا الطور السائل عالية الأداء HPLC
- ميزان حساس
- جهاز الـ pH – متر
- جهاز التبخير الدوار
- جهاز سوكسلي

IV-1-3- جمع العينات

أوراق النخيل لصنف الغرس تم جمعها من منطقة واد سوف الواقعة بالجنوب الشرقي للجزائر في ماي 2013. تم غسل الأوراق من الغبار ثم تقطيعها إلى قطع صغيرة ليتم تجفيفها عند درجة حرارة المخبر 30 C° لمدة 8 أيام، بعدها تم سحقها إلى قطع رقيقة بسمك 1 mm. و حفظت في كيس ورقي إلى حين استعمالها للتحاليل.

IV-1-4- استخلاص المركبات الفينولية و تقدير كميتها

IV-1-4-1- استخلاص المركبات الفينولية

قمنا بأخذ 15g من المسحوق الجاف لأوراق نخيل الغرس و وضعها بجهاز سوكسلي ليتم استخلاص المركبات الفينولية بواسطة 150ml من الماء و بأخذ درجة الحرارة 100 م° لمدة 5 ساعات . لكن تم أخذ قيم pH مختلفة للمذيب المستعمل و هي: 2-3-4-5-6-7 و تم تحميض وسط الاستخلاص بواسطة إضافة حمض الخل (CH_3COOH) لإنقاص قيمة الـ pH ، في حين لزيادة قيمة الـ pH قمنا بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH). في نهاية عملية الاستخلاص نقوم بترشيح كل خلاصة فينولية متحصل عليها لكل pH بواسطة ورق واتمان رقم 1 (Whatman England) ، الرشاحة المتحصل عليها تم تجفيفها بواسطة جهاز التبخير الدوار لنحصل في الأخير على خلاصة فينولية جافة، تم تسجيل وزنها لحساب مردود الاستخلاص من خلال العلاقة التالية:

$$R\% = \frac{mf}{mi} \times 100 \qquad (IV-1)$$

R: مردود الاستخلاص

m_f: وزن العينة الجافة المستخلصة

m_i: وزن مسحوق ورق النخيل (15g)

تتم إذابة المستخلصات الخام الجافة بواسطة الماء عند استعمالها للتحاليل، في حين تم حفظها في أوعية زجاجية و هي جافة. [1]

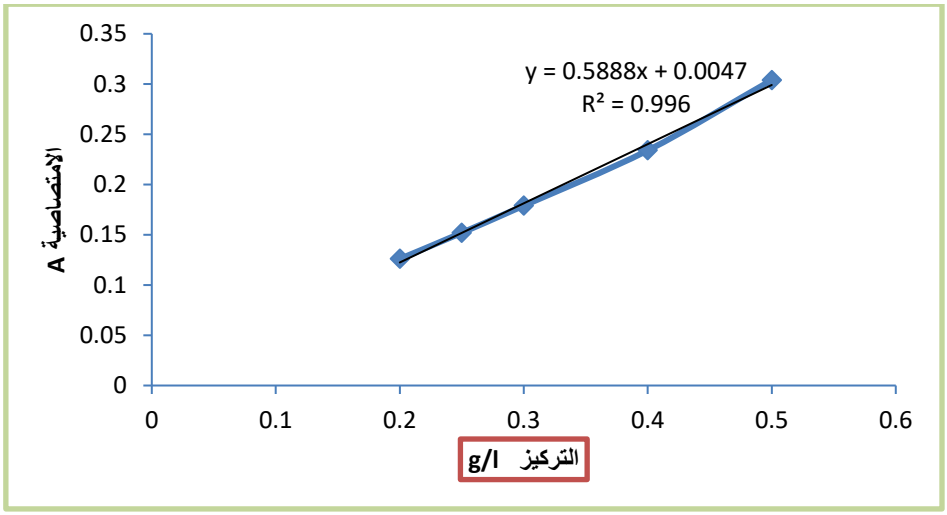
IV-1-4-2- تقدير كمية المركبات الفينولية الكلية

تم تعيين كمية المركبات الفينولية باستخدام الطريقة اللونية لـ: Singleton and all [2]. و ذلك باستخدام كاشف فولين Folin-Ciocalteu في سط مائي و هو عبارة عن معقد متكون من خليط من حمض فوسفوتنغستيك ($H_3PW_{12}O_{40}$ phosphotungstic acid) و حمض فوسفوموليبديك ($H_3PM_{012}O_{40}$ phosphomolybdic acid) بلون أصفر، حيث تعتمد هذه الطريقة على أكسدة المركبات الفينولية بواسطة هذا الكاشف ليتحول إلى أكاسيد معدنية ذات لون أزرق (W_8O_{23}/Mo_8O_{23} métal oxides) . تظهر هذه الأكاسيد علاقة بكمية المركبات الفينولية الموجودة بالعينات و ذلك عند شدة امتصاص عظمى لذا استعملنا حمض الغاليك كمعيار.

تم تقدير كمية المركبات الفينولية الكلية بالعينات المستخلصة بالطريقة التالية : نأخذ 0.5 ml من محلول للمركبات الفينولية المستخلصة ثم يضاف لها 2.5 ml من كاشف فولين 10 % Folin-Ciocalteu ، تليها إضافة 2 ml من (Na_2CO_3 (75% w/v، المحلول المتحصل عليه يخلط بجهاز الرج لمدة 15 ثانية و يحفظ لمدة 30 دقيقة عند درجة 40 م°.

نقرأ الامتصاصية A للعينات بواسطة جهاز مطيافية الضوء المرئي و فوق البنفسجي عند طول موجي λ= 765 nm بالمقارنة مع محلول مرجعي يستعمل فيه المذيب (الماء) بدلا عن العينات المستخلصة ومحضر بنفس الطريقة.

يقاس تركيز المركبات الفينولية الكلية بالاعتماد على منحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الغاليك و المعد مسبقا بنفس الطريقة السابقة لكن تستبدل المستخلصات بحمض الغاليك بتراكيز مخففة فحصلنا على المنحنى الموضح بالشكل (1.IV)



الشكلIV .1. المنحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الغاليك

النتائج المتحصل عليها يعبر عنها بـــــ mg من مكافئ حمض الغاليك على g من المادة الجافة (EGA/gMW) و كل النتائج عرضت من الشكل (±SD) و المتحصل عليها من 3 تجارب منفصلة.

بما أن معادلة منحنى العيارية للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الغاليك من الشكل:

$y = 0.588\ x + 0.004$ حيث $R^2 = 0.996$

فإن العلاقة الرياضية المستخدمة لحساب تركيز المركبات الفينولية الكلية تكون كالتالي:

$$C\left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{A - 0.004}{0.588} \times F \times 1000 \qquad (IV.2)$$

C: كمية المركبات الفينولية الكلية(mg/g)

A: الامتصاصية عند $\lambda = 765$ nm

F: معامل التمديد بالنسبة للمستخلصات

IV-1-4-3- تقدير كمية مركبات الفلافونيدات الكلية

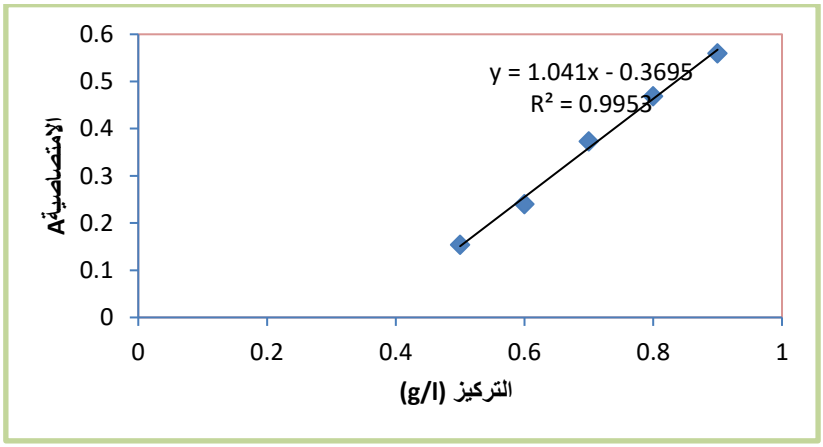
تم تعيين كمية مركبات الفلافونويدات باستخدام الطريقة اللونية لـ Ivana Karabegovi and all [3]، و ذلك باستخدام كاشف غير ملون مكون من نتريت الصوديوم ($NaNO_2$, 5%) و كلوريد الألومنيوم ($AlCl_3$, 10%) في سط مائي ، حيث تعتمد هذه الطريقة على أكسدة الفلافونويدات بواسطة هذا الكاشف ليتشكل معقد بني يمتص عند طول موجي $\lambda = 415$

nm. تظهر هذه الأكاسيد علاقة بكمية مركبات الفلافونويدات الموجودة بالعينات و ذلك عند شدة امتصاص عظمى لذا استعملنا مركب الروتين(rutin) كمعيار.

تم تقدير كمية الفلافونويدات الكلية بالعينات المستخلصة بالطريقة التالية : نأخذ 1.5 ml من محلول للمركبات الفينولية المستخلصة ثم يضاف لها 0.1 ml من كلوريد الألومنيوم ($AlCl_3$, 10%) ، و 0.1 ml من أسيتات البوتاسيوم CH_3COOK بتركيز 1 mol/l ،و2.8ml من الماء المقطر. المحلول المتحصل عليه يخلط بجهاز الرج و يحفظ لمدة 30 دقيقة عند درجة الغرفة [3].

نقرأ الامتصاصية A للعينات بواسطة جهاز مطيافية الضوء المرئي و فوق البنفسجي عند طول موجي λ= 415 nm بالمقارنة مع محلول مرجعي يستعمل فيه المذيب (الماء) بدلا عن العينات المستخلصة ومحضر بنفس الطريقة.

يقاس تركيز الفلافونويدات الكلية بالاعتماد على منحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز الروتين و المعد مسبقا بنفس الطريقة السابقة لكن تستبدل المستخلصات بالروتين بتراكيز مخففة فحصلنا على الشكل (2.IV) التالي:



الشكل IV .2. المنحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز الروتين

النتائج المتحصل عليها يعبر عنها ب mg من مكافئ الروتين على g من المادة الجافة (ERE/gMW) و كل النتائج عرضت من الشكل (±SD) و المتحصل عليها من 3 تجارب منفصلة.

بما أن معادلة منحنى المعيارية للامتصاصية بدلالة تركيز الروتين من الشكل:

$$y = 1.041\,x + 0.369 \text{ حيث } R^2 = 0.995$$

فإن العلاقة الرياضية المستخدمة لحساب تركيز مركبات الفلافونويدات الكلية تكون كالتالي:

$$C\left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{A - 0.369}{1.041} \times F \times 1000 \qquad (IV.3)$$

C: تركيز مركبات الفلافونويدات الكلية(mg/g)

A: الامتصاصية عند $\lambda = 415$ nm

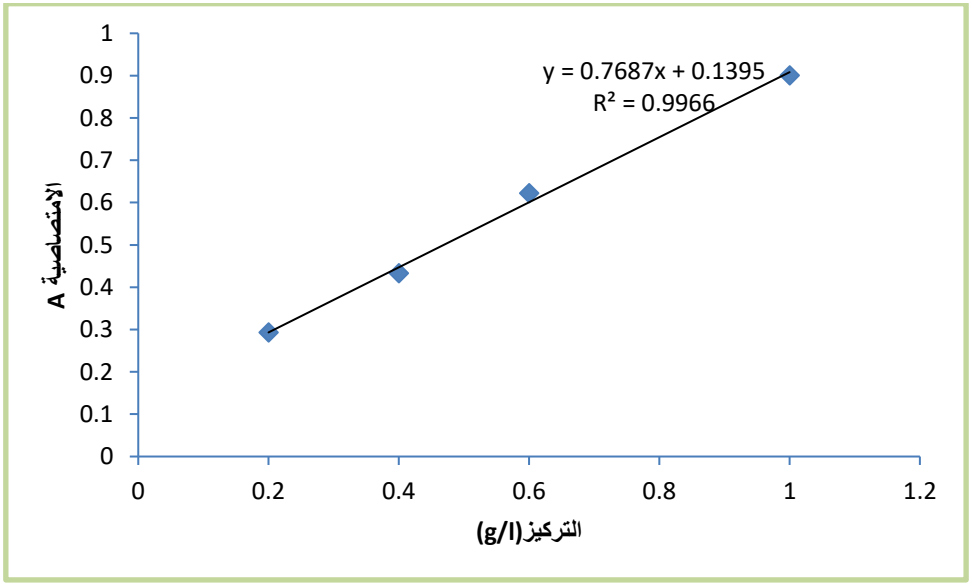
F: معامل التمديد بالنسبة للمستخلصات

IV-1-4-4- تقديركمية مركبات البروأنتوسيانيدين الكلية

تم تعيين كمية مركبات البروأنتوسيانيدين باستخدام الطريقة اللونية لـــ Sunday et al [4] ، حيث تعتمد هذه الطريقة على مزج 0.5 ml من محلول لمستخلص المركبات الفينولية ثم يضاف لها 1.5 ml من حمض كلور االماء ، تليها إضافة 3 ml من الفانيلين مذاب بالميثانول (4% v/v) المحلول المتحصل عيه يخلط بجهاز الرج و يحفظ لمدة 15 دقيقة في درجة حرارة الغرفة.

نقرأ الامتصاصية A للعينات بواسطة جهاز مطيافية الضوء المرئي و فوق البنفسجي عند طول موجي $\lambda = 500$ nm بالمقارنة مع محلول مرجعي يستعمل فيه المذيب (الماء) بدلا عن العينات المستخلصة ومحضر بنفس الطريقة.

يقاس تركيز مركبات البروأنتوسيانيدين الكلية بالاعتماد على منحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز الكاتشين (catechin) و المعد مسبقا بنفس الطريقة السابقة لكن تستبدل المستخلصات بالكاتشين بتراكيز مخففة فحصلنا على المنحنى الموضح بالشكل (3.IV):



الشكل IV .3. المنحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز الكاتشين

النتائج المتحصل عليها يعبر عنها ب mg من مكافئ الكاتشين على g من المادة الجافة (E CTE /gMW) و كل النتائج عرضت من الشكل (±SD) و المتحصل عليها من 3 تجارب منفصلة.

بما أن معادلة منحنى العيارية للامتصاصية بدلالة تركيز الكاتشين من الشكل:

$y = 0.768\,x + 0.139$ حيث $R^2 = 0.996$

فإن العلاقة الرياضية المستخدمة لحساب تركيز مركبات البروأنتوسيانيدين الكلية تكون كالتالي:

$$C\left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{A - 0.139}{0.768} \times F \times 1000 \qquad (IV.4)$$

C: تركيز مركبات البروأنتوسيانيدين الكلية (mg/g)

A: الامتصاصية عند $\lambda = 500$ nm

F: معامل التمديد بالنسبة للمستخلصات

IV-1-4-5- تقديركمية مركبات الأنتوسيانين الكلية

تم تعيين كمية مركبات الأنتوسيانين باستخدام الطريقة اللونية لـSellappan, S ;]. Lako Jand all ( ) المعتمدة على فارق الـ pH [6،5] ، حيث تعتمد هذه الطريقة على استعمال محلولين موقيين مختلفين ، اذ يتم مزج 3.6 ml من المحلول الموقي الأول و هو عبارة عن محلول (كلوريد البوتاسيوم KCl / أسيتات البوتاسيوم (CH_3COOK)) موقي ذو pH 1 و بتركيز 0.025M مع 0.4 ml من محلول للمركبات الفينولية المستخلصة .

نقرا الامتصاصية A للعينات بواسطة جهاز مطيافية الضوء المرئي و فوق البنفسجي عند طول موجي $\lambda = 510$ nm ثم عند $\lambda = 700$ nm بالمقارنة مع محلول مرجعي يستعمل فيه المذيب (الماء) بدلا عن العينات المستخلصة ومحضر بنفس الطريقة.

تعاد نفس التجربة لكن يستبدل فيها المحلول الموقي الأول بمحلول موقي ثاني عبارة عن محلول موقي لأسيتات الصوديوم ذو pH=4.5 و بتركيز 0.4M

النتائج المتحصل عليها يعبر عنها ب mg من مكافئ السياندين-3- غلوكوزيد على g من المادة الجافة (E cyanidin-3-glucoside /gMW) و كل النتائج عرضت من الشكل (±SD) و المتحصل عليها من 3 تجارب منفصلة.

لحساب المتصاصية A نستعمل العلاقة التالية:

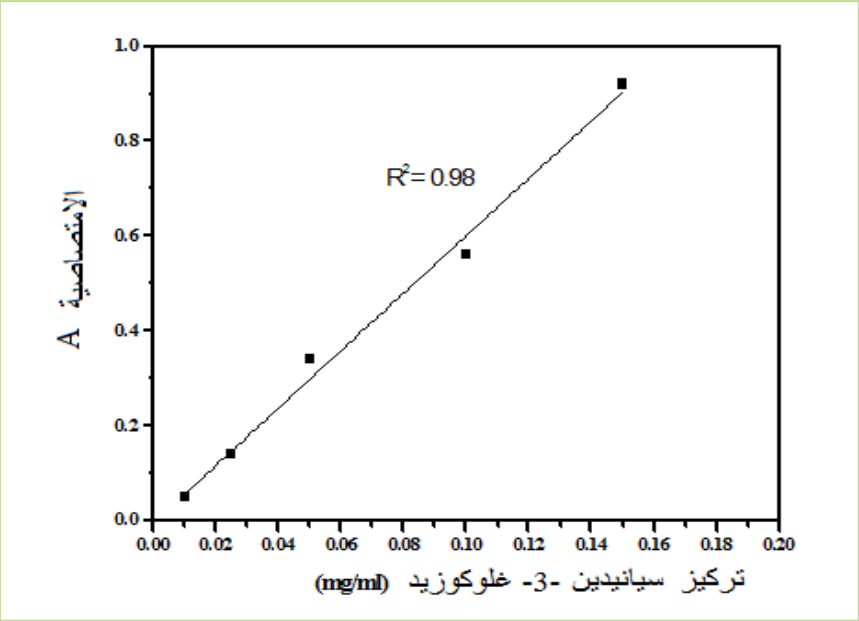
$$\Delta A = (A_{510} - A_{700})_{pH\ 1.0} - (A_{510} - A_{700})_{pH\ 4.5} \qquad (IV - 5)$$

حيث:

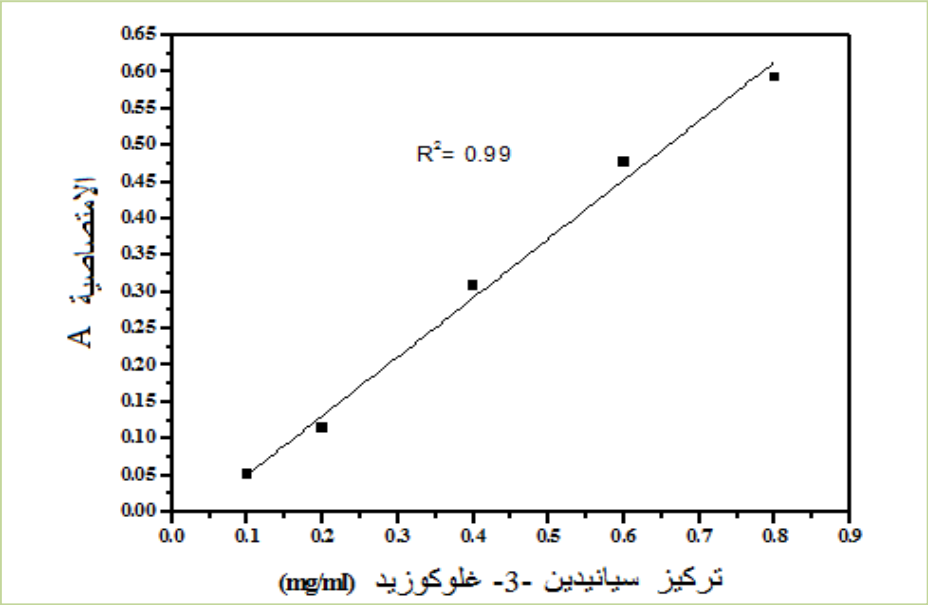
A_{510}: الامتصاصية المسجلة عند $\lambda = 510$ nm

A_{700}: الامتصاصية المسجلة عند $\lambda = 700$ nm

يقاس تركيز مركبات البروأنتوسيانيدين الكلية بالاعتماد على منحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز سيانيد-3- غلوكوزيد (cyanin 3- glucoside) ، و المعد مسبقا بنفس الطريقة السابقة لكن تستبدل المستخلصات بالسيانيد-3- غلوكوزيد (cyanin 3- glucoside) ، بتراكيز مخففة فحصلنا على المنحنيات (4.IV) و (5.IV) التالية:



الشكل IV.4. المنحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز السياندين -3- غلوكوزيد عند طول موجي 510 nm



الشكلIV .5. المنحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز السياندين -3- غلوكوزيد عند طول موجي 700 nm

العلاقة الرياضية المستخدمة لحساب تركيز مركبات الأنتوسيانين الكلية تكون كالتالي:

$$C\left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{A \cdot MW}{MA} \times F \times 1000 \qquad (IV.5)$$

C: تركيز مركبات الأنتوسيانين الكلية (mg/g)

A: الامتصاصية

F: معامل التمديد بالنسبة للمستخلصات

MW: الوزن الجزيئي (449.2 g/mol)

MA: الامتصاصية المولارية (26.9)

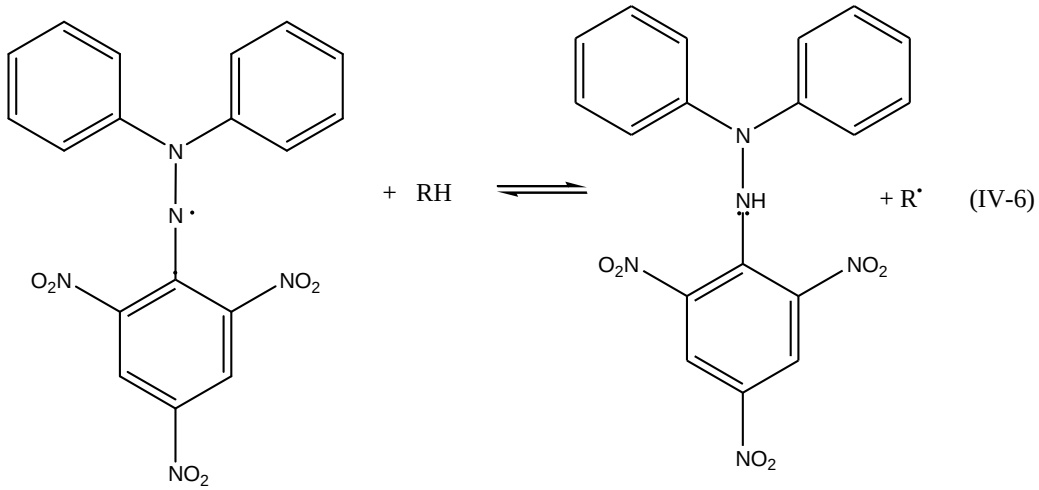
IV-1-5- طرق تقدير الفعالية المضادة للأكسدة

في دراستنا هذه تم اعتماد طريقة الأسر الجذري باختبار الـ DPPH و الـ ABTS و الـ β- Carotene و طرق أخرى تحليلية كلاسيكية و هي بطريقة FRAP و طريقة اختبار موليبدات الفوسفات و ذلك من أجل الكشف عن الفاعلية المضادة للأكسدة للمستخلصات الفينولية المتحصل عليها و هي:

IV-1-5-1- اختبار الـ DPPH

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على التغير اللوني لجذر الكاشف الـ DPPH من اللون البنفسجي القاتم إلى اللون الأصفر الفاتح. و نستعمل لهذا الغرض مطيافية ما فوق البنفسجي و المرئي (UV/Visible)

و التي تقاس عند طول موجي 515 nm ، حيث يتم التفاعل وفق المعادلة (IV-6)



تم تعيين القدرة الأسرية الجذرية للمستخلصات المدروسة على الجذر المستقر الـ DPPH على أساس طريقة Brand-Williams, Cuvelier, and Berset (1995) [8].حيث نخلط 1 ml من المستخلصات و بتراكيز مختلفة مذابة في الماء (0.01-1 mg/ml) مع 2 ml من محلول الجذر DPPH· مذاب في الميثانول بتركيز (0.1 mM)، يرج الخليط ثم يترك في درجة حرارة الغرفة و في الظلام لمدة 15 دقيقة . بعدها يتم قراءة الامتصاصية عند طول موجي 515 nm (تحول اللون من البنفسجي إلى الأصفر) بالمقارنة مع محلول مرجعي نعتبره كشاهد و الذي يحتوي على نفس الحجم من المذيب المستعمل للمستخلصات و هو الماء ومعد بنفس الطريقة. تم تعيين القدرة التثبيطية للمستخلصات بحساب النسبة المئوية للتثبيط (I%) بالعلاقة التالية:

$$I\% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times F \times 1000 \qquad (IV.7)$$

حيث:

A_0: الامتصاصية الضوئية للجذر الحر في غياب المستخلصات بعد 15 دقيقة

A_i: الامتصاصية الضوئية لخليط الجذر الحر مع المستخلص بعد 15 دقيقة

I%: نسبة تثبيط العامل المضاد للأكسدة للجذر الحر DPPH·

تم التعبير عن القدرة التثبيطية للمستخلصات بقيمة IC_{50} و التي تعبر عن أقل تركيز يمكنه تثبيط 50% من نشاط الجذر الحر $DPPH^{\cdot}$ ، حيث نتحصل عليها من معادلة البيان المتحصل عليه من منحنى تغيرات نسبة التثبيط بدلالة تركيز المثبط.

IV-1-5-2- اختبار الأسر الجذري بـــ ABTS

اختبار الأسر الجذري بـالـ ABTS تم قياسه من خلال المراحل التالية[9]: في المرحلة الأولى يتم تحضير كاشف ال -ABTS و ذلك بمزج 10 mL من محلول الـ ABTS (7 mM) مع 178 µL من محلول فوق سولفات البوتاسيوم (potassium persulfate) بتركيز 140 mM ، يترك الخليط في الظلام عند درجة حرارة الغرفة لمدة 13 ساعة قبل استعماله.

في المرحلة الموالية نقوم بخلط 2 µL من محلول المستخلص الفينولي مذابا في أسيتات الايثيل أو المركب العياري بتراكيز مختلفة مع 1.588 µL من محلول الـ ABTS المحضر مسبقا، يرج الخليط و يترك ليتفاعل في الظلام عند درجة حرارة الغرفة.

نقرأ الامتصاصية عند طول موجي $\lambda = 732$ nm ، نسبة تثبيط الجذر الحر $ABTS^{\cdot+}$ (I%) بواسطة المستخلص الفينولي أو الـ BHT تحسب بالاعتماد على العلاقة الرياضية التالية :

$$I\% = \frac{Abs_{\text{القياسي}} - Abs_{\text{العينة}}}{Abs_{\text{القياسي}}} \times 100 \qquad (IV.8)$$

حيث:

القياسيAbs : امتصاصية الجذر الحر $ABTS^{\cdot+}$ مع الماء

العينةAbs : امتصاصية الجذر الحر $ABTS^{\cdot+}$ مع المستخلص الفينولي أو المركب العياري

IV-1-5-3- اختبار الأسر الجذري بـــالـ β-Carotene

القدرة المضادة للأكسدة للمستخلص تم تحديدها من خلال قياس تثبيط انتاج المواد العضوية الطيارة و تكوين الهيدروبيروكسيدات المترافقة الناتج عن أكسدة حمض اللينوليك [10.]تحضير الـ β-Carotene تم باذابة 2 mg من هذا الكاشف مع 10 mL من محلول الكلوروفورم .بعدها نأخذ دورق زجاجي نضع به 2 mL من خليط محلول الـ β-Carotene مع 40 mg من حمض اللينوليك و 400 mg من مركب توين 80 (Tween 80)، يوضع الخليط بجهاز التبخير الدوار عند درجة حرارة 40 °C لنزع الكلوروفورم . الخليط الناتج يضاف الى 100 mL من الماء المقطر (مشبع بالهواء) على اهتزاز نشط و محميا من الضوء. نأخذ 4.8 mL من المحلول الأخير المحضر و نضعها في انبوب مع 0.2 mL من

محلول المستخلصات الفينولية المذابة في أسيتات الايثيل بتراكيز مختلفة. تقاس المتصاصية بالمقارنة مع محلول مرجعي يستبدل فيه المستخلص الفينولي بالمذيب أسيتات الايثيل. تحفظ الأنابيب عند درجة حرارة 50 °C لمدة 2 ساعة. تم قياس الامتصاصية عند طول موجي $\lambda = 470$ nm .

تم تعيين القدرة التثبيطية للمستخلصات بحساب النسبة المئوية للتثبيط (I%) بالعلاقة التالية:

$$I\% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100 \qquad (IV.9)$$

حيث:

A_0: الامتصاصية في غياب المستخلصات

A_i: الامتصاصية في وجود المستخلص

I%: نسبة تثبيط

كما تم التعبير عن القدرة التثبيطية للمستخلصات بقيمة (EC_{50}µg/ml) و التي تعبر عن أقل تركيز يمكنه التثبيط بنسبة 50% ، حيث نتحصل عليه من معادلة البيان الممثل لتغيرات نسبة التثبيط بدلالة تركيز المثبط.

IV-1-5-4- اختبار القدرة الإرجاعية للحديد

في اختبار القدرة الإرجاعية للحديد تعمل فيه مضادات الأكسدة على إرجاع الحديد الثلاثي إلى حديد ثنائي من خلال منحها لإلكترون .فهي تعتبر مؤشر جيد لإظهار فاعلية الالكترونات المانحة، يتم تحديد كمية معقد الحديد الثنائي بقياس الامتصاص عند طول موجي 700 nm ذو اللون الأزرق الداكن[11].

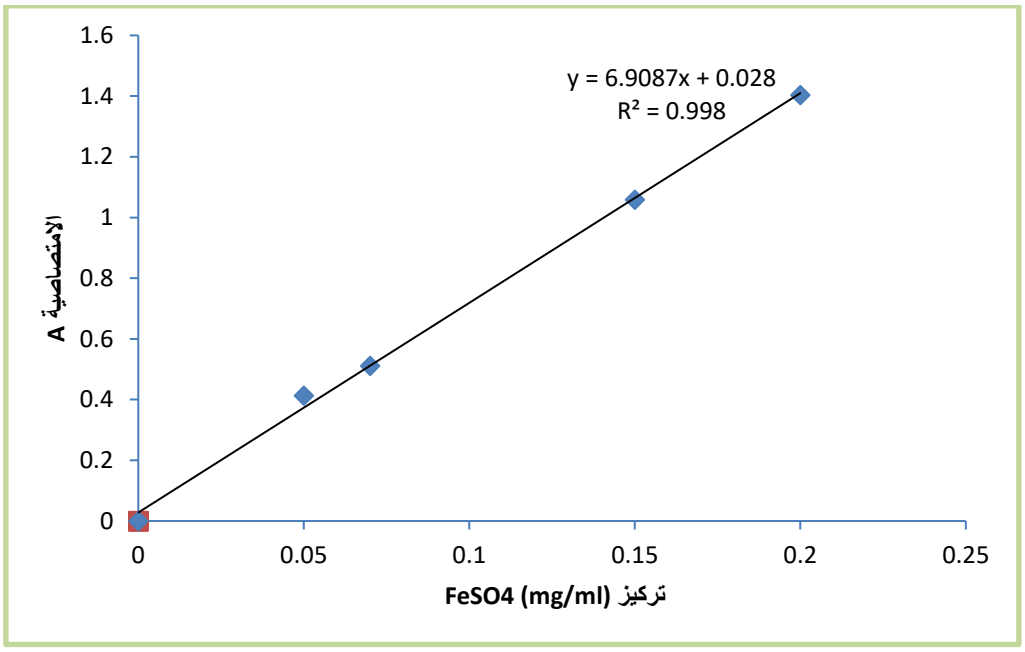
$$K_3\ Fe(CN)_6 + FeCl_3 \xrightarrow{\text{Antioxidant}} K_4\left[Fe(CN)_6\right] + FeCl_3 \qquad (IV.10)$$

تم تعيين القدرة الإرجاعية للحديد بالاعتماد على طريقة FRAP [12]. في هذا الاختبار نقوم بتحضير كاشف FRAPو المكون من 2.5 ml من tripyridyltriazine (TPTZ) بتركيز 10mM في 40mm من حمض كلور الماء HCl ، مع 2.5ml من كلوريد الحديد $FeCl_3$ (20mm) ، و 25 mlمن محلول موقي للأسيتات (0.3M) ذو pH=3.6

نأخذ 0.2ml من محلول المستخلص الفينولي لأوراق النخيل مذاب في الماء تضاف إلى 1.8 mL من كاشف FRAP المعد مسبقا

نقرأ الإمتصاصية A للعينات بواسطة جهاز مطيافية الطور المرئي و فوق البنفسجي عند طول موجي $\lambda = 595$ nm بالمقارنة مع محلول مرجعي يستعمل فيه المذيب (الماء) بدلا عن العينات المستخلصة ومحضر بنفس الطريقة.

يقاس تركيز الحديد الثنائي المتشكل بالاعتماد على منحنى العياري للإمتصاصية بدلالة تركيز كبريتات الحديد الثنائي ($FeSO_4$) و المعد مسبقا بتراكيز مخففة فحصلنا على المنحنى الموضح بالشكل (6.IV) التالي:



الشكل IV .6. المنحنى العياري للإمتصاصية بدلالة تركيز كبريتات الحديد الثنائي

النتائج المتحصل عليها يعبر عنها ب µmol Fe(II) من مكافئ الحديد الثنائي Fe(II) على g من المادة الجافة (Fe(II)/g Ms) و كل النتائج عرضت من الشكل (±SD) و المتحصل عليها من 3 تجارب منفصلة.

بما أن معادلة منحنى المعيارية للامتصاصية بدلالة تركيز كبريتات الحديد الثنائي من الشكل

$$y = 6.908\,x + 0.028 \text{ حيث } R^2 = 0.998$$

فإن العلاقة الرياضية المستخدمة لحساب تركيز الحديد الثنائي المتشكلة تكون كالتالي:

$$C\left(\frac{\mu mol\ Fe\ (II)}{g\ MW}\right) = \frac{A - 0.028}{6.908} \times F \times 100 \qquad (IV.11)$$

C: تركيز الحديد الثنائي المتشكل (µmol Fe(II) /g MW)

A: الامتصاصية عند λ= 595 nm

F: معامل التمديد بالنسبة للمستخلصات

IV-1-5-5- اختبار موليبدات الفوسفات

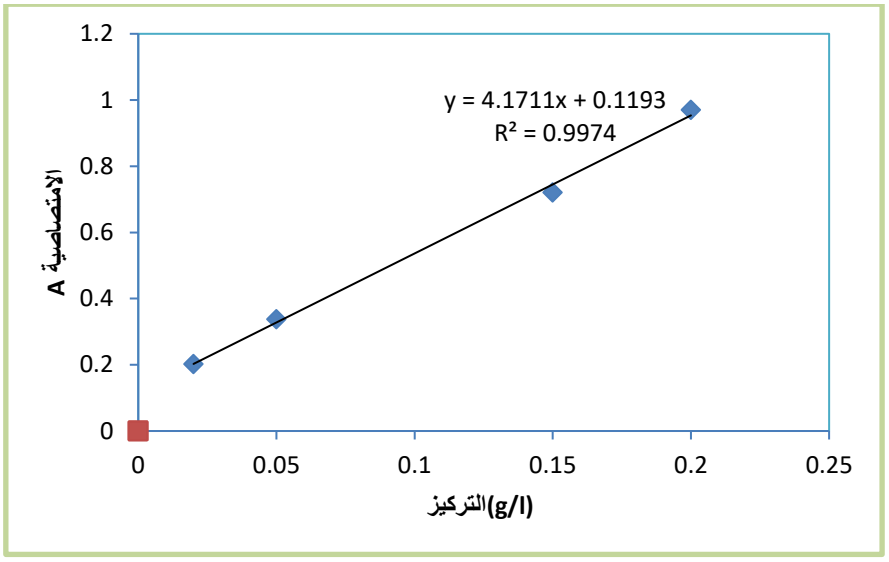
يسمح هذا الاختبار بقياس القدرة المضادة للأكسدة للمستخلصات المراد دراستها و ذلك بوجود عامل اختزال، حيث يتم إرجاع حمض فوسفوموليبدات إلى فوسفوموليبدات زرقاء اللون (يمكن ملاحظته بوضوح عند طول موجي λ= 695 nm) حسب التفاعل التالي[13]:

$$Mo^{+6} \longrightarrow Mo^{+5} \qquad \text{(IV-12)}$$

تم تقدير الفاعلية المضادة للأكسدة باستخدام الطريقة اللونية لـ Prieto et al. (1999) [14] ، حيث تعتمد هذه الطريقة على مزج 0.1 ml من محلول للمركبات الفينولية المستخلصة مع 1 ml من المحلول الكاشف و المكون من 0.6M حمض السولفيريك و 28 mM فوسفات الصوديوم و 4 mM موليبدات الأمونيوم، المحلول المتحصل عليه يخلط بجهاز الرج و يحفظ لمدة 90 دقيقة في حمام مائي بدرجة حرارة 95C° .

نقرأ الامتصاصية A للعينات بواسطة جهاز مطيافية الطور المرئي و فوق البنفسجي عند طول موجي λ= 695 nm بالمقارنة مع محلول مرجعي يستعمل فيه المذيب (الماء) بدلا عن العينات المستخلصة ومحضر بنفس الطريقة.

تقاس فاعلية المضادة للأكسدة بالاعتماد على منحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الأسكوربيك و المعد مسبقا بنفس الطريقة السابقة لكن تستبدل المستخلصات بحمض الأسكوربيك بتراكيز مخففة فحصلنا على الشكل (7.IV) التالي:



الشكل IV.7. المنحنى العياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الأسكوربيك

النتائج المتحصل عليها يعبر عنها بـ mg من مكافئ حمض الأسكوربيك على g من المادة الجافة (E acid ascorbique/gMW) و كل النتائج عرضت من الشكل (±SD) و المتحصل عليها من 3 تجارب منفصلة.

بما أن معادلة منحنى العيارية للإمتصاصية بدلالة تركيز الكاتشين من الشكل:

$y = 4.171\ x + 0.119$ حيث $R^2 = 0.997$

فإن العلاقة الرياضية المستخدمة لحساب تركيز مكافئ حمض الاسكوربيك تكون كالتالي:

$$C\left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{A - 0.119}{4.171} \times F \times 1000 \quad (IV.13)$$

C:تركيز مكافئ حمض الاسكوربيك بالنسبة للمستخلص الجاف (mg/g)

A: الامتصاصية عند $\lambda = 695$ nm

F: معامل التمديد بالنسبة للمستخلصات

IV- 1-6- طرق تقدير الفعالية المضادة للالتهاب

IV- 1-6-1 طريقة Soybean lipoxygenase

تعتمد هذه الطريقة على قياس تشكيل معقد Fe3þ/xylenol البرتقالي اللون عند طول موجي λ= 560 nm [15]. نقوم بمزج مركب 15-Lipoxygenase والذي يرمز له اختصارا 15-LOX مع العينة المستخلصة أو المركب العياري ، يحفظ هذا الخليط عند درجة حرارة 25 °C لمدة 5 دقايق. بعدها نضيف 140 mM من حمض اللينوليك مع 50 mM من محلول موقي لـ Tris-HCl ذو pH 7.4 ، يحفظ عند درجة حرارة 25 °C لمدة 20 دقيقة . ينتهي التفاعل باضافة 100 mL من كاشف FOX و المتكون حمض السولفيريك (30 mM) مع xylenol – برتقالي (100 mM) و محلول ميثانول / ماء (1/9).

تقاس الامتصاصية للعينة المستخلصة بالمقارنة مع محلول مرجعي يستعمل فيه انزيم LOX طول عملية الحفظ ، لكن مركب حمض اللينوليك يضاف بعد كاشف FOX

الفعالية التثبيطية لـ lipoxygenase تم حسابها من خلال ايجاد نسبة تثبيط انتاج الهيدروبيروكسيد hydroperoxide بعد مرور 30 دقيقة عند درجة حرارة 25 °C

تم تعيين القدرة التثبيطية للمستخلصات بحساب النسبة المئوية للتثبيط (I%) بالعلاقة التالية:

$$I\% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100 \qquad (IV.14)$$

حيث:

A_0: الامتصاصية في غياب المستخلصات

A_i: الامتصاصية في وجود المستخلص

I%: نسبة تثبيط

IV- 1-6-2- طريقة توليد النيتريك أوكسيد باستعمال كاشف Griess

يتم إنتاج نيتريك الأوكسد من خلال تفاعل مركب نيتروبروسيد الصوديوم مع الأكسجين مما يودي إلى إنتاج شاردة النتريت والتي تحدد بواسطة كاشف Griess [16-17]. نأخذ 2 mL من محلول نيتروبروسيد الصوديوم المحضر في محلول موقي لأملاح الفوسفات (pH 7.4) تضاف إلى 0.5 mL من محلول للمستخلصات الفينولية بتراكيز مختلفة أو BHT و الكيريستين. يترك الخليط عند درجة حرارة 25 °C لمدة 150 دقيقة. بعدها نأخذ 0.5 mL من كل محلول محضر و يضاف له 0.5 mL من كاشف Griess (عبارة عن خليط من

sulphanilamid 1 % ، H_3PO_4 2 % ، كاشف ACS 0.1 %) و يترك الخليط لمدة 30 دقيقة .

تقاس امتصاصية الكروموفورم الناتج عن تفاعل النترتة الثنائية (diazotization) للنتريت مع السولفانيلاميد (sulphanilamid) ثم ارتباطهم مع مركب الـ naphtylethylenediamine عند طول موجي $\lambda = 546$ nm

تم تعيين القدرة التثبيطية للمستخلصات بحساب النسبة المئوية للتثبيط (I%) بالعلاقة التالية:

$$I\% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100 \qquad (IV.15)$$

حيث:

A_0: الامتصاصية في غياب المستخلصات

A_i: الامتصاصية في وجود المستخلص

I%: نسبة تثبيط

IV-1-7- تحليل المركبات الفينولية بكروماتوغرافيا الطور السائل في ضغط عالي HPLC

تقنية HPLC هي أحد الطرق المعتمدة لفصل المركبات عن بعضها تمتاز بسهولتها، وهي باختصار عبارة طور متحرك مائع يجتاز عمود يمثل الطور الساكن (سيليس، سيليس مذوب،سيليس مغطى). حيث تتم العملية في البداية بحقن الخليط المراد فصله و معرفة مكوناته في مدخل العمود، حيث يتم جره بواسطة الطور المتحرك. إذا كان اختيار الطور الساكن و المتحرك مناسبا فان مكونات الخليط تفصل عن بعضها البعض جيدا حيث كل مركب يخرج بزمن تأخر خاص به. في الأخير تستقبل المركبات المفصولة عن بعضها البعض بواسطة كاشف موجود في نهاية العمود و متصل بدوره بمسجل يسمح هذا الأخير بالحصول على مخطط يدعى بالكروماتوغرام.

IV-1-7-1- مكونات التجهيز الخاص بـ HPLC

يتكون جهاز HPLC من الأجزاء التالية:

- المضخة: تغذى المضخة بعدة طرق حيث تعبأ بواسطة مذيبات ذات قطبية مختلفة (الطور المتحرك) تسمح بظبط نظام تدريجي في قطبية هذه المذيبات بالتحكم في نسب إضافة كل مذيب و بالتدرج المطلوب. و لهذا نجد نمطين

الأول إيزو كراتيك حيث يستعمل فيه نوع واحد من المذيبات 100% طوال عملية الفصل،أما النمط الثاني فيكون تدريجي حيث نجعل فيه تراكيز مكونات المذيب متغيرة بمرور الزمن خلال عملية الفصل.

- الحاقن: هي عبارة عن قناة للحقن تحتوي على حلقة لوضع العينات
- العمود: يحتوي على الطور الساكن و الذي يحدد نوع الكروماتوغرافيا حيث يمكن أن تكون بطور عادي (يستعمل فيها سيليس مغطى بمجموعات وظيفية قطبية في حين الطور المتحرك غير قطبي) أو بطور معكوس (يكون فيها السيليس مغطى بسلاسل كربونية خطية (C8،C18)في حين يكون المذيب قطبيا كالماء أو الأسيتونيتريل أو الميثانول)
- الكاشف: الكاشف هو عبارة عن المطيافية المرئية أو فوق البنفسجية UV-visible بطول موجي متغير (190-400 nm) و الذي يسمح بالكشف عن مختلف المركبات الموجودة بالعينات المراد الكشف عنها. فهي بذلك تكشف عن المركبات التي لها خاصية الكروموفور الذي يمتص هذه الموجة.
- المذيبات: الإتزان في ظاهرة الإدمصاص هو ظاهرة تنافسية. الجزيئات المكونة للطور المتحرك تدخل في تنافس مع المكونات المذابة به من أجل الحصول على مواقع قطبية للإدمصاص.حيث كلما كان التفاعل أكثر بين الطور الساكن و المتحرك كلما كان إدمصاص المركبات المراد فصلها أقل. و تتناسب قوة المذيبات طردا مع تزايد قطبيته.

IV-1-7-2- الشروط التجريبية المستعملة بتقنية HPLC

تحليل المركبات الفينولية بتقنية HPLC تم وفق طريقة Gonzlez-Gomez et al (2009) . الفصل الكروماتوغرافي تم بواسطة عمود من النوع Shimadzu C18 بالمقاييس التالية: (250 mm X 4,6 mm, 5 ml).تحت تسخين بدرجة حرارة 35 °C ، و الضغط P=1 bar. الطور المتحرك المستعمل مكون من ثلاثي فلورو حمض الخليك TFA مائي (trifluoacetic acid) بنسبة 0,1% (المركب A) و الاسيتونيتريل (مركب B) بنظام تدريجي كما يلي:

في الشروط الابتدائية من 0 إلى 3 دقائق 10% من B، بعدها من 3 إلى 15 دقيقة 15% من B ، تليها من 15 إلى 20 دقيقة تستمر عند 15% من B، ثم من 20 إلى 25 دقيقة 18% من B ، و من 25 إلى 40 دقيقة 30% من B. فترة توازن العمود كانت 5 دقائق. التدفق ثبت عند 1 ml/ min في كل التجارب. تركيز العينات للمستخلصات الفينولية كان 10 mg/ml . استطاعة حلقة الحقن هي 10 µl. و الكشف تم عند طول موجي 300 nm. بعد كل دورة ، النظام يعيد ظبط شروطه لمدة 20 دقيقة قبل بداية تحليل أخر جديد.

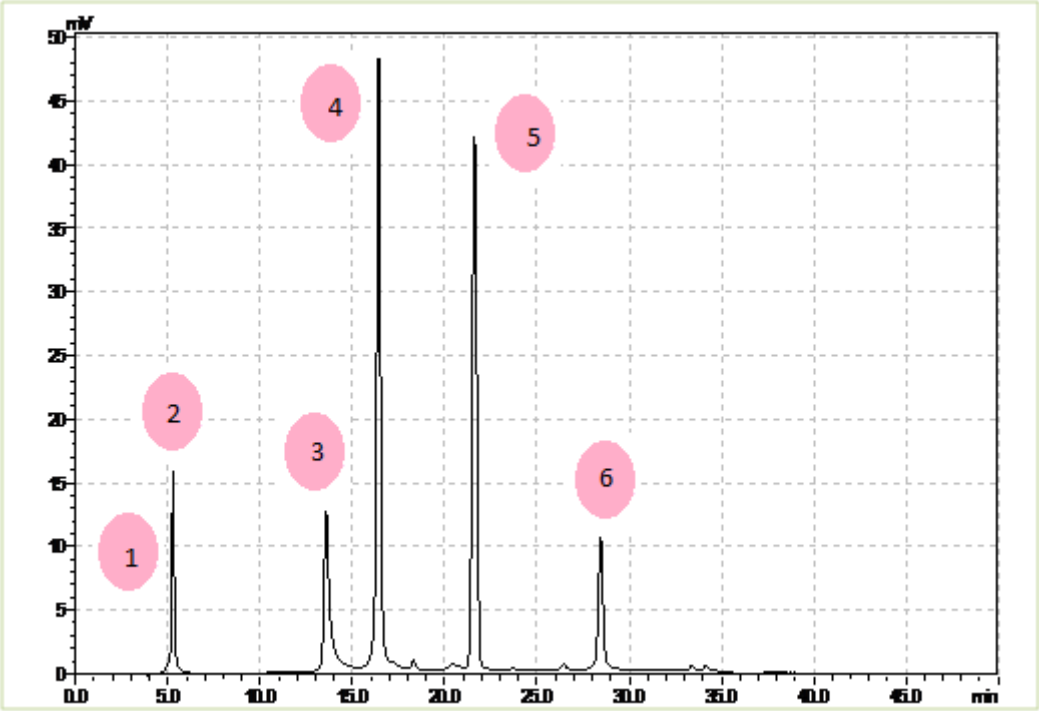
IV-1-7-3- الكروماتوغرام العياري

عندما نحلل خليط لمركبات بتقنية HPLC فإن الكروماتوغرام المتحصل عليه نستنتج من خلاله أزمنة تأخر مكوناته و مساحة الإشارة لكل مركب على حدى.

الكشف الكيفي للمركبات الموجودة بالمستخلصات يتم بمقارنة أزمنة تأخر مكونات العينة المحللة مع أزمنة التأخر العيارية المعدة مسبقا، أما الكشف الكمي فإننا نستنتجه من خلال تعويض مساحة كل مركب من مكونات العينة المحللة في معادلة عيارية متحصل عليها من منحنى تغيرات مساحة المركب العياري بدلالة تركيزه.

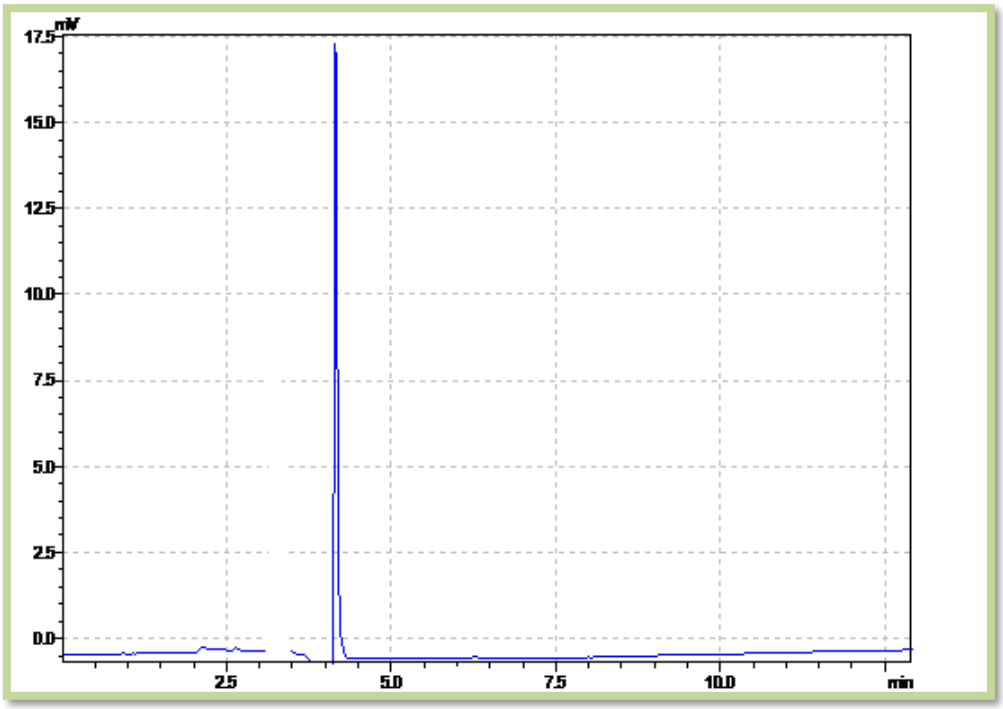
المركبات العيارية المستعملة في تجربتنا هي :حمض الأسكوربيك، حمض الغاليك، حمض كلورو جينيك، حمض الكافييك، الفانيلين، الروتين.

و تحصلنا من خلالها على منحنيات الكروماتوغرام الموضحة بالأشكال (8.IV)،(9.IV) ، (10.IV)،(11.IV)، (12.IV)، (13.IV)، (14.IV) حيث أعيدة التجارب 3 مرات:

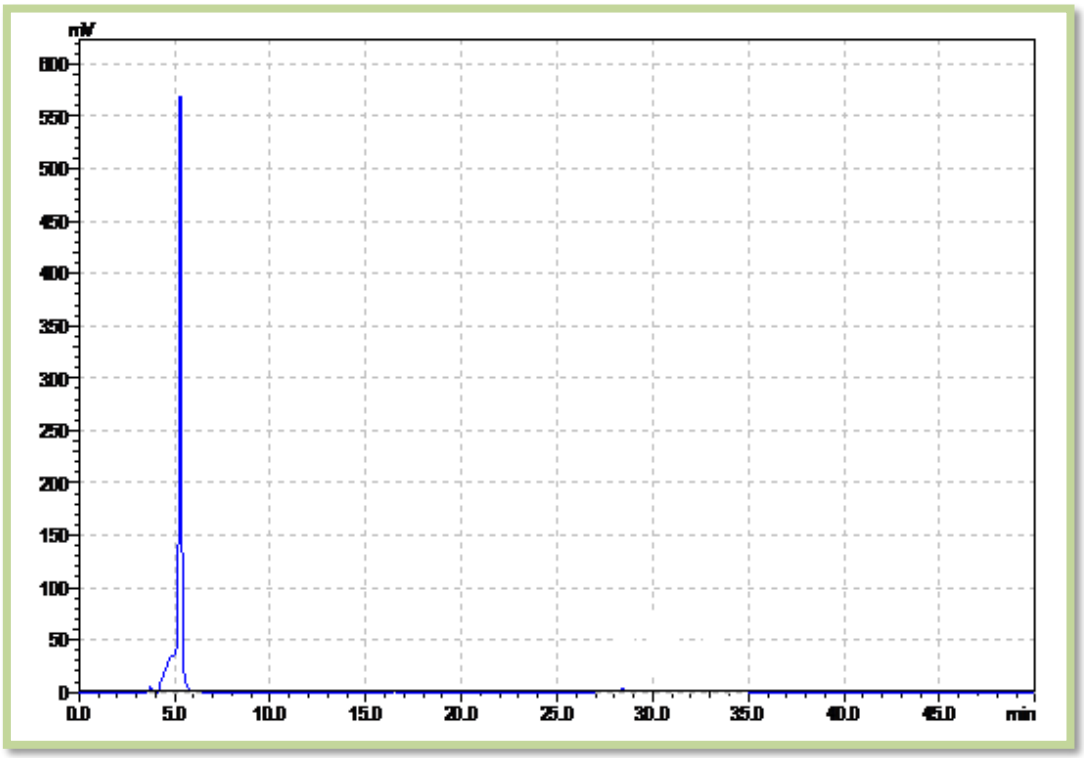


الشكل IV .8. كروماتوغرام خليط المركبات العيارية

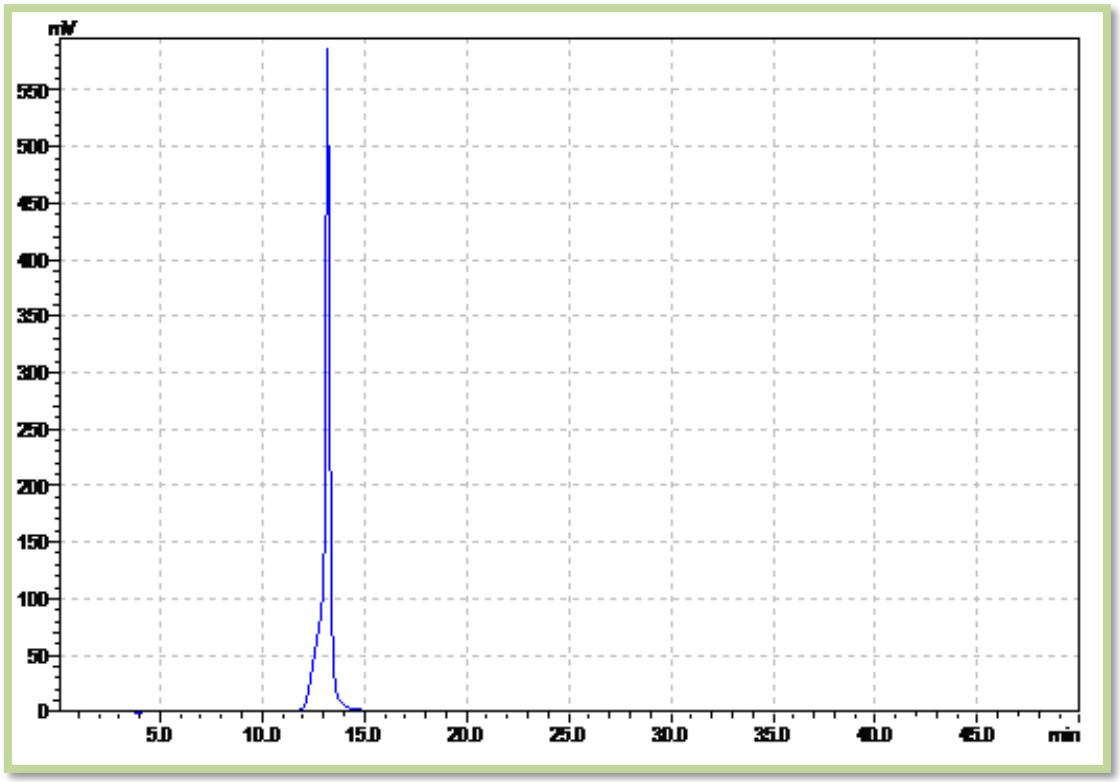
1: حمض الأسكوربيك، 2: حمض الغاليك، 3: حمض كلوروجينيك، 4: حمض الكافييك، 5: فانيلين، 6: الروتين



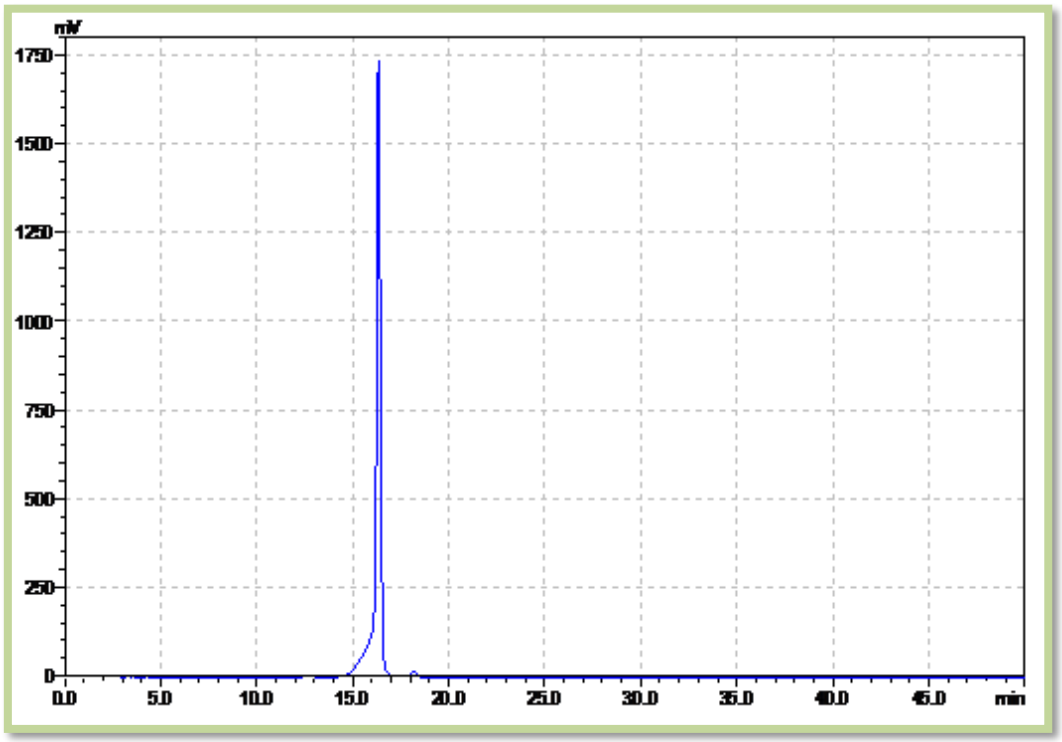
الشكلIV .9. كروماتوغرام حمض الاسكوربيك (محلول قياسي)



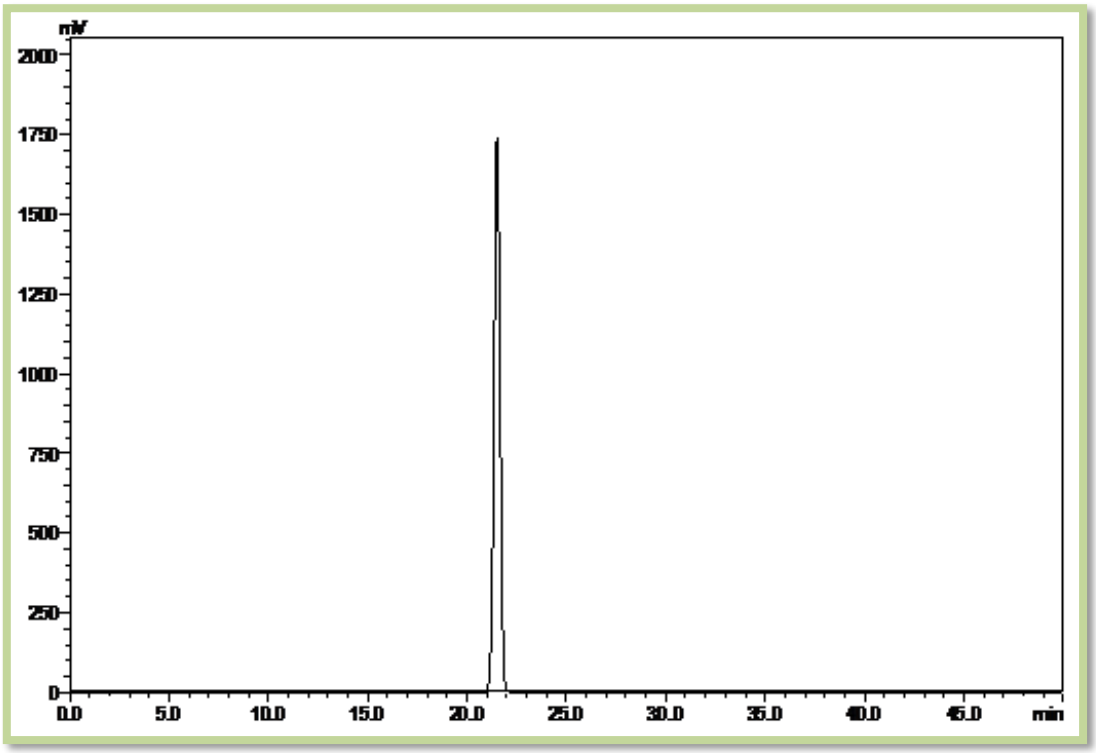
الشكلIV .10. كروماتوغرام حمض الغاليك (محلول قياسي)



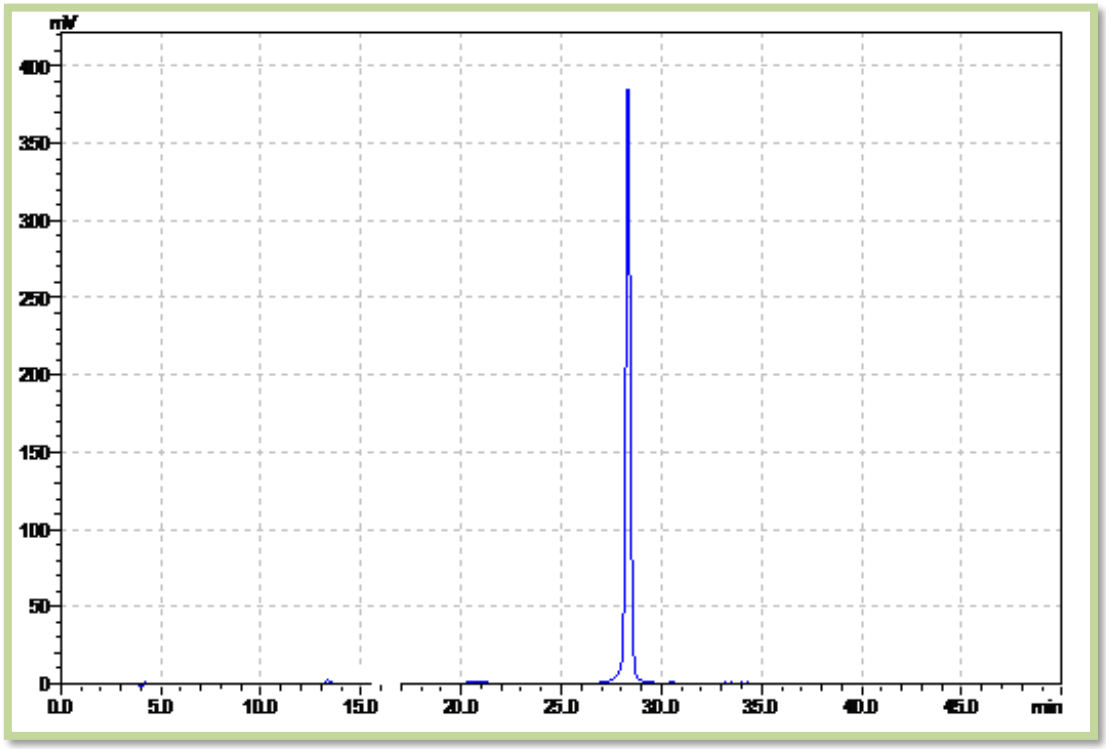
الشكلIV .11. كروماتوغرام حمض كلوروجينيك (محلول قياسي)



الشكلIV .12. كروماتوغرام حمض الكافييك (محلول قياسي)

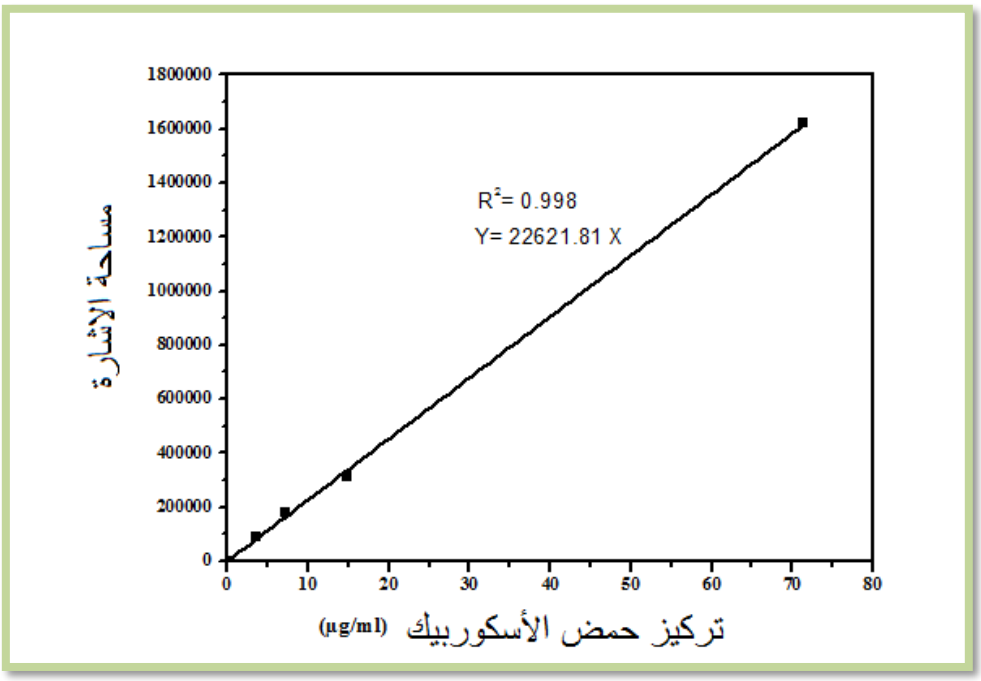


الشكلIV .13. كروماتوغرام الفانيلين (محلول قياسي)

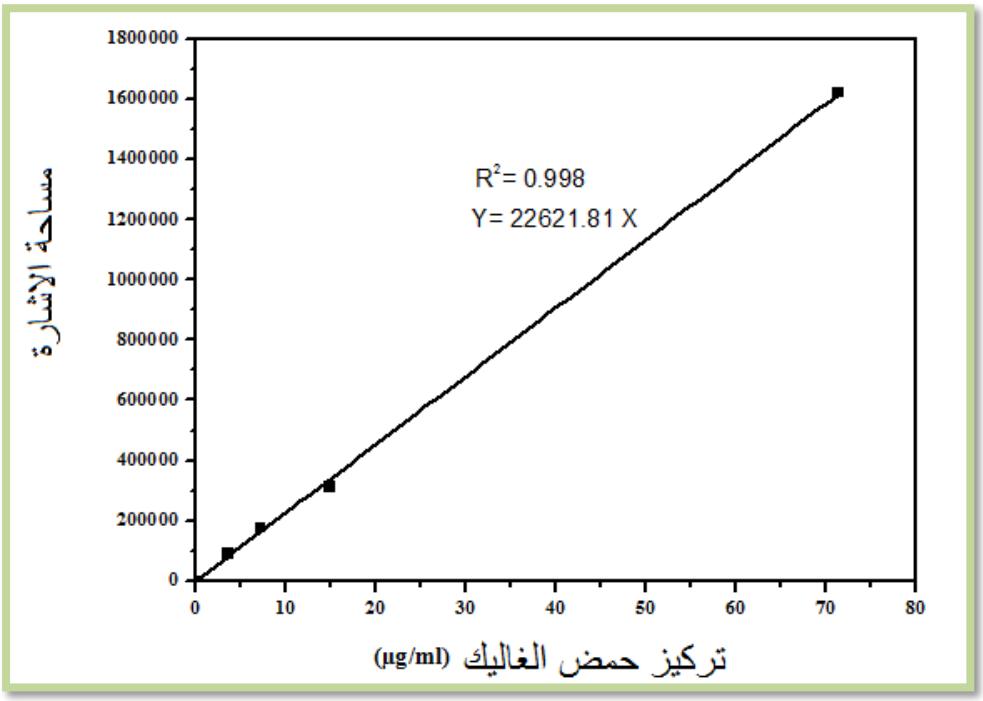


الشكلIV .14. كروماتوغرام الروتين (محلول قياسي)

و تحصلنا من خلالها من الجهاز على منحنيات العيارية الموضحة بالأشكال (15.IV)، (16.IV)،(17.IV)، (18.IV)، (19.IV) ، (20.IV) التالية:

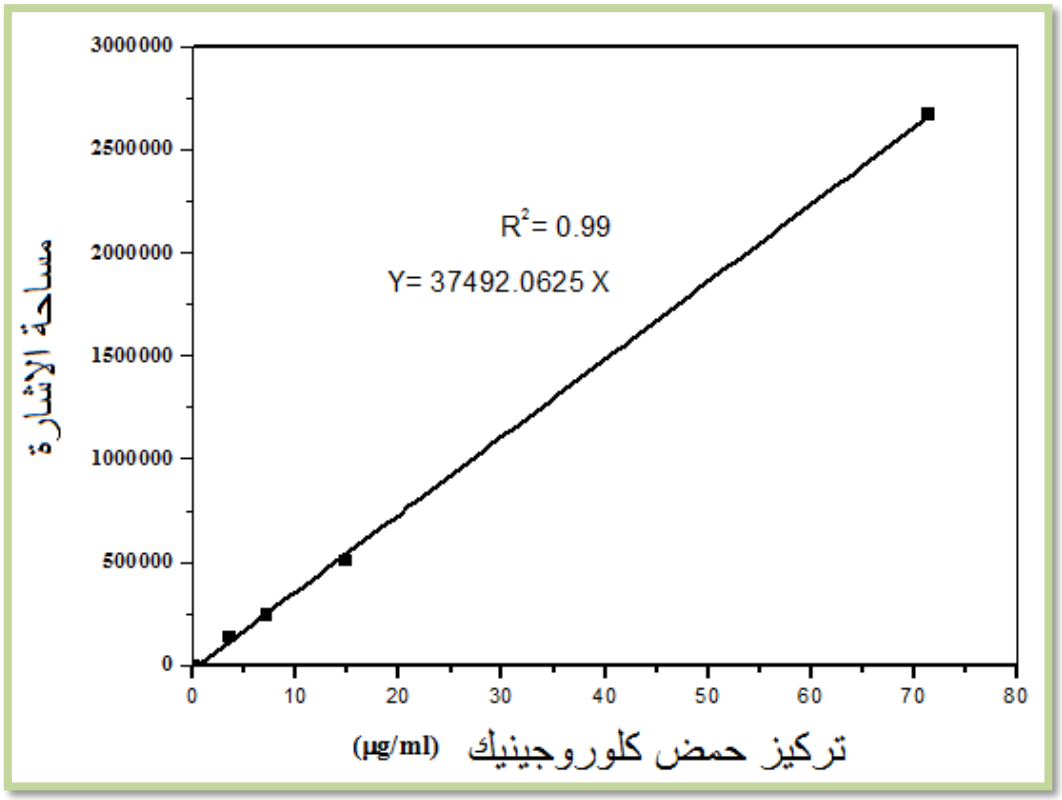


الشكلIV .15. المنحنى العياري لحمض الأسكوربيك

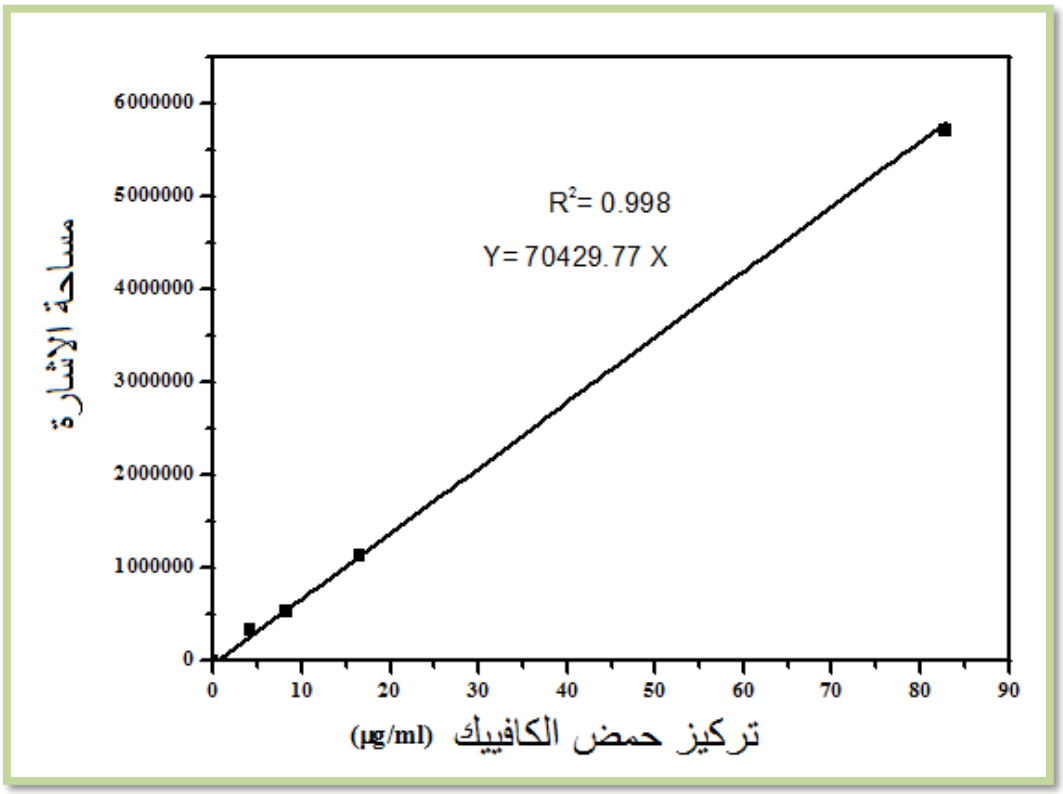


الشكل IV .16.

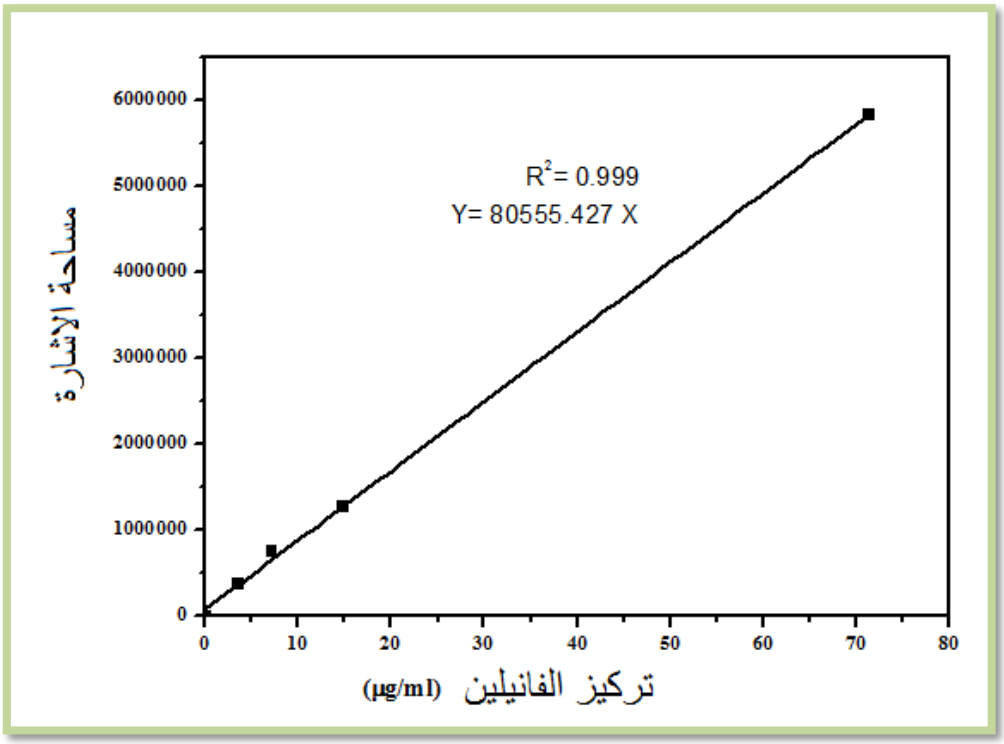
المنحنى العياري لحمض الغاليك



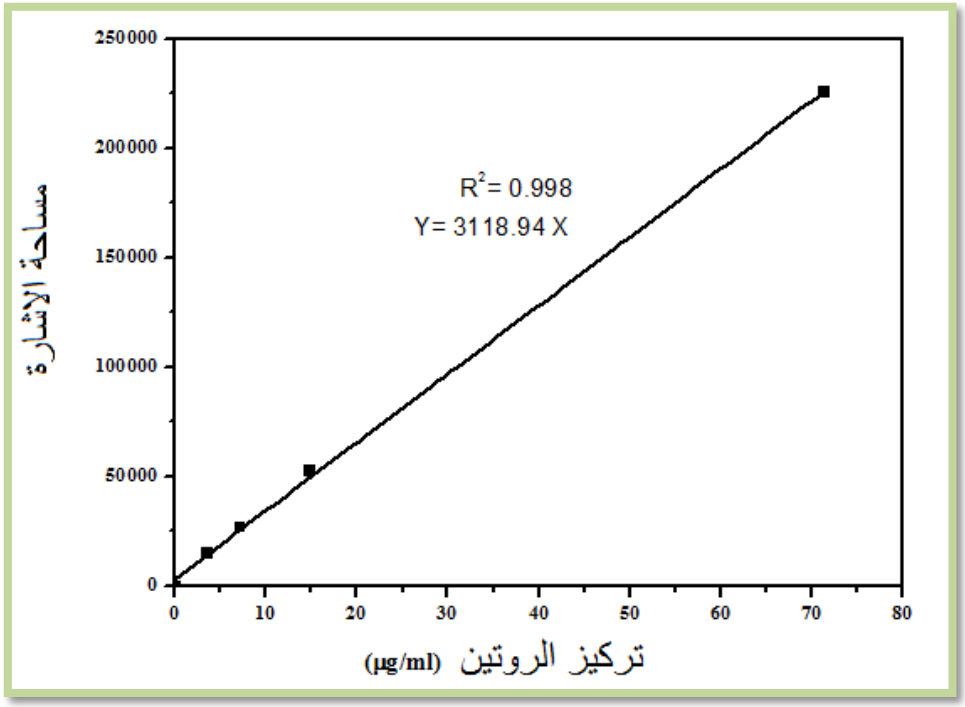
الشكل IV .17. المنحنى العياري لحمض الكلوروجينيك



الشكلIV.18. المنحنى العياري لحمض الكافييك



الشكلIV .19. المنحنى العياري للفانيلين

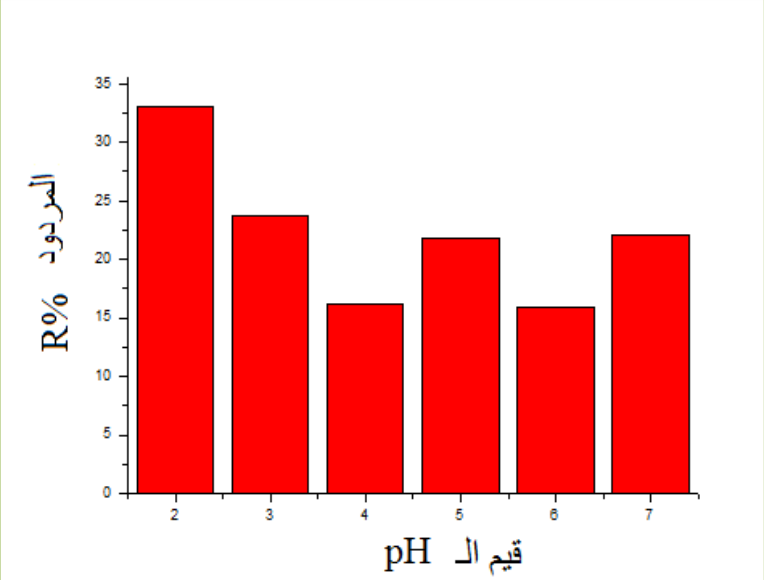


الشكلIV .20. المنحنى العياري للروتين

IV- 2- النتائج و مناقشتها

IV-2-1- مردود الاستخلاص و المركبات الفينولية

الشكل21.IV. يظهر مردود الاستخلاص لأوراق النخيل صنف الغرس (g/15 g DW) . عموما يظهر أن الاستخلاص بالماء عند pH 2 أعطى أعلى مردود(32.99±2.15w/w)، بينما أقل قيم للمردود كانت (4.22±15.85 و 5.34±16.19) و التي تحصلنا عليها من خلال استعمال مذيب الماء بـــمعدل حموضة pH 6 و pH 4 على الترتيب.



الشكل 21.IV. يوضح مردود الاستخلاص لأاوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة

الجدول 1.IV. مردود الاستخلاص لأاوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة

قيمة الـ pH	وزن الخلاصة الخام المتحصل عليها من 15 g من العينة الجافة	مردود الاستخلاص R%
2	0.32±4.94	2.15±32.99
3	0.38±3.56	2.54±23.75

4	0.80±2.42	5.34±16.19
5	0.07±3.27	0.51±21.82
6	0.63±2.37	4.22±15.85
7	0.74±3.31	4.93±22.09

من خلال النتائج المتحصل عليها يظهر أن استعمال الماء كمذيب خلال عملية الاستخلاص أعطى نتائج معتبرة عند كل قيم الـ pH المستخدمة، فهو مذيب فعال لاستخلاص المركبات الفينولية و اقتصادي و من دون أعراض جانبية على صحة الجسم. ومن خلال مقارنة مردود الاستخلاص لتجارب أخرى أجريت باستعمال مذيبات أخرى لنفس النبتة نجد أن النتائج التي تحصلنا عليها جيدة . ففي دراسة أجراها LAOUINI S Eddine and all [18]، على أوراق نخيل الغرس و دقلة نور و الحمرايا باستعمال مذيب (ميثانول / الماء) بنسبة (80 %/ 20%) تحصل فيها على أفضل مردود للاستخلاص لأوراق النخيل لنوع الغرس و الذي بلغ 16.50 %. في حين عند استعمال مذيب آخر و هو (إيثانول /ماء) بنسبة (70 %/30%) كان مردود الاستخلاص الأعلى دوما عند أوراق نخيل لنوع الغرس بمردود بلغ 18.43±0.8 % [19].في حين أن أقل

قيمة لمردود الاستخلاص خلال تجربتنا كانت عند استعمال الماء كمذيب بقيمة pH=6 و التي بلغت قيمة 15.85±4.22 و هي قيمة جيدة أمام النتائج الأخرى.

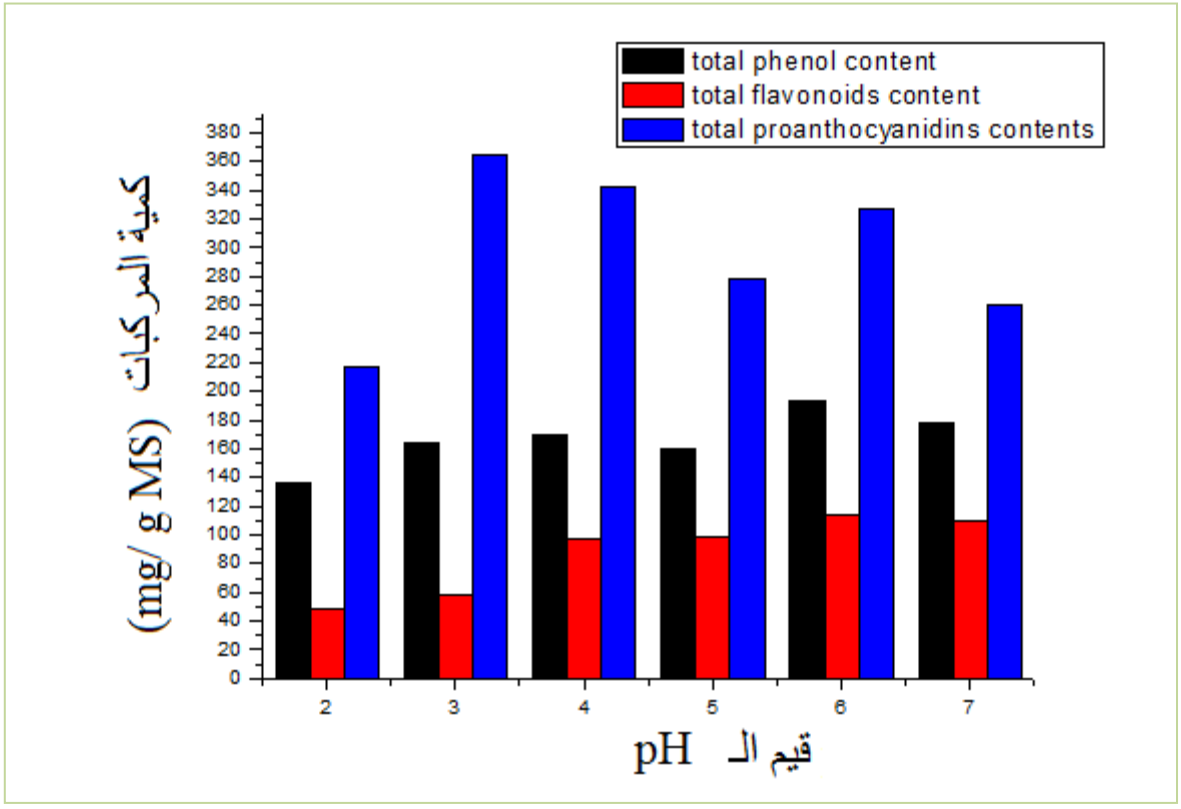
كما نلاحظ من خلال هذه النتائج التأثير الكبير لتغير قيم معدل الحموضة على مردود الاستخلاص ، حيث نلاحظ زيادة كفاءة مردود الاستخلاص بزيادة حموضة المذيب المائي،حيث أعلى مردود كان عند قيمة الـ pH=2

نفس النتائج وجدت عند دراسات أخرى، ففي دراسة أجراها (Panliang Zhang and all [20]، لمعرفة درجة الحموضة المثلى للاستخلاص، توصل فيها على أن كلما قلت قيمة الـ pH كلما زادة كفاءة الاستخلاص حيث بين بالتجارب و بالمحاكات أن الـ pH المناسب هو 2.5

الجدول 2.IV. كمية الفينولات الكلية TPC ، كمية الفلافونويدات الكلية TFC، كمية البروأنثوسيانيدين الكلية ATT، كمية الأنتوسيانين الكلية لأوراق نخيل الغرس متحصل

كمية الأنتوسيانين الكلية (mg ECA/gMs)	ATT (mg ECA/gMs)	TFC (mg ERE/gMs)	TPC (mgEGA/ gMs)	قيمة الـ pH
0.72±27.61	6.71±216.57	2.02±48.54	0.29±135.71	2
0,77±36,1	3.25±365.10	2.01±58.50	0.34±164.28	3
0,71±34,05	3.43±343.05	0.76±97.40	0.35±169.84	4
0,52±48,55	0.39±278.55	2.49±98.01	0.96±159.58	5
0,81±67,6	6.82±327.60	1.73±114.28	4.25±193.48	6
0,64±59,98	5.76±259.98	0.30±109.44	5.45±177.55	7

عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة



الشكل 22.IV. كمية الفينولات الكلية ، كمية الفلافونويدات الكلية، كمية البروأنثوسيانيدين الكلية لأوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة

الشكل 22.IV. يوضح كمية الفينولات الكلية TPC (mgEGA/ gMs) ، و كمية الفلافونويدات الكلية TFC (mg ERE/gMs)، و كمية البروأنتوسيانيدين الكلية (mg ATT ECA/gMs) ، كمية الأنتوسيانين الكلية (mg E cyanidin-3-glucoside /gMs). نتائج التحليل تظهر أن pH 6 يحتوي على أعلى كمية من كل من الفينولات الكلية و كمية الفلافونويدات الكلية و كمية البروأنتوسيانيدين الكلية و كمية الأنتوسيانين الكلية حيث قدرت بـ : 193.48±4.25 و 114.28±1.73 و 327.60±6.82 و 67,6±0,81 على الترتيب، بينما pH 2 احتوى على الكمية الأقل منها. كما نلاحظ من النتائج تزايد كمية الفينولات المحتواة بالمستخلصات و ذلك بتزايد قيمة الـ pH من 2 إلى 6 ثم يبدأ التناقص في محتوى الفينولات بالمستخلصات عند تجاوز قيمة pH 6 .

من خلال هذه النتائج يظهر جليا تأثير معدل حموضة الماء المستعمل كمذيب خلال عملية الاستخلاص على استقرار المركبات الفينولية المستخلصة و عدم تدهورها ، فبالرغم من أن قيمة pH 2 أعطت مردود استخلاص أعلى إلى أن المركبات الفينولية المستخلصة بها لم تحافظ على استقرارها بل تدهورت و هو ما يفسر انخفاض تراكيز كل من المركبات الفينولية الكلية و المركبات الفلافونويدية الكلية و مركبات البروأنثوسياندينين و الأنتوسيانين المستخلصة من أوراق نخيل لنوع الغرس عند قيمة pH 2 . و في دراسات أخرى وجدت نفس النتائج ففي دراست قام بها Quan V. Vuong et al لمعرفة أثر تغير معدل الحموضة (الـ pH) من pH 1 إلى pH 9 على استخلاص مركبات الشاي الأخضر و استقرارها ، تحصلوا على تركيز جد منخفض لمركبات الكاتشين و الكافيين و التيانين عند قيمة pH 1 ، في حين من أجل زيادة تركيزها و التقليل من تدهورها يجب أخذ قيمة pH ما بين 3 و 5.3 ، و أنه عند قيم الـ pH الأكبر أو تساوي 6 فإن الكاتشين يتلاشى [21].

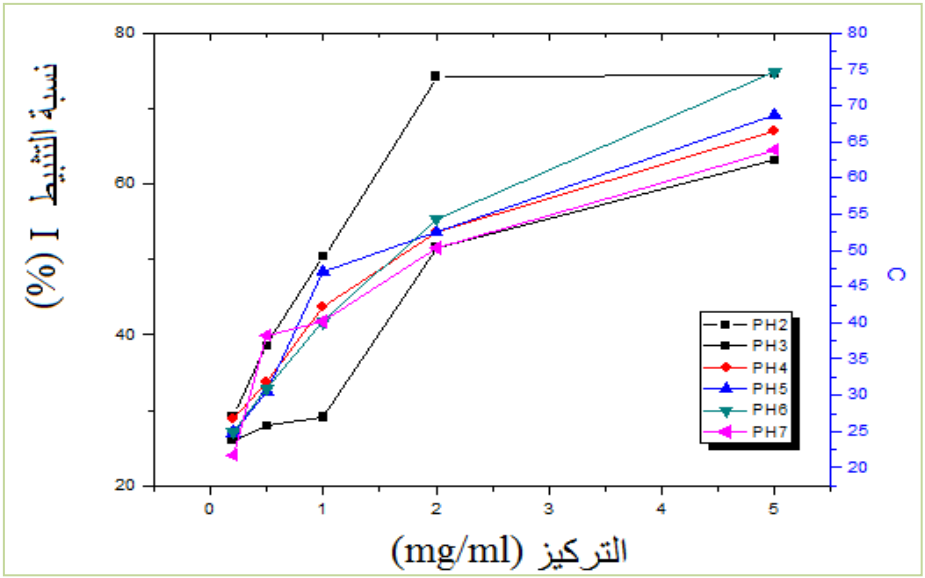
و لكن عموما كل قيم الـ pH المستخدمة أعطت تراكيز معتبرة لكل من المركبات الفينولية الكلية و المركبات الفلافونويدية الكلية و مركبات البروأنثوسياندينين و الأنتوسيانين المستخلصة من أوراق النخيل لنوع الغرس و هو ما يؤكد فعالية الماء كمذيب جيد للاستخلاص.ففي دراسة أجراها (LAOUINI S Eddine and all) [21] ، على أوراق نخيل الغرس باستعمال مذيب (ميثانول / الماء) بنسبة (80 % /20%) تحصل فيها على النتائج التالية:

- كمية الفينولات الكلية بتركيز بلغ (215.24 mg EGA/gMs) ،
- كمية الفلافونويدات الكلية (101.09 mg ECa/gMS)
- البروأنتوسيانيدين (23.32 mg ECA/gMs)
- الأنتوسيانين كانت قيمتها (11.79 mg Ecyanidine-3-glucosé/gMs).

نلاحظ أن كمية البروأنتوسيانيدين تعد جد قليلة مقارنة بمستخلصنا المستخرج بالماء كما هو واضح في القيم المعطاة بالجدول 2.IV.

IV-2-2- الفعالية المضادة للأكسدة

الشكل IV.23. يظهر بأن كل العينات المستخلصة لها فعالية مضادة للأكسدة، ففي اختبار الـ DPPH تبين أن pH=2 له أعلى قيمة من حيث كسحه لجذور الـ DPPH (IC50 = 1.35±0.04 mg/mL) يليها pH 6 (IC50 = 1.99±0.48 mg/mL) ، إذ نلاحظ أن الوسط الجد حامضي كان مناسبا لكسح الجذور بأقل تركيز ممكن للمستخلص. إن هذه النتائج توافق نتائج لدراسات أخرى حيث وجد M. D'Imperio et al في دراسة له لتأثير قيمة معدل الحموضة على الفعالية المضادة للأكسدة لنوع من أنواع مضادات الأكسدة Verbascoside (VB) ، وجد فيها أن هذا المضاد بقي مستقر عند قيم الرقم الهيدروجيني المنخفض خاصة عند pH 3 حيث بقي مستقر بنسبة 100% ، بينما العكس عند درجة حموضة تقدر بـ pH 7 ، مع خسارة لمضاد الأكسدة بنسبة 62.4 % .و فسر عدم استقرار هذا المضاد في الأوساط المنخفضة الحموضة بتحول مضاد الأكسدة VB إلى منتجات مشتقة IsoVB لا تساهم في عملية كسح الجذورالحرة[22].



الشكلIV .23.الفعالية المضادة للأكسدة عن طريق اختبار الـ DPPH

نتائج اختبار القدرة الإرجاعية للحديد و اختبار موليبدات الفوسفات و اختبارABTS موضحة بالجدولI.3.حيث نلاحظ من خلاله أن pH 6 أعطى أعلى فعالية مضادة للأكسدة حيث بلغت القدرة الإرجاعية للحديد (178.31±5.15 µmol Fe II /g Ms) ، أما قيمة الأسر الجذري باختبار الـ ABTS كانت (IC_{50}=44.12±1.08 µg/ml) ، و باختبار موليبدات الفوسفات بلغت(64.12±1.08 mg ascorbic acid/g Ms) . إذ نلاحظ عموما تزايد الفعالية المضادة للأكسدة بزيادة قيمة الـ pH من 2 إلى 6 لكن بعد هذه القيمة تبدأ في التناقص. كما لاحظنا أن أقل فعالية مضادة للأكسدة كانت عند pH=2 حيث بلغت القدرة الإرجاعية للحديد (147.02±1.82 µmol Fe II /g Ms) أما قيمة الأسر الجذري باختبار الـ ABTS

كانت (IC_{50}=71.82±0.81 µg/ml) ، و باختبار موليبدات الفوسفات بلغت (55.11±0.60 mg ascorbic acid/g Ms).

يظهر جليا تأثير قيمة معدل الحموضة المستخدم خلال عملية الإستخلاص بالماء على فعالية المركبات الفينولية المستخلصة و قدرتها على فقد إلكتروناتها بسهولة ، إذ نجد أن استعمال الماء كمذيب أثناء الاستخلاص بـ pH=6 ينتج مركبات لها أعلى فعالية مضادة للأكسدة. و تدل زيادة الفعالية المضادة للأكسدة سواءا من خلال القدرة على إرجاع الحديد الثنائي أو في اختبار موليبدات الفوسفات أو باختبار الـ ABTS على تكون بوليميرات جديدة أكثر فاعلية من حيث عملها كمضادات للأكسدة [23].

الجدول IV .3. الفعالية المضادة للأكسدة عن طريق اختبار الـ DPPH و اختبار ABTS و اختبار القدرة الارجاعية للحديد و اختبار موليبدات الفوسفات

		الفعالية المضادة للأكسدة عن طريق اختبار		
قيمة الـ pH	**DPPH IC50 (mg/ml)**	**اختبار ABTS (IC_{50}= µg/ml)**	**القدرة الارجاعية للحديد (µmol Fe II /g Ms)**	**اختبار موليبدات الفوسفات (mg ascorbic acid/g Ms)**
2	0.04±1.35	0.81±71.82	1.82±147.02	0.60±55.11
3	0.03±3.17	0.60±75.92	0.30±156.96	0.60±55.92
4	0.02±2.50	0.71±68.34	4.48±164.73	0.71±68.34
5	0.05±2.37	0.69±63.62	1.86±168.04	0.69±63.62
6	0.48±1.99	1.08±44.12	5.15±178.31	1.08±64.12
7	0.02±2.71	0.73±52.81	1.77±169.27	0.73±62.81

نتائج الفعالية المضادة للأكسدة عن طريق اختبار الـ β-Carotene موضحة بالجدول IV.4. حيث تعتمد هذه الطريقة على زيادة الأكسدة لحمض اللينوليك مما يجعل مركب الـ β-Carotene غير المشبع يعمل على مهاجمتها فيؤدي ذلك إلى تناقص تركيزه الذي يظهر بتناقص امتصاصيته عند طول موجي 470 nm ، وجود مضادات أكسدة أخرى قد يعيق عمل β-Carotene و يجعل من بقاء تركيزه عاليا و هو ما نستدل به عن فعالية المركب الفينولي للمستخلص[24]. من الجدول I .4 نلاحظ أن الفعالية المضادة للأكسدة بواسطة اختبار الـ β-Carotene تزداد بزيادة قيمة pH وسط الاستخلاص من pH 2 إلى pH 6 ثم تبدأ بالتراجع بعد قيمة pH 6 إذ بلغت أعلى فعالية عند الـ pH 6 (IC_{50}= 343.53± 8.23 µg/mL) و أقل قيمة كانت عند pH 2 و التي بلغت (IC_{50}= 501.74 ± 10.73µg/mL)

. هذه النتائج تؤكد نجاعة و فعالية المستخلص الفينولي لأوراق النخيل عند قيم pH مختلفة في الحفاظ على المركب β-Carotene من التلاشي بواسطة الجذور الحرة.

الجدول IV .4. الفعالية المضادة للأكسدة عن طريق اختبار β-Carotene

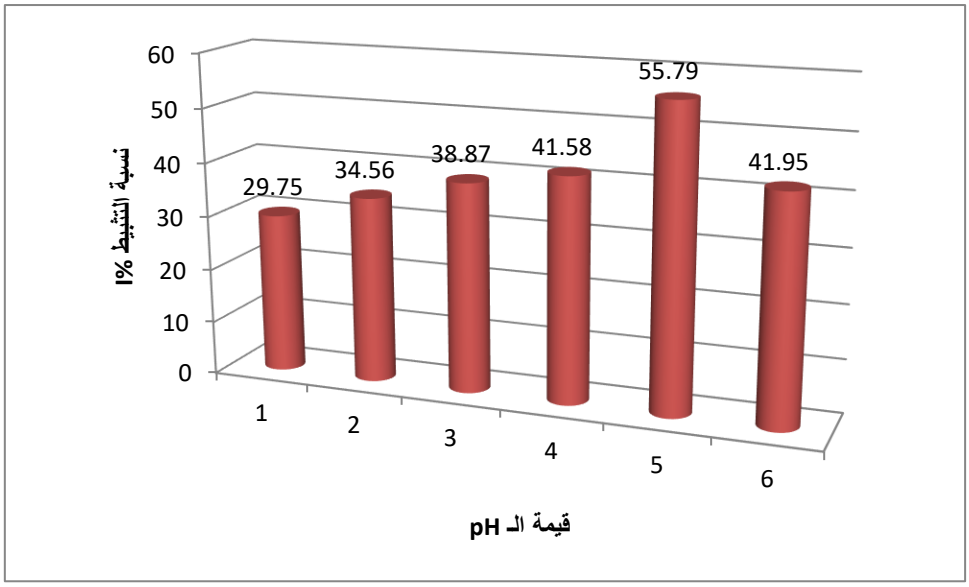
pH	تركيز العينة (µg/ml)	الزمن المستغرق (دقيقة)		الفعالية المضادة للأكسدة IC_{50}= (µg/ml)
		30	120	
6	100 200 500	0.50±16.56 1.27±31.25 3.68±70.32	0.11±9.35 0.73±20.35 1.43±69.97	8.23±343.53
5	50 200 500	0.32±12.37 2.01±23.55 2.12±68.21	0,29±08.40 1.02±18.60 1.85±59.41	7.03±388.32
7	50 200 450	0.02±13.21 0.21±20.61 1.05±58.23	0.06±06.92 0.73±12.31 1.05±56.09	9.73±395.53
4	50 200 500	0.31±11.45 1.06±15.65 1.45±56.12	0.15±04.14 0.42±13.86 1.65±53.34	9.85±429.72
3	50 200 500	0.31±08.45 1.06±10.65 1.45±46.12	0.15±03.14 0.42±11.86 1.65±51.34	11.35±494.28
2	50 200 500	0.11±07.12 0.09±09.38 0.97±41.95	0.13±02.19 0.37±10.39 1.41±50.34	10.73±501.74

IV-2- 3- الفعالية المضادة للالتهاب

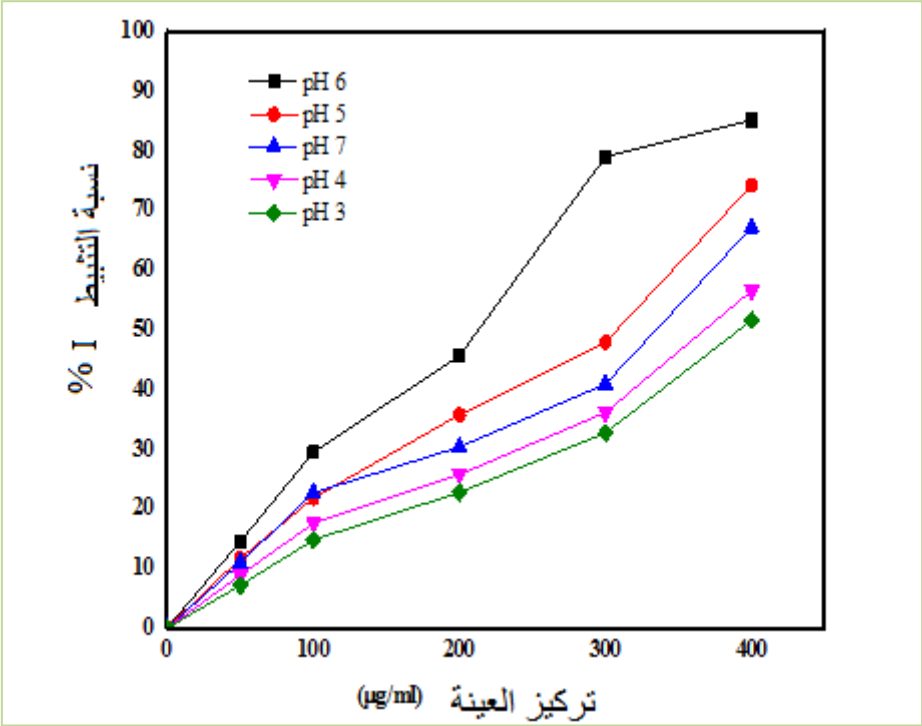
الشكل IV.24. يوضح نسبة تثبيط LOX لأوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة ، يظهر من النتائج تزايد نسبة التثبيط بزيادة قيمة معدل حموضة وسط الاستخلاص من pH 2 إلى pH 6 ثم تبدأ بالتراجع بعد قيمة pH 6 إذ بلغت أعلى نسبة للتثبيط 55.79 % عند قيمة pH 6 و أقل قيمة كانت عند pH 2 و التي بلغت 29.75 %.
نفس الملاحظات سجلت بالنسبة لنسبة التثبيط باختبار الأسر الجذري لأوكسيد النيتريك لأوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة (الشكل IV.25) إذ بلغت أعلى نسبة للتثبيط (IC_{50}= 224.67 ± 8.42 µg/mL) عند قيمة pH 6 و أقل قيمة كانت عند pH 2 و التي بلغت (IC_{50}= 396.85 ± 7.12 µg/mL).

الجدول IV .5. الفعالية المضادة للالتهاب عن طريق توليد النيتريك أوكسيد باستعمال كاشف Griess و طريقة Soybean lipoxygenase

الفعالية المضادة للالتهاب عن طريق اختبار		
توليد النيتريك أوكسيد باستعمال كاشف Griess (IC_{50}= µg/ml)	طريقة Soybean lipoxygenase (I%)	قيمة الـ pH
7.12±396.85	29.75	2
7.15±373.64	34.56	3
7.25±335.87	38.87	4
7.25±277.53	41.58	5
8.42±224.67	55.79	6
7.25±298.77	41.95	7

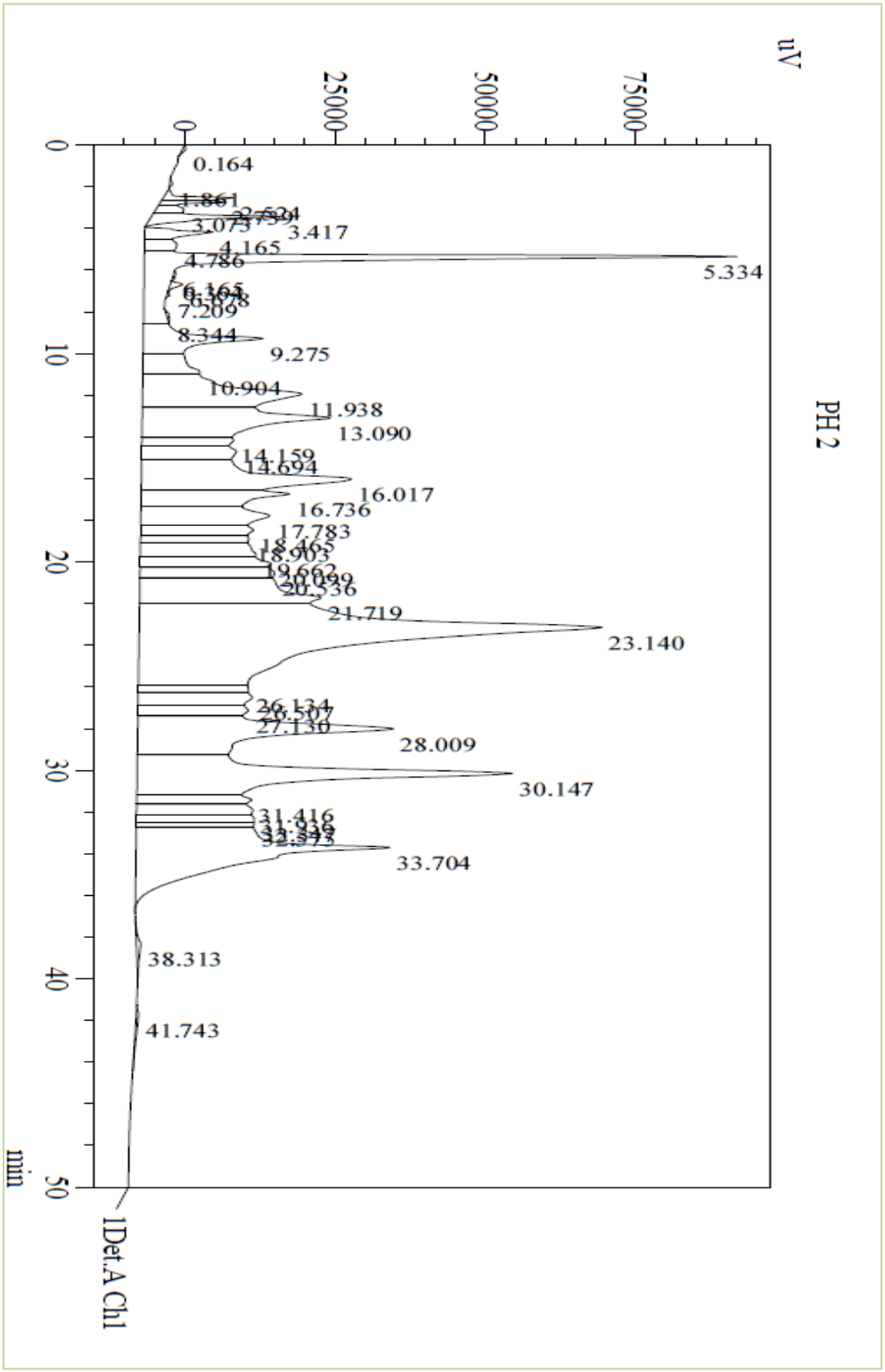


الشكل IV.24. نسبة تثبيط LOX لأوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة

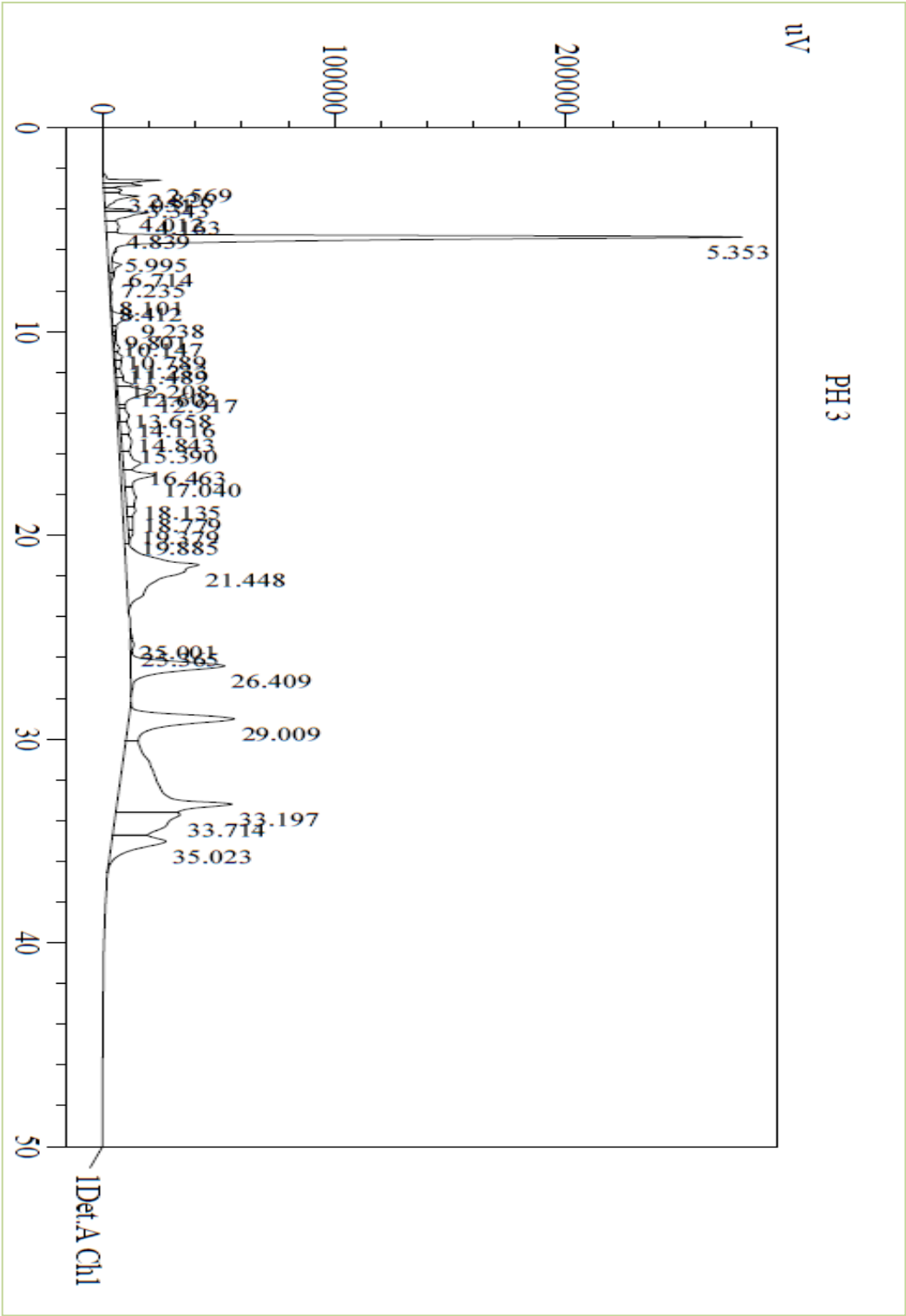


الشكل 25.IV. نسبة التثبيط باختبار الأسر الجذري لأوكسيد النيتريك لأاوراق نخيل الغرس متحصل عليه بواسطة الماء عند قيم pH مختلفة

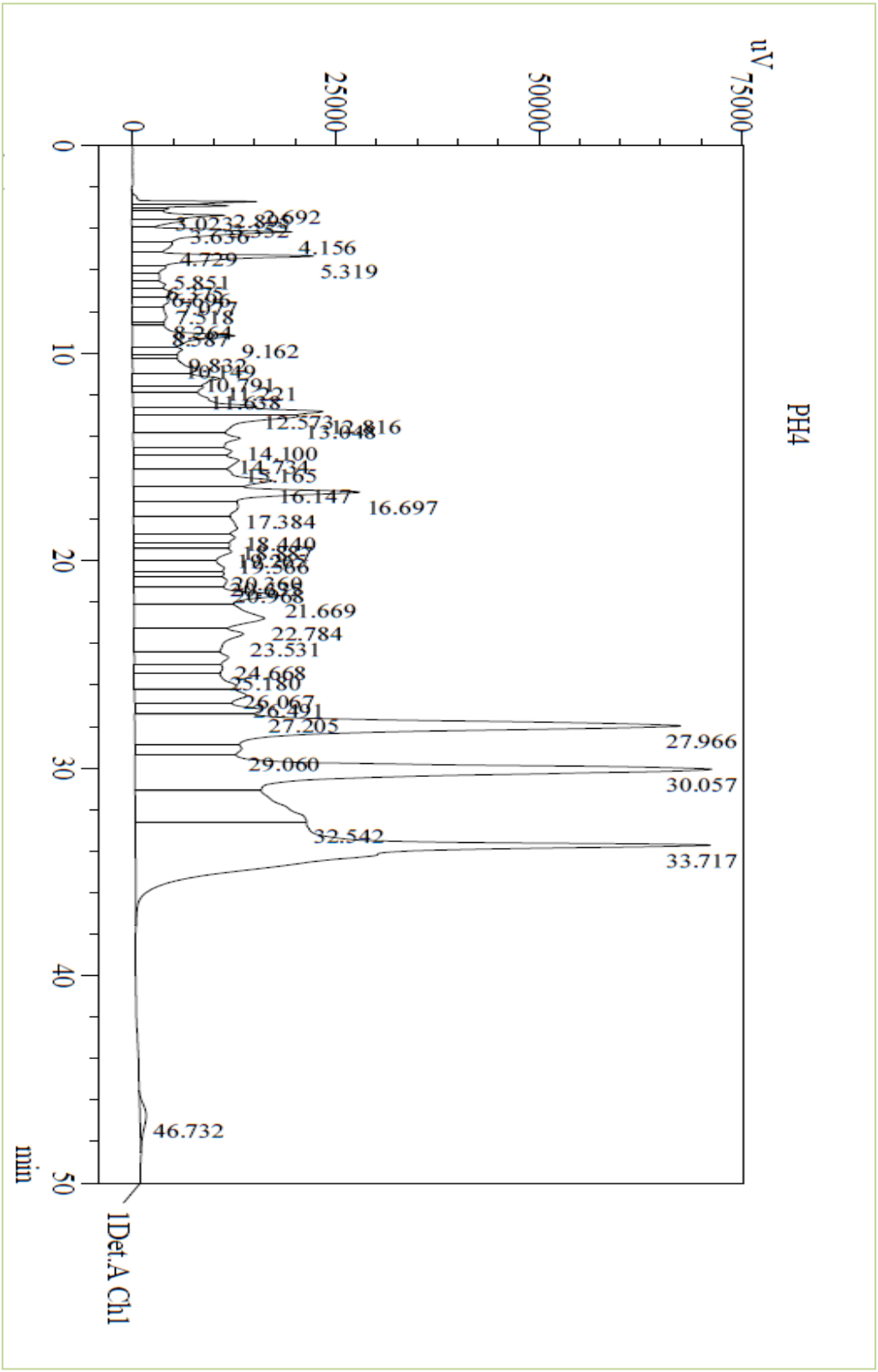
IV-2- 4- نتائج تحليل المركبات الفينولية بالـ HPLC



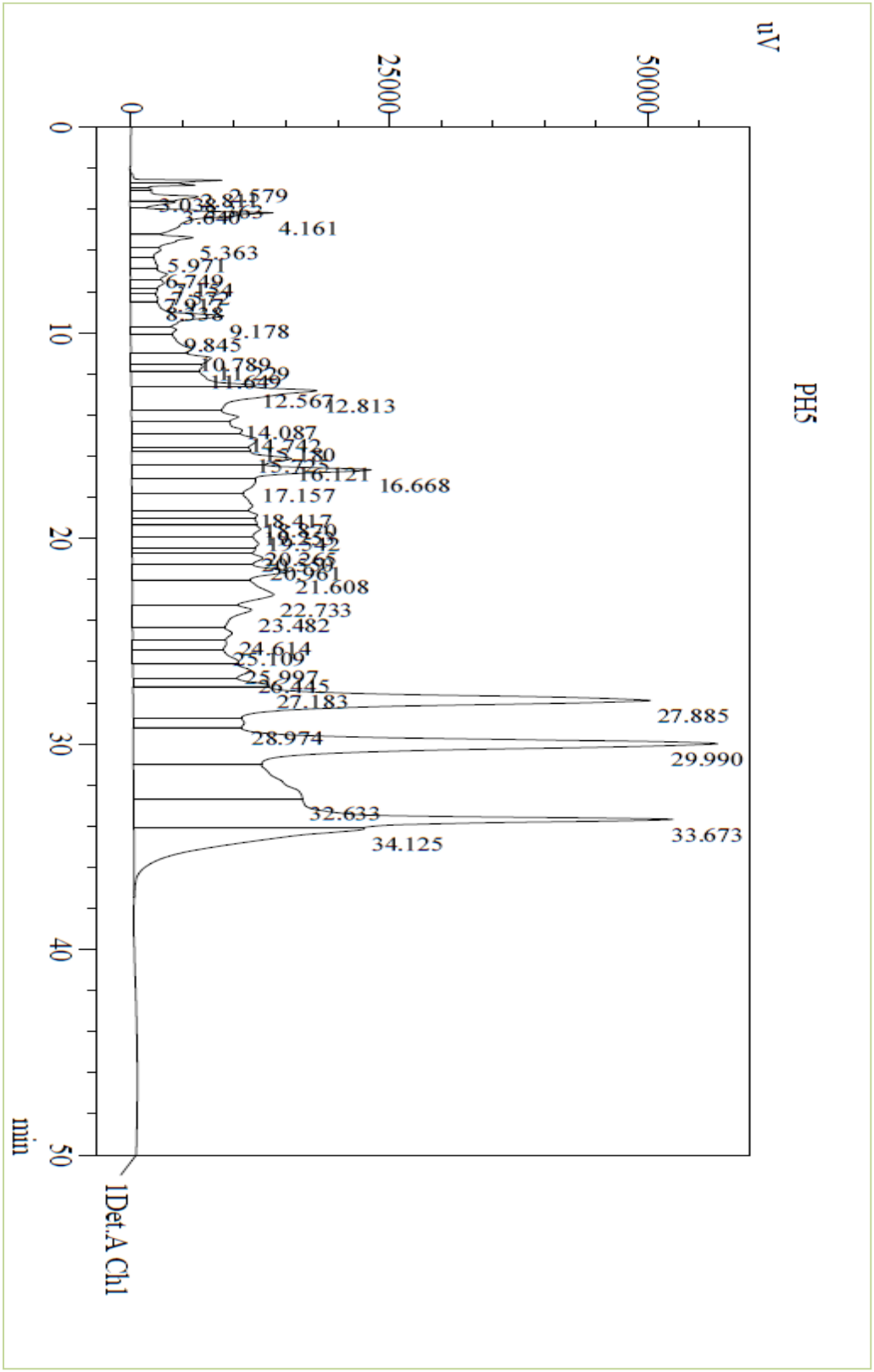
الشكل IV .26. كروماتوغرام المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH=2



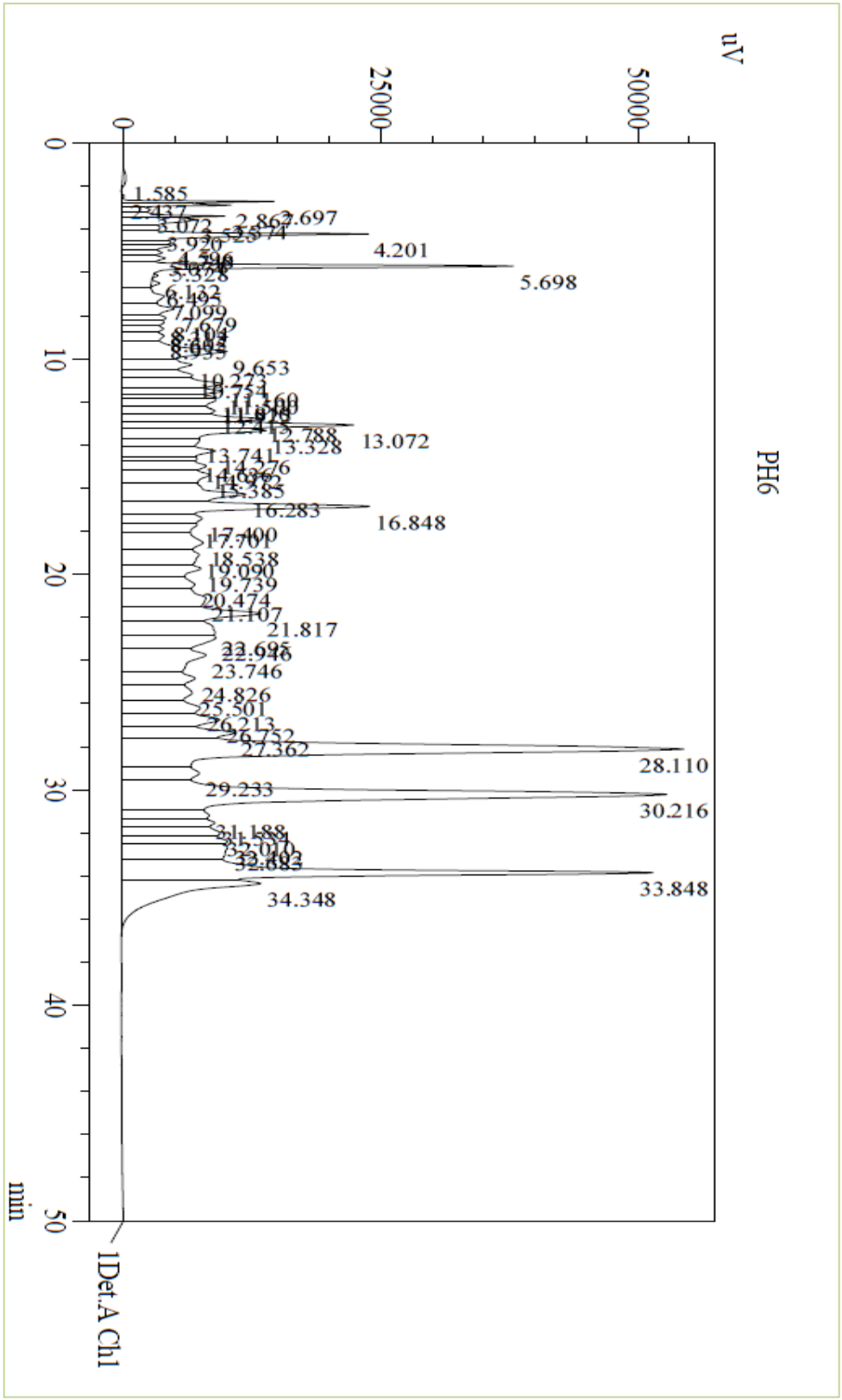
الشكل IV .27.كروماتوغرام المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH=3



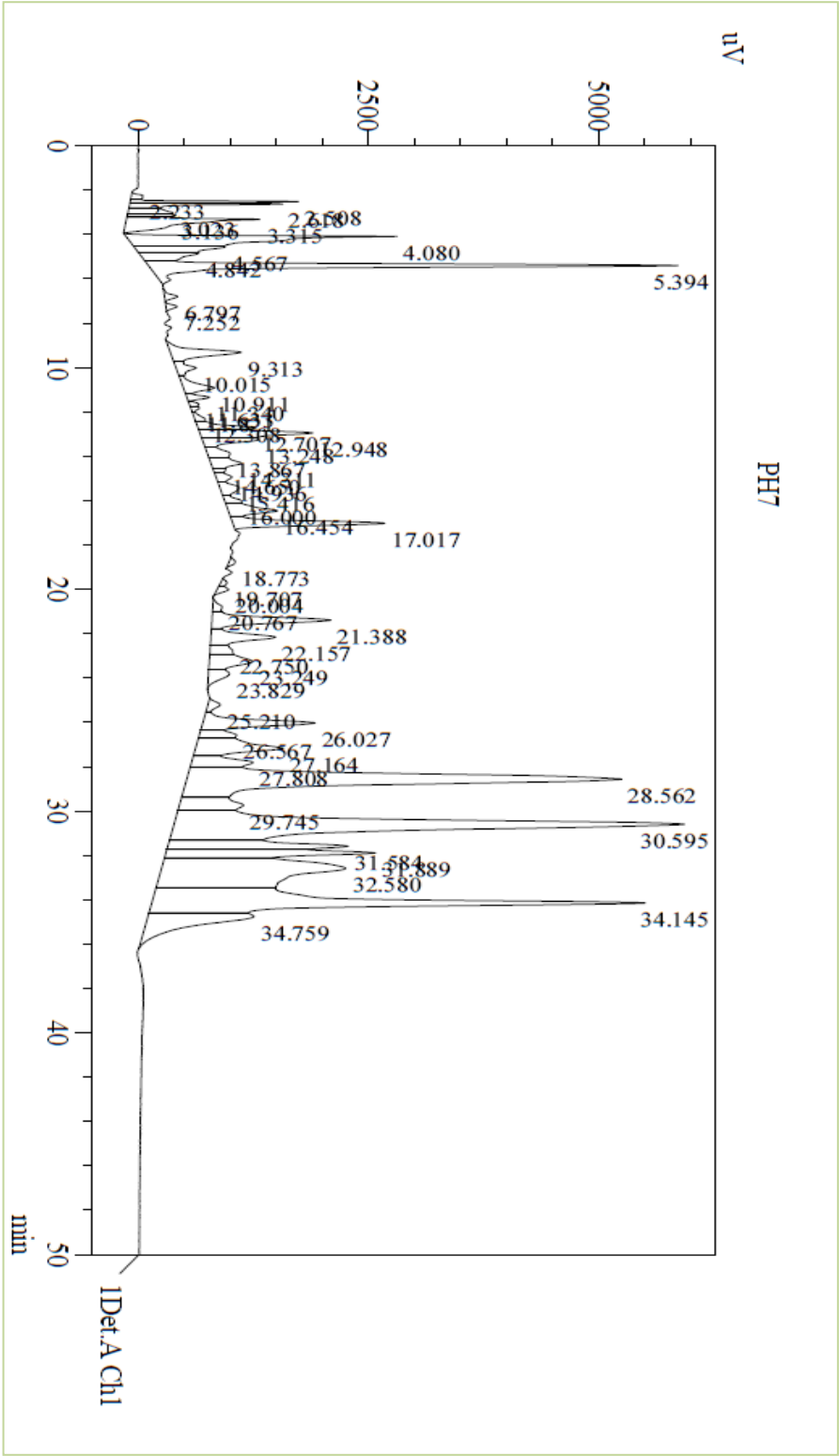
الشكل IV .28.كروماتوغرام المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH=4



الشكل IV .29.كروماتوغرام المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH= 5



الشكل IV .30.كروماتوغرام المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH=6



الشكل IV .31.كروماتوغرام المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH=7

نتائج التحليل بواسطة الـ HPLC تم تلخيصها في الجدول 6.I ، وقد أظهرت أن pH 7 أعطت أقل تركيز للمركبات الفينولية القياسية.لاحظنا أيضا ظهور مركب الروتين عند العينات المستخلصة بـ pH(2-3-4-5-6) بتراكيز عالية إذ بلغت عند pH 4 89.16 µg/mg Ms . حمض الغاليك و الفانيلين ظهرا بتركيز أعلى عند قيمة pH 3 و pH 2 حيث كان تركيز حمض الغاليك20.91µg/mg Ms و 10.01 على الترتيب، أما بالنسبة للفانيلين كان تركيزه µg/mg Ms 2.72 و 2.31 على الترتيب.أعلى تركيز لحمض الأسكوربيك ظهر عند pH 5 ، في حين حمض الكلوروجينيك و حمض الكافييك كان أعلى تركيز لهما عند pH 2.كما لاحظنا انعدام حمض الكلوروجينيك عند قيمة pH 5

هذه النتائج أوضحت التباين الكبير لتراكيز المركبات المستخلصة باختلاف قيم معدل الحموضة ، لكن يمكن القول أن pH 2 يحتوي على أعلى تركيز للمركبات الفينولية.و أن استعمال قيمة pH 7 أثناء عملية الاستخلاص تعطي تراكيز دنيا للمركبات الفينولية المستخلصة.

جدول IV .6.تراكيز المركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH المختلفة

المركب	زمن التأخر (min)	معادلة المنحنى القياسي للمساحة Y بدلالة تركيز المركب القياسي X	معامل الارتباط R^2	تركيز المركبات الفينولية قيمة الـ pH					
				2	3	4	5	6	7
حمض الأسكوربيك	4.35	Y=22621.81 X	0.998	0,99	1,36	1,85	2,10	1,27	0,21
حمض الغاليك	5.61	Y= 22781.36 X	0.998	10,01	20,91	1,83	0,71	2,40	0,30
حمض الكلوروجينيك	13.49	Y=37492.06 X	0.999	4,86	0,08	1,93	0	0,73	0,02
حمض الكافييك	16.54	Y=70429.77 X	0.998	1,31	0,38	1,11	0,94	0,71	0,01
الفانيلين	21.46	Y=80555.42 X	0.999	2,31	2,72	0,84	0,74	0,46	0,03
الروتين	28.49	Y=3118.94 X	0.998	82,68	54,02	89,16	9,69	58,65	0,005

IV-3- دراسة علاقة الإرتباط

قمنا بدراسة علاقة الارتباط بين كمية المركبات الفينولية و الفلافونويدات و البروأنتوساندين و الأنتوسانين مع مختلف الطرق المستعملة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة و الفعالية المضادة للاتهاب، لخصت النتائج في الجدول IV .7:

جدول IV .7. علاقة الارتباط للمركبات الفينولية الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق نخيل الغرس متحصل عليها بواسطة الماء عند قيم pH المختلفة مع مختلف الطرق المستعملة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة و الفعالية المضادة للاتهاب

قيمة الـ pH	TPC (mg/ g)	TFC (mg/g)	ATT (mg /g)	كمية الأنتوسيانين الكلية (mg /g)	DPPH (mg/ml)	ABTS (µg/ml)	FRAP (µmol/ g)	MP (mg/g)	β-Carotene IC_{50}= (µg/ml)	طريقة LOX (I%)	طريقة كاشف Griess (IC_{50}= µg/ml)
TPC (mg/ g)	1										
TFC (mg/g)	0.68	1									

	3										
ATT (mg /g)	0.309	0.034	1								
كمية الأنتوسيانين الكلية (mg /g)	0.693	0.688	0.006	1							
DPPH (mg/ml)	0.153	0.031	0.0452	0.013	1						
ABTS (µg/ml)	0.604	0.697	0.003	0.891	0.022	1					
FRAP (µmol/g)	0.838	0.904	0.127	0.802	0.057	0.723	1				
MP (mg/g)	0.372	0.724	0.092	0.179	0.022	0.243	0.547	1			
β-Carotene IC_{50}= (µg/ml)	0.625	0.905	0.012	0.800	0	0.812	0.923	0.535	1		
طريقة LOX (I%)	0.794	0.718	0.098	0.812	0	0.814	0.898	0.354	0.866	1	
طريقة كاشف Griess (IC_{50}= µg/ml)	0.644	0.805	0.03	0.834	0	0.793	0.921	0.409	0.969	0.921	1

نلاحظ من خلال النتائج المتحصل عليها أن علاقة الارتباط موجبة و محصورة بين 0.00 و 0.969، بحيث القيم المحصورة بين 0.00 و 0.153 تكون علاقة الارتباط ضعيفة، أما القيم المحصورة بين 0.243 و 0.409 تكون علاقة الارتباط متوسط، في حين القيم المحصورة بين 0.535 و 0.969 تكون علاقة الارتباط جيدة

لاحظنا أيضا من خلال النتائج وجود علاقة إرتباط جيدة بين كمية المركبات الفينولية الكلية و كمية مركبات الفلافونويد و مركبات الأنتوسانين، في حين علاقة إرتباطها بمركبات البروأنتوسيانيدين متوسطة. هذه الملاحظة تدل على أن المستخلصات الفينولية المدروسة غنية بالفلافونويدات و الأنتوسيانين

وجدنا أيضا علاقة إرتباط جيدة بين كمية المركبات الفينولية و اختبارات المضادة للاكسدة لكل من ABTS و FRAP و β–caroten في حين علاقة إرتباطها باختبار MP كانت متوسطة ، و ضعيفة مع اختبار الـ DPPH .

علاقة إرتباط المركبات الفلافونويدات باختبار الـ DPPH ضعيفة، في حين كانت جيدة مع ABTS و FRAP و β–caroten و MP. مما يجعلنا نستدل على وجود مركبات فلافونيدية فعالة مع هذه الاختبارات الأخيرة.

لاحظنا أن علاقة الإرتباط بين كمية المركبات البروأنتوسيانيدين و مختلف طرق اختبارات المضادة للاكسدة كانت ضعيفة، و منه يمكن القول أن مركبات البروأتوسيانيدين لهذه المستخلصات غير فعالة كمضادات للأكسدة.

علاقة الإرتباط بين كمية مركبات الأنتوسيانين و اختبار الـ DPPH و MP كانت ضعيفة، في حين كانت جيدة مع كل من اختبار ABTS و FRAP و β–caroten . يمكن أن نستخلص من هذه الملاحظات أن مركبات الأنتوسيانين بالمستخلصات لها فعالية جيدة من حيث قدرتها على إرجاع الحديد الثنائي و من حيث قدرتها على أسر جذر الـ ABTS ، كما أنها فعالة كمضاد لأكسدة β–caroten.

توجد أيضا علاقة إرتباط جيدة بين كمية الركبات الفينولية الكلية و مركبا الفلافونويدات و مركبات الأنتوسيانين مع مختلف طرق اختبارات المضادة للالتهاب ، في حين أظهرت مركبات البروأنتوسيانيدين علاقة إرتباط ضعيفة. نستدل من خلال هذه النتائج أن مركبات الفلافونويدات و مركبات الأنتوسيانين للمستخلصات فعالة كمضادات للالتهاب.

لاحظنا من خلال النتائج أن علاقة الإرتباط بين مختلف طرق اختبارات المضادة للاكسدة و اختبار الـ DPPH كانت ضعيفة. أما علاقة الارتباط لاختبار ABTS مع كل من FRAP و – βcaroten كانت جيدة، في حين كانت ضعيفة مع اختبارMP . بالنسبة لعلاقة الارتباط لاختبار FRAP مع كل من β–caroten و MP كانت جيدة.

وجدنا أيضا علاقة إرتباط جيدة بين الاختبارات المضادة للالتهاب فيما بينها ، في حين علاقة الإرتباط بين مختلف طرق المضادة للالتهاب و طرق الاختبار المضادة للأكسدة كانت ضعيفة مع اختبار الـ DPPH و اختبار الـ MP و كانت جيدة مع اختبار ABTS و FRAP و β–caroten

يمكن أن نفسر العلاقة الجيدة بين الاختبارات راجع إلى أن المستخلصات تحتوي على نفس المركبات الفعالة أو أنها تشترك في بعض منها أو أن لها نفس آلية التفاعل. أما العلاقة الضعيفة فيمكن أن نفسرها بوجود جزيئات فردية لها قدرة مضادة للأكسدة أو قدرة مضادة للالتهاب تعمل بشكل منفرد و مميز بالنسبة لاختبار ما.

المراجع

[1]. Jonathan Delgado Adámez, Esther Gamero Samino, Esperanza Valdés Sánchez, David González-Gómez.(2011): In vitro estimation of the antibacterial activity and antioxidant capacity of aqueous extracts from grape-seeds (Vitis vinifera L.). Food Control ,24, 136-141

[2]. Singleton and Rossi. (1965): Colorimetry of total phenolics with phosphonnolybdic acid reagent, Am.J.End.Vitic,16:144-158.

[3]. Ivana Karabegovi, Milena Nikolova, Dragan Veli kovi, S ša Stoji evi, Vlada Veljkovi and Miodrag Lazi. (2011): Comparison of Antioxidant and Antimicrobial Activities of Methanolic Extracts of the *Artemisia* sp. Recovered by Different Extraction Techniques. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(3): 504-511

[4]. Sunday Oyewole Oyedemi, Anthony Jide Afolayan.(2011): Antibacterial and antioxidant activities of hydroalcoholic stem bark extract of Schotia latifolia Jacq. Asian Pacific Journal of Tropical Medicine :952-958

[5]. Sellappan, S, Akoh, CC, Krewer G. (2012): Phenoliccompounds and antioxidant capacity of Georgiagrown blueberries and blackberries. Journal ofAgricultural Food Chemistry; 50: 2432-2438.

[6]. Lako J, Trenerry VC,(2008): RochfortS. Routine analytical methods for use in South Pacific regional laboratoriesfor determining naturally occurring antioxidants in food. International Food Research Journal; 15(3): 313-323.

[7]. Molyneux, P., (2004):The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity Songklanakarin. *J. Sci. Technol*, 26: 211-219

[8]. Selma Dziria, Imed Hassenb, Saloua Fatnassia, Yassine Mrabeta, Herve Casabiancac, Belgacem Hanchid, Karim Hosnia.(2012): Phenolic constituents, antioxidant and antimicrobial activities of rosy garlic (Allium roseum var. odoratissimum). Journal of functional foods

[9]. Zheng W, Wang SY. (2001) : Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. Journalof Agricultureand Food Chemistry; 49(11): 5165-70.

[10]. Laouini SE, Ouahrani M R, (2016): Ladjel S.Influence of solvent extraction on phenolic content, antioxidant and anti-inflammatory activities of aerial parts extract from Algerian Artemisia Herba-alba. Journal of Pharmacy Research;10(1): 58-64

[11]. Dehpour, A. A., Ebrahimzadeh, M.A, Nabavi S. F., Nabavi S. M., (2009): Antioxidant activity of methanol extract of *Ferula assafoetida* and its essential oil composition. *Grasas Aceites*, 60: 405-412.

[12]. Laouini SE, Ladjel S, Ouahrani M R.(2015): In vitro antioxidant, anti-inflammatory and anticholinesterase activities of Rumex vesicarius L. Journal of Pharmacy Research; 9(12): 635-642

[13]. Kumar, R., and Hemalatha, S., (2011): *In-vitro* antioxidant activity of alcoholic leaf extract and subfractions of *Alangium lamarckii* Thwaites. *J. Chem. Pharm. Res*, 3:259-267

[14]. Amin Ardestani, Razieh Yazdanparast.(2007): Inhibitory effects of ethyl acetate extract of Teucrium polium on in vitro protein glycoxidation. Food and Chemical Toxicology 45 : 2402- 2411

[15]. Mehmet O, Mehmet ED, Seyda K, Nazime MD, Aziz T, Mehmet AO.(2011): In vitro antioxidant, anticholinesterase and antimicrobial activity studies on threeAgaricusspecies with fatty acid compositions and iron contents:A comparative study on the three most edible mushrooms. Food Chemistry and Toxicology;49: 1353–1360.

[16]. Asadi S, Ahmadiani A, Ali Esmaeili A, Sonboli A, Ansari N,Khodagholi F.(2010): In vitro antioxidant activities and an investigationof neuroprotection by six Salvia species from Iran: Acomparative study. Food Chemical and Toxicology;48:1341–1349.

[17]. Christudas SPA, Chidambarm K, Savarimuthu I. (2012): In vitroantioxidant, antidiabetic and antilipidemic activities ofSymplocoscochinchinensis (Lour.) S. Moore bark. FoodChemical and Toxicology; 50: 1547-1553.

[18] .Salah Eddine LAOUINI. (2014): Etude phytochimique et activité biologique d'extrait de des feuilles de *Phoenix dactylifera* L dans la région du Sud d'Algérie (la région d'Oued Souf). Chimie Industrielle. Biskra. Université Mohamed Khider , ,161 .www. univ-biskra . com (07/01/2017)

[19] .LAOUINI S Eddine . (2013): Antioxidant, anti-inflammatory and diabetes related enzyme inhibition properties of leaves extract from selected varieties of phoenyx dactyliferal. Innovare journal of life science , Vol 1, Issue 1

[20] .Panliang Zhang. (2014) : Influence of pH on enantioselective extraction of aromatic acid enantiomers in centrifugal contactor separators: Experiments and simulation, Separation and Purification Technology, 141: 68–75

[21] .Quan V. Vuong. (2013): Effects of aqueous brewing solution pH on the extraction of the major green tea constituents, Food Research International, 53 :713–719

[22].M.D'Imerio. (2015): Stability – activity of verbascoside, a known antioxidant compound, at different pH conditions, Food researcg international, volume 66: pages 37.

[23].Arzu Altunkaya. (2016): pH dependent antioxidant activity of lettuce (L. sativa) and synergism with added phenolic antioxidants, Food Chemistry, 190: 25–32

[24]. Djeridane A, Yousfi M, Nadjemi B, Vidal N, Lesgards JF, Stocker P. (2007): Screening of some Algerian medicinal plants for the phenolic compounds and their antioxidant activity. European Food Research and Technology;224 (6): 801-809.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

نظرا لأهمية أشجار النخيل و ثمارها من الناحية الاقتصادية و الاجتماعية و البيئية و لعدم وجود دراسات متعلقة بفعالية المركبات الفعالة بأوراق النخيل، خاصة ما يتعلق منها بتأثير تغير معدل حموضة وسط الاستخلاص على مردود و فعالية المركبات الفينولية المستخلصة، جاءت هذه الدراسة بهدف تقدير و تثمين المركبات الفينولية الموجودة بأوراق النخيل لنوع

Phoenix dactylifera L و ذلك من خلال استخلاصها بواسطة الماء كمذيب عند قيم متغيرة لمعدل الحموضة (pH) . إذ تم تقدير الكمية الكلية لمتتعدد الفينول و الفلافونويدات و البروأنثوسيانيدين و الأنتوسايانين الموجودة بالخلاصة الخام لأوراق النخيل كما قمنا بتقدير الفعالية المضادة للأكسدة و الالتهاب للخلاصة الخام لأوراق النخيل *Phoenix dactylifera* L ، أيضا تم تحليل المستخلصات الخام لأوراق النخيل بتقنية الـ HPLC و تقدير كمية بعض المركبات الموجودة بها .

تمت الدراسة البيولوجية على مستخلصات المحتوى الفينولي لأوراق النخيل لنوع *Phoenix dactylifera* L عند قيم متعددة لحموضة مذيب الاستخلاص (الماء) بواسطة استخدام الطرق اللونية بمطيافية أشعة UV إذ تم تقدير الفعالية المضادة للأكسدة عن طريق اختبار الـ DPPH و اختبار القدرة الارجاعية للحديد و اختبار موليبدات الفوسفات و اختبار الأسر الجذري بـــ ABTS و اختبار الأسر الجذري بـــالـ β-Carotene ، و تقدير الفعالية المضادة للالتهاب بطريقة Soybean lipoxygenase و طريقة توليد النيتريك أوكسيد باستعمال كاشف Griess

من خلال النتائج المتحصل عليها يظهر جليا تأثير معدل حموضة الماء المستعمل كمذيب خلال عملية الاستخلاص على كمية المركبات الفينولية المستخلصة و استقرارها و عدم تدهورها حيث تحصلنا على أعلى مردود للاستخلاص عند pH 2
كما أن تقدير المحتوى الكلي للفينولات بأوراق النخيل لنوع *Phoenix dactylifera* L عند قيم متعددة لحموضة مذيب الاستخلاص (الماء) ، حصلنا من خلاله على أن أفضل محتوى كلى للفينولات كان عند pH 6 و الذي بلغ 193.48 و هي معتبرة نظرا للتكلفة الاقتصادية القليلة للمذيب المستخدم و خلوه من الأعراض الجانبية لصحة جسم الإنسان. نفس الملاحظات كانت بالنسبة للمركبات الفلافونويدية و البروأنتوسيانيدين و الأنتوسيانين إذ تحصلنا على أعلى محتوى لها عند pH 6.

كما وجدنا أيضا زيادة كل من المحتوى الكليى للفينولات و البروأتوسيلنيدين و الأنتوسيانين و الفلافونويدات و كذا الفعالية المضادة للأكسدة و الفعالية المضادة للالتهاب مع زيادة قيم الـ pH لوسط الاستخلاص من pH 2 إلى pH 6 حيث تبلغ أقصاها. ثم تبدأ بالتناقص بعد قيمة pH 6 . كما أظهرت النتائج أقل القيم عند pH 2. و بينت النتائج أن pH 6 يعتبر الأفضل من بين القيم الأخرى لمعدل حموضة الماء أثناء الاستخلاص.

أظهرت التجارب أن المركبات الفينولية المستخلصة من أوراق النخيل لنوع *Phoenix dactylifera* L كلها ذات تأثير فعال مضاد للأكسدة و مضاد للالتهاب ، فهي مصدر طبيعي يمكن استغلاله في صناعة الأدوية.كما أن أفضل قيمة لـ pH المذيب المستخدم للاستخلاص (الماء) كانت عند pH 6

و من الآفاق المستقبلية التي نطمح لاكمال البحث بها نجد:

لاحظنا أن استعمال الماء كمذيب للاستخلاص بمعدل حموضة pH=2 أعطى أعلى مردود للاستخلاص و أقل كمية للمركبات الفينولية وأقل فعالية مضادة للالتهاب و أقل فعالية مضادة للأكسدة

يمكن تفسير هذه النتائج بالمقارنة بنشريات علمية أجريت على نباتات أخرى في أوساط حامضية بعدة فرضيات منها:

- الوسط الجد حامضي لا يحافظ على استقرار المركبات الفينولية و تتدهور عنده

- السكريات المتواجدة مع المركبات الفينولية المستخلصة قد تعيق فعالية هذه المركبات في حين في وجود إنزيمات قد يظهر دورها فعالا أكثر

- مردود الاستخلاص عند هذا الوسط جد عالي مما يدل على وجود مركبات أخرى لها فعاليات أخرى لم ندرسها في بحثنا هذا ، ولهذا كانت كمية المركبات الفينولية ضئيلة عند pH=2 كون نسبة المركبات الفينولية ضعيفة أمام وجود مركبات أخرى لم نتعرف عليها. و منه يستلزم هذا العمل بحث فيتوكيميائي معمق عند هذا الوسط من أجل الحصول على تفسيرات أدق لهذه النتائج.