



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء
رسالة محاضرة لنيل شهادة الدكتوراه علوم
تخصص: الكيمياء

إعداد: غياية زينب حرم مولاي
بعنوان

دراسة تحليلية للبيدات وفينولات ومكونات أخرى لبعض أصناف نخيل التمر المحلية

نوقشت يوم: 15/جانفي/2015

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ التعليم العالي	أ.د. دندوشي حسين
مشرفا	جامعة عمار ثليجي الأغواط	أستاذ التعليم العالي	أ.د. يوسف محمد
مساعد مشرفا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ التعليم العالي	أ.د. سعيدي مختار
مناقشا	المدرسة العليا للأساتذة القبة	أستاذ التعليم العالي	أ.د. نجمي بوكري
مناقشا	جامعة محمد بوقرة بومرداس	أستاذ محاضر (أ)	د. يدو أحمد رضا
مناقشا	جامعة الوادي	أستاذ التعليم العالي	أ.د. وهراني محمد رضا

السنة الجامعية 2014-2015



﴿ وَعَلَّمَكَ مَا لَمْ تَكُن تَعْلَمُ وَكَانَ فَضْلُ اللَّهِ عَلَيْكَ عَظِيمًا ﴾

سورة "النساء" الآية (113)

إلى روح والدتي الكريمة رحمة لله عليهما

إلى أبي حفظه الله وأطال في عمره

إلى الذي يعطي دون حدود، أعز إنسان : زوجي ياسين

إلى أعلى من في الدنيا، وردتي إيمان، فارسي يوسف

إلى أختاي الحبيبتان: نجاة، هدية وزوجها الصربي و أولادهما

إلى إخوتي الأعزاء رشيد، الطيب، عبد الرزاق، أحمد، فاروق، محمد أمين

إلى زوجات إخوتي عائشة، جميلة، الهام وكل أولادهم

إلى عمي طاهر، عماتي، أخوالي، خالاتي وجميع أولادهم

إلى كل الأجداد و الأقارب

إلى أعز صديقة: زاوية وعائلتها الكريمة

إلى جميع زملائي و زميلاتي: محمد أخضر، مصطفى، عمر،

خيرة، مسعودة، رقية، زهور، نبيهة، مونية، أمال، زينب، هداية

إلى أستاذي الفاضل سعيدي مختار

إلى كل أساتذتي في جميع الأطوار الدراسية

إلى كل معلم و متعلم و باحث

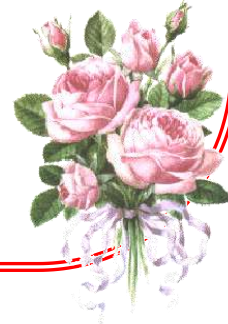
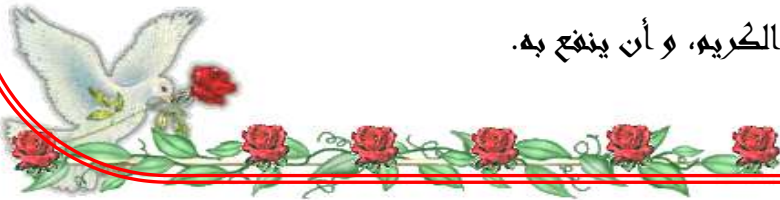
إلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد

إلى كل من تمنى لي النجاح

لكل هؤلاء أهدي ثمرة جهدي في هذا العمل،

راجية الله أن يجعل العمل خالصا

لوجهه الكريم، و أن ينفع به.



أبدأ بحمد الله سبحانه وتعالى والثناء عليه الذي أعانني ووفقتي في إنجاز هذا العمل المتواضع، والذي أأمل أن أكون قد وفقت بإتمام الغرض الذي كان من أجله. و أصلي وأسلم على حبيبنا، وقدوتنا خاتم النبيين، وإمام المرسلين سيدنا محمد الذي علمنا حب العلم والسعي في طلبه.

وبعد،،،

إنه لمن الوفاء الذي يغمر النفس بالغبطة والرضا أن أشيد بدور الذين أعانوني بجهدهم ووقتهم إلى أن خرج هذا البحث إلى حيز الوجود. ففي مقام الاعتراف بالفضل والجميل لكل من مد لي يد العون وساعدني في إكمال هذه الدراسة أتقدم بالشكر الجزيل لمعالي مدير جامعة قاصدي مرباح ورقلة، وسعادة عميد كلية الرياضيات و علوم المادة ورئيس قسم وأعضاء هيئة التدريس بقسم الكيمياء و هندسة الطرائق لإتاحتهم الفرصة لي لمواصلة مشواري العلمي وما قدموه لي جميعاً أثناء مراحل دراستي المنهجية والبحثية.

كما يسعدني أن أتقدم بأسمى معاني الشكر لأستاذي الفاضل الدكتور يوسف محمد مدير المدرسة العليا للأساتذة بالأغواط لتفضله بقبول الإشراف على هذه الرسالة، وعلى ما بذله من جهد وما أسداه إلي من نصح وتوجيه، والذي لم ييخل يوماً علي بعلمه ووقته وتوجيهاته السديدة التي انعكست آثارها جلية على هذه الدراسة. كما أشكر أستاذي الفاضل سعدي مختار رئيس المجلس العلمي بكلية الرياضيات و علوم المادة، والذي كان لطول صبره، ورحابة صدره وتعزيته، وتزويده لي بالدراسات القيمة ما أعانني على إنجاز هذا العمل.

كما أتقدم ببالغ شكري وتقديري للأساتذة الأفاضل الدكتور دندوقي حسين على كل التوجيهات و المساعدات التي قدمها لي إضافة إلى قبوله رئاسة لجنة المناقشة، و الدكتور وهراني محمد رضا على قبوله المشاركة في لجنة المناقشة و على ما أسداه من جميل نصح و تشجيعاته المعنوية لي. و الدكتور نجيمي بوبكر على قبوله المشاركة في إثراء ومناقشة هذه الدراسة وعلى ما بذله من جهد في قراءة هذه الدراسة، و الدكتور يدو أحمد رضا على قبوله المشاركة في لجنة المناقشة و على ما بذله من جهد في قراءة هذه الدراسة وعلى ما أثنى به الدراسة من سديد رأيه. أسأل الله سبحانه و تعالى أن يبارك فيهم.

كما أتقدم بجزيل الشناء والامتنان إلى الأستاذ الفاضل سعيد أصوران باحث في المعهد الوطني الجزائري للبحوث الزراعية محطة سيدي المهدي- تقرت، و إلى الأستاذ الفاضل بالقاج في المعهد الوطني الجزائري للبحوث الزراعية محطة بسكرة- بسكرة لما قدماه من تعاون و نصح. ولا أنسى الأستاذ فيصل حناشي العامل لدى محافظة الفلاحة في المناطق الصحراوية.

ثناء وشكر معتبر لكل من الأستاذ الفاضل عمر جريدان باحث في مخبر العلوم الأساسية بجامعة عمار الثليجي، والسيد بقاري العايش مسؤول المخابر البيداغوجية بكلية العلوم الطبيعية و الحياة، و السيد جال غيلاني مسؤول مخابر البيداغوجية لقسم هندسة الطرائق بجامعة قاصدي مرباح و لانسى السيدة ايدير سعيدة مسؤولة مخبر البيولوجيا. وشكر وامتنان كبير لكل من مديري مخبر تميم وترقية الموارد الصحراوية بجامعة ورقلة و مخبر العلوم الأساسية بجامعة الأغواط و كل العاملين بها على تسهيل و توفير كامل المواد المادية لإنجاز هذا العمل.

كما أشكر الأستاذ سقاي منير لتعاونه معي، كما أشكر جميع الأساتذة الأفاضل الذين ساهموا في تحكيم أدوات الدراسة و كل الشكر و الامتنان لعائلة عامر و عون وخاصة الأستاذة خيرة و أختها نصيرة على كرمهم و حسن ضيافتهم. ولا يفوتني أن أرسل بطاقة شكر وتقدير إلى الدكتور علي لونس، والدكتور حجاج محمد، على ما قدموه لي جميعا من ملاحظات قيمة. كما أشكر جميع أساتذة اللجنة العلمية لقسم الكيمياء الأفاضل الذين ساهموا في تحكيم أدوات الدراسة

ولعل الشكر الأسمى والتقدير الأوفى وأول من أدين لهم بواجب الشكر والعرفان إلى جميع أفراد أسرتي لما عانوه معي طوال إعداد هذه الرسالة وخاصة زوجي و ايمان و يوسف و محمد أمين. وأخيرا أتقدم بالشكر والتقدير إلى كل من مد يد العون والمساعدة في سبيل إنجاز هذا العمل المتواضع ممن فاته شكري على كريم فضله ، فجزاهم الله جميعا خير الجزاء، وفتح الله عليهم بابا من أبواب العلم يستنبرون بضيائه، إنه على كل شيء قدير.

وأخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين.

الباحثة غياية زينب

ملخص

أجريت هذه الدراسة بهدف تبيين وترقية بعض أنواع التمور (*Phoenix dactylifera L.*) المحلية لمنطقة ورقلة-الجزائر نظرا لما لها من فوائد صحية و قيم غذائية و اقتصادية و ثقافية لسكان هذه المنطقة، لذلك تمت دراسة خمسة أنواع، دقلة نور، دقلة بيضاء، غرس، تفزيون، تمجهورت، ولقد تم تقدير المركبات الفعالة و المحتوى الكلي للمركبات الفينولية و الفلافونويدية لمستخلص المحلول الكحولي ميثانول/ماء (20/80) للحمية التمر بالطريقة اللونية. ثم استخراج الزيت من أنوية هذه الأنواع وتعيين نسبته و الخصائص الأساسية الفيزيوكيميائية وتركيب الأحماض الدهنية لها، وتعيين العناصر المعدنية في لحمية التمر و أنويتها. كما تم تقييم الخصائص المضادة للأكسدة لمستخلصات المركبات الفينولية من الجزء اللحمي بالطريقة الكيميائية و الطريقة الكهروكيميائية. استعملنا ستة اختبارات: (1) اختبار مادة DPPH، (2) اختبار مادة ABTS، (3) اختبار جذر الهيدروكسيل OH، (4) اختبار القدرة الإرجاعية، (5) اختبار موليبديات الفوسفات وهي طرق كيميائية. و اختبار فولتامتري حلقي في وسط غير قطبي وهو اختبار كهروكيميائي.

أوضحت النتائج أن الكمية الكلية للمركبات الفينولية في المستخلصات الميثانولية لعينات الجزء اللحمي للتمر توجد في المجال (41.8-84.73mg GAE/100 g dw)، بينما كمية الفلافونويدات الكلية هي (7.52-14.10mg RE/100 g dw). تقدير كمية خمسة عناصر معدنية في لحمية التمر: المنغنيز Mn (0.5-1.1ppm)، الكروم Cr (0.034-0.2ppm)، الزنك Zn (42-59ppm)، النحاس Cu (0.27-0.69ppm)، الصوديوم Na (14-20.2ppm). بينما في الأنوية: Mn (0.8-1.5ppm)، Cr (0.055-0.119ppm)، Zn (16.25-59ppm)، Na (17.6-19ppm). إن نسبة الزيوت المستخلصة كانت محصورة في المجال 5.05-6.08%، و قيم الثوابت الفيزيوكيميائية لها متقاربة كلها محصورة في المجالات التالية: قرينة الانكسار (1.4801-1.4778)، الكثافة النوعية (0.8836-0.9295)، قيمة التصبن (215.87-204.84)، الرقم اليودي (67-75). يتميز زيت نوى التمر بوجود ستة أحماض دهنية أساسية أولييك (C_{18:1}) 39.15-46.51%، لوريك (C_{12:0}) 21.03-28.46%، ميرستيك (C_{14:0}) 10.28-11.06%، بالمتيك (C_{16:0}) 8.67-10.53%، لينولييك (C_{18:2}) 6.12-7.8%، ستيريك (C_{18:0}) 1.8-3.6%، و كان أولييك (C_{18:1}) أكثرها نسبة.

أظهرت جميع المستخلصات الفينولية فعالية جيدة مضادة للأكسدة. القدرة على تثبيط الجذر الحر DPPH زادت اتباعا: دقلة نور < غرس < تمجهورت < دقلة بيضاء < تفزوين. القدرة على تثبيط الجذر الحر $ABTS^{+}$ زادت اتباعا: دقلة نور < غرس < دقلة بيضاء < تمجهورت < تفزوين. القدرة على تثبيط الجذر الحر OH زادت اتباعا: تفزوين < تمجهورت < دقلة نور < دقلة بيضاء < غرس. القدرة الاختزالية لمركب فيروسيانيد البوتاسيوم زادت اتباعا: غرس < تمجهورت < دقلة بيضاء < دقلة نور < تفزوين. قدرة المستخلصات في اختبار مولبيدات الفوسفات زادت اتباعا: دقلة نور < تمجهورت < غرس < دقلة بيضاء < تفزوين. القدرة على كبح الجذر الحر $O_2^{\cdot-}$ زادت اتباعا: تفزوين < غرس < دقلة بيضاء < تمجهورت < دقلة نور. علاقة الارتباط بين كمية المركبات الفينولية و كمية الفلافونويدات و مختلف الطرق المستعملة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة موجبة. أظهرت جميع النتائج أن التمر يعد مصدر جيد لمضادات الأكسدة الطبيعية و الفينولية. يمكن الاستفادة منه في الاستعمالات الطبية و التجارية.

الكلمات المفتاحية: تمور جزائرية، محتوى الكلي للمركبات الفينولية، الفلافونويدات، زيت نوى التمر، الفعالية المضادة للتأكسد، الفولتامتري حلقي.

Abstract

This study was conducted with the aim of valuation and upgrade some varieties of dates (*Phoenix dactylifera* L.) local area Ouargla - Algeria because of its health benefits, nutritional values, economic and cultural to the inhabitants of this region. Therefore, the study has five types, Deglet Nour, Degla Baidha, Ghars, Tafezauine, Tamjhourt. Estimate has been active compounds, the total content of phenolic compounds in the extract system methanol / water (80/20) pulp dates colorimetric method. Oil extracted from date pits of these varieties, determine the proportion of oil and basic physicochemical properties, fatty acid composition of date seed oil, and mineral elements in the pulp and seeds.

the antioxidant properties of these polyphenols were evaluated by chemical and electrochemical assays. Where we used six assays: (1) test DPPH assay, (2) test ABTS assay, (3) OH assay, (4) Reducing power assay, (5) Phosphate Molybdates assay were the chemical assays, whereas, cyclic voltammetry technique (CV) in aprotic media was used as the electrochemical assay. The results showed that Total phenolic content ranged from 41.80 to 84.73 mg gallic acid equivalents (GAE)/100 g and the total flavonoid content varied from 7.52 to 14.10 mg rutin equivalents (RE)/100 g. Determine the five elements of metal in date pulps: Mn (0.5-1.1ppm), Cr (0.034-0.111ppm), Zn (42-59ppm), Cu (0.27-0.59ppm), Na (14 -20.2ppm). While in dates eeds: Mn (0.8-1.5ppm), Cr (0.055-0.119ppm), Zn (16.25-59ppm), Cu (1.07-10.59ppm), Na (17.6-19ppm).

The proportion of oil extracted ranged from 5.05 to 6.08%. The values of the constants of the physico-chemical oils comparable: the refractive index (1.4778-1.4801), specific density (0.9295-0.8836), saponification value (215.87-204.84), iodine number (67-75). Date seeds oil Characterized by the presence of six essential fatty acids Oleic ($C_{18:1}$) 39.15-46.51%, lauric ($C_{12:0}$) 21.03-28.46%, Myristic ($C_{14:0}$) 10.28-11.06%, Palmitic ($C_{16:0}$) 8.67-10.53%, Linoleic ($C_{18:2}$) 6.12-7.8%, Stearic ($C_{18:0}$) 1.8-3.6%, and the proportion is always the most Oleic ($C_{18:1}$) in the date seeds oil. All extracts showed the effectiveness of the phenolic antioxidant is good, Effective scavenging on DPPH radical increased in the order: Deglet Nour < Ghars < Tamjhourt < Degla Baidha < Tafezauine. Effective scavenging on ABTS⁺ Increased in the order: Deglet Nour < Ghars < Degla Baidha < Tamjhourt < Tafezauine. Hydroxyl radical (\cdot OH) scavenging activity Increased in the order: Tafezauine > Tamjhourt > Deglet Nour > Degla Baidha > Ghars. Reductive power of compound potassium ferrocyanide increased in the order: Ghars > Tamjhourt > Degla Baidha > Deglet Nour > Tafezauine.

Strength extracts in Phosphate Molybdates assay increased in the order: Deglet Nour>Tamjhourt> Ghars>Degla Baidha>Tafezauine. Effective scavenging on $O_2^{\cdot -}$ Increased in the order: Tafezauine>Ghars>Degla Baidha>Tamjhourt >Deglet Noor. Correlation between the amount of phenolic compounds and flavonoids and the amount of the various methods used to estimate the effectiveness of antioxidant positive. Results showed that all dates is a good source of natural antioxidants and phenolic can benefit from medical and commercial uses.

Key Words: Algeria date palm fruit; Total phenolic content; flavonoid; Date seeds oil; Antioxidant activity; Cyclic voltammetry

بالأجنبية	:	بالعربية	:	الرمز
Absorbance	:	الامتصاصية	:	A
2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid	:		:	ABTS
Ascorbic acid equivalents antioxidant capacity	:	الفعالية المضادة للأكسدة المكافئة لحمض الأسكوربيك	:	AEAC
Alanine transaminase	:	إنزيم ألانين أمينو ترانسفيريز	:	ALT
Aspartate transaminase	:	ناقلة الاسبارتات	:	AST
Alpha - Tocopherol, Beta - Carotene	:	ألفا توكوفيرول بيتا كاروتين	:	ATBC
Cancer Prevention Study	:		:	
Butylated hydroxyanisole	:	بوتيل هيدروكسي الأنيسول	:	BHA
Butylated hydroxytoluene	:		:	BHT
2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol	:		:	
Hexafluorophosphate	:		:	Bu ₄ NPF ₆
Cellular antioxidant activity	:	نشاط مضادات الأكسدة الخلوية	:	CAA
Catechin	:	كتيشين مكافئ	:	CE
Gas phase chromatography	:	كروماتوغرافيا الطور الغازي	:	CPG
Dichloro-dihydro-fluorescein diacetate	:		:	DCFH-D
N,N-diméthyleformamide	:		:	DMF
2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl	:		:	DPPH
Dry weight	:	الوزن الجاف	:	dw
The ferric reducing ability of plasma	:	قدرة إرجاع الحديد في البلازما	:	FRAP
Follicle Stimulating Hormone	:	الهرمون المنشط لحويصلات المبيضين	:	FSH
Gallic acid equivalents	:	مكافئ حمض الغاليك	:	GAE
<i>gamma-glutamyl transpeptidase</i>	:	ناقلة الببتيد غاما غلوتاميل	:	GGT
High density lipoprotein	:	البروتين الشحمي المرتفع الكثافة	:	HDL
Hydroxyl radical scavenging activity	:	فاعلية كسح جذر الهيدروكسيل	:	HRSA
The percentage of inhibition	:	النسبة المئوية للتثبيط	:	I%
The concentration (mg/l) of the extract that inhibited the formation of radical by 50%.	:	تركيز المستخلص الذي يثبط نصف كمية الجذر المتشكلة	:	IC ₅₀
Acid Value	:	قيمة الحموضة	:	IA
Saponification Value	:	قيمة التصبن	:	IS
Iodine Value	:	رقم اليود	:	II

Value of Aster	:	قيمة الأستر	:	IE
Anodic current	:	التيار الأنودي	:	Ipa
Low-density lipoprotein	:	بروتين دهني منخفض الكثافة	:	LDL
Lactate dehydrogenase	:	نازعة هيدروجين اللاكتات	:	LDH
Luteinizing hormone	:	هرمون منشط للجسم الأصفر	:	LH
Refractive index	:	قرينة الانكسار	:	η_D^{20}
Nano mole	:	نانو مول	:	n mol
Anion superoxyde Superoxide radical	:	أنيون فوق أكسيد	:	O_2^-
The oxygen radical absorbance capacity	:	قدرة امتصاص جذر الأوكسجين	:	ORAC
Photochemiluminescence	:		:	PCL
phosphomolybdenum	:	مولبيدات الفوسفات	:	PM
Rutin Equivalents	:	الروتين المكافئ	:	RE
Reactive oxygen species	:	أصناف الأوكسجين الفعالة	:	ROS
The reducing power	:	القوة الإرجاعية للحديد	:	RP
Saturated calomel electrode	:	قطب كالوميل مشبع	:	SCE
Thiobarbituric acid	:		:	TBA
Tert-Butylhydroquinone	:		:	TBHQ
Trolox equivalent antioxidant capacity	:	الفعالية المضادة للأوكسدة المكافئة لترولكس	:	TEAC
The total peroxy radical-trapping potential	:	مجموع peroxyl المحتملة للاحتباس جذرية	:	TRAP
Oxyradical scavenging capacity	:	قدرة كسح جذر أوكسجين	:	TOSC
6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2- carboxylic acid	:		:	Trolox
Spectrophotométri e UV-Vi sible	:	مطيافية ما فوق البنفسجي و المرئي	:	UV

الصفحة	المحتوى
i	الإهداء.....
ii	شكر و عرفان.....
iii	الملخص.....
iv	الرموز.....
v	فهرس المحتويات.....
vi	قائمة الجداول.....
vii	قائمة الأشكال.....
1	مقدمة عامة.....
4	المراجع.....

الباب الأول: أصل و تاريخ النخيل وتصنيفه و المركبات الفعالة في التمر

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول نخيل التمر و التمور

5	I.أصل نخيل التمر و مناطق زراعته.....
5	I.1. أصل نخيل التمر.....
7	I.2. التقسيم النباتي لنخلة التمر.....
9	I.3. مورفولوجيا النخيل.....
9	I.1.3. المظهر الخارجي لنخلة التمر.....
14	I.4. الوصف النباتي للثمرة.....
14	I.1.4. مراحل نمو و تطور ثمار النخيل.....
18	I.2.4. قوام التمر عند النضج.....
19	I.5. الانتشار الحالي لنخيل التمر في العالم.....
20	I.6. توزيع نخيل التمر وأهم الأصناف التجارية و المحلية في الجزائر.....
20	I.7. إنتاج التمور في العالم وفي الجزائر.....
26	I.8. أهم الصناعات المعتمدة على التمور وأجزاء النخلة الأخرى.....

الفصل الثاني: المركبات الفعالة في التمور

29	II.1. التركيب الكيميائي لفاكهة التمر.....
29	II.1.1. الكربوهيدرات.....
29	II.2.1. الماء.....
30	II.3.1. الدهون و البروتين.....
31	II.4.1. الأملاح المعدنية.....
32	II.5.1. الألياف الغذائية و الفيتامينات.....

35 II.6.1. النشا
35 II.7.1. المواد المضادة للأكسدة
36 II.1.7.1. متعدد الفينول
38 II.2.7.1. الأحماض الفينولية
40 II.3.7.1. الفلافونويدات
45 II.4.7.1. الأنثوسيانينات (Anthocyanins)
46 II.5.7.1. بروسيانيدينات (Procyanidins)
47 II.2. التركيب الكيميائي لنوى التمر
48 II.3. الفعالية البيولوجية والدوائية للتمر
48 II.1.3. التطبيقات الطبية التقليدية
49 II.2.3. الدراسات التجريبية المحققة

الجزء التجريبي

الفصل الثالث: المواد و طرق العمل

52 III. مواد وطرق الدراسة
52 III.1. المواد الكيميائية
52 III.2. الأجهزة
53 III.3. جمع العينات
53 III.1.3. الموقع الجغرافي
54 III.2.3. جني العينات
54 III.3.3. تهيئة العينات
57 III.4.3. تعيين النسبة الكتلية النواة إلى الثمرة
57 III.4. استخلاص المركبات الفينولية و تقدير كميتها
57 III.1.4. استخلاص المركبات الفينولية
60 III.2.4. تقدير كمية المركبات الفينولية الكلية
62 III.3.4. تعيين كمية الفلافونويدات الكلية
64 III.5. استخلاص وتقدير كمية بعض العناصر المعدنية
65 III.6. استخلاص زيت النوى و تعيين خصائصه ومكوناته
65 III.1.6. استخلاص زيت النوى و تعيين مردوده
66 III.2.6. الدلائل الفيزيائية والكيميائية للزيوت
66 III.1.2.6. الدلائل الطبيعية (الفيزيائية) لزيوت نوى التمر
66 III.1.1.2.6. الكثافة النوعية (الوزن النوعي)
67 III.2.1.2.6. قرينة الانكسار η_D^{20}

68III.2.2.6. الدلائل الكيمائية للزيوت
68III.1.2.2.6. قيمة الحموضة
69III.2.2.2.6. الرقم اليودي
70III.3.2.2.6. قيمة الأستر
70III.4.2.2.6. قيمة التصبن
72III.3.6. دراسة التركيب الحمضي الدهني (تحليل الأحماض الدهنية)
72III.1.3.6. تحضير أسترات الميثيل للأحماض الدهنية
73III.2.3.6. تحليل أسترات الميثيل للأحماض الدهنية

الفصل الرابع: النتائج و المناقشة

74IV.1. تعيين نسبة النواة إلى الثمرة
75IV.2. تقدير كمية المركبات الفينولية و الفلافونويدات الكلية
78IV.3. تقدير كمية الرماد و المادة العضوية
80IV.4. تقدير كمية بعض العناصر المعدنية
82IV.5. تعيين مردود استخلاص الزيت
82IV.6. الدلائل الفيزيائية والكيمائية للزيوت
84IV.7. الدلائل الحمضي الدهني لزيت نوى التمر
90المراجع

الباب الثاني: دراسة الخواص المضادة للأكسدة

الجزء النظري

الفصل الخامس: الجذور الحرة و مضادات الأكسدة

99V. الجذور الحرة و مضادات الأكسدة
1001.V. الجذور الحرة
1022.V. الأكسدة التلقائية
1033.V. مضادات الأكسدة
1031.3.V. تعريف مضادات الأكسدة
1032.3.V. تصنيف مضادات التأكسد
1031.2.3.V. التصنيف حسب مصدرها
1072.2.3.V. التصنيف حسب آلية التفاعل
1083.3.V. آلية عمل مضادات الأكسدة
1104.3.V. الآثار الضارة من المواد المضادة للاكسدة

الفصل السادس: طرق تقدير فعالية المضادات الأكسدة

113VI. طرق تقدير فعالية مضادات الأكسدة
-----	--

113VI.1 اختبارات الأسر الجذري
113VI.1.1 اختبار مادة DPPH
115VI.2.1 اختبار مادة ABTS
117VI.3.1 اختبار جذر الهيدروكسيل OH
119VI.2 اختبار القدرة الإرجاعية للحديد
119VI.3 اختبار مولبيدات الفوسفات
120VI.4 الطريقة الفولطامتري حلقي

الجزء التجريبي

الفصل السابع: مواد وطرق الدراسة

121VII مواد وطرق الدراسة
1211.VII المواد الكيميائية
1212.VII الأجهزة
1223.VII اختبارات الأسر الجذري
122VII.1.3 اختبار مادة DPPH
1232.3.VII اختبار مادة ABTS
1253.3.VII اختبار جذر الهيدروكسيل OH
1274.VII اختبار القدرة الإرجاعية للحديد
1295.VII اختبار مولبيدات الفوسفات
1306.VII اختبار الفولطامتري حلقي
1301.6.VII المعالجة الأولية لقطب العمل
1312.6.VII الفولطامتري للأكسجين
1313.6.VII الفولطامتري للأكسجين بوجود المستخلصات الفينولية

الفصل الثامن: النتائج و المناقشة

132VIII النتائج والمناقشة
133VIII.1 اختبارات الأسر الجذري
133VIII.1.1 اختبار مادة DPPH
134VIII.2.1 اختبار مادة ABTS
136VIII.3.1 اختبار جذر الهيدروكسيل OH
136VIII.2 اختبار القدرة الإرجاعية للحديد
137VIII.3 اختبار مولبيدات الفوسفات
138VIII.4 اختبار الفولطامتري حلقي
138VIII.1.4 الفولطامتري للأكسجين

140VIII.2.4. الفولطامتري للأكسجين بوجود المستخلصات الفينولية.
146VIII.5. دراسة علاقة الإرتباط.
148المراجع.
158الخاتمة العامة.
160ملحق.

الصفحة	المحتوى
	الباب الأول
	الفصل الأول
6	الشكل.1.I. انتشار زراعة النخيل في العالم.
11	الشكل.2.I. ورقة نخيل التمر البالغ و أجزائها المختلفة.
13	الشكل.3.I. رسم توضيحي لأجزاء النخلة.
16	الشكل.4.I. المراحل المختلفة لنمو و تطور ثمرة النخيل.
18	الشكل.5.I. مقطع طولي لبنية التمر.
19	الشكل.6.I. الانتشار الحالي لنخيل التمر في العالم.
22	الشكل.7.I. إنتاج التمور بالطن و إنتاج بقيمة 1000 دولار من الإنتاج لسنة 2012 م للدول الرائدة.
22	الشكل.8.I. إحصائيات عام 2012 م لإنتاج التمور في العالم.
23	الشكل.9.I. المنتجات الرائدة في الجزائر لسنة 2012 م: إنتاج بالطن و إنتاج بقيمة 1000 دولار.
27	المخطط.1.I. الصناعات المعتمدة على التمور.
27	المخطط.2.I. الصناعات المعتمدة على الألياف.
28	المخطط.3.I. الصناعات المعتمدة على نخلة التمر.
	الفصل الثاني
34	الشكل.1.II. صيغ الكاروتينات الموجودة في التمر.
37	الشكل.2.II. بنية حمض الشيكيميك.
39	الشكل.3.II. صيغ الأحماض الفينولية الموجودة في التمر.
40	الشكل.4.II. الوحدة الأساسية للفلافونويدات.
42	الشكل.5.II. أهم أقسام الفلافونويدات.
43	الشكل.6.II. رسم تخطيطي مبسط يمثل مسار Phenylpropanoid (Shikimate) في نخيل التمر.
44	الشكل.7.II. أهم الوظائف الفعالة للفلافونويدات في خاصية ضد الأكسدة.
45	الشكل.8.II. بنية الفلافونويدات الموجودة في التمر.
46	الشكل.9.II. بنية الأنتوسيانين الموجودة في التمر.
47	الشكل.10.II. بنية بروسيانيدين الموجودة في التمر.
51	الشكل.11.II. الفعالية الصيدلانية لثمار التمر.

الفصل الثالث

- 53 الشكل.III.1. الموقع الجغرافي لولاية ورقلة.
- 56 الشكل.III.2. مختلف الأصناف المدروسة من التمر قبل و بعد طحن لحميتها.
- 56 الشكل.III.3. نموذج لأحد العينات المدروسة من التمر بعد عملية السحق.
- 59 المخطط.III.1. طريقة إستخلاص المركبات الفينولية في المحلول الهيدروكولي (ميثانول / ماء).
- 61 الشكل.III.4. المنحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الغاليك.
- 63 الشكل.III.5. المنحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز الروتين.
- 72 الشكل.III.6. تفاعل تصبن الجليسيريدات الثلاثية.
- 73 الشكل.III.7. تفاعل تشكل الأسترات الميثيلية للأحماض الدهنية.

الفصل الرابع

- 78 الشكل.IV.1. المقارنة بين الكمية الكلية للفينولات والفلافونويدات في المستخلصات الجزء اللحمي للتمر.
- 85 الشكل.IV.2. كروماتوغرام الطور الغازي لأسترات الميثيل للأحماض الدهنية لزيت نوى دقلة نور.
- 85 الشكل.IV.3. كروماتوغرام الطور الغازي لأسترات الميثيل للأحماض الدهنية لزيت نوى دقلة بيضاء.
- 86 الشكل.IV.4. كروماتوغرام الطور الغازي لأسترات الميثيل للأحماض الدهنية لزيت نوى غرس.
- 86 الشكل.IV.5. كروماتوغرام الطور الغازي لأسترات الميثيل للأحماض الدهنية لزيت نوى تفروين.
- 87 الشكل.IV.6. كروماتوغرام الطور الغازي لأسترات الميثيل للأحماض الدهنية لزيت نوى تمجهورت.

الباب الثاني

الفصل الخامس

- 105 الشكل.V.1. مبادئ مضادات الأكسدة الإنزيمية

الفصل السابع

- 125 الشكل.VII.1. المنحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز Trolox.
- 126 الشكل.VII.2. المنحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الأسكوربيك بطريقة ال-OH.
- 128 الشكل.VII.3. المنحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الأسكوربيك بطريقة القدرة الإرجاعية للحديد.
- الشكل.VII.4. المنحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الأسكوربيك بطريقة موليبيدات الفوسفات (MP).
- 130

الفصل الثامن

- 133 الشكل.VIII.1. منحنيات بيانية لنسبة تثبيط الجذر الحر DPPH[•] بدلالة تراكيز مختلفة للمستخلصات الفينولية للحمية التمر.
- 134 الشكل.VIII.2. منحنى تغير الامتصاصية ل-ABTS^{•+} بدلالة الزمن.
- 135 الشكل.VIII.3. منحنيات بيانية لنسبة تثبيط الجذر الحر. ABTS^{•+} بدلالة تراكيز مختلفة للمستخلصات الفينولية للحمية التمر.
- 136 الشكل.VIII.4. الأثر الآسر لجذر OH[•] للمستخلصات الميثانولية للحمية التمر.
- 137 الشكل.VIII.5. أثر القوة الاختزالية للمستخلصات الميثانولية للحمية التمر.
- 135 الشكل.VIII.6. أثر القوة المضادة للأكسدة للمستخلصات الميثانولية للحمية التمر بطريقة موليبيدات الفوسفات.
- 139 الشكل.VIII.7. منحنى الفولطأمبيرومتري للكهروليت المساعد المسجل بين +2 و -2 V على إلكترود من الفحم الزجاجي، بسرعة 0.1Vs⁻/ECS.
- 140 الشكل.VIII.8. منحنى الفولطامتري للنظام O₂/O₂⁻ في وسط DMF + 0.1M Bu₄NPF₆ على إلكترود من الفحم الزجاجي، بسرعة 0.1Vs⁻/ECS.
- 141 الشكل.VIII.9. منحنى الفولطامتري للنظام O₂/O₂⁻ بوجود تراكيز مختلفة من مستخلصات لحمية دقلة بيضاء (a)، دقلة نور (b)، غرس (c)، تمجهورت (d)، تفزوين (e)، في وسط DMF + 0.1M Bu₄NPF₆ على إلكترود من الفحم الزجاجي، بسرعة 0.1Vs⁻/ECS.
- 144 الشكل.VIII.10. منحنيات بيانية لنسبة تثبيط الجذر الحر. O₂⁻ بدلالة تراكيز مختلفة من مستخلصات لحمية دقلة بيضاء (a)، دقلة نور (b)، غرس (c)، تمجهورت (d)، تفزوين (e).

الصفحة	المحتوى
	الباب الأول
	الفصل الأول
7	الجدول.1.I. التصنيف النباتي لنخيل التمر.
9	الجدول.2.I. مختلف التغيرات على الثمرة.
21	الجدول.3.I. إنتاج التمر والإنتاج بقيمة 1000 دولار و المساحة المحصودة في الدول الرائدة.
23	الجدول.4.I. المنتوجات الرائدة في الجزائر لسنة 2012: إنتاج بالطن و الإنتاج بقيمة 1000 دولار.
24	الجدول.5.I. تطور إنتاج التمور في الجزائر خلال عشرة أعوام (2002-2012).
25	الجدول.6.I. إحصائيات سنة 2009 حول النخيل و إنتاج أهم الأصناف في الولايات الجزائرية الرائدة.
26	الجدول.7.I. إحصائيات الموسم الفلاحي 2009-2010 حول النخيل وإنتاج التمور (صنف دقلة نور) في بعض بلديات ورقلة
	الفصل الثاني
32	الجدول.1.II. بعض العناصر المعدنية المتواجدة في التمر و فوائدها في جسم الإنسان.
50	الجدول.2.II. تأثير التمور في ممارسة مختلف الخصائص الدوائية في النظم التجريبية من الدراسة.
	الفصل الثالث
54	الجدول.1.III. تاريخ ومكان جني العينات المدروسة من التمر.
60	الجدول.2.III. تراكيز و امتصاصية المحاليل المعيارية من حمض الغاليك.
63	الجدول.3.III. تراكيز وامتصاصية المحاليل المعيارية من الروتين.
	الفصل الرابع
74	الجدول.1.IV. النسبة الكتلية النوى إلى التمر في العينات المدروسة من التمر.
76	الجدول.2.IV. المحتوى الكلي للفينولات و الفلافونويدات في المستخلصات الميثانولية للعينات المدروسة من التمر.
79	الجدول.3.IV. تقدير كمية الرماد و المادة العضوية في مختلف لحمية التمر للأصناف المدروسة و أنويتها.
81	الجدول.4.IV. تقدير بعض العناصر المعدنية في مختلف لحمية التمر للأصناف المدروسة و أنويتها.
83	جدول.6.IV. الدلائل الفيزيائية والكيميائية لزيوت العينات المدروسة.
88	جدول.7.IV. تركيب الأحماض الدهنية لزيوت العينات المدروسة.

الباب الثاني

الفصل السابع

الجدول.VII.1. تراكيز و امتصاصية المحاليل المعيارية من Trolox. 124

الجدول.VII.2. تراكيز و امتصاصية المحاليل المعيارية من حمض الأسكوربيك. 127

الفصل الثامن

الجدول.VIII.1. الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلصات لحمية التمور في مختلف الطرق المضادة
الأكسدة المستعملة. 132

الجدول.VIII.2. علاقة الارتباط بين كمية المركبات الفينولية و كمية الفلافونويدات و مختلف الطرق
المضادة للأكسدة المستعملة. 146

مقدمة عامة

تعد نخلة التمر *Phoenix dactylifera L.* شجرة طيبة ومباركة، ذات أهمية اقتصادية كبيرة في العالمين العربي والإسلامي نظرا لما تعطيه هذه الشجرة من منتجات قيمة تساهم بجزء كبير في الدخل القومي ، وقد كرمها الله و شرفها في آيات كثيرة من القرآن الكريم تتجاوز العشرين أية ضمن ست عشرة سورة منها على سبيل المثال، فقد قال تعالى في سورة مريم: { وَهَرِي إِلَيْكَ بِجِدْعِ النَّخْلَةِ تَسَاقُطُ عَلَيْكَ رُطْبًا حَنِئًا * فَكُلِي وَاشْرَبِي وَقَرِّي عَيْنًا فَإِمَّا تَرَيَنَّ مِنَ الْبَشَرِ أَحَدًا فَقُولِي إِنَّي نَذَرْتُ لِلرَّحْمَنِ صَوْمًا فَلَنْ أَكَلَمَ الْيَوْمَ إِنْسِيًا }.

علاوة على ذلك فقد ورد النخيل في كثير من الأحاديث النبوية الشريفة منها على سبيل المثال قوله صلى الله عليه وسلم عن ثمار التمر (أطمعوا نساءكم التمر في نفاسهن فإنه كان طعام مريم حين ولدت، ولو علم الله طعاما خيرا من التمر لأطعمها إياه).

وقد استفاد الإنسان من النخيل في غذائه فأكل منها الرطب و البلح و التمر و الجمار، و صنع العديد من حاجاته المنزلية من النخيل و مخلفاته من الليف و استعمل الجريد في صناعة السلال و الجذوع في المساكن و الجدران و حظائر الحيوان، كما استخدمها الإنسان كحواجز طبيعية ضد زحف الرمال على القرى و الطرق كما استخدمت مخلفاتها كمصادر للوقود في الطهي و التدفئة بالإضافة إلى استخدام لقاحاتها في العديد من العلاجات الطبية، ويدخل التمر في العديد من المنتجات الصناعية (كالورق) و التجارية (كمواد غذائية) و صناعات طبية [1،2].

تنتشر نخلة التمر على امتداد مساحة الوطن العربي من موريتانيا حتى الخليج العربي وهي النبات المناسب بيئياً للمناطق الجافة وشبه الجافة التي تمثل 90% من مساحة الوطن العربي، حيث وصل عدد أشجار النخيل إلى ما يقارب 90 مليون نخلة تنتج أكثر من 6.4 مليون طن وهو ما يمثل 75% من الإنتاج العالمي للتمور [3].

حسب منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة فإن الجزائر احتلت المرتبة الرابعة عالميا من حيث كمية إنتاج التمور بعد مصر، إيران، العربية السعودية في عام 2012 [4]. و ترجع أهمية ثروة النخيل كمحور أساسي تدور حوله الحياة في المناطق الصحراوية من خلال دورها في استقرار 2.2 مليون نسمة في هذه المناطق [5]. كما تمتلك الجزائر ما يفوق 18 مليون نخلة، وأكثر من 900 نوع من التمور [6].

وتعتبر ولاية ورقلة من المناطق المتخصصة في زراعة النخيل وتمتاز بتنوع أصناف النخيل المزروعة بحيث تبلغ 58 صنف [7].

بالرغم من الجهود المبذولة والسياسات الزراعية المتبعة من طرف الدولة الجزائرية بهدف تطوير قطاع النخيل وذلك بزيادة أعداد النخيل المزروعة والتشجيع المادي للفلاحين للتوجه إلى هذا النوع من النشاط الزراعي كمشاريع الدعم الفلاحي و مسح الديون. إلا أن هذه المساعي لا ترتقي إلى مستوى العالمي. وهذا نتيجة لوجود عراقيل اقتصادية، واجتماعية، وتقنية أدت إلى تدهور هذا القطاع في جميع المستويات (إنتاج، تسويق) وارتفاع التكاليف الإنتاجية للتمور و انخفاض الإيرادات المزرعية. ونظرا لأهمية أشجار النخيل و ثمارها في منطقة ورقلة من النواحي الاقتصادية والاجتماعية و البيئية و لعدم وجود دراسات متعلقة بدراسة فعالية المركبات الموجودة في التمر و أنوبته لهذه المنطقة. جاءت هذه الدراسة لتحقيق الأهداف التالية:

- استخلاص وتقدير المركبات الفينولية و الفلافونويدات من لحمية التمر،
- تقدير كمية متعدد الفينول و الفلافونويدات المستخلصة من لحمية التمر،
- تقدير بعض العناصر المعدنية الموجودة في لحمية التمر وأنوبته،
- استخلاص الزيوت من أنوية التمر و تقدير دالاتها الفيزيائية و الكيميائية و مكوناتها،
- المساهمة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة لهذه المركبات بطرق كلاسيكية كيميائية و طريقة جديدة كهروكيميائية.

وهذا العمل يساهم في تثمين و ترقية إنتاج التمور لخمسة أصناف وهي: دقلة نور، دقلة بيضاء، غرس، تفزوين، تمجهورت. وتعتبر أصناف محلية و شائعة في منطقة ورقلة إحدى ولايات الجنوب الشرقي للدولة الجزائرية.

قسمت هذه الأطروحة إلى مقدمة عامة و بابين رئيسيين و خاتمة عامة، وينقسم كل باب إلى أربعة فصول.

يعالج الباب الأول أصل و تاريخ النخيل وتصنيفه وانتشاره و الأهمية الاقتصادية له و التعرف على بعض المركبات الفعالة في ثمار النخيل (التمر). بحيث يعالج الفصل الأول عموميات حول

نخيل التمر و التمور ، بينما يعالج الفصل الثاني المركبات الفعالة في التمر، في حين يعالج الفصل الثالث الطرق العملية و المواد المستعملة في كيفية جمع العينات و تهيئتها التي سوف تدرس بحيث تم اختيار عشوائي لخمس أصناف من التمور المحلية لمنطقة ورقلة : دقلة نور، دقلة بيضاء، غرس، تفزوين، تميمجهورت، وهذا استنادا إلى أهمية هذه الأصناف للسكان المحليين لمدينة ورقلة من الناحية الاقتصادية والغذائية. استخلاص المركبات الفينولية في المحلول الكحولي ميثانول/ماء (20/80)، وتقدير كمية المركبات الفينولية الكلية باستخدام الطريقة اللونية باستخدام كاشف فولين Folin-Ciocalteu. و تم تحديد كمية الفلافونويدات الكلية وفق الطريقة اللونية لكلوريد الألومنيوم. كما تم استخلاص وتقدير كمية بعض الأملاح المتواجدة في لحمية التمر وأنويته. استخلاص الليبيد من أنوية التمر لخمس الأصناف سالفة الذكر، تحديد مردود الزيت المستخلص، كما تم تحديد الثوابت الفيزيائية للزيوت المستخلصة المتمثلة في الكثافة النوعية(الوزن النوعي)، قرينة الانكسار η_D^{20} ، كما حددنا الثوابت الكيميائية ممثلة في قيمة الحموضة(IA)، قيمة التصبن (IS)، الرقم اليودي (II)، قيمة الأستر (IE). إلى جانب تحليل أسترات الميثيل للأحماض الدهنية للزيوت المدروسة بتقنية كروماتوغرافيا الطور الغازي (CPG). ويعالج الفصل الرابع النتائج المتحصل عليها في الفصل الثالث و مناقشتها.

خصص الباب الثاني لدراسة الخواص المضادة للأكسدة، ويتضمن الفصل الخامس الذي يعالج مفاهيم حول الجذور الحرة و مضادات الأكسدة، بينما الفصل السادس خصص للتعرف على طرق تقييم فعالية المضادات الأكسدة وفهم مبادئ الطرق المستعملة في هذه الدراسة. ويعالج الفصل السابع الطرق و المواد المستعملة في دراسة الفعالية المضادة للتأكسد لمستخلصات المركبات الفينولية من الجزء اللحمي لثمرة نخيل التمر بالطريقة الكيميائية و الطريقة الكهروكيميائية. حيث استعملنا ستة اختبارات: (1) اختبار مادة DPPH، (2) اختبار مادة ABTS، (3) اختبار جذر الهيدروكسيل OH، وهي تعتبر اختبارات الأسر الجذري، (4) اختبار القدرة الإرجاعية، (5) اختبار موليبيدات الفوسفات وهي طرق كيميائية. و اختبار فولتامتري حلقي وهو اختبار كهروكيميائي. في حين خصص الفصل الثامن لتقييم النتائج المتحصل عليها و مناقشتها.

أولاً: المراجع العربية

- [1]. خالد بن ناصر الرضيمن، 2003، القيمة الغذائية و العلاجية للتمور، إصدار جامعة الملك سعود.
- [2]. عبد الجبار البكر، 1972، نخلة التمر، مطبعة العاني، بغداد.
- [3]. عبد الباسط عودة ابراهيم، 2011، زراعة النخيل وإنتاج التمور في العراق (www.iraqi-datepalms.net).
- [5]. بشير بن عيشي، 2013، اقتصاديات إنتاج التمور في الجزائر، بحوث اقتصادية عربية، العددان 21-22.

ثانياً: المراجع الأجنبية

- [4]. FAOSTAT, (2012): All databases. Agricultural data. Agricultural production indices (<http://www.faostat.fao.org/>, visited 12 février 2014).
- [6]. 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.
- [7]. Acourene S, Allam A, Taleb B, Tama M (2007): Inventory of the different date palm (Phoenix dactylifera) cultivars in the regions of Oued-Righ and Oued-Souf (Algeria). Sécheresse, 18:135-142.





الفصل الأول

عموميات حول نخيل التمر و التمور

خصصنا هذا الفصل لدراسة أصل و تاريخ نخيل التمر و الدراسة النباتية له وانتشاره وأصنافه في الجزائر و الأهمية الاقتصادية له.

I. أصل نخيل التمر و مناطق زراعته

I.1. أصل نخيل التمر

لقد وجد في أصل النخيل آراء كثيرة تتناول منشأ وكيفية وجوده منذ العصور الأولى و كيف عثر عليه أول مرة. أعتمد الباحثون في دراستهم بتحديد أصل النخيل على الاكتشافات الجيولوجية و عدد الأنواع التي يحتويها الجنس ومن هذه الآراء الرأي القائل بأن النخيل المثمر المعروف الآن قد جاء نتيجة لحصول طفرة في بعض نخيل الزينة المنتشرة في مناطق الممتدة ما بين غرب الهند و جزر الكناري [2،1].

ورأي ثاني للعالم النباتي الفرنسي دوكاندول يقول بأن منشأ النخيل منذ عصور ما قبل التاريخ في المنطقة الشبه الجافة الممتدة من السنغال حتى حوض الأندلس و تنحصر هذه المنطقة بين خطي عرض 30-15 [3،1].

ورأي ثالث للعالم الايطالي اودورادو بكاري يقول بأن موطن النخيل الأصلي هو الخليج العربي.و هناك رأي مهم يرجع أصل نخيل التمر إلى :

- بلاد وادي الرافدين
- مصر وادي النيل
- مناطق مختلفة من العالم

من بين هذه المناطق بعض دول أوروبا مثل فرنسا و بلجيكا و ألمانيا و انكلترا و بعض الأماكن من أمريكا الشمالية منها شرقي ولاية تكساس و ذلك لاستكشاف الباحثين لتتقيات الجيولوجية و بعض المخطوطات و النقوش المستكشفة بهذه المناطق. فتشبت بعض الدارسين في أن أمريكا موطننا لنشأة النخيل و البعض الآخر أرجع أن أوروبا هي الموطن أصلي للنخيل [1].

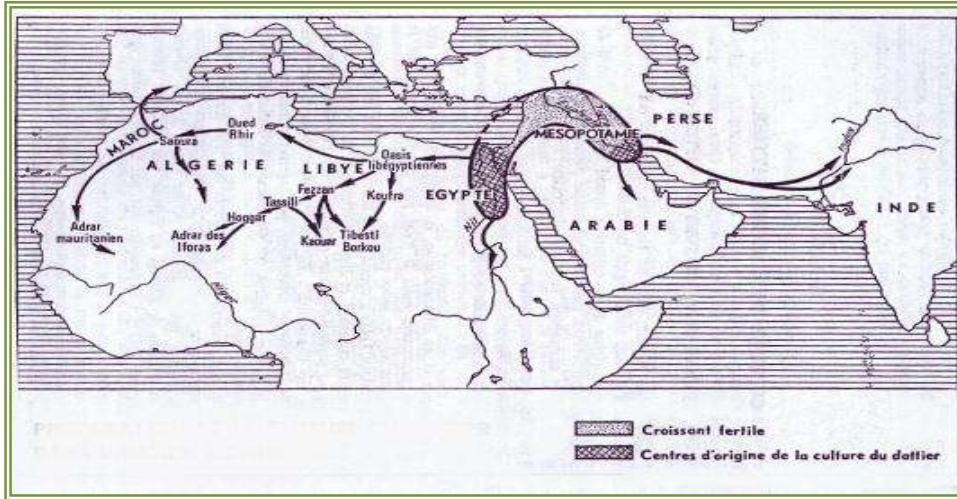
أما بالنسبة إلى بلاد الرافدين و مصر فلقد زرع النخيل منذ زمن بعيد جدا وليس معروف في أي البلدين ظهر أولا. في بلاد الرافدين يمتد عمر النخيل إلى أكثر من أربعة سنة قبل الميلاد حيث كانت

النخلة مقدسة عند السومريين و البابليين و الآشوريين نظرا لأهميتها الاقتصادية. كما وجدت بعض نقوش و الشعارات تعود إلى عصر اسرحدون 669-680 ق.م. و كذلك توضح الآثار أن زراعة النخيل في بلاد الرافدين قد أعطيت رعاية خاصة حيث نصت عدة مواد في شريعة حمورابي على حماية النخيل ورعايته [3]. ومن وادي الرافدين تقدمت زراعة النخيل نحو شمال البلاد ثم وصلت المنطقة الساحلية الإيرانية ثم إلى وادي الهندوس.

وفي وادي النيل فلقد وجد أول تصوير هيروغليفي لنخيل التمر في ydos Ab يرجع إلى السلالة الأولى حوالي 3000 سنة ق.م. وكذلك وجد الدكتور رين هارت في مقبرة الرزيقات لمومياء ملفوفة في حصير من سعف النخيل. كما استعان المصريون في بناء سقوف منازلهم و مقابرهم بجذوع النخيل كما شوهد في مقبرة رع ور بالجيزة حوالي 2720 سنة ق.م [1].

ومن مصر تقدمت زراعة نخيل التمر نحو ليبيا و فزان ومنه انتشرت إلى مناطق المغرب العربي منها الجريد بتونس و واد ريغ ولساورة و التوات و تيديكلت بالجزائر و تافيلالت بالمغرب و أدار بموريتانيا.

ومن جهة أخرى إلى تاسيلي و هقار ومنه انتشرت إلى مالي ونيجر و تشاد. و الذي ساعد على انتشاره هناك وجود الجمال و القبائل الرحالة.



الشكل 1.1. انتشار زراعة النخيل في العالم [6].

I.2. التقسيم النباتي لنخلة التمر

نخلة التمر من نباتات الفلقة الواحدة، و هي ثنائية المسكن. أي أن هنالك نخلة تحمل أزهارا ذكورية و تسمى النخلة الذكر أو الفحل أو الذكار بالجزائر و نخلة أخرى تحمل أزهارا أنثوية و تسمى النخلة الأنثى وهي التي تثمر [4]. و تنتسب إلى الرتبة Palmae وإلى العائلة Palmaeaceae و التي تشمل 200 جنس وإلى الجنس Phoenix والذي يشمل 1503 نوع وإلى النوع Dactylifera وذلك حسب تصنيف Linnaeus [5،1].

سميت نخلة التمر بـ Phoenix dactylifera من قبل Linne عام 1734، حيث جاء الاسم Phoenix من التسمية اليونانية للتمر وهي مأخوذة من فينيقيا Phoenicia ويشير إلى الاسم القديم لمدينة فينيقية، حيث كان الفينيقيون يملكون النخل وهم الذين نشروا زراعته في حوض الأبيض المتوسط. أما dactylifera فهو مشتق من الاسم اللاتيني Dactylus أي بمعنى الشكل الإصبعي لشكل التمرة وهي مشتقة من كلمة دقل Dachel العبرية الأصل [6،7].

ويمكن توضيح التصنيف النباتي لنخل التمر في الجدول التالي:

الجدول 1.1. التصنيف النباتي لنخل التمر.

Plant	النباتية	Kingdom	المملكة
Anthophyta	النباتات الوعائية المزهرة	Phylum	القبيلة
Angiospermae	مغطاة البذور	Class	الصف
Monocotyledonae	نوات الفلقة الواحدة	Subclass	الشعبة
Palmalea	النخليات	Order	الرتبة
(Palmae) Areaceae	النخيلية	Family	العائلة
Phoenix		Genus	الجنس
Phoenix dactylifera		Species	النوع

وأهم أجناسها من الناحية الاقتصادية و علاقتها بحياة الإنسان أربعة أجناس، هي حسب الأهمية

كما يلي [8]:

- الجنس *Phoenix*: و هو الجنس الذي يتبعه نخيل التمر *Phoenix Dactylfera L.*
- الجنس *Cocos*: وهو جنس نخيل النارجيل (جوز الهند) *Cocos Nucifera L.*
- الجنس *Elaies*: وهو جنس نخيل الزيت *Elaies Gunneinsis L.*
- الجنس *Washington*: وهو جنس نخيل واشنطنونيا وتسمى النخلة المروحية أو الخيطية *Washingtonia filifera*

حسب بلاتر *Blatter* أن هناك نحو اثنتي عشر نوعا من *Phoenix* منتشرة في آسيا وإفريقيا وهي كما يلي [4،1]:

- نخلة التمر *Poenix dactylifera*.
- نخل الكناري *Phoenix canariensis* لها جذع طوله يتراوح من 12 إلى 15م وتعتبر من أشجار الزينة.
- نخل بالودوزا *Phoenix pludosa* وتسمى محليا هنتال وبالبنغال جوليانا وفي بورما تنبونك. وموطنها سواحل الهند وسيام وبورما.
- نخل بوسلا *Phoenix pusilla* وتتواجد في شمال سيلان.
- نخل ركليناتا *Phoenix reclinata* تتواجد في أفريقيا الاستوائية من السنغال إلى كافرلاند.
- نخل رويستا *Phoenix rebosta* توجد في الهند.
- نخل روبيكولا *Phoenix rupicola* موطنها سكيم الهيمالايا.
- نخل السكر *Phoenix sylvestris* يزرع هذا النوع في الهند و يستخرج منه السكر.
- نخل تمر سيلان *Phoenix zylancia* تحمل هذه النخلة ثمارا حلوة لذيدة الطعم .
- نخل القزم *Phoenix acaulis* حيث يسمى محليا كاجور او جنكي وهذا النوع من النخيل يكاد لا يوجد له جذع لقصره و يشبه البصلة قطرها 15-20 سم.
- نخل فارينيفيرا *Phoenix farinifera* جذعها قصير جدا لايتجاوز 120 سم و ثمارها بحجم حبة الفاصولياء.

- نخل هوميليس *Phoenix humilis* توجد في الصين.
- وهناك أنواع أخرى لم يذكرها بلاتر و إنما ذكرت في المنشورة رقم 47 التي أصدرتها الحدائق النباتية الوطنية في لكانا في الهند عام 1959 وهي [4]:
- *Phoenix senegalensis*
- *Phoenix leonesis*
- *Phoenix rivieri*
- *Phoenix tomentosa*
- و حسب Chevalier عام 1952 هناك أنواع أخرى هي [6]:
- *Phoenix atlantica A.Chev* و توجد في إفريقيا القارية و جزر الكناري.
- *Phoenix hanceana Naudin* و توجد في الصين و فرموزا.
- *Phoenix roebelini O'Brien* وتوجد في سيلان وتايلاند ولاوس.

I.3. مورفولوجيا النخيل

I.1.1. المظهر الخارجي لنخلة التمر

I.1.1.3. النظام الجذري

- يتصف النظام الجذري للنخيل بالجذر الحزمي إذ لا تتشعب إلا قليل مكونة الجذير الثانوي البصلة وتكون ضخمة و جزء منها يظهر فوق التربة. وتتكون مجموعة الجذرية من أربعة مناطق:
- **المنطقة الأولى:** وتسمى منطقة التنفس تنشأ في الجزء العلوي للعجيزة (القاعدة) للنخلة و تحتوي على جيوب هوائية في أنسجتها وعمقها لا يتجاوز 0.25 م، وتنتشر عرضيا لمسافة 0.50 م من جذع النخلة [1].
 - **المنطقة الثانية:** وتسمى بمنطقة التغذية، وهذه منطقة واسعة و تحتوي على نسبة عالية من الجذور الأولية و الثانوية، و تبلغ كثافة الجذور بحدود 1000 جذر/م² و بعمق يتراوح ما بين 0.90 و 1.50 م وتنتشر جانبيا لمسافة 10.5 م.

- **المنطقة الثالثة:** وتعرف بمنطقة الامتصاص وأهميتها تعتمد على نوع الزراعة ومستوى الماء الأرضي، وعمقها يتراوح ما بين 1.5 و 1.8م و معظم جذورها جذور أولية تتراوح كثافتها بحدود 200 جذر/م².
- **المنطقة الرابعة:** هذه المنطقة ممكن أن تكون ذات مجال صغير ومتصل أو مندمج مع الطبقة الثالثة عندما تكون المياه الجوفية قريبة من سطح التربة، و لما تكون هذه المياه بعيدة على سطح التربة فإن هذه الجذور تمتد لمسافات عميقة لامتصاص الماء [1-4].

I.2.1.3. الجذع

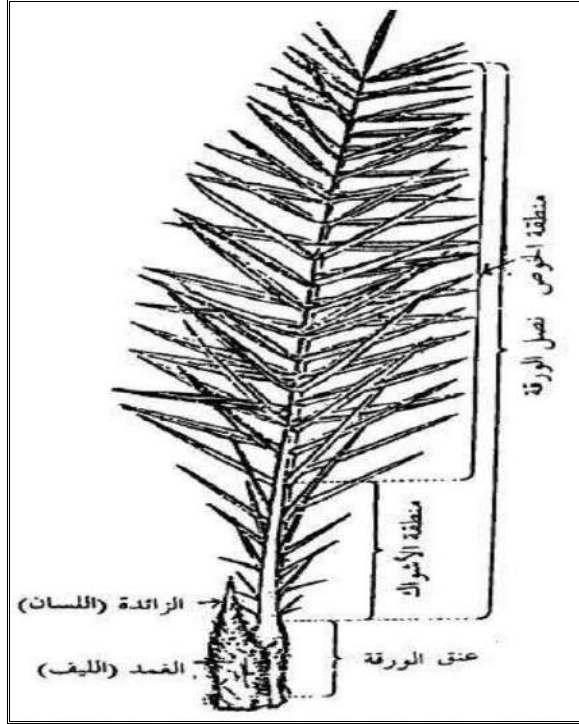
الجذع هو الساق الاسطوانية الشكل الذي يشمل الجزء العلوي للنخلة اعتبارا من قاعدة اتصاله بالتربة [1]. يتراوح نمو الطول السنوي بين 30 و 90 سم. ويمكن أن نقدر عمر النخلة من طولها.

I.3.1.3. السعف (الجريد)

مفردها السعفة عبارة عن ورقة مركبة، ريشية كبيرة جدا يتفاوت طولها في النخل الكامل النمو من 2.7 إلى 6 م، الوريقات مرتبة بشكل منحنى منتظم على المحور، وتنمو السعفة من الجمارة. و هي تعيش عادة من 3 إلى 7 سنوات. وتتكون السعفة من:

- ✚ **الكرنافة (الكرية) [5]:** عبارة عن قاعدة السعفة و النسيج اللينى المتصل بجانبها على شكل جناحين يطوقان رأس النخلة. يزيد الكرب جذع النخلة متانة. كما يحافظ على القيمة النامية من العوامل الجوية كالحرارة و البرودة.
- ✚ **النصل:** عبارة عن العمود الرئيسي الذي يحمل الخوص و الشوك و يلتصق بالساق عن طريق الكرية.
- ✚ **الخوص:** الوريقات التي تكون متقابلة أو متبادلة، تلتحم بالجريدة بقاعدة متينة بصورة مائلة، وشكلها رمحية منطوية على طولها.

✚ الأشواك: ويعرف أيضا بالسل وهي وريقات قاعدية سميكة طرفها مدبب وحاد وتوجد على جانب الجريدة متبادلة أو متقابلة، وتكون فردية أو مزدوجة أو معا على السعفة الواحدة ويبلغ عدد الأشواك من 10 إلى 60 شوكة [4].



الشكل I.2. ورقة نخيل التمر البالغ و أجزائها المختلفة [3].

I.4.1.3 الجمارة

و هي أهم جزء في النخلة فبين لفائفها يوجد البرعم الطرفي الوحيد الضخم في قلب رأس النخلة، وحول البرعم تلتف الأوراق الحديثة في أعمارها وأطوالها وألوانها المختلفة. وهي محمية من العوامل الخارجية بالليف و صفائح الكرناف. و خلايا الجمارة المرستيمية لا تكبر ولا تنشط إلا في الليل بعد انغلاق الثغور و توقف النتج [4].

I.5.1.3. الطلع

يتشكل طلع نخلة على هيئة أكمام خضراء مغلقة، جلدية بيضاوية أو مستطيلة. وعرض الطلعة من 10 إلى 17cm ووزنها من 1 إلى 3kg وطولها من 25 إلى 100cm وتحمل الأنثى حتى 25 طلعة و الذكر أكثر من ذلك و الطلعة المذكرة أقصر و أعرض من طلع الأنثى و تستدق عند القمة. وتتكون الطلعة من:

✚ **الجف:** وهو الوعاء أو الغلاف المحيط بمجموعة الأزهار .

✚ **الأغريض (النورة):** ويشمل ما في جوف الجف من الأزهار أو الشماريخ. وهي عبارة عن سنبله مركبة وعند نموها ينشق الغلاف الذي يحيط بها. وتكون إما نورة ذكورية أو أنثوية بحيث تظهر النورة الأنثوية بيضاء ثم تتحول إلى اللون الأخضر. وتتكون من عرجون عند نهايتها عددا من الشماريخ وعند النمو و ثقل الثمار المتزايد ينقوس العرجون و تتدلى الشماريخ وتسمى النورة عندئذ عذقا [5،1].

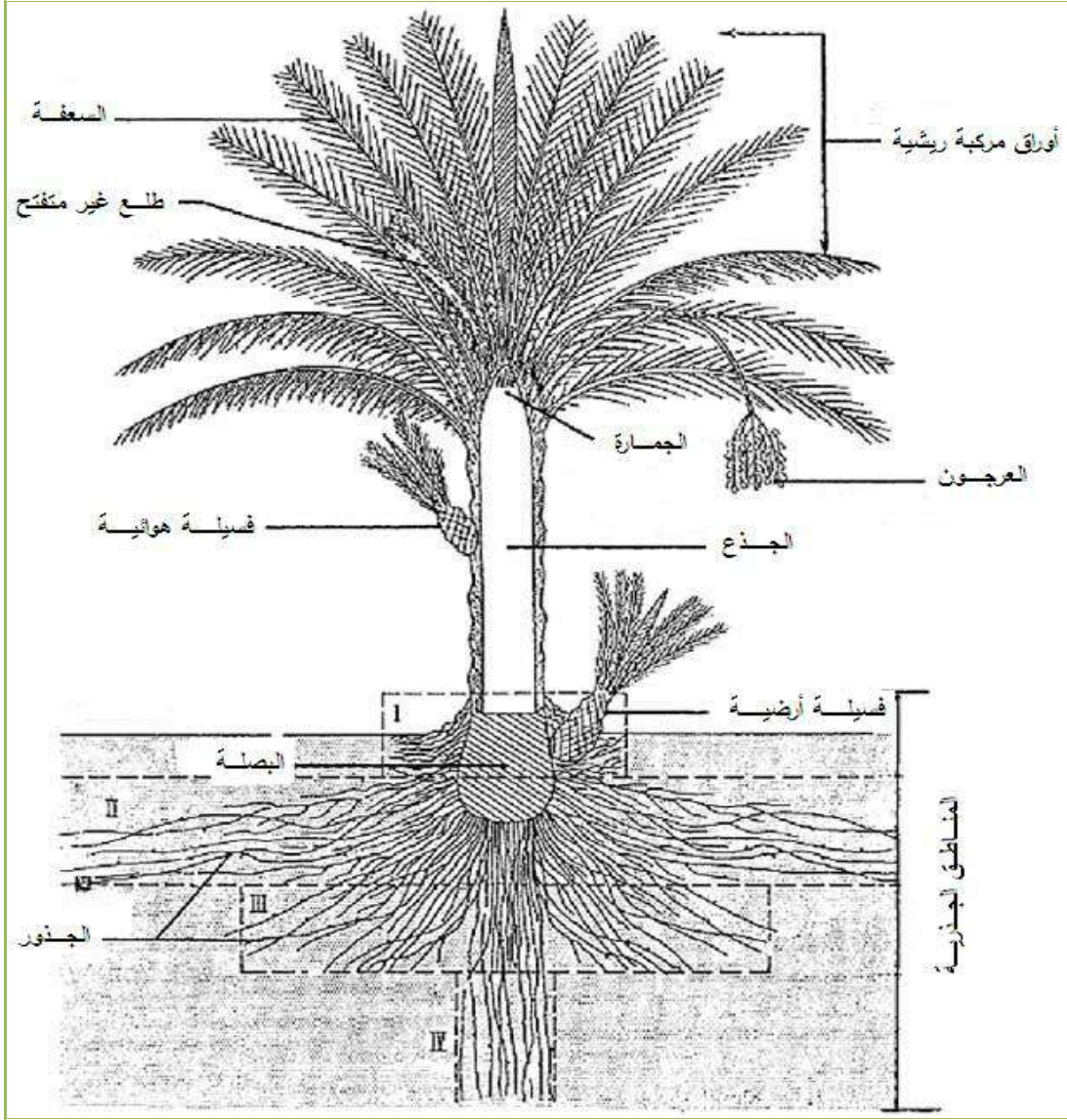
I.6.1.3. العرجون

تحمل الأزهار على أعواد رفيعة جزءه السفلي غير مستقيم بل متعرج و العلوي مستقيم و تسمى هذه الأعواد (الشماريخ) و هذه الشماريخ تحمل على نهاية ساق طويل يسمى العرجون. و يحمل العرجون الواحد من 20 إلى 100 شمراخا و تكون الأزهار المذكرة متلاصقة و قريبة من بعضها البعض أما الأزهار المؤنثة فتكون بعيدة عن بعضها البعض [9].

I.7.1.3. الأزهار

يوجد ثلاثة أنواع من الأزهار، أزهار مؤنثة وهي أزهار بيضاء اللون لا عنق لها، تتكون من ثلاث كرايل وتحتوي كل كريله على مبيض ويكفي تلقيح واحدة منها لتتكون الثمرة. وتكون قابلة للتلقيح مدة يومين بعد انشقاق الأغريض. أزهار المذكرة وهي بيضاء مصفرة شمعي زكية الرائحة، تحمل على شمرايخ قصيرة يتراوح طولها بين 12 و 24cm، وتحتوي على ستة أسدية و هي عبارة عن أكياس تحمل

غبار الطلع. أزهار خنثى وهي الأزهار التي تحتوى على أعضاء التذكير و التأنيث وتكون الأزهار المذكورة أكثر من الأزهار مؤنثة و إذا تركت لتتمو فان جميع المبايض تنمو و تكون ثمارا صغيرة داخلها بذور مشوهة أو معدومة [6،5،4].



الشكل 3.I. رسم توضيحي لأجزاء نخلة التمر [6].

I.4. الوصف النباتي للثمرة

الثمرة الناضجة عبارة عن ثمرة عنبية، تتكون من كرتلة واحدة بعد تلاشي الكرتلتين الأخرتين. أحادية البذرة هي النواة، ببيضوية الشكل، بحيث يختلف شكل وحجم ووزن ثمرة نخلة التمر تبعاً للعوامل الوراثية التي تحدد مواصفات ثمار الصنف إضافة للظروف البيئية ومستوى الرعاية الحقلية التي تتلقاها النخلة ابتداءً من تكون البراعم الزهرية و لحين اكتمال النضج الثمار (مثل توفير العناصر الغذائية، و المياه وانتظام عملية الري و العناية من حيث مكافحة الآفات) [1،2]. كما يوضح الجدول 2.I. هذه المتغيرات:

الجدول 2.I. يوضح مختلف التغيرات على الثمرة

اللون	قطر (mm)	طول (mm)	الوزن (g)	خصائص الثمرة
من أصفر إلى الأسود	32-8	110-18	60-2	مجال التغير

I.1.4. مراحل نمو وتطور ثمار النخيل

تمر النخيل ابتداءً من عقدها و حتى نضجها بعدة مراحل من النمو و التطور عبر سلسلة طويلة من التغيرات التي تشمل حجمها ووزنها و لونها ومذاقها و قوامها، يرافقها العديد من التفاعلات الكيميائية و الحيوية التي تنتهي بجعل الثمار صالحة للاستهلاك. ويعتقد بعض الباحثين بأنه يمكن تقسيم مراحل نمو و تطور ثمار النخيل إلى ثلاث مراحل أو أربع مراحل إلا أن معظم الأبحاث و الدراسات قد أجمعت بأنه يمكن تمييز خمس مراحل لنمو و تطور ثمرة النخيل وهي : الحبابوك، الكمري، الخلال، الرطب، التمر أنظر الشكل 4.I. [9].

أ/ مرحلة الحبابوك: هي المرحلة التي تلي الإخصاب و عقد الثمار ، وتبدأ بمباشرة الجنين بالانقسام مؤدياً ذلك إلى ضمور و اضمحلال الكرتلتين الأخرين، و تبدو الثمرة حديثة التكون كندبة بيضاء، و يميل لونها للصفرة محاطة بكأس لا يظهر منها للعين المجردة سوى جزء صغير من الكرتلة النامية. و قد لا تشهد الأيام الأولى من تلك المرحلة زيادة واضحة في حجم أو وزن الثمار، ويتمثل النمو هنا بالانقسام

السريع للخلايا إلا أن الأسابيع اللاحقة قد تشهد تضاعفا في معدل نمو الثمرة متمثلا في تضاعف وزنها و حجمها بمقدار قد يتجاوز أربعة أضعاف. ويستمر نمو الثمرة نتيجة انقسام الخلايا و زيادة أحجامها لمدة تصل إلى أربعة أسابيع حتى تبلغ في نهاية المرحلة حجم حبة الحمص الصغيرة، وعندئذ تكون قد اكتسبت اللون الأخضر لتنتقل إلى المرحلة اللاحقة [10].

ب/ مرحلة الكمري: وهي مرحلة طويلة جدا، وتعد أطول مراحل نمو الثمرة و تطورها، فقد تستمر خمس الى ست أسابيع أو تسعة أسابيع ، أو أكثر ، وتبدأ عندما يكتمل تلون الثمار باللون الأخضر. ويستمر انقسام الخلايا في تلك المرحلة فيزداد عددها و تتوسع في حجمها و تتميز بسرعة النمو كنتيجة رئيسية لزيادة حجم الخلايا و ارتفاع نسبة رطوبتها. وتمتد هذه المرحلة حوالي أربعة أسابيع وتنتهي في بداية مرحلة الخلال [4،2].

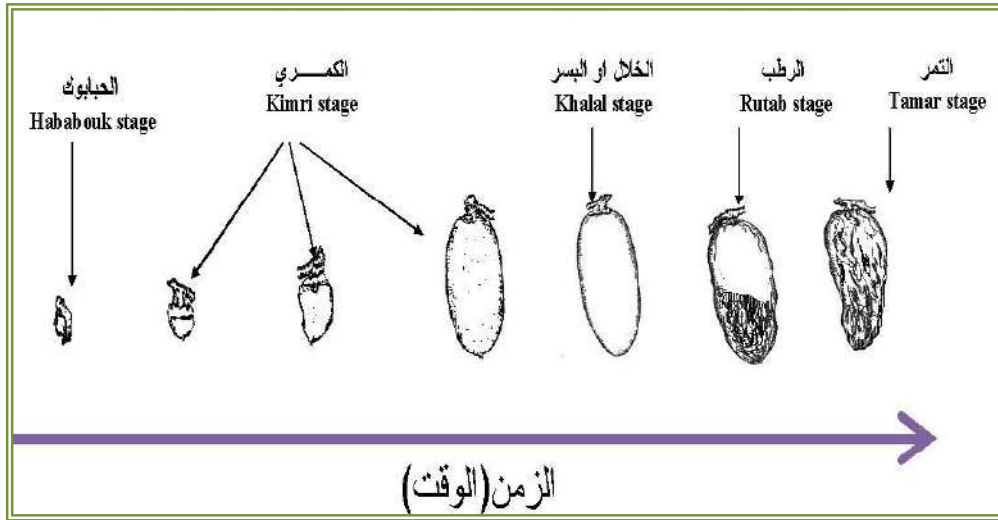
ج/ الخلال (البُسْرُ): إن أول ما يشير على دخول الثمرة في تلك المرحلة هو تغير اللون من الأخضر الى اللون المميز للون الأصفر أو الأحمر أو البرتقالي أو المنمش بإحداها أو غيرها، وتعتبر صفة لون الخلال من الصفات الوراثية الثابتة التي تستعمل بشكل أساسي لتمييز الأصناف عن بعضها. و غالبا ما يكون نمو الخلايا في تلك المرحلة بطيئا، و قد يتوقف في نهاية المرحلة والتي تستمر من أربع إلى خمس أسابيع، كما تبدأ النواة بالتصلب و يتغير لونها من اللون الأبيض إلى البني [1،4].

د/ الرطب: تتميز هذه المرحلة بتمزق جدران خلايا الطبقة الوسطى و فقدان الأنظمة الغشائية و اتساع المسافات البينية، مكونة بذلك إحدى المظاهر المهمة لعملية النضج، يبدأ الإرتاب بنقط من الإرتاب على الثمرة و غالبا ما يكون على الذنب ثم يعمها فتصبح الثمرة مائية أو عسلية اللون لينة، وفي هذا الطور ينخفض تركيز المادة القابضة، وذلك بترسيبها فتصبح غير قابلة للذوبان لذا تكون الثمار سكرية الطعم. وهذه المرحلة تشمل مرحلتين ثانويتين هما [6]:

➤ المرحلة الثانوية الأولى: و فيها ينخفض قليلا المعدل النسبي الأسبوعي لوزن و حجم الثمار و تستمر هذه المرحلة من 2 إلى 3 أسابيع.

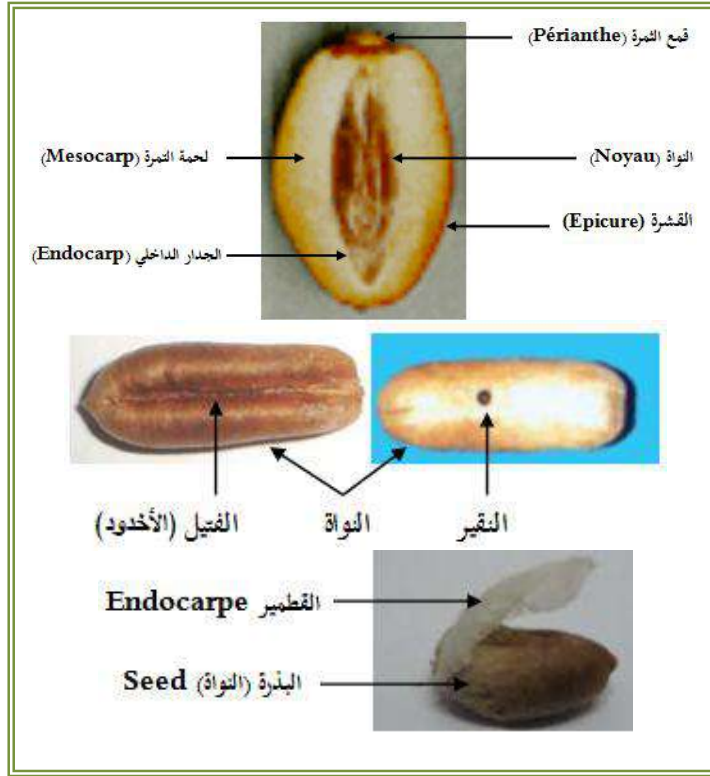
✚ المرحلة الثانوية الثانية: يرافقها هبوط سريع في الوزن الطري، و ذلك في الأسبوع الأخير لفترة تحول الثمار من مرحلة الرطب إلى مرحلة التمر، الأصناف الجافة وشبه الجافة قد لا تمر بهذه المرحلة. وتستمر هذه المرحلة من 2 إلى 4 أسابيع [11].

هـ/ التمر: بعد اكتمال مرحلة الرطب في الأصناف الشبه جافة، تفقد الثمار جزء من الماء و تصبح أقل عرضة للتلف مما يمكن حفظها في هذه المرحلة لفترات طويلة دون تلف. عندما تتضج الثمرة تماما و ترطب كلها وتتركز فيها المادة العسلية و تجف قشرتها بعض الشيء وتبدو رقيقة، أما حجم الثمرة فيختلف كثيرا من صنف لآخر، فطول الثمرة يتراوح بين 1.5 و 8cm أما وزنها فمن 2 إلى 14g، ولونها من أبيض مصفر إلى غامق أو بني أو أسود أو أحمر.



الشكل.4.I. المراحل المختلفة لنمو و تطور ثمرة النخيل [6].

- وتتكون الثمرة من عدة أجزاء كما يوضحها الشكل 5.I. و هي:
- أ/ **القمع**: وهو كأس الزهرة أصلاً ويصل الثمرة بالشمارخ، وهو صلب سميك من مركزه رقيق من حوافه لونه أصفر برتقالي و لا يتغير لونه بعد جفافه و لا ينفصل بسهولة من الشماريخ حتى تنضج الثمرة .
- ب/ **التفروق**: و هو خيط شحمي رفيع يمتد من القمع إلى داخل الثمرة مستقراً في شق النواة .
- ج/ **النواة**: و هو جسم صلب يوجد في وسط و داخل الثمرة مستطيلة الشكل و تحوي لبين وغذائه. حجمها ووزنها متغير من صنف لأخر ويشكل وزنها 10%-20 من وزن الثمرة، وعادة يوجد في شق النواة جزء من نسيج الثمرة يسمى الفئيل و على ظهر النواة توجد نقرة صغيرة مستديرة بيضاء تعرف بالنقير، وفي داخلها جسم صغير عبارة عن جنين الذي منه تنمو النبتة معطية هذه الشجرة العملاقة بعد أن يدخل له الماء من النفير أنظر الشكل 5.I.
- د/ **القطمير**: و يسمى أيضا القطمار و هو قشرة رقيقة تلف النواة و تفصل بينها و بين لحم الثمرة.
- هـ/ **لحمية الثمرة**: و هو يكون في طور البسر هشاً حلواً، قليل الألياف في بعض الأصناف أو ذو ألياف صلبة قليل الحلاوة في البعض الأخر. وتتكون من 6 طبقات من الناحية التشريحية:
- 1/ الطبقة الخارجية و هي عبارة عن قشرة خارجية رقيقة تتكون من خلية واحدة.
 - 2/ طبقة داخلية تتكون من 4 إلى 6 خلايا تكون طبقة اللحمية الخارجي.
 - تعرف الطبقة 1 و 2 بغلاف التمرة أو قشرة الثمرة.
 - 3/ تتكون الطبقة الثالثة من خلايا منتظمة الشكل مستطيلة تكون حد فاصل بين طبقة اللحم الخارجي و الداخلي .
 - 4/ طبقة سمكها 15-25 خلية تتكون من خلايا أسفنجية.
 - 5/ طبقة خلايا تانينية كبيرة الحجم تحتوي على مادة قابضة.
 - 6/ طبقة اللحم الداخلية و هي نسيج يوجد بين النواة الثمرة و الخلايا التانينية و هي تكون الجزء الأكبر من اللحم الذي يؤكل من الثمرة.



الشكل 5.I. مقطع طولي لبنية التمر [6].

I.2.4. قوام التمر عند النضج

تنقسم التمور إلى ثلاثة أنواع عندما تصل إلى مرحلة النضج و هي كالآتي:

1/ تمور لينة أو طرية وبالجزائر مرطوبة وتحتوي على السكريات المختزلة وإن كان بعضها يحتوي على مقادير قليلة من السكر مثل دقلة نور. و إن هذه التمور إن لم تستهلك بسرا أو رطبا و تركت على النخلة جف فيصبح حشفا، فإنه لا يصلح لشيء إلا للوقود أو علف للماشية أو يسقط بمفرده، ومنه الصنف غرس [5،4].

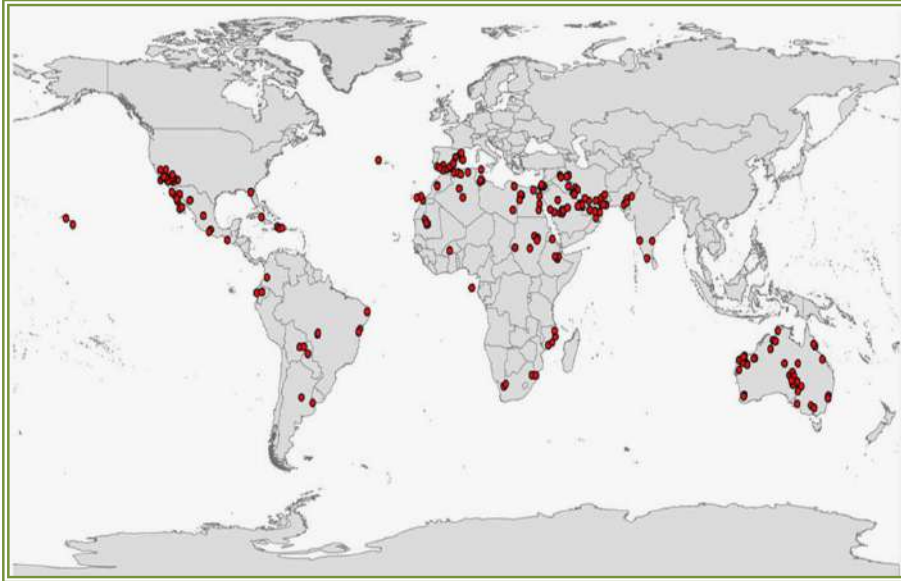
2/ تمور شبه جافة وهي التي يكون فيها لحم التمر القريب من القمع جافا يابسا ، ويتجاوز مرحلة الارطاب الى مرحلة الجفاف النسبي ولكنه لا يتصلب، و تحتوي على نسب متفاوتة من السكر غير أن

السكريات المختزلة هي الغالبة، وبظل يحتوي على صفاته و خواصه ويمكن تصنيعه إلى منتجات شتى ومنه صنف دقلة نور [5،4].

3/ تمور جافة أو اليابسة و هي التي يكون لحمية ثمارها صلبا يابسا وهذه الأصناف تحتوي عادة نسب عالية من السكر قد تفوق نسب السكريات المختزلة، ويمكن تخزينه بحالة جيدة ، ولكنه لا يصلح لتصنيع بل يستهلك كثمره جافة مركزة المواد الغذائية مثل صنف دقلة بيضاء. تعرف التمور الجافة و شبه جافة بأنها تمور غير ناضجة كيميائيا [5،4].

I.5. الانتشار الحالي لنخيل التمر في العالم

يتم توزيع التمور في جميع أنحاء الشرق الأوسط وشمال أفريقيا، وجنوب آسيا، والصين، وجنوب وغرب الولايات المتحدة وأمريكا الوسطى والجنوبية، وجنوب أوروبا (إسبانيا وإيطاليا) وكذلك أستراليا، كما هو موضح في الشكل I.6. [12].



الشكل I.6. الانتشار الحالي لنخيل التمر في العالم [13].

I.6. توزيع نخيل التمر وأهم الأصناف التجارية و المحلية في الجزائر

توجد ثلاث مناطق رئيسية لانتشار النخيل بالجزائر [4]:

➤ **المنطقة الأولى** : شمال الصحراء، وهي تقع بالتقريب بين خطي عرض 30.5 و 35.5 وتشمل الواحات بالمناطق التالية: زيبان (بسكرة- طولقة)، واد سوف، واد ريغ، ورقلة، متليلي، غرداية، بريان. تحتوي على 56 صنف منها 4 أصناف رئيسية و تعتبر أهم الأصناف الجزائرية من الجانب التجاري و الاقتصادي بالإضافة إلى 11 صنف ثانوي و الباقي قليل الانتشار .

الأربعة أصناف الرئيسية هي : دقلة نور، غرس، دقلة بيضاء، مش دقلة.

أما الأصناف ذات الأهمية الثانوية فهي 11 صنف ومنها تانتبوشت، تيليسين، تافزوين، إيتيما، عجينة تمجهورت. أما الباقي تعتبر أصناف قليلة الانتشار مثل الحمراية، لولو، علي أورشاد، تاتي، سيدي خليل

➤ **المنطقة الثانية**: وسط الصحراء وهي تقع بين خطي عرض 26 و 30.5 درجة وتشمل الواحات بالمناطق التالية: المنيعه، توات، تيدكليت، الساورة، بالإضافة الى بني عباس بالجنوب الغربي. تحتوي على 8 أصناف مهمة مثل لحميرة، تيناصر، تقازة، تقربوشت. أما الأصناف الثانوية نذكر منها فرانة، تيمدويل ، تاشروين، تينافور.

➤ **المنطقة الثالثة**: جنوب الصحراء و تقع تقريبا بين خطي عرض 22 و 26 درجة وتشمل: منطقة أهقار أي تمنراست، جانت. يوجد حوالي 16 صنف، وأهم الأصناف مثل تليان، تاتملات، عين تاكوست.

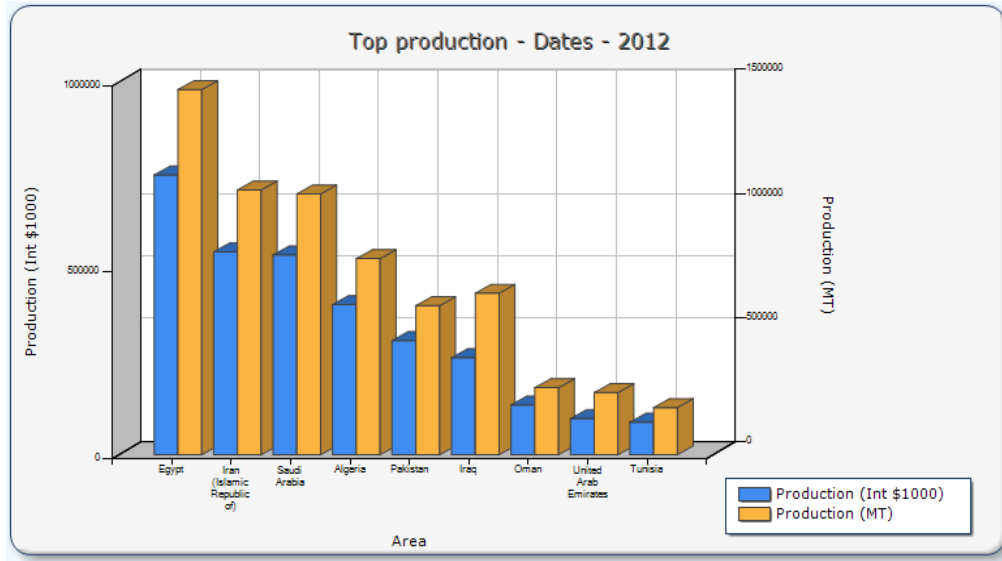
I.7. إنتاج التمور في العالم وفي الجزائر

حسب منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة فإن كمية إنتاج التمور في العالم تبلغ 7548918 طن والتي تحتل مساحة مزروعة تقدر بـ1104596 هكتار لسنة 2012. حيث تحتل الجزائر المرتبة الرابعة عالميا من حيث كمية إنتاج التمور بعد مصر و إيران و العربية السعودية في عام 2012، بعد أن كانت تحتل المرتبة السابعة عالميا لعام 2002 كما هو موضح في الشكل رقم و الجدول رقم [14].

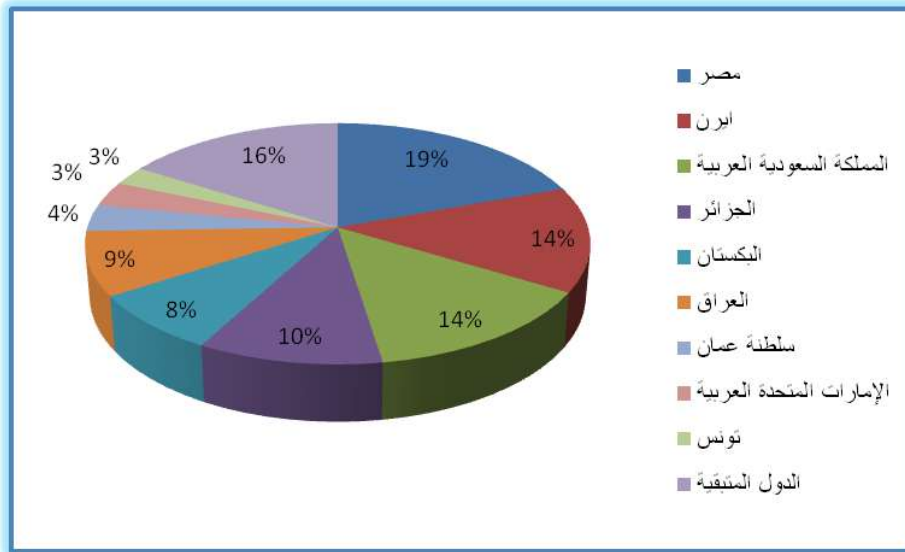
يبين الجدول 3.I. أن الجزائر تملك أكبر مساحة محصودة وتقدر بـ 163,985 هكتار لكن رغم ذلك كان الإنتاج التمر أقل من مصر، إيران ، العربية السعودية وهذا راجع إلى انخفاض متوسط إنتاجية النخلة بحيث تبلغ 39 كلغ/نخلة سنة إلا أن هذا المتوسط مازال بعيدا عن المتوسط العالمي الذي يصل 100 كلغ/نخلة في واحات (فينيكس و الأريزونة) بالولايات المتحدة الأمريكية و 98 كلغ/نخلة في جمهورية مصر العربية و 80 كلغ/نخلة في اسرائيل [15].

الجدول 3.I. إنتاج التمر و الإنتاج بقيمة 1000 دولار من الإنتاج و المساحة المحصودة في الدول الرائدة.

الدولة	المرتبة	الإنتاج بالطن	الإنتاج (Int \$1000)	المساحة المحصودة (Ha) بالهكتار
مصر	01	1470000	750734	42,500
إيران	02	1066000	544410	156,000
المملكة العربية السعودية	03	1050000	536239	160,000
الجزائر	04	789357	403127	163,985
البكستان	05	600000	306422	95,000
العراق	06	650000	260459	124,600
سلطنة عمان	07	270000	133549	32,000
الإمارات المتحدة العربية	08	250000	97033	50,000
تونس	09	190000	87322	52,500
الإنتاج العالمي	-	7,548,918	-	1104596



الشكل 7.I. إنتاج التمور بالطن و الإنتاج بقيمة 1000 دولار من الإنتاج لسنة 2012 م للدول الرائدة



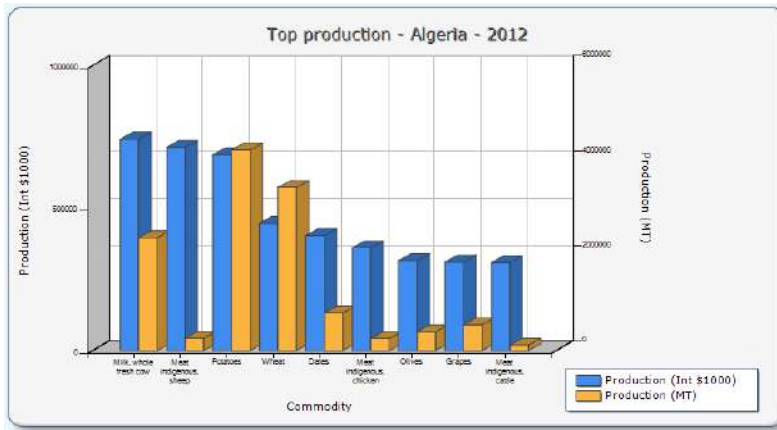
الشكل 8.I. إحصائيات عام 2012 م لإنتاج التمور في العالم

نلاحظ من الشكل 8.I. أن إنتاج التمور في بعض الدول العربية و الإسلامية فقد بلغت 83.92% من الإنتاج العالمي. والجزائر تشارك بـ 10% في هذه النسبة. حيث احتل إنتاج التمور في

الجزائر لسنة 2012 المرتبة الخامسة من الإنتاج الكلي للبلاد بعد كل من حليب البقر الطازج كامل، اللحوم المحلية (لحوم حمراء، الأغنام)، البطاطا و القمح كما هو موضح في الجدول 4.I. [14].

الجدول 4.I. المنتوجات الرائدة في الجزائر لسنة 2012: إنتاج بالطن و إنتاج بقيمة 1000 دولار.

الدولة	الإنتاج بالطن	(Int \$1000) الإنتاج
حليب البقر الطازج الكامل	2377000	741769
لحوم حمراء، الأغنام	261800	712829
البطاطا	4219476	687125
القمح	3432231	446354
التمر	789357	403128
لحوم بيضاء، الدجاج	252789	360074
الزيتون	393840	315349
العنب	543169	310485
لحوم حمراء، الأبقار	114186	308459



الشكل 9.I. المنتوجات الرائدة في الجزائر لسنة 2012 م: إنتاج بالطن و إنتاج بقيمة 1000 دولار.

نلاحظ من خلال النتائج المدونة في جدول 5.I. أن التطور في إنتاج التمور للجزائر عرف اتجاها تصاعديا، ولكن يعتبر تطور محتشم من ناحية كمية الإنتاج، بحيث نلاحظ أنه بلغ 789357 طن في سنة 2012 بعد أن كانت 418427 طن في سنة 2002 أي بعد مرور عشرة أعوام. إن الإنتاج زاد الضعف ولكن هذا لا يرتقي إلى المستوى العالمي و هذا راجع دوما إلى الانخفاض المستمر في مردود إنتاجية النخلة [14].

الجدول 5.I. تطور إنتاج التمور في الجزائر خلال عشرة أعوام (2002-2012).

السنة	المرتبة عالميا	الكمية بالطن	مساحة المحصولة بالهكتار (Ha)
2002	07	418427	120830
2003	06	492217	128800
2004	06	442600	136774
2005	05	516293	147906
2006	05	491188	154372
2007	06	526921	159871
2008	06	552765	162033
2009	05	600696	160867
2010	05	644741	161091
2011	04	724894	162134
2012	04	789357	163985

كما نلاحظ حسب إحصائيات سنة 2009 حول النخيل و إنتاج أهم الأصناف (دقلة نور، غرس، دقلة بيضاء) في الولايات الجزائرية الرائدة في إنتاج التمور أنه يتركز في معظم ولايات الجنوب وهذا ما يبينه الجدول 6.I. [16].

الجدول 6.I. إحصائيات سنة 2009 حول النخيل و إنتاج أهم الأصناف في الولايات الجزائرية الرائدة

الولاية	المساحة المزروعة (مليون هكتار)	عدد الأشجار (شجرة)	عدد الأشجار المثمرة (شجرة)	دقلة نور (قنطار)	الغرس (قنطار)	دقلة بيضاء (قنطار)
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
إليزي	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
التعامة	506	50600	16000	0	7800	0
غرداية	10.270	1191110	825100	150000	50000	160000
المجموع	160.867	17715095	12127830	2812657	1100160	2094143
					6006960	

تعتبر منطقة ورقلة من المناطق التي تتميز بإنتاج جيد وجودة عالية والتي قمنا بأخذ عينات منها لدراستنا ، والجدول 7.I. يمثل إحصائيات حول النخيل و التمور لبعض بلديات ورقلة للموسم الفلاحي (2009 - 2010) [16].

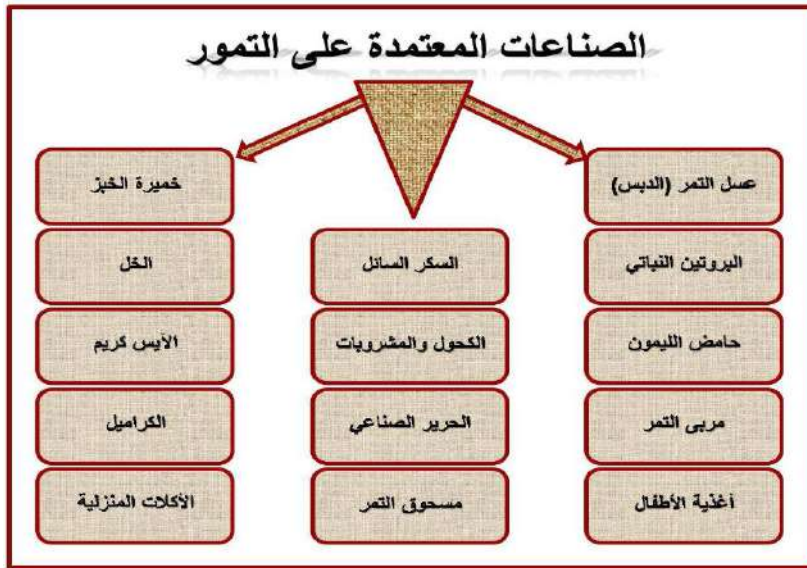
الجدول 7.I. إحصائيات الموسم الفلاحي 2009-2010 حول النخيل وإنتاج التمور (صنف دقلة نور) في بعض

بلديات ورقلة

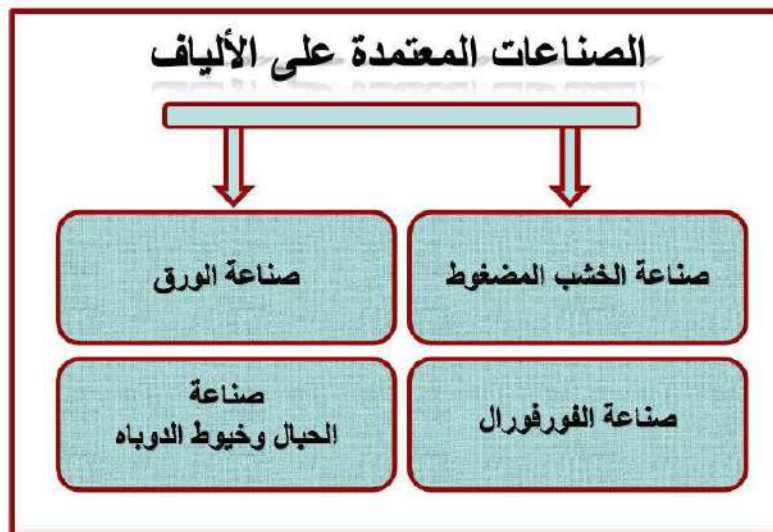
البلدية	المساحة المزروعة (هكتار)	عدد الأشجار (شجرة)	عدد الأشجار المثمرة (شجرة)	المنتوج (دقلة نور) (قنطار)
ورقلة	1993	293069	287894	117030
الرويسات	960	115597	108815	44910
أنقوسة	1626	163163	121458	46543
سيدي خويلد	692	53745	39457	23986
عين البيضاء	1711	212376	171675	99070
حاسي بن عبد الله	1962	175815	50245	38802

I.1. أهم الصناعات المعتمدة على التمور وأجزاء النخلة الأخرى

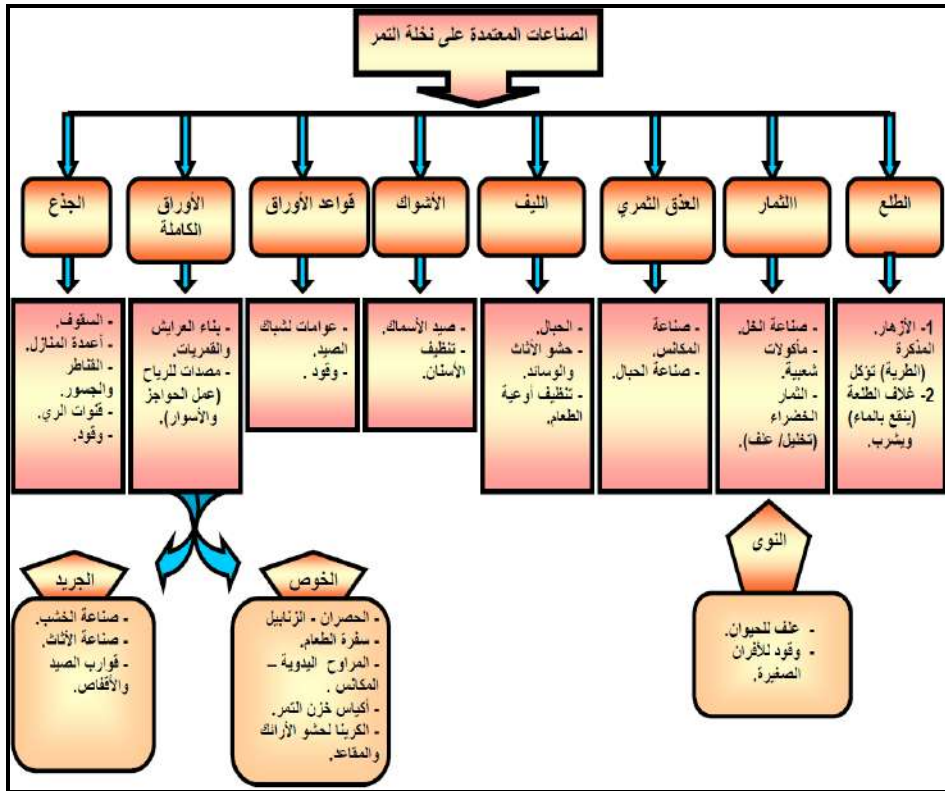
النخلة شجرة نظيفة لا تترك أوساخاً حولها، وهي منظومة غذاء متكاملة، ومواد بناء وخامات للاستعمال البشري يمتد أثرها من الكرسي والطبق وأدوات الخزن والمفروشات و الحصران وأليافها تستخدم في تسليح الخرسانة مع الإسمنت والرمل حيث تضاف بنسبة 2% وكانت النتائج باهرة وخفضت الكلفة بنسبة 83% مقارنة مع استعمال الحديد المسلح ويمكن استعراض أهم هذه الصناعات كما في المخططات التالية [17-25]:



المخطط.1.I. الصناعات المعتمدة على التمور.



المخطط.2.I. الصناعات المعتمدة على الألياف.



المخطط.3.I.الصناعات المعتمدة على نخلة التمر.

الفصل الثاني

المركبات الفعالة في التمور

خصصنا هذا الفصل للتعرف على التكوين النباتي للتمر و أنوبيته، و أهميته الغذائية و الفوائد الصحية المحتملة للاستهلاك فاكهة التمر و توضيح إمكانيتها الكبيرة كغذاء شفاي لعدد من الأمراض تصيب البشر.

II.1. التركيب الكيميائي لفاكهة التمر

يعتبر التمر فاكهة و غداء و دواء و شراب و حلوى، و تعتبر التمور من الأغذية ذات القيمة الغذائية العالية. و يعد التمر غذاء كامل و عنصر هام في النظام الغذائي في معظم المناطق الجافة و شبه الجافة الساخنة من العالم، و ذلك لاحتوائه على المواد الغذائية الرئيسية: من الكربوهيدرات والأملاح و المعادن و الألياف الغذائية و الفيتامينات و الأحماض الدهنية و البروتين و الأحماض الأمينية [27،26].

و فيما يلي وصفا مختصرا لأهم المكونات الكيميائية لثمرة نخيل التمر:

II.1.1. الكربوهيدرات

و وجدت أن فاكهة التمر تحتوي على 70% من الكربوهيدرات بحيث معظمها عبارة عن سكريات (السكريات الكلية 44%-88%) و تكون على شكل سكريات أحادية (فركتوز و الجلوكوز)، و التي من السهل امتصاصها من قبل الجسم البشري أو سكريات ثنائية (سكروز) و التي تتطلب وقت أطول لتحويلها عن طريق الهضم إلى سكريات أحادية، بسبب هذا يعتبر هذا الثمار مصدر عالي من الطاقة، حيث نجد أن 100g من لحمية التمر توفر 314 سعر حرارية و هذا ما يعادل بالتقريب 1 كيلوغرام من لحم الضان [26-32].

II.2.1. الماء

يزداد مستوى الماء في الثمرة بزيادة النمو و يبلغ الماء أعلى مستوى له في فترة النمو السريع، و عند بلوغ الماء أعلى مستوى له يبدأ لون الثمرة بالتغير من اللون الأخضر إلى اللون الأصفر أو اللون

الأحمر أي من طور الكمري بحيث كان متوسط الرطوبة مساوية إلى 83.6% إلى طور الخلال (65.9%)، وتبدأ نسبة الماء بالانخفاض التدريجي عند بدء الثمرة بالإرطاب حيث ينخفض مستوى الماء (43%)، وفي طور التمر تنخفض نسبة الماء إلى حوالي (24.2%) [30]. وجدت دراسة لثلاثة عشرة نوع جافة من التمر أن متوسط الرطوبة في هذا طور مساوية إلى 12.7% [33]. سرعة تلف أو تدهور التمر تتأثر لحد بعيد بما يحويه من الماء.

II.3.1. الدهون و البروتين

تحتوي ثمار نخيل التمر على نسبة قليلة من الدهون والبروتين [26]، معظم الدهون توجد في قشرة الثمرة على هيئة شمع نسبتها تتراوح ما بين 0.31 و 1.9% من الوزن الطري، ولها أهمية فسيولوجية في حماية الفاكهة أكثر من مساهمة في القيمة الغذائية من لحمية التمر بحيث تحتوي على نسبة تتراوح من 0.1 إلى 0.4% من حمض بالماتيك (نخيلي، Palmitic) و حمض الكابريك (Capric) و حمض الكابريك (Caprylic acid) وتمثل الأحماض الدهنية الحرة الرئيسية و يليها كل من اللينوليك (Linoleic)، اللوريك (Lauric)، بيلارغونيك (Pelargonic)، حمض ميريستيك (Myristic acid) و عدد آخر [34].

يحتوي التمر على نسبة عالية من البروتينات مقارنة مع أصناف أخرى من الفواكه. بحيث تكون نسبتها في التمر تتراوح من 2.3 إلى 5.6% بروتين، أما في التفاح، البرتقال، الموز و العنب تحتوي على 0.3%، 0.7%، 1.0%، و 1.0% على التوالي [35].

كما تحتوي التمور على 23 من الأحماض الأمينية وجدت في البروتينات، معظمها غير متواجدة في الفواكه الأكثر انتشار مثل البرتقال، التفاح و الموز. على سبيل المثال حمض الأسبارتيك، ثريونين، سيرين، حمض الجليتاميك، البرولين، الجلايسين و ألانين يكاد ينحصر وجودها في التمر. تبلغ كمية إيزولوسين (Isoleucine) في التمر أكثر من 800 مرة في التفاح. و محتوى ليزين (Lysine) في التمر ما يقرب 2000 مرة التي وجدت في التفاح، ما يقارب 5000 مرة بالنسبة البرتقال، و أكثر من 2000 مرة التي وجدت في الموز [35].

II.4.1. العناصر المعدنية

تحتوي ثمار نخيل التمر على نسبة 2 إلى 3% عناصر معدنية من وزن الثمرة الجاف [27]، يحتوي التمر على ما لا يقل عن 15 عنصر من الأملاح المعدنية الأساسية ولهذا يطلق عليه بالمنجم لغناؤه بالمعادن. فهو مصدر جيد لعنصري الحديد و البوتاسيوم، ومعتدل في الكالسيوم و المغنسيوم، كما يحتوي على مقادير مناسبة من المنغنيز و الكبريت و النحاس و الفوسفور و الكلور و الصوديوم و الزنك و الفلورين والسيلينيوم [36]. يتراوح محتوى كمية الأملاح المعدنية من 0.1 إلى 1000 mg في 100g من مادة التمر الجافة، وهذا التباين يرجع إلى اختلاف الأصناف و مرحلة النضج وكذلك العمليات الزراعية السائدة، وخصوصا خصوبة التربة و النبات. أثبتت دراسة قام بها Al-Hooti et al. على محتوى الأملاح المعدنية لخمسة أصناف من التمر خلال مراحل تطوره و نموه أن محتوى الحديد انخفض من مرحلة الكميري إلى مرحلة التمر إلا في صنف لولو فكان المحتوى الحديد يزيد، كما لوحظ أن محتوى كل من الفسفور و البوتاسيوم و الكالسيوم والصوديوم و المنغنسيوم و الزنك في جميع الأصناف المدروسة تستمر في الانخفاض خلال مراحل نموها إلى أن تصل أدنى مستوى لها في مرحلة التمر [37]. كما أن التمر يحتوي على كميات مرتفعة من عنصر الفلورين يقدر بخمسة أضعاف ما تحتويه الفواكه الأخرى من هذا العنصر ، ونعلم جميعاً الدور الذي يلعبه الفلورين في مقاومة تسوس الأسنان والمحافظة عليها. كما يحتوي على عنصر السيلينيوم الذي يعتقد أن له دور في الوقاية من مرض السرطان و تحفيز جهاز المناعة [35]. و تم تلخيص أهمية بعض العناصر المعدنية المتواجدة في التمر في الجدول.II.1.

الجدول.1.II. بعض العناصر لمعدنية المتواجدة في التمر و فوائدها في جسم الإنسان.

العنصر	الأهمية
K	يساعد على تحسين التفكير وتخلص الجسم من الفضلات.
P	ضروري لاستمرار الحياة وانتظام ضربات القلب ونقل الإشارات العصبية.
Fe	المكون الأول لهيموغلوبين الدم.
Na	يشارك مع البوتاسيوم في تنظيم ائزان الماء بالجسم.
Ca	يدخل في بناء العظام والأسنان.
Mn	يساعد الجسم على امتصاص Na, K, P, Ca.
Mg	وله دور في عمل الأعصاب والعضلات، وهو العنصر المقاوم للإجهاد ومقاومة الاكتئاب النفسي، ويخفف من سوء الهضم.
I	ينشط الغدة الدرقية وهرموناتها.
F	يقي الأسنان من التسوس ويساعد على حمايتها.

و لقد وجد أن تناول 100g (سبعة تمرات أو ستة تمرات) من لحمية التمر تمد جسم الإنسان بكامل احتياجاته اليومية، بحيث تحتوي لحمية التمر على 39mg من الكالسيوم، و 1mg من الحديد، و 43.24mg من المنغنيزيوم، و 56.80mg من الفسفور، و 655mg من بوتاسيوم، و 0.58mg من الصوديوم، و 0.29mg من الزنك، و 0.29mg من النحاس و 0.30mg من المنغنيز [38].

II.5.1. الألياف الغذائية والفيتامينات

تتكون الألياف أساسا من السيليلوز (Celluse)، و الهيميسيليلوز (Hemicelluse)، و لنين (Lignins)، لينوسيليلوز (Lignocelluse). و بروتينات غير قابلة للذوبان. ثلاثة أرباع هذه النسبة تمثل ألياف غير قابلة للذوبان (الجزء الغير الغذائي) في حين المتبقية تمثل القابلة للذوبان وحسب طريقة التقدير يمكن أن تكون أكثر أو أقل [39]. و أثناء عملية نضج التمر تتكسر تدريجيا هذه المركبات

وتتحلل داخليا بواسطة إنزيمات إلى مركبات قابلة للذوبان لجعل الثمار أكثر طراوة و ليونة. و تختلف نسبة الألياف باختلاف مرحلة النمو و النضج لثمار التمر [27،35،36،40].

يتراوح متوسط محتوى الألياف الغذائية من 4.4 إلى 6.5% في التمر الناضجة المجففة تماما [27،36]. بحيث أن المحتوى الكلي لمجموع الألياف في التمر الطازجة تراوحت من 6.9 إلى 8.6g في 100g في حين أنه في التمر الجافة تراوحت من 3.6 إلى 13.5g في 100g. إن الاستهلاك اليومي الموصى به من الألياف الغذائية التي يحتاجها الإنسان تقارب 25g في اليوم [41]. وجد أن لحمية التمر تحتوي على 1.55% من السيليلوز، 1.28% هيميسيليلوز و 2.01% من لينين.

يعتبر التمر مصدر جيد للألياف الغذائية في النظام الغذائي، بحيث 100g من التمر تؤمن 34% من الاحتياجات اليومية من الألياف الغذائية. النسبة العالية من الألياف الغير قابلة للذوبان تؤدي إلى الشبع، و لها تأثير ملين يسبب زيادة في البراز. وبالتالي قد يساهم في التقليل من خطر سرطان الأمعاء و القولون و داء الرتج و داء السكري، وأمراض لقلب [41-43].

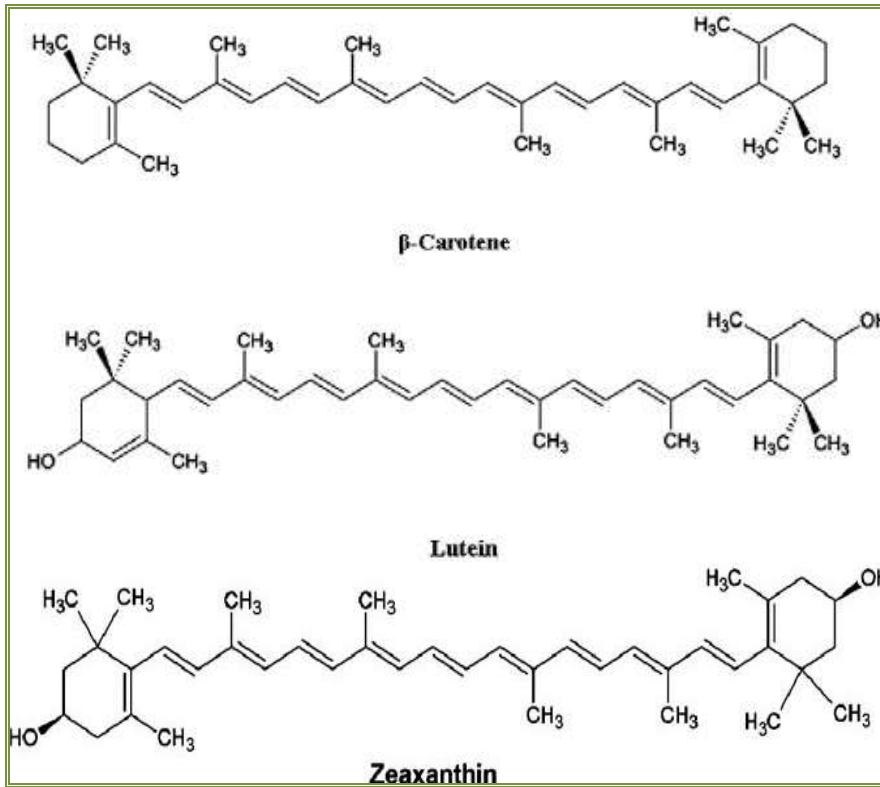
كما يحتوي التمر على % (0.5-3.9) من البكتين (Pectin)، ويعتقد أن له فوائد صحية [27،36]. ووجد أن له علاقة في تقليل من العوامل المساعدة في أمراض القلب و أمراض السكري كما يعمل على خفض مستوى الكوليستيرول في الجسم [27،36،44].

ثمار تمر النخيل غنية جدا بالفيتامينات ويحتوي على ستة فيتامينات أساسية وهي بيتا-كاروتين (β-carotene) وهو الفيتامين A، الثيامين (Thiamine, B1)، ريبوفلافين (Riboflavin, B2)، النياسين (Niacin)، حمض الأسكوربيك (C)، حمض فوليك (folavin, folic acid) [40،44،45]. يحتوي التمر على فيتامينات أساسا تذوب في الماء (B-complex و C)، أنها تذوب في الماء و لا يتم تخزينها، و يتخلص منها في البول، و بالتالي نحن بحاجة إلى إمدادات مستمرة منها في وجباتنا الغذائية [46].

وجد أن ثمار التمر الناضجة تحتوي على كمية كبيرة من الكاروتينات (Carotenoids)، التي تشمل كل من لوتين (Lutein)، و أشكال مختلفة من بيتا-كاروتين، نيوكزانثين (Neoxanthin) [47].

الكاروتينات هي فئة من الأصباغ التي تذوب في الدهون الطبيعية وتضفي تلوين زاهي و مشرق للنباتات، فهي مصدر مهم للفيتامين أ، وتحمي الخلية من الأثار الضارة التي تسببها الجذور الحرة من خلال قيامها بدور مضادات الأكسدة [48].

بلغ متوسط إجمالي محتوى الكاروتينات في التمور الطازجة و المجففة 913 و 973µg/100g على التوالي، وتباينت كميتها بين اللون الأصفر و اللون الأحمر. و بحيث تختلف كميتها حسب اختلاف الصنف ومراحل النضج، وتتنخفض نسبتها خلال مراحل النمو وطريقة التخزين. ووجد أن تجفيف التمور تحت أشعة الشمس لمدة تتراوح من سبعة إلى عشرة أيام تحت درجة حرارة من 30 إلى 50°C يؤدي إلى تدمير 4-30% من الكاروتينات الموجودة في التمر [38،49]. ووجد في التمور الجزائرية الناضجة لصنفي دقلة نور، طنطبوشت، وحمراية أن كمية بيتا-كاروتين بلغت 6.4، 3.3، 2.5µg/100g، بينما قيمة لوتين بلغت 156، 28، 33µg/100g على التوالي [47]. بعض هذه الفيتامينات يمكن أن توفر (10-50) % من السعرات اليومية الموصى بها لشخص البالغ [50].



الشكل.1.II. صبغ الكاروتينات الموجودة في التمر

II.6.1. النشا

لم تسفر التحليلات الكيميائية التي أجريت على ثمار التمر في مختلف المناطق عن وجود النشاء عدا ما ذكره Lioyd من أنه لاحظ وجود النشاء في الأزهار وقت التلقيح فقط و لم يجده بعد ذلك [20]، كما لوحظ النشاء في صنف السماني في مرحلة الكمري في مصر أما في مرحلة الرطب فكان 3.1% من الوزن الجاف [51].

II.7.1. المواد المضادة للأكسدة

يعتبر ثمار التمر الطازج غني جدا بالمواد المضادة للأكسدة [52]، ترولوكس (Trolox)، الانتوسيانين (Anthocyanins) (سياندين-3-جلوكوزيد)، كاروتينات (Carotenoids) [29]، المركبات الفينولية (حمض فوليك)، الأحماض الفينولية الحرة (حمض بروتوكاتيكويك «protocatechuic»، حمض فانيل «vanillic»، حمض سيرينجيك «syringic»، حمض فيروليك «ferulic»)، و أحماض فينولية المترابطة (حمض غاليك «gallic»، حمض بارا- هيدروكسي بنزويك «p-hydroxybenzoic»، حمض بروتوكاتيكويك «protocatechuic»، حمض الفانيل «vanillic»، حمض كافيك «caffeic»، حمض سيرينجيك «syringic»، حمض بارا-كوماريك «p-coumaric»، حمض فريليك «ferulic»، و حمض أرتو-كوماريك «o-coumaric» [38].

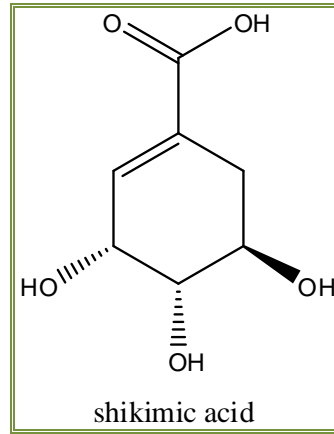
ومن خلال بعض الدراسات وجد أن نسبة كل من حمض فوريك، فانيليك، و سيرينجيك تمثل أكبر نسبة في الأحماض الفينولية في التمر [52،53]. كما سجل وجود حمض السينابيك (Sinapic) و بعض مشتقات فينولية و حمض السيناميك و أنواع مختلفة من الفلافونويدات، وتشمل أساسا الفلافانات (Flavanes)، فلافونات (Flavones)، فلافانونات (Flavanones)، و الجليكوسيدات الفلافونول (Flavonol glycosides) مثل: ليوتين (Luteolin)، ميثيل ليوتين (Methyl luteolin)، الكرسيتين (Quercetin)، ميثيل الكرسيتين [53،54].

وقد تم الكشف عن مركبات نظامية من عائلة النخلات، وتشمل حمض 5-أرتو-كافويلشيكيميك (5-o-caffeoylshikimic acid) [54]. تتخفف مركبات فلافان و كافويلشيكيميك إلى حد كبير أثناء النضج و التخزين، هذه المركبات لها حساسية كبيرة اتجاه إنزيمات النضج [55]. وفقا لـ Hong et al قد تم تحديد ثلاثة عشرة جليكوسيدات الفلافونويدات: ليتيولين (luteolin)، كريستين، أبيجينين (apigenin)، وكذلك تسعة عشر شكلا ميزوميريا في التمر [56].

معظم المواد المضادة للأكسدة الفعالة هي عبارة عن مركبات فينولية و فلافونويدية. و تعتبر المركبات الفينولية مثبطات فعالة اتجاه بيروكسيد الدهون وهذا راجع إلى تمخلبها مع المعادن و قدرتها على كسح الجذور [57،58]. تكون مركبات الفينولية مرتفعة في مرحلة الكميري و تتخفف تدريجيا إلى مرحلة التمر [59]. وفقا لـ Vayalil فإن مستخلص المائي للتمر يمنع فوق الأكسيد و جذر الهيدروكسيل، بيروكسيد الدهون، و أكسدة الدهون بواسطة كسح الجذور الحرة [57].

II.1.7.1 متعدد الفينول

تمثل متعددات الفينول مجموعة من المواد الأيضية الثانوية المتميزة باحتوائها على مجموعة أو عدة مجموعات هيدروكسيل، متغيرة أو غير متغيرة مرتبطة بأنوية حلقيه [60]. و هي مركبات غير آزوتية تشمل الآلاف من الجزيئات مقسمة إلى عدة أقسام كيميائية تشترك في أنها تتكون على الأقل من حلقة عطرية تحتوي على 6 ذرات كربون بحيث تكون مرتبطة بمجموعات وظيفية قد تكون هيدروكسيل حر أو وظيفة أستر، إيثر أو جزيئة سكر، كما أن الاصطناع الحيوي لهذه الأقسام متقارب إذ كلها تتبع من حمض الشيكيميك أنظر الشكل II.2.



الشكل.2.II. بنية حمض الشيكيميك.

➤ تبنى عبر مسارين هما أولاً: مسار الشيكيميك (Shikimic acid pathway)،
ثانياً: مسار الخلات ميفالونت (acetate mevalonate).

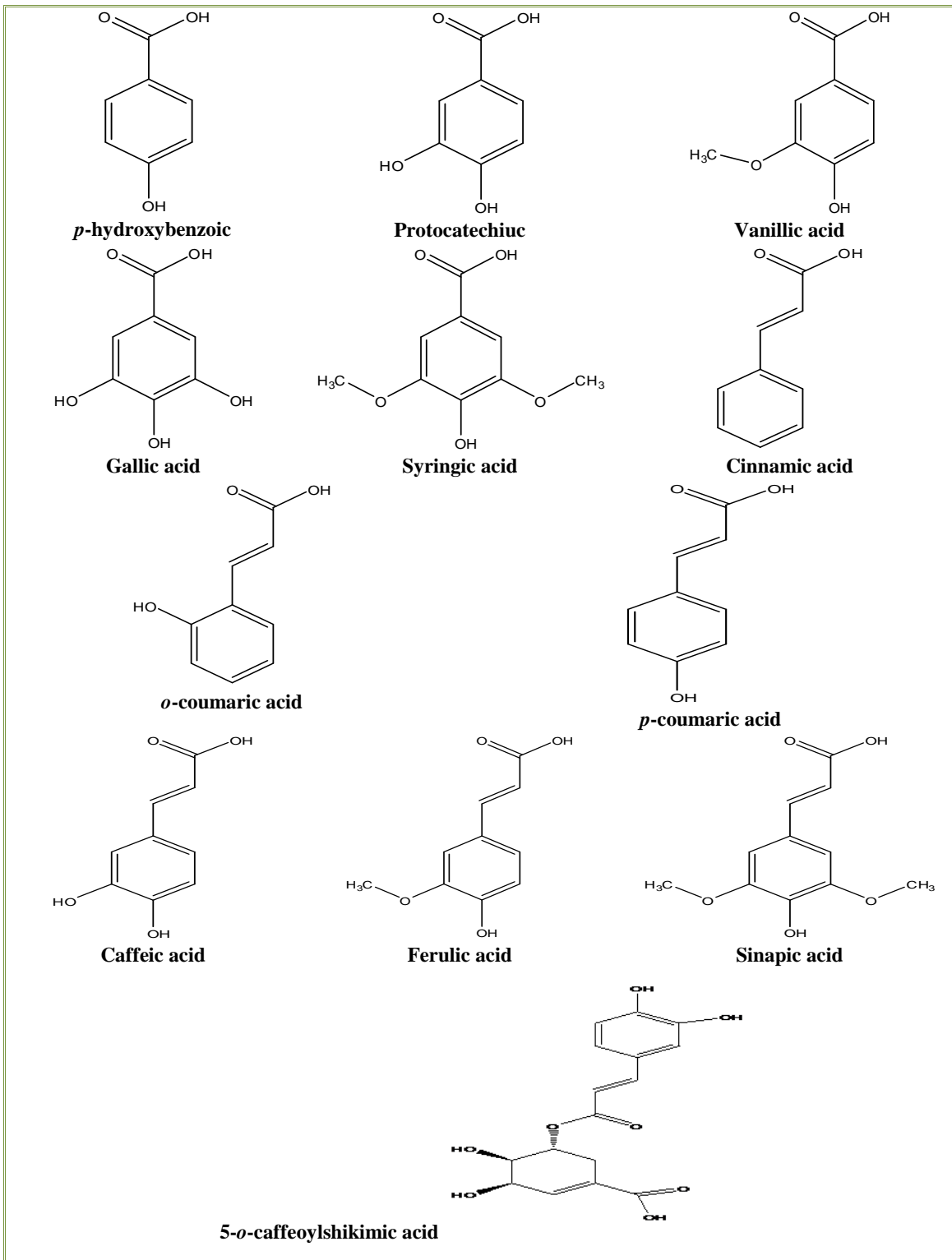
ومن الأقسام التي تنتمي إلى العائلة الفينولية أو متعدد الفينول: الفلافونويدات (Flavonoids)،
الأحماض الفينولية (Phenolic acids)، كومارينات (Coumarines)، ستيبينويدات (Stibenoides)،
كينون (Kinones)، فلوروجليسينولات (Phloroglucinols)، التانينات (Tanins)،
الأنثوسينيات (Anthocyanes)، عادة ما تكون هذه المركبات Acyles أو Glycosylées
الأمر الذي يجعل وجود تنوع كبير في بناها، كما يعطي تنوع في قطبيتها.
إن محتوى الفينول الكلي في التمور يختلف بين الأصناف المجففة، على الرغم من استخدام نفس
الطريقة (Folin Ciocalteu) باستعمال معايير مختلفة من أحماض الفينولية، مثل حمض فوريك
وحمض غاليك، وهذا ما جعل المقارنة غير صحيحة [29]. بشكل عام يعتبر التجفيف غير مرغوب فيه
بسبب إمكانية إحداث التحلل التأكسدي إما أنزيميا بواسطة أكسيداز البوليفينول و غليكوسيداز أو عن
طريق تفكك الحراري للمركبات الفينولية [61]. ولكن يوجد زيادة في كمية الفينول بعد تجفيف بعض
الأصناف، ويمكن تفسير ذلك من خلال تفكك لتينينات (tannins) بفعل الحرارة و إنزيمات الإنضاج
خلال عملية التجفيف، الأمر الذي يؤدي إلى تحرير المركبات الفينولية [29]. وفقا لـ Maillard and
Berset أن الروابط بين بارا-كومارين و حمض لينين (Lignin) وبين حمض فوريليك (Ferulic acid)

و أرابينوكسيلان (Arabinoxylans) يمكن أن تتكسر في درجة حرارة مرتفعة. بالمقارنة مع غيرها من الفواكه يمكن اعتبار التمر مصدر جيد لإجمالي الفينول [62].

درس Saafi et al محتويات الفينولية لأربعة أنواع من التمور التجارية تونسية، وكشفت التحاليل أن إجمالي الفينول تراوحت من 209.4mg للصف كنتيشي إلى 447.7mg للصف عليق من حمض غاليك مكافئ لكل 100g من الوزن الطازج [63]. كما تم التوصل إلى نتائج مماثلة أجريت باستخدام أصناف محلية لسلطنة عمان و البحرين [38،65،64]، أما بالنسبة لدراسة قام بها كل من Mansouri et al و Biglari et al وجدوا أن المحتوى الكلي للفينول تراوح من 2.49-8.36mg مكافئ لحمض غاليك لكل 100g من الوزن الطازج من التمور الجزائرية و الإيرانية [54،59]، وهناك دراسات أخرى أجريت في الولايات المتحدة على صنف دقلة نور و المجول، وأظهرت النتائج أن المحتوى الكلي للفينول إلى 661 و 572mg مكافئ لحمض غاليك لكل 100g من الوزن الطازج [20].

II.2.7.1. الأحماض الفينولية

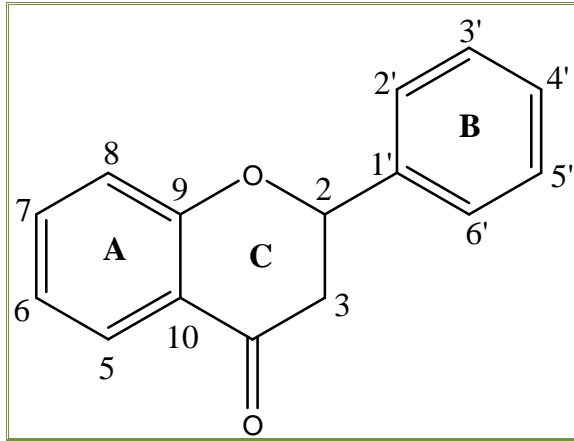
تشكل الأحماض الفينولية مجموعة مهمة من مجموعات الأيض الثانوي، وأصبحت في السنوات الأخيرة موضوعا لدراسات مكثفة. وهي عبارة عن حلقة بنزين هيدروكسيلية متصلة مباشرة أو غير مباشرة بمجموعة كربوكسيلية. قام Mansouri et al بتحليل مستخلصات الفينولية لسبعة أصناف جزائرية فوجد أنها تحتوي على كل من: p-coumaric و ferulic acid و sinapic acid ، وبعض مشتقات cinnamic acid، وثلاث أشكال إيزوميرية لـ 5-o-caffeoyl shikimic acid الشكل II.3. [54].



الشكل. II.3. صيغ الأحماض الفينولية الموجودة في التمر.

II.3.7.1 الفلافونويدات

الفلافونويدات أحد أهم أقسام المركبات الفينولية و أصل هذه الكلمة يرجع إلى اللاتينية و الذي يعني أصفر (Flavus)، أول مكتشف للمركبات الفلافونيدية هو عالم كيمياء حيوية "Albert Szent-gyorgyi" و الذي صنفاها على أساس أنها فيتامين P و أدرك أنها تزيد و تعزز من دور الفيتامين C وقد تحصل على جائزة نوبل سنة 1937 ومنذ ذلك العام تم التعرف على حوالي 9000 بنية فلافونيدية ، أما كلمة فلافونيد فقد أدخلت عام 1952 م من طرف "Geissman" إشارة إلى جميع الصفات التي تملك الهيكل القاعدي $C_6-C_3-C_6$ فهي تملك كلها نفس الهيكل القاعدي بخمسة عشرة ذرة كربون، مكونة من وحدتين عطريتين تعرف إحداهما بالنواة A والأخرى بالنواة B ترتبطان بسلسلة من 3 ذرات كربون تشكل الحلقة (C) التي تمثل حلقة Chromane (حلقة البيران المركزية) و يعطي الهيكل القاعدي للفلافونويدات التي تنحدر من الوحدة الأساسية المسماة-2-phenylchromane كما في الشكل II.4. [66-72].



الشكل II.4. الوحدة الأساسية للفلافونويدات.

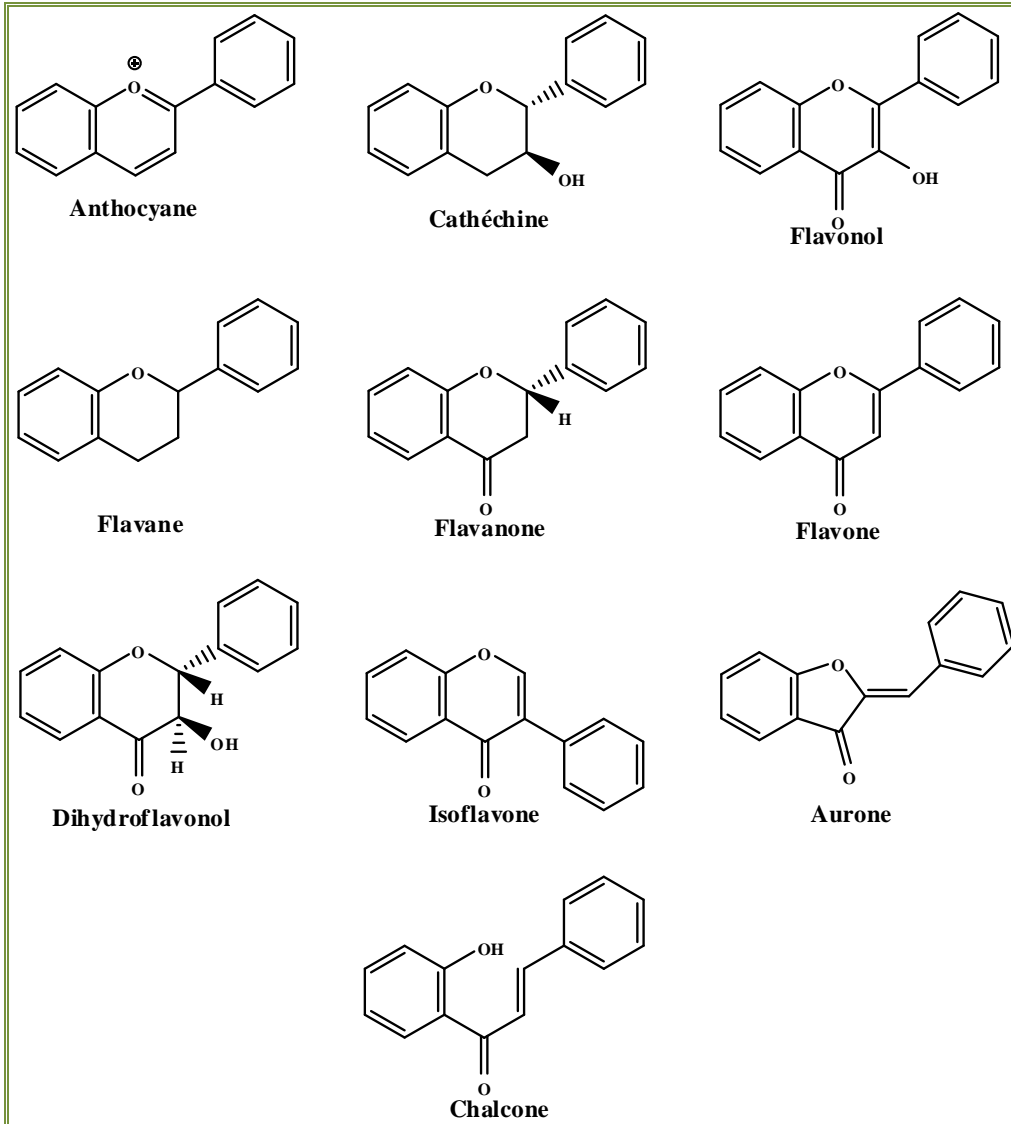
تبعاً لدرجة أكسدة الحلقة C تقسم الفلافونويدات بنيويًا إلى 15 عائلة أهمها مايلي :

الأنثوسيان، الفلافون، الفلافونول، الفلافانول، الأيزوفلافون، الأورون، الشاكلون. أنظر الشكل II.6.

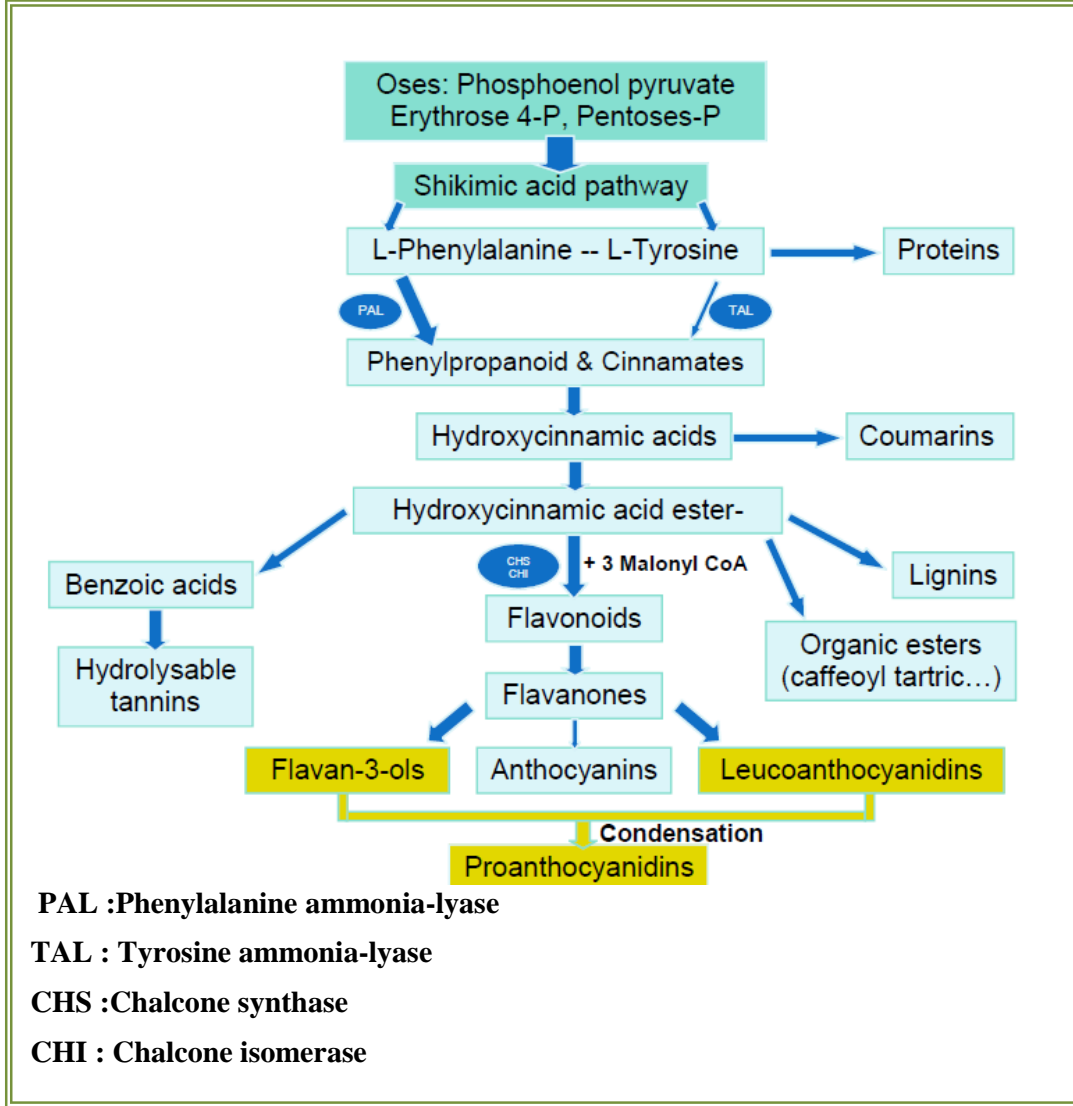
و تتوزع بشكل واسع و تنوع كبير في النباتات الراقية مثل المركبة و الخيمية خاصة (Angiospermes) و بشكل جد محدود في الفطريات و الطحالب. توجد هذه المركبات في النباتات إما مرتبطة مع السكريات كجليكوزيدات أو توجد بصورة حرة وتعرف بأغليكونات Aglycone التي تختلف في درجة بلمرتها من أحاديات أو ثنائيات أو عديدات [73-76].

و يمكن أن تتواجد على مستوى كل من الأوراق، الساق، الأزهار، الثمار، الجذور، البذور، حبوب الطلع وتشكل جزءا مهما من الأصبغة النباتية المسؤولة عن لون الأزهار و الثمار و أحيانا الأوراق، الفلافونويدات الصفراء (الشاكلون، الأورون، الفلافونول) و الأنثوسيانينات الحمراء و الزرقاء و الأرجوانية [72،77]. و تتواجد الفلافونيدات على مستوى الخلية النباتية في صورة إيثرزيدات ذّابة في الماء متمركزة في حويصلة الخلية، أما الفلافونيدات التي تذوب في المذيبات العضوية غير القطبية كالفلافونيدات عديدة الميثوكسيل فتتواجد في سيتوبلازم الخلية [75،76،78].

تصنع الفلافونويدات حيويًا من خلال اتحاد Ac.p-Hydroxycinnamique مع 3 malonyl CoA، كما يشترك في اشتقاقها مركب عطري متغاير الحلقة هو Flavone الذي يظهر طبيعيًا كدقيق أبيض.

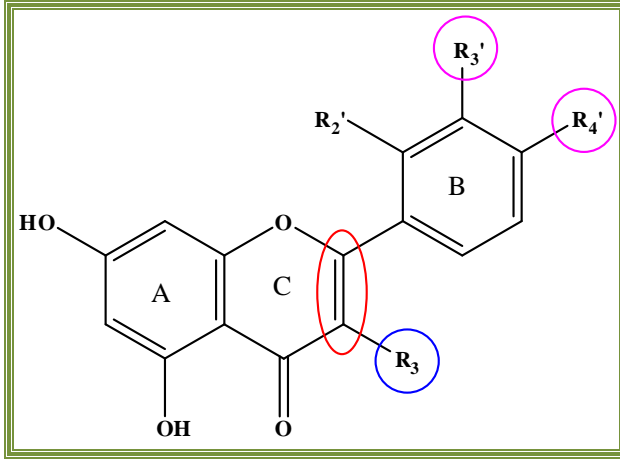


الشكل. II.5. أهم أقسام الفلافونويدات [74].



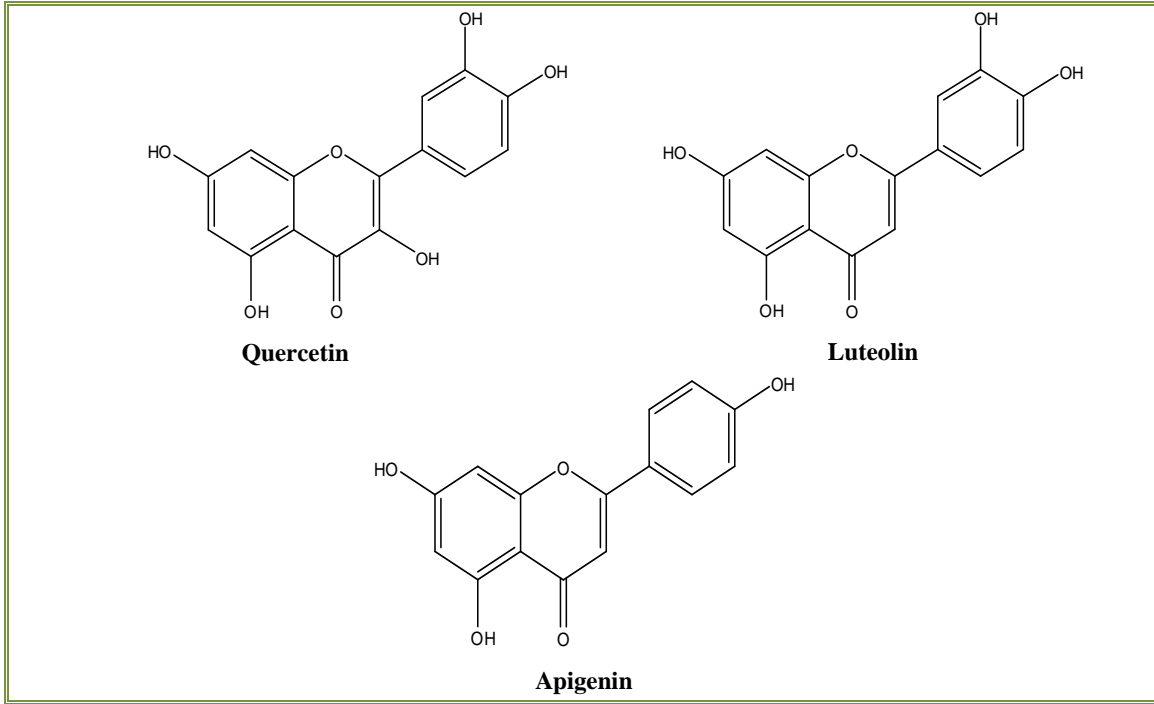
الشكل.6.II. رسم تخطيطي مبسط يمثل مسار (Shikimate) Phenylpropanoid في نخيل التمر [20]. أجريت عدة أبحاث و دراسات مستعملة طرق مختلفة لقياس الفعالية المضادة للأكسدة على عدد كبير من الفلافونويدات لأجل إيجاد العلاقة البنوية مع الفعالية المضادة للأكسدة و تحديد البنية الأكثر الفعالية. فوجدوا أن الخصائص و الميزات التي يجب أن يمتلكها الهيكل الفلافونويدي الفعّال هي [79،80]:

- ✚ ضرورة وجود OH حر في C-3 على مستوى الحلقة C،
- ✚ ضرورة وجود الرابطة الثنائية بين C-2 و C-3 و المجموعة الكربونيلية (4-one)،
- ✚ ضرورة وجود ثنائي OH على الحلقة B في الموضعين 3' و 4'.



الشكل.7.II. أهم الوظائف الفعالة للفلافونويدات في خاصية ضد الأكسدة

الفلافونويدات الموجودة في النباتات تمتلك فوائد صحية متنوعة، وتشمل الأنشطة المضادة للأكسدة وكسح الجذور الحرة، والحد من بعض الأمراض المزمنة، و الوقاية من الاضطرابات القلبية الوعائية، وأنواع معينة من عمليات سرطانية [81]. قام Hong et al بتقييم محتوى الفلافونويدات في مرحلة الخلال من النضج (البسر) لصنف دقلة نور، وقد تم تحديد ثلاثة عشرة جليكوسيدات الفلافونويدات : ليتيولين (luteolin)، كريستين، أبيجينين (apigenin) أنظر الشكل.8.II، وكذلك تسعة عشر شكلا ميزوميريا في التمر [56]. ويتفرد التمر بخاصية مميزة كونه الغذاء الوحيد لاحتوائه كبريتات الفلافونويدات [82].

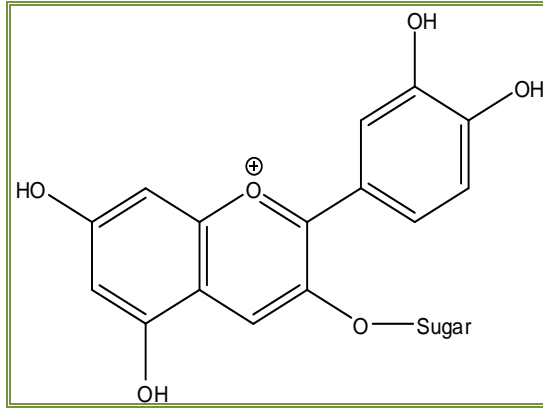


الشكل.8.II. بنية بعض الفلافونويدات الموجودة في التمر [59].

II.4.7.1. الأنتوسيانينات (Anthocyanins)

الأنتوسيانينات هي حويصلات صبغية تذوب في الماء قد تظهر باللون الأحمر و الأرجواني أو الأزرق وتوزع على نطاق واسع في كثير من الفواكه والخضروات والحبوب والزهور وذات فوائد صحية [83].

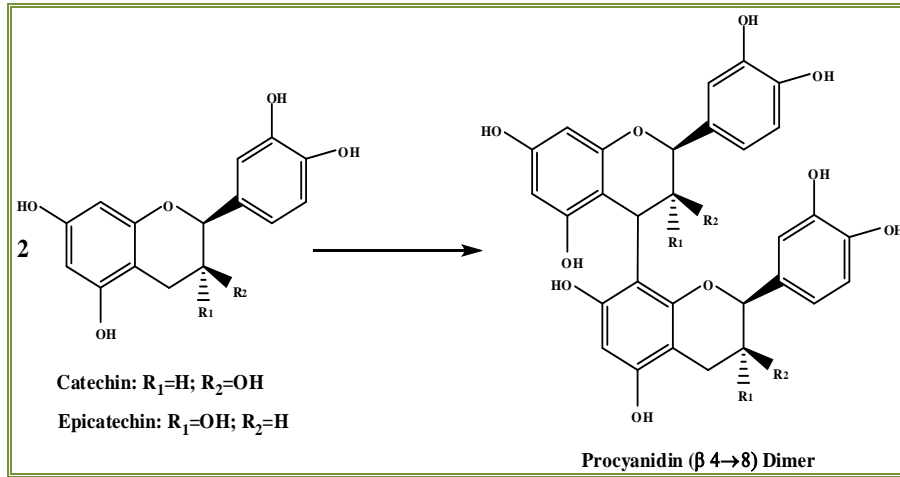
لا توجد الأنتوسيانين الشكل.9.II. إلا في أصناف التمور الطازجة خاصة الأصناف ذات اللون الأحمر، نسبتها المتوسطة 0.87mg/100g بحيث تتراوح قيمتها من 0.2 إلى 1.5 mg /100g. كما لوحظ غياب الأنتوسيانين في التمور المجففة ربما هذا راجع إلى تدميرها أثناء عملية التجفيف [85،84،38]. حيث ذكرت دراسة لـ Al-Farsi et al أن الأنتوسيانين دمرت 100% بعد تجفيفها، وأيضا لعدة أسباب أخرى منها العوامل الوراثية، والضوء، العوامل الزراعية [61،38].



الشكل. II.9. بنية الأنتوسيانين الموجودة في التمر [59].

II.5.7.1 بروسيانيدينات (Procyanidins)

تنتج البروسيانيدينات عن تكثف التتينات و الأصباغ التمهيدية الرئيسية الزرقاء- البنفسجية و الحمراء الموجودة في الفواكه و الخضراوات و المكسرات و البذور، و الزهور والقشور [87]. استعمل الأسيون-الماء-حمض الخل كمذيبات لاستخلاصها. استخلصت بروسيانيدين من صنف دقلة نور في مرحلة خلال. وتشير التحاليل الكيميائية إلى أن البروسيانيدينات ذات الأوزان الجزيئية العالية يتواجد على شكل جزيئات بوليميرية كبيرة الوزن، الديكامر (decamers)، أنديكامر (undecamers) و هيبنتاديكامر (heptadecamers) [56].



الشكل.10.II. بنية بروسيانيدينات الموجودة في التمر.

II.2. التركيب الكيميائي لنوى التمر

تحتوي مختلف نوى التمر على الرطوبة والبروتين والدهون والرماد والكربوهيدرات، وأظهرت عدة دراسات أن تركيب النوى يكون على النحو التالي: (3.1-10.3) % من الرطوبة، (2.3-6.4) % من البروتين، (5.0-13.2) % من الدهون، (0.9-1.8) % من الرماد، و(71.9-87.0) % . يحتوى النوى التمر نسبة عالية من البروتين و الدهون بالمقارنة بلحمية التمر [64]. بحيث يحتوى نوى التمر على الأقل ستة عشر من الأحماض الأمينية و أحماض دهنية مشبعة و غير مشبعة بحيث يوجد 14 نوع من الأحماض الدهنية [36، 88]. نسبة حمض أوليك (Oleic acid) تمثل أكبر نسبة في الأحماض الدهنية الغير المشبعة تتراوح من 41.1 إلى 58.8%. وتم التعرف على أحماض دهنية أخرى منها حمض البالميتوليك (Palmitoleic)، و حمض الأوليك (Oleic)، وحمض اللينوليك (Linoleic)، و حمض اللينولينيك (Linolenic). يتألف زيت النوى من 8% حمض اللوريك، 4% حمص ميريسيتيش، 25% حمض النخيلي، 10% حمض الستريك، 45% حمض الأوليك، 10% حمض اللينوليك وآثار حمضي الكابرليك و الكابريك [89].

تعتبر الزيوت المستخرجة من نوى التمر صالحة للأكل ولكن نظرا لنسبتها المنخفضة أقل من 9% فإنه لا يتنافس مع المحاصيل الزيتية الأخرى اقتصاديا، ولكنه يدخل في إنتاج بعض المواد التجميلية [90].

بخصوص المحتوى المعدني في نوى التمر، ذكرت دراسة لـ Ali-Mohamed and Khamis لستة أصناف من التمور البحرينية كانت القيم على النحو التالي (mg/100g): 542.2-459.8 البوتاسيوم، 26.1-21.7 الصوديوم، 11.3-6.5 كالسيوم، 69.5-61.3 المنغنيسيوم، 6.0-2.8 الحديد، 1.7-1.3 منغنيز، 1.4-1.0 زنك، 0.6-0.4 النحاس [91]. بالإضافة إلى ذلك توجد معادن و أملاح أخرى في نوى التمر بنسب مختلفة الألومنيوم، كاديوم، كلوريد، و الرصاص، و الكبريت [92].

نوى التمر مصدر غني بالفينولات و المواد المضادة للأكسدة التي تتراوح من 3102 إلى 4430mg مكافئ حمض الغاليك/100g و من 58000 إلى 92900mmol مكافئ للترولكس/100g، على التوالي. وجد Al-Farsi and Lee في نوى التمر تسعة من الأحماض الفينولية : بارا-هيدروكسيبنزويك (p-hydroxybenzoic 9.89 mg/100 g)، بروتوكاتايك (protocatechuic 8.84 mg/100 g)، ميتا-كوماريك (m-coumaric 8.42 mg/100 g)، ولكن بلغت الألياف من 5.9 إلى 8.g/100g [93].

II.3. الفعالية البيولوجية والدوائية للتمور

II.1.3. التطبيقات الطبية التقليدية

منذ العصور القديمة، استخدمت كل من ثمار ونوى نخيل التمر في الطب الشعبي و التقليدي في المناطق الذي ينمو فيها [94]. كان التمر يستعمل تقليديا في جنوب شرق المغرب لعلاج ارتفاع ضغط الدم و داء السكري [95]. في مصر القديمة استخدم التمر كعنصر مهم في إعداد عقاقير تنشيط الشهوة الجنسية (Aphrodisiac) و الحلويات المختلفة [96]. تم استخدام التمور المجففة في الأيورفيدا (Ayurveda) نظام هندي تقليدي في الطب فأعتبر لب التمر مضاد السعال، ملطف، و ملين، مدر البول [97].

يعتقد أن استهلاك التمور يؤدي إلى تقوية الجسم و تعزيز مناعته، يمنع ظهور شيب الشعر، و ينقص من التجاعيد و إعطاء الجلد نظرة صحية، وذكر أن نواة التمر مقاومة لمظاهر الشيخوخة، و الحد من التجاعيد الجلد عند النساء [98]. يتم غلي لحمية التمر مع الحليب حتى تصبح طرية و يستخدم

كمنشط خاصة للنساء الحوامل و المرضعات [99]. تطحن التمور الجافة و تخلط مع اللوز و بذور السفرجل و الفستق و التوابل و السكر، و أعتبر كغذاء كامل و مقوي يعطى للحوامل و للأمهات حديثة الولادة [100،99]. و يتم إعطاء التمر للرضع الذين لديهم مشاكل التسنين و ذلك لاعتقادهم بأنه يساعد في تصلب اللثة. و يعتقد أن استعمال التمر المغلي مع الفلفل الأسود و الهيل لتخفيف صداع، و السعال الجاف، و الخمول، و الحمى الخفيفة، و فقدان الشهية، و مضغ التمور الجافة كل صباح يفترض نها تزيد المناعة ضد نزلات البرد و تخفيف من حدة الربو [101]. الاستهلاك المنتظم للتمر هو مفيد في تخفيف السعال و الروماتيزم، حرقان و اعتلال المعدة، اعتلال الكلية و التهاب الشعب الهوائية و الوهن الجنسي [102].

II.2.3. الدراسات التجريبية المحققة

كانت الأبحاث العلمية على نخيل التمر هزيلة حتى عام 1969، ولكن في أوائل عام 1970 بدأت المساعي العلمية في المجالات النباتية و البستنة و الدوائية لنخيل التمر. وهذا يرجع إلى اهتمام منظمة الغذاء و الزراعة وكذلك تشجيع وحرص لواضعي السياسات الدول العربية [103]. بعد المسح المكتبي وجد أن الدراسات الدوائية و الصيدلانية المبلغ عنها تتدرج تحت عناوين فرعية:

- دراسات في مختبر (In vitro studies)،
- دراسات على الحيوانات (In vivo)،
- الدراسات السريرية (clinical studies) [104].

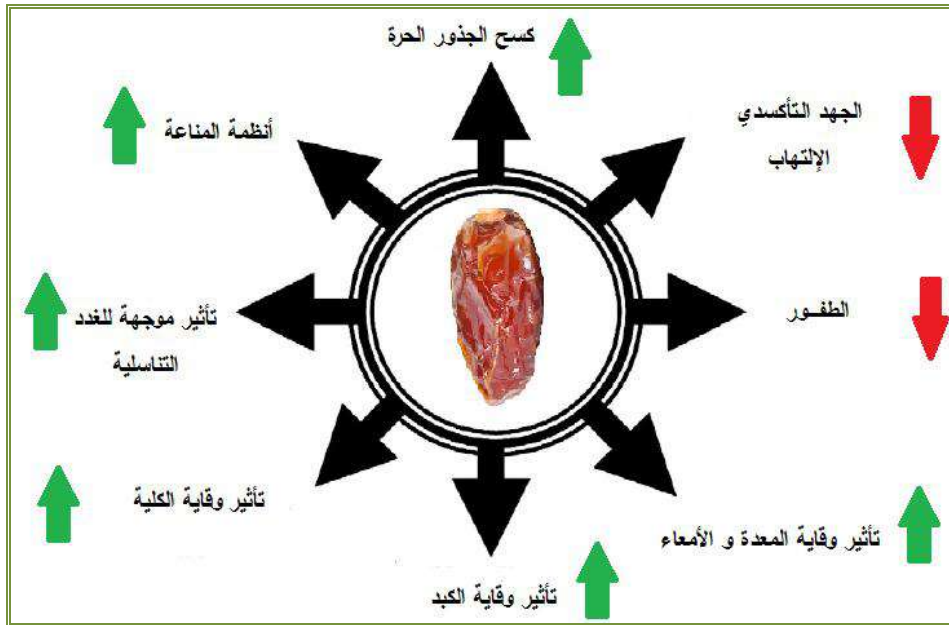
حيث قمنا بتلخيص بعض الدراسات التجريبية في الجدول II.2. التالى:

الجدول II.2. تأثير التمور في ممارسة مختلف الخصائص الدوائية في النظم التجريبية من الدراسة.

المرجع	الملاحظة	خصائص الصيدلانية
دراسات في المختبر		
[38،54،57،59،65،82]	كسح الجذور الحرة، تثبيط الحديد-بفعل بيروكسيد الدهون وأكسدة البروتين	1. النشاط المضاد للأكسدة
[57]	يثبط بنزو (أ) بيرين (Benzo(a) pyrene) - يسبب طفرات في اختبار Ames	2. النشاط المضاد للطفور
[105]	تثبيط انزيم ستربتوليزين O	3. النشاط مانع انحلال الدم
[106]	منع النشاط التحللي الزائفة Phage ATCC 14209-B1 الزائفة على aeruginosa	4. النشاط المضادة للفيروسات
[107]	نشاط مضاد للفطريات ضد المبيضة البيضاء أو فطريات المهبل (Candida albicans) و C. krusei	5. النشاط مضاد للفطريات
دراسات على الحيوانات		
[108]	زيادة أكسدة البلازما (فيتامين C، E، A، - β كاروتين) وانخفاض مستويات البيروكسيدات الدهنية. خفض التورم، ESR والبلازما الفيبرينوجين	1. نشاط المضاد للالتهابات
[109،110]	زيادة وقت العبور الجهاز الهضمي، ويقلل من الإيثانول الناتج عن تفرح المعدة	2. العمل على الجهاز الهضمي
[111،112]	خفض الدهون الثلاثية البلازما، والكوليسترول الكلي LDL	3. النشاط المضاد دهون الدم
[114،113]	منع تسمم الكبد الناجم عن دايميثويت- انخفاض علامات الكبد (ALT، AST، الفوسفاتيز القلوية، GGT وLDH)، وانخفاض تشكل الفجوات، نخر، والازدحام،	4. النشاط وقاية الكبد

	إلتهاب وتضخم الجيوب. لديه تأثير وقائي ضد الكبد الناجم عن CCL4...	
[115]	يمنع الضرر الكلوي الناجم عن جنتاميسين والحد مستويات الكرياتينين واليوريا	النشاط وقاية الكلية
[116]	ترجع الورم اللحمي 180 السرطانية في الفئران	النشاط مضاد للسرطان
[99]	تعزيز كل خلية توسط و المناعة الخلطة Humoral	النشاط منبهات المناعية
[118,117,111]	زيادة LH، FSH، التستوستيرون، هرمون الاستروجين زيادة الحيوانات المنوية، عدد الحيوانات المنوية، والنمو	النشاط موجهة للغدد التناسلية

ويمكن توضيح و تبسيط الفعالية الصيدلانية لثمار التمر في الشكل.11.II. التالي



الشكل.11.II. الفعالية الصيدلانية لثمار التمر.



الفصل الثالث

مواد و طرق الدراسة

في هذا الفصل تم توضيح كيفية جمع العينات و تهيئتها للدراسة، و استخلاص المركبات الفينولية من الجزء اللحمي لثمرة نخيل التمر. ثم حددنا كمية المركبات الفينولية الكلية، كما حددنا الكمية الكلية للفلافونويدات. ثم استخلاص العناصر المعدنية من لحمية التمر و أنويتها. مع تقدير وزن المادة العضوية و الرماد، كما حددت كمية بعض العناصر المعدنية. و في الأخير قمنا باستخلاص الزيوت من أنوية التمر و تعيين مردودها و الثوابت الفيزيائية و الكيميائية و تحضير أسترات الميثيل للأحماض الدهنية وتحليلها.

III. مواد وطرق الدراسة

III.1. المواد الكيميائية

جميع المذيبات و الكواشف المستعملة في التجارب عالية النقاوة مقتناة من شركة Merck. و المواد التالية: الكاشف Folin-Ciocalteu، N_2CO_3 ، $AlCl_3$ ، $(NH_4)_2SO_4$ ، حمض أورثو الفوسفوريك، ، كبريتات الصوديوم اللامائية ،حمض الغاليك، الروتين مقتناة من شركة Fluka. و مادة Trolox مقتناة من شركة Aldrich.

III.2. الأجهزة

أجريت هذه الدراسة باستعمال الأجهزة التالية:

مطياف الطور المرئي و فوق البنفسجي (UV-1601; UV-visible spectrophotometer;)
(Shimadzu)

فرن ترميد من نوع J.p.Sepecta, s.a.

مقياس قرينة الانكسار (Réfractomètre)

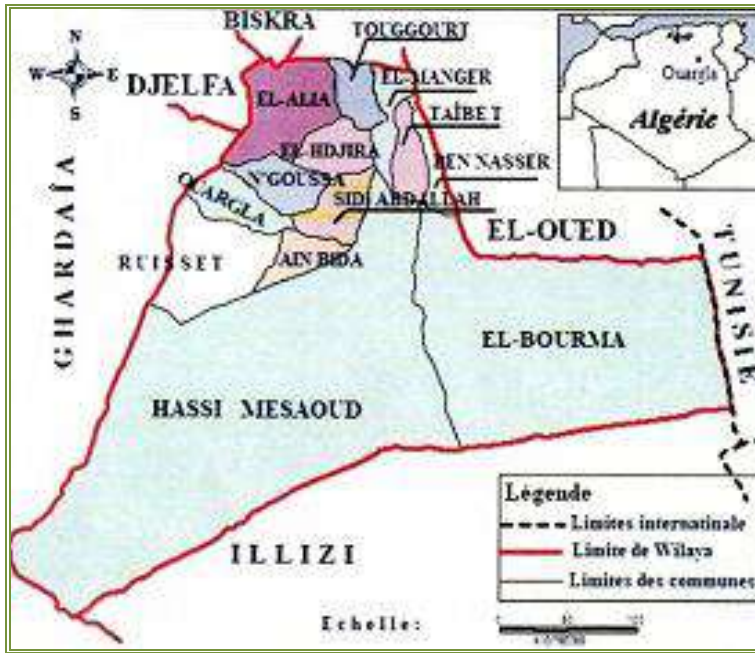
مطياف الامتصاص الذري نوع Shimadzu.

III.3. جمع العينات

أجريت هذه الدراسة في حوض ورقلة، الذي يعتبر من أقدم الواحات في الصحراء الجزائرية [119].

III.1.3. الموقع الجغرافي

تقع ولاية ورقلة في الجنوب الشرقي للعاصمة الجزائرية و تقدر مساحتها بـ 163323 كم² حيث يحدها من الشمال ولايتي الجلفة و الوادي و من الجهة الشرقية الجمهورية التونسية ومن الغرب ولاية غرداية و من الجنوب ولايتي إليزي و تمنراست. وتقع ولاية ورقلة على إرتفاع 164 متر و بين الإحداثيات الجغرافية التالية: خط عرض 31°-58°، وخط طول 5°-20°، كما هو موضح في الشكل III.1. التالي [120]:



الشكل III.1. الموقع الجغرافي لولاية ورقلة.

يقع حوض ورقلة في الجنوب الشرق للجزائر وهو جزء من المنخفض الصحراوي الكبير يبلغ طوله 30 كلم، وعرضه يتراوح بين 12 و 18Km ، وارتفاعه بين 103 و 150 فوق مستوى سطح البحر، يمتد

بين هضبتين، الأولى تحده من الغرب، ارتفاعها 230m والثانية من الشرق بارتفاع يناهز 160m. وهي متصلة برمالم العرق الشرقي الكبير.

III.2.3. جني العينات













لقد تم اختيار عشوائياً لخمس أصناف من التمور المحلية لمنطقة ورقلة : دقلة نور، دقلة بيضاء، غرس، تفزوين، تيمجهورت، وهذا استناداً إلى أهمية هذه الأصناف للسكان المحليين لمدينة ورقلة من الناحية الاقتصادية والغذائية (الجدول.1.III).

الجدول.1.III. تاريخ ومكان جني العينات المدروسة.

صنف	نوعه	زمن الجني	منطقة الجني
دقلة نور	نصف لين	2006/11/02	بامنديل
دقلة بيضاء	جاف	2006/11/09	حاسي بن عبد الله
غرس	لين	2006/09/22	بامنديل
تفزوين	نصف لين	2006/10/29	أنقوسه
تيمجهورت	نصف لين	2006 /10/11	بامنديل

III.3.3. تهيئة العينات:

بعد عملية جني العينات، نظفت من الغبار بواسطة مناديل رطبة ثم عزل الجزء اللحمي وجفف في الهواء تحت الظلال، ثم طحنت وحفظت في أكياس ورقية. عزلت النوى يدوياً وغسلت بالماء للتخلص من بقايا الجزء اللحمي، جففت النوى في الفرن الكهربائي لمدة 24 ساعة عند 60°C وذلك للتخلص من الرطوبة، ثم طحنت ونخلت بمنخل (1mm) وحفظت في أكياس ورقية لحين إجراء التحليلات اللازمة عليها.

		
دقلة نور		
		
غرس		
		
تفزين		
		
تمجھورت		



الشكل. III.2. مختلف الأصناف المدروسة قبل و بعد طحن لحميتها.



الشكل. III.3. نموذج لأحد عينات نوى التمر المدروسة بعد عملية السحق.

III.4.3. تعيين النسبة الكتلية النواة إلى الثمرة

تعيين نسبة النوى إلى ثمرة التمر وذلك بوزن عينة عشوائية متكونة من 10 ثمرات ثم لفصل النوى عن التمر، ونقوم بحساب وزن النوى لنفس العينات.

(III.1)

$$\text{مردود (\%)} = 100 \times \frac{\text{كتلة نوى التمر}}{\text{كتلة 10 ثمرات}}$$

III.4. استخلاص المركبات الفينولية و تقدير كميتها**III.1.4. استخلاص المركبات الفينولية**

استخلصت الفينولات الكلية حسب طريقة [121] Marie-Josphe Amiot et al. مع بعض التعديلات التي قام بها [122] Djeridane et al. التي تعتمد على ثلاث مراحل:

أ. النقع:

وزنت 20g من مسحوق الجزء اللحمي لكل نوع ونقعت في 100ml من ماء: ميثانول (80:20) لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة، ثم قمنا بعملية الترشيح. كررت نفس العملية مع الباقي لكن مع 50ml من المحلول الكحولي. وجمعت رشاحة الماء الكحولي، فنتحصل على مستخلصات الخامة للعينات.

ب. نزع الصبغيات والليبيدات:

نقوم بتبخير ميثانول من مستخلص الخام للعينات تحت الضغط المخلخل باستعمال جهاز المبخر الدوار تحت درجة 40°C، ثم نقوم بغسل الطور المائي المتبقي بالايثر بترولي عدة مرات وهذا لنزع الصبغيات والليبيدات.

ج. التنقية:

نغسل ثلاث مرات الطور المائي المتحصل عليه بحجم يساويه من اسيتات الايثيل مع إضافة 2ml من حمض أورثو فوسفوريك (2%) و 2ml من كبريتات الأمونيوم ((NH₄)₂SO₄,20%) التي تعمل على سهولة مرور المركبات الفينولية إلى الطور العضوي. نجفف الطور العضوي متحصل عليه بكبريتات الصوديوم اللامائية Na₂SO₄ ونرشحه في ورق واتمن رقم 4، ثم نبخره تحت الضغط المخلخل باستعمال جهاز المبخر الدوار تحت درجة 40°C. نذيب الناتج المتحصل عليه في 20ml من الميثانول المطلق، ثم نحفظ المستخلصات الميثانولية في الثلاجة لحين إجراء التحليلات اللازمة عليها. و المخطط.1.III. التالي يوضح طريقة استخلاص المركبات الفينولية بواسطة النظام الميثانولي.



المخطط.1.III. طريقة إستخلاص المركبات الفينولية في النظام الهيدروكحولي (ميثانول / ماء).

III.2.4. تقدير كمية المركبات الفينولية الكلية

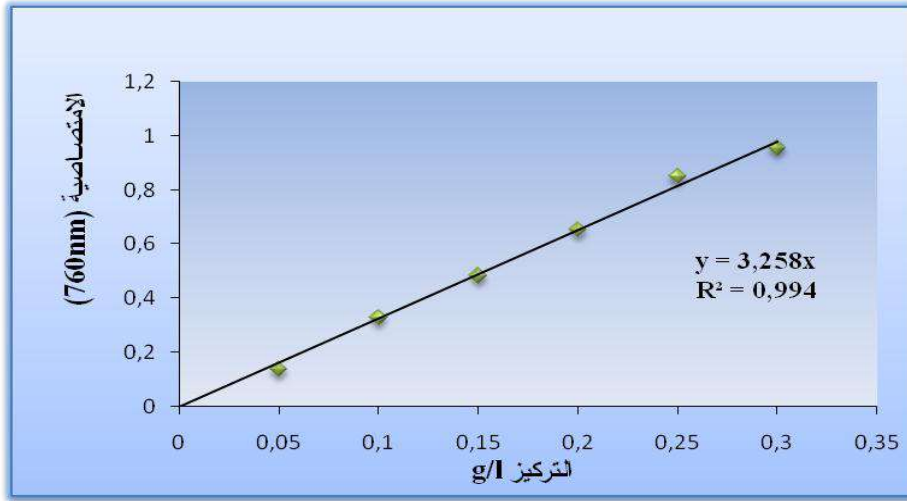
تم تعيين كمية المركبات الفينولية الكلية باستخدام الطريقة اللونية Singleton and Rossi [123]. باستخدام كاشف فولين Folin-Ciocalteu. في وسط قاعدي، يتكون كاشف فولين من حمض فوسفوتنغستينيك ($H_3PW_{12}O_{40}$ acide phosphotungstique) وحمض فوسفوموليبيديك ($H_3PM_{12}O_4$ acide phosphomolybdique) والذي يرجع بواسطة المجموعات المؤكسدة للمركبات الفينولية إلى أكاسيد معدنية (oxydes métalliques) ذات لون أزرق. عند شدة امتصاصية عظمى، تظهر هذه الأكاسيد المعدنية علاقة بكمية المركبات الفينولية الموجودة في العينات [124]. في هذه الطريقة استعملنا حمض الغاليك كمعيار.

✚ تحضير المحاليل المعيارية

حضر محلول معياري من حمض الغاليك بتركيز (0.3g/l)، ثم حضر منه سلسلة عيارية بتركيز (0.05- 0.3 g/l). أخذ 100µl من كل محلول عياري وأضيف إليه 500µl من كاشف الفولين ممدد 10 مرات (500mM)، ثم أضيف 2ml من محلول كربونات الصوديوم 20% (Na_2CO_3)، مزج الناتج وحفظ في درجة حرارة الغرفة لمدة 30 دقيقة، ثم قيست الامتصاصية بجهاز مطياف (UV-1601; UV-visible spectrophotometer; Shimadzu) عند طول الموجة 760nm.

الجدول III.2. تراكيز وامتصاصية المحاليل المعيارية من حمض الغاليك.

الامتصاصية	التركيز (g/l)	
0.136	0.05	1
0.326	0.1	2
0.482	0.15	3
0.653	0.2	4
0.653	0.25	5
0.653	0.3	6



الشكل.4.III. المنحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الغاليك.

✚ تحضير العينات:

أخذ 100µl من كل عينة ممددة 10 مرات وأضيف إليها نفس المحاليل التي اضيفت للمحاليل المعيارية لحمض الغاليك وقيست الامتصاصيات. قدرت كمية المركبات الفينولية الكلية في المستخلصات الميثانولية للعينات من المنحنى القياسي لحمض الغاليك وعبر عنها بالمليغرام من حمض الغاليك المكافئ لكل 100 غرام من الوزن الجاف للمادة النباتية (mg GAE/100g dw). لحساب كمية المركبات الفينولية الكلية طبقنا العلاقة التالية:

$$C (mg/g) = \frac{A}{K} \times F \times \frac{V}{P}$$

(III.2.)

حيث أن:

A: الامتصاصية عند 760nm.

K: هو ميل المنحنى القياسي لحمض الغاليك (GA)، ويساوي إلى 3.258.

F: معامل التمديد بالنسبة للمستخلصات.

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

V: والحجم المذاب فيه الخلاصة الفينولية الخام (20ml).

P: الكتلة الابتدائية للعينة الجافة بالغرام (20g).

III.3.4. تعيين كمية الفلافونويدات الكلية

تم تحديد كمية الفلافونويدات الكلية وفق الطريقة اللونية لكلوريد الألومنيوم التي وصفها Chang et al [125]. اعتمدنا على طريقة Woisky and Salatino [126] مع إدخال بعض التعديلات الطفيفة. النتائج المتحصل عليها عبر عنها بالمليغرام من الروتين المكافئ لكل 100 غرام من الوزن الجاف للمادة النباتية (RE/100g dw).

لحساب كمية المركبات الفلافونويدات الكلية طبقنا العلاقة التالية:

$$C' \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{A'}{K'} \times F' \times \frac{V}{P} \quad (\text{III.3.})$$

حيث أن:

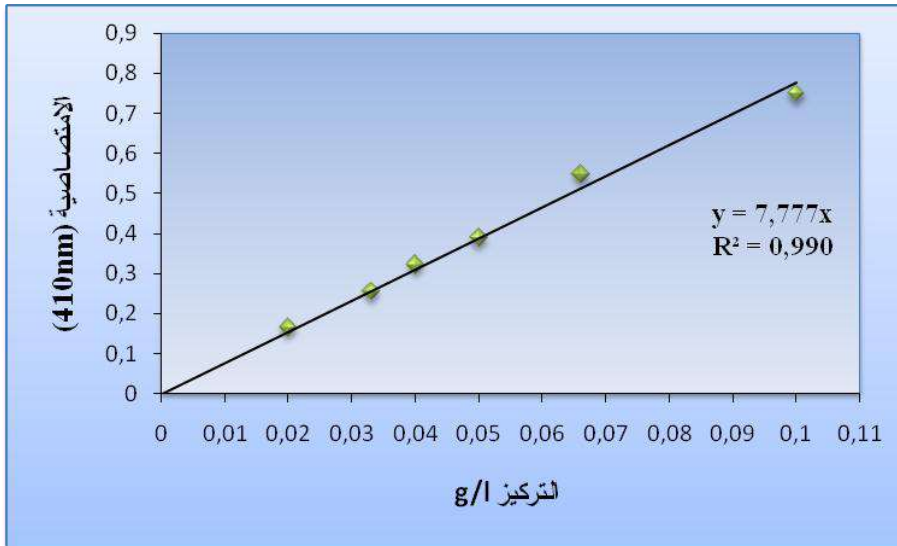
- A' : الامتصاصية عند 410nm.
- K' : هو ميل المنحنى القياسي الروتين (R).
- F' : معامل التمديد بالنسبة للمستخلصات.
- C' : كمية الفلافونويدات الكلية (mg/g).
- V : الحجم المذاب فيه الخلاصة الفينولية الخام (20ml).
- P : الكتلة الابتدائية للعينة بالغرام (20g).

✚ تحضير المحاليل المعيارية

حضر محلول عياري من الروتين بتركيز (0.1g/l)، ثم حضر منه محاليل معيارية بتركيز (0.02- 0.1 g/l). أخذ 1ml من كل محلول عياري وأضيف إليه 1ml من المحلول الميثانولي لثلاثي كلوريد الألومنيوم (10% AlCl₃)، ثم أضفنا 1ml من محلول أسيتات الصوديوم (0.1N CH₃COONa). مزجت المحاليل و حفظت بدرجة حرارة الغرفة، لمدة 40min وقيست الامتصاصية عند طول موجة 410nm.

الجدول.3.III. تراكيز وامتصاصية المحاليل المعيارية من الروتين.

شدة الامتصاص	التركيز (g/l)	
0.165	0.02	1
0.255	0.033	2
0.322	0.04	3
0.389	0.05	4
0.548	0.066	5
0.749	0.1	6



الشكل.5.III. المنحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز الروتين.

✚ تحضير العينات:

أخذ 100µl من كل عينة ممددة 10 مرات وأضيف إليها نفس إضافات المحاليل المعيارية من الروتين وقيست الامتصاصيات. قدرت كمية المركبات الفينولية الكلية في المستخلصات الميثانولية للعينات من المنحنى القياسي لروتين وعبر عنها بالمليغرام من الروتين المكافئ لكل 100 غرام من الوزن الجاف للمادة النباتية (RE/100g dw).

III.5. استخلاص وتقدير كمية بعض العناصر المعدنية

طريقة العمل

مرت عملية استخلاص العناصر المعدنية من التمر بثلاث مراحل حسب طريقة
:[128،127] A.O.A.C (1975)

قبل الحرق:

- وزن بوتقة خزفية فارغة (Creusés) .
- وزن 15g من العينة ونضعها في بوتقة الخزفية.

عند الحرق

نقوم بحرق 15g من العينة (مسحوق النوى أو لحمية التمر) لمدة خمس ساعات بواسطة جهاز
ترמיד على درجة حرارة 550°C .

بعد الحرق

نضع البوتقات الخزفية في مجفف dessiccateur لمدة نصف ساعة، ثم نزنها و هو وزن
الوعاء بالإضافة إلى رماد العينة. نضيف لها 5ml من حمض النتريك المركز 65% و نتركها مدة ثلاث
ساعات، ثم نقوم بترشيحها باستعمال ورق ترشيح بدون رماد في حوجلة سعتها 100ml بها القليل من
الماء ثنائي التقطير، نقوم بغسل المتبقي على ورقة الترشيح ثلاث مرات بالماء ثنائي التقطير ، ثم نملا
الحوجلة بالماء ثنائي التقطير إلى الخط الموافق، و في الأخير نتحصل على محلول يحتوي على الأملاح
المعدنية نعايرها بمطياف الامتصاص الذري.

و لتقدير كمية الرماد و المادة العضوية واستنتاج نسبتيهما في كل من لحمية ونوى التمر نتبع خطوات
الحساب التالية:

- 1- وزن البوتقة فارغة نظيفة = P_0
- 2- وزن البوتقة + العينة (قبل الاحتراق) = P_1
- 3- وزن العينة = $1-2 = P_0 - P_1$
- 4- وزن البوتقة + العينة (بعد الاحتراق) = P_2
- 5- وزن الرماد = $1-4 = P_0 - P_2$
- 6- % للرماد = $3/5 = (P_0 - P_1) / (P_0 - P_2)$
- 7- وزن المادة العضوية = $4-2 = P_1 - P_2$
- 8- % للمادة العضوية = $3/7 = (P_0 - P_1) / (P_1 - P_2)$

III.6. استخراج زيت النوى و تعيين خصائصه و مكوناته

III.1.6. استخراج زيت النوى و تعيين مردوده

طريقة استخراج الزيت

نزن كتلة مضبوطة 100g من العينات الخمسة المدروسة (مسحوق النوى)، حيث تتم عملية الاستخلاص باستعمال مذيب عضوي والمتمثل في الهكسان بواسطة جهاز سوكسلي soxhlet (استخلاص صلب سائل)، بحيث يتم الاستخلاص المتواصل لمدة 6 ساعات. بعد عملية الاستخلاص يتم تبريد الخلاصة الدهنية ثم يضاف لها كمية من كبريتات الصوديوم اللامائية Na_2SO_4 للتخلص من آثار الماء، بعدها يرشح المحلول، يبخر المذيب تحت التفريغ عند $40^\circ C$ بواسطة جهاز التبخير الدوار Rotavapeur فنتحصل على الزيت، نحفظه عند درجة حرارة $6^\circ C$ لحين إجراء الدراسة التحليلية عليه.

✚ تعيين مردود استخلاص الزيت

تم حساب المردود الزيوت المستخلصة من العينات المدروسة حسب العلاقة التالية:

$$\text{مردود الزيت \%} = \frac{\text{كتلة الزيت المستخلص}}{\text{كتلة مسحوق التمر}} \times 100 \quad (\text{III.4.})$$

III.2.6. الدلائل الفيزيائية والكيميائية للزيوت

III.1.2.6. الثوابت الطبيعية (الفيزيائية) لزيوت نوى التمر

تحدد الثوابت الطبيعية نوع الزيت ودرجة نقاوته، ونظرا لأن الزيوت لا تعتبر طبيعيا مواد متجانسة لاحتوائها على العديد من الأحماض الدهنية والجليسيريدات الثلاثية فأنها تكون دائما في حدود معينة وليست رقما ثابتا ولكنها على أي حال تسمى ثوابت الزيوت [129].

ومن الثوابت الفيزيائية ما يلي:

III.1.1.2.6. الكثافة النوعية (الوزن النوعي)

تعرف بأنها النسبة بين وزن حجم معين من الزيت عند درجة حرارة معينة إلى وزن نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة (أو عند درجة حرارة 15.5°C) [129] (أو عند درجة حرارة 20°C) [130].

ومن معرفة قيمة الكثافة يمكن تقدير ما يلي:

- درجة نقاوة الزيت أو الدهن

- حساب وزن الزيت في الأوعية المعروفة الحجم [129].

ويتم تعيين الكثافة النوعية عمليا وذلك بحساب كتلة حجم معين من الزيت ونقوم أيضا بحساب كتلة نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة.

في حالة استخدام درجة حرارة θ أعلى من درجة الحرارة القياسية نستخدم العلاقة التالية:

$$d_4^{20} = d_4^t + (\theta - 20) \times 0.00068 \quad (\text{III.5.})$$

d_4^{20} : الكثافة عند 20°C ،

d_4^t : الكثافة عند درجة حرارة المخبر،

θ : درجة حرارة المخبر،

0.00068: معامل تغير الكثافة عند تغيير درجة الحرارة بمقدار 1 درجة مئوية.

III.2.1.2.6. قرينة الانكسار η_D^{20}

يسمى أيضا معامل الانكسار Indice de Réfraction وهو النسبة بين جيب زاوية السقوط وجيب زاوية الانكسار عندما يمر شعاع ضوئي لموجة طولها 589.3nm من الهواء إلى الزيت عند درجة حرارة معينة. وتقدر قرينة (معامل) الانكسار عند 20°C في حالة الزيوت، وعند 40°C في حالة الدهون الصلبة [130]. يستخدم لقياس قرينة الانكسار مقياس قرينة الانكسار (Réfractomètre) حيث يمكن قراءة قرينة الانكسار مباشرة عند وضع عينة من السائل بين صفيحتين مصنوعتين من الزجاج [131]. في حالة استخدام درجة حرارة θ أعلى من درجة الحرارة القياسية نستخدم العلاقة التالية:

$$\eta_D^{20} = \eta_D^\theta + (\theta - 20) \times 0.0035 \quad (\text{III.6.})$$

η_D^{20} : قرينة الانكسار عند 20°C ،

η_D^θ : قرينة الانكسار عند درجة حرارة المخبر،

θ : درجة حرارة المخبر،

0,0035: معامل تغير قرينة الانكسار عند تغيير درجة الحرارة بمقدار 1 درجة.

III.2.2.6. الدلائل الكيميائية للزيوت

III.1.2.2.6. قيمة الحموضة

هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في واحد غرام من الزيت أو الدهن، وهو يعطي فكرة عن نسبة الأحماض الدهنية الحرة و معرفة مدى تحلل الجلسريدات الموجودة في الزيت ويعطي هذا التقدير بصفة عامة دليل على صلاحية الزيوت للأكل [129-131].

يتم تعيين قيمة الحموضة عمليا وفق معيار (AFNOR NFT 60-204) [132]. وذلك بإذابة كتلة قدرها 0.2g من الزيت في 10ml من الهكسان ثم إضافة قطرات من كاشف الفينول فتالين، عويز المحلول بهيدروكسيد البوتاسيوم KOH الكحولي عياريته (0.01 N) حتى الوصول إلى نقطة التعادل، ونسجل حجم القاعدة اللازم. ويحسب قيمة الحموضة من العلاقة التالية:

$$IA = \frac{V \times N \times 56.1}{m}$$

(III.7.)

حيث:

IA : قيمة الحموضة،

V : هو حجم محلول هيدروكسيد البوتاسيوم اللازم للمعايرة بالمليتر،

N : عيارية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم،

m : كتلة عينة الزيت بالغرام،

56.1: الوزن الجزيئي لهيدروكسيد البوتاسيوم.

III.2.2.2.6. الرقم اليودي

هو عدد غرامات اليود (أو الهالوجين المكافئ) الممتص بواسطة 100 غرام من الزيت أو الدهن، وهو يقيس في الواقع عدد الروابط المزدوجة الموجودة والتي تدل على درجة عدم التشبع [31، 68، 49، 40]. وجرى الاختبار بطريقتين هما:

- طريقة ويجس **Wij's** ويستخدم فيها محلول أحادي كلوريد اليود (ICI)،

- طريقة هانس **Hanus** ويستخدم فيها محلول أحادي بروميد اليود (IBr).

كلما زادت قيمة قرينة اليود دلت على زيادة عدد الروابط المزدوجة وبالتالي دل ذلك على زيادة عدم التشبع ويعني ذلك أن المادة الدهنية تحتوي على نسبة عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة أو أن الزيت سائل في درجة حرارة الغرفة. و يكون الزيت جاف عند الرقم اليودي أكبر من 130 و نصف جاف عند الرقم اليودي 90-130 و غير جاف عند قرينة اليود أقل من 90 [129].

طريقة العمل

يحسب الرقم اليودي وفق معيار (AFNOR NF T 60-203) [132] كالتالي:

حلت كتلة مضبوطة قدرها 0.2g من الزيت في 15ml من $CHCl_3$ في إرلينة سعة 250ml أضيف لها 15ml من محلول **Wij's**. أغلقت الإرلينة بسدادة و تركت في الظلام لمدة ساعة، أضيف لها بعد ذلك 10ml من محلول مائي ليويديد البوتاسيوم KI (10%) و 150ml من الماء المقطر. مزجت جيدا و عويرت بمحلول ثيوسلفات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ (0.4 N) حتى يبدأ اللون الأحمر في الاختفاء و الوصول إلى اللون الأصفر الباهت حيث نستعمل النشاء ككاشف. تحسب الرقم اليودي من العلاقة:

$$\text{II} = \frac{(N_0 V_0 - N_1 V_1) \times 12.69}{m} \quad (\text{III.8.})$$

حيث أن:

II: الرقم اليودي،

N_0 : عيارية محلول W_{ij} 's،

V_0 : حجم محلول W_{ij} 's بالمليتر،

N_1 : عيارية ثيوسلفات الصوديوم،

V_1 : حجم ثيوسلفات الصوديوم بالمليتر،

m: كتلة عينة الزيت بالغرام،

III.3.2.2.6. قيمة الأستر

تعرف على أنها عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصين غرام واحد من الزيت المتعادل (أي الجليسريد الثلاثي) الخالي من الأحماض الدهنية [129]. تحسب قيمة الأستر من العلاقة:

$$IE = IS - IA$$

(III.9.)

حيث أن:

IE: قيمة الأستر،

IS: قيمة التصين،

IA: قيمة الحموضة.

III.4.2.2.6. قيمة التصين

هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصين غرام واحد من الزيت أو الدهن ويمكن التنبؤ من خلاله على الكتلة الجزيئية المتوسطة للجليسريد الثلاثي، وكذلك الكتلة الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية التي تحويها الزيوت، كما يعطينا معلومات عن طول السلسلة الكربونية للأحماض الدهنية [129-131].

طريقة العمل

يتم تعيين قيمة التصبن للزيوت عمليا وفق معيار (AFNOR NF T 60-206) [132] كالتالي
أضيف 20ml KOH الكحولي (0.2N) إلى 0.4g من العينة المدروسة، ربط مكثف مرتد إلى دورق
التفاعل، يغلى المزيج حتى التصبن لمدة نصف ساعة، ترك المزيج يبرد ثم عوبر بوجود كاشف فينول
فتالين بواسطة 0.1N HCl، أجري اختبار عينة الشاهد بنفس الشروط و عوض في القانون التالي:

$$IS = \frac{(V_0 - V) \times N \times 56.1}{m} \quad (III.10.)$$

حيث أن:

IS: قيمة التصبن،

V_0 : حجم محلول HCl المستعمل في تجربة المقارنة بالمليتر (بدون استعمال الزيت)،

V: حجم محلول HCl بالمليتر اللازم لتعديل المحلول الصابوني،

N: عيارية محلول HCl،

m: كتلة عينة الزيت بالغرام،

56.1: الوزن الجزيئي لهيدروكسيد البوتاسيوم.

من خلال قيم قرينة التصبن يمكن استنتاج قيم الكتل الجزيئية المتوسطة للجليسيريدات الثلاثية M_{moy}^{TG}
حسب العلاقة التالية:

$$M_{moy}^{TG} = \frac{3 \times 56110}{IS} \quad (III.11.)$$

وكذا قيم الكتل الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية المكونة للجليسيريدات الثلاثية M_{moy}^{AG} حسب العلاقة
التالية:

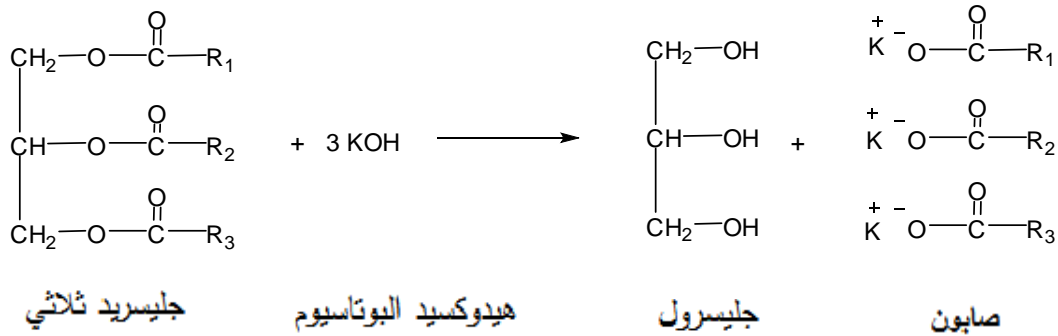
$$M_{moy}^{AG} = \frac{M_{moy}^{TG} - 38}{3} \quad (III.12.)$$

III.3.6. دراسة التركيب الحمضي الدهني (تحليل الأحماض الدهنية)

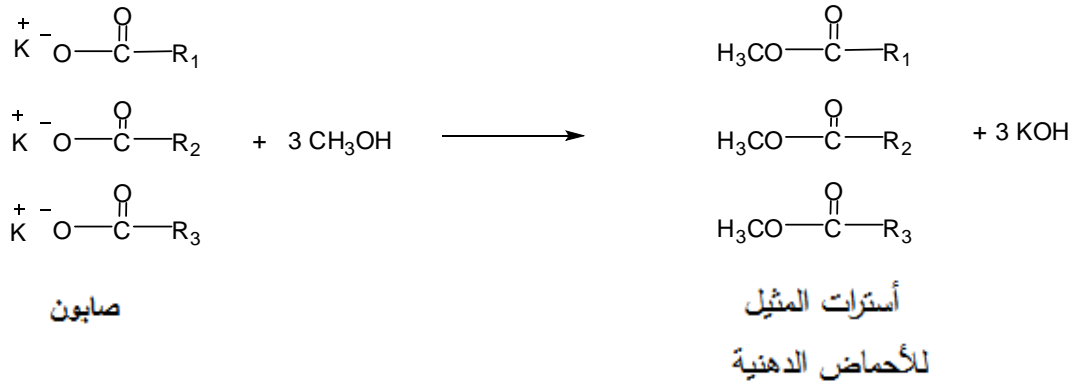
III.1.3.6. تحضير أسترات الميثيل للأحماض الدهنية

طريقة العمل

تحضر الأسترات عمليا وفق الطريقة المعيِّرة (AFNOR NF T 60-233) [132] كالتالي:
 في دورق 100ml نضع كتلة مضبوطة قدرها 0.5g من الزيت ثم نضيف 10ml من الميثانول وبعدها نضيف 20ml من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH الميثيلي (5.6g في 100ml ميثانول)، ربط مكثف مرتد إلى دورق التفاعل، يغلى المزيج لمدة 20 دقيقة، بعد التبريد نقوم باستخلاص سائل-سائل بواسطة 20ml هكسان تعاد العملية ثلاث مرات، ونجمع الطبقة العضوية ثم نقوم بغسلها عدة مرات بواسطة 20ml ماء مقطر حتى يصبح pH الطبقة المائية متعادل pH=7 وذلك باستعمال ورق الـpH. نجفف الطور العضوي باضافة كمية من كبريتات الصوديوم اللامائية Na₂SO₄ ثم نرشح ونقوم بتبخير المذيب عند 40°C تحت الضغط، تذاب الأسترات الميثيلية الناتجة في 2ml من ثنائي إيثيل إيثر وتحفظ في الثلاجة لحين القيام بالتحليل بواسطة تقنية كروماتوغرافيا الطور الغازي CPG.
 ويتم التحضير الأسترات وفق التفاعلين التاليين:



الشكل. III.6. تفاعل تصبن الجليسيريدات الثلاثية.



الشكل.III.7. تفاعل تشكل الأسترات الميثيلية للأحماض الدهنية

III.2.3.6. تحليل أسترات الميثيل للأحماض الدهنية

أجري تحليل أسترات الميثيل باستخدام جهاز كروماتوغرافيا الغازية (CPG) للعينات الخمسة لأسترات الميثيل للزيوت المدروسة وفق الشروط:

- الجهاز Delsi gaz-chromatography،
- نوع الكاشف: اللهب المؤين FID،
- درجة حرارة الكاشف: 250°C،
- درجة حرارة الحاقن: 250°C،
- درجة حرارة العمود (الفرن) المبرمجة: 150°C إلى 200°C (2°C/min)،
- نوع العمود الشعري: mega 10،
- طول العمود الشعري: 25m،
- كمية العينة المحقونة : 0.5µl،
- المحل: الهكسان،
- نوع الغاز الخامل: الهليوم (He).

الفصل الرابع

نتائج و مناقشة

IV. النتائج والمناقشة

IV.1. تعيين نسبة النواة إلى الثمرة

نلاحظ من خلال النتائج المتحصل عليها في الجدول IV.1. أن نسبة النوى في التمرات تتراوح ما بين 9.73% إلى 20.53%، حيث أقل نسبة لصنف غرس و أكبر نسبة لصنف دقلة بيضاء بينما 9.82% لصنف دقلة نور و 13.14% لصنف تيمجوهرت و 15.03% لصنف تفزوين.

الجدول IV.1. يمثل نسبة النوى إلى التمر في العينات المدروس.

صنف	وزن 10 تمرات (g)	وزن لحم 10 تمرات (g)	وزن نوى 10 تمرات (g)	نسبة النوى إلى التمر %
دقلة نور	78.7973	71.0590	7.7383	9.82
دقلة بيضاء	71.7605	57.0287	14.7318	20.53
غرس	84.5368	76.3120	8.2248	9.73
تفزوين	71.4622	60.7233	10.7389	15.03
تيمجوهرت	92.5782	80.4150	12.1632	13.14

و النسب المتحصل عليهم متقاربة مع نتائج دراسة ذكرت أن نسبة وزن النوى إلى التمر تتراوح ما بين 10% و 15% [134].

من معايير تقييم جودة التمور: وزن الثمرة، وزن لحمية ثمرة، نسبة وزن الأنوية إلى التمر حسب دراسات تمت على تمور جزائرية و مصرية و عراقية [135-137]، بحيث لدينا:

✚ وزن الثمرة:

- صغيرة: أقل من 6g: صفات غير جيدة (سيئة)،

- متوسطة: 6-8g: مقبولة

- كبيرة: أكبر من 8g: صفات جيدة

✚ وزن لحمية ثمرة:

- صغيرة: أقل من 5g: صفات غير جيدة (سيئة)،
- متوسطة: 5-7g: مقبولة
- كبيرة: أكبر من 7g: صفات جيدة

✚ نسبة وزن الأنوية إلى التمر:

- صغيرة: أقل من 10%: صفات جيدة
- متوسطة: 10-18%: مقبولة
- كبيرة: أكبر من 18%: صفات غير جيدة (سيئة)،

حسب هذه المعايير يمكن تصنيف التمور المدروسة كما يلي: دقلة نور وغرس لهما صفات جيدة و لهذا فهما لهما قيمة اقتصادية و استهلاكية كبيرة و خاصة دقلة نور. تفزيون و تيمجهورت لهما صفات مقبولة و لهذا لهما قيمة اقتصادية و استهلاكية متوسطة محليا. و في الأخير دقلة بيضاء لها مواصفات سيئة ولذا فان قيمتها الاقتصادية و الاستهلاكية قليلة بالنسبة للإنسان.

IV.2. تقدير كمية المركبات الفينولية و الفلافونويدات الكلية

قدرت كمية المركبات الفينولية باستعمال المنحنى القياسي لحامض الغاليك Gallic acid كما في الشكل.III.4. إذ حسبت كمية المركبات الفينولية بالمليغرام على أساس حامض الغاليك المكافئ/100 غرام من الوزن الجاف (GAE/100g dw). يبين الجدول.IV.2. أن الكمية الكلية للمركبات الفينولية للمستخلصات ميثانولية لعينات الجزء اللحمي للتمر المدروسة تتراوح ما بين (41.8-84.73mg GAE/100 g). حيث سجلنا أعلى قيمة لكمية المركبات الفينولية لصنف دقلة بيضاء بمقدار 84.73. وأدنى قيمة لصنف تيمجهورت بمقدار 41.8. وبلغت القيم في كل من تفزيون، دقلة نور وغرس 50.73، 55.02 و 59.16 (mg GAE/100 g) على التوالي.

الجدول.2.IV. المحتوى الكلي للفينولات و الفلافونويدات في المستخلصات الميثانولية للعينات.

100*الفينولات/الفلافونويدات	تركيز الفلافونويدات الكلية		تركيز الفينولات الكلية		التركيز العينات
	التركيز (mg/100g)	التركيز (mg/ml)	التركيز (mg/100g)	التركيز (mg/ml)	
23.555	12.96	0.1296	55.02	0.5502	دقلة نور
16.641	14.10	0.141	84.73	0.8473	دقلة بيضاء
16.227	9.60	0.096	59.16	0.5916	غرس
14.82	7.52	0.0752	50.73	0.5073	نفرين
27.272	11.40	0.114	41.80	0.418	تيمجهورت

نلاحظ من النتائج المتحصل عليها أن جميع العينات المدروسة تحتوي على كمية معتبرة من المركبات الفينولية. وجدنا أن النتائج الحالية أعلى بكثير من النتائج المتحصل عليها في دراسة قام بها Mansouri et al [54]. الذين وجدوا أن محتوى الكلي للمركبات الفينولية لسبع أصناف من التمور الجزائرية لمنطقة غرداية (Akerbouche, Deglet-Nour, Ough-erouss, Tantbouchte, Tafiziouine, Tazerzait) تتراوح ما بين (2.49-8.36 mg GAE/100g dw)، كذلك بالنسبة لدراسة قامت بها Biglari et al عند دراستهم لثمانى أصناف من التمور الايرانية، وجدوا محتوى الكلي للمركبات الفينولية لسبع أصناف يتراوح ما بين (2.89-6.64 mg GAE/100g dw) ماعدا في نوع واحد Kharak (141.35 mg GAE/100g dw) [59]. وأقل من نتائج متحصل عليها في دراسات أخرى، وجدوا Zahia Benmeddour et al أن قيم المحتوى الكلي للمركبات الفينولية تتراوح ما بين (226-955 mg GAE/100g dw) من الوزن الجاف، بينما في الوزن الرطب تراوحت القيم من (167-709 mg GAE/100g fw) لعشرة أصناف من التمور الجزائرية لمنطقة طولقة في ولاية بسكرة [138]. أما بالنسبة لـ Al-Farsi et al. ذكر أن قيم المحتوى الكلي للفينولات يتراوح

ما بين (246 - 172 mg GAE/100g dw) لثلاث أصناف من التمور العمانية [64]. أي أن النتائج المتحصل عليها أقل من النتائج المذكورة في الدراستين السابقتين.

أن الاختلاف في المحتوى الكلي للمركبات الفينولية يختلف باختلاف الأصناف المدروسة، نوعية التربة المغروسة فيها، طريقة الري، ظروف البيئية، الطرق التحليل، المركبات القياسية المستعملة، اختلاف طرق الاستخلاص ومذيبات الاستخلاص المستخدمة كما أن الفينولات قد تكون ذات طبيعة قطبية وغير قطبية اعتماداً على ظروف استخلاص هذه المركبات و أن تركيز الفينولات في المستخلصات يعتمد على نوع المذيب المستعمل.

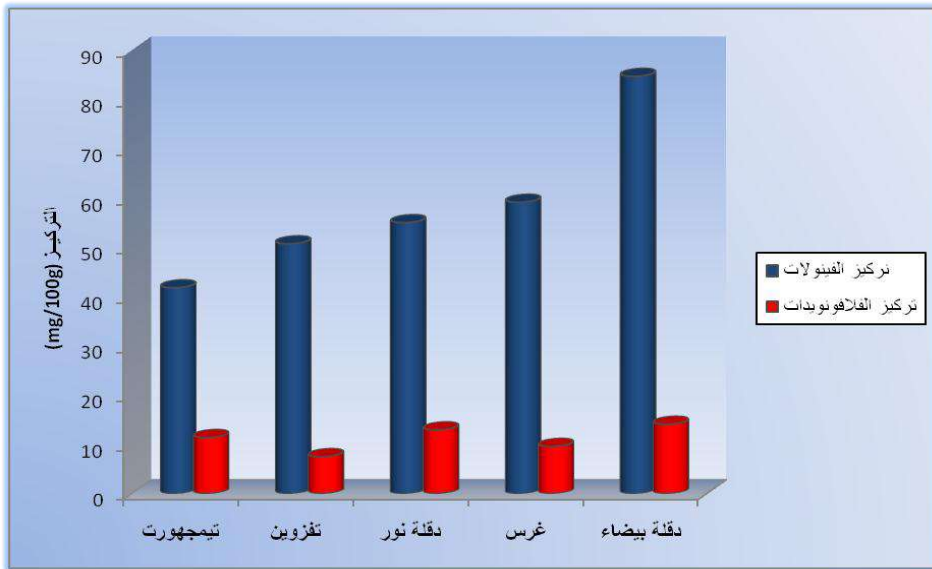
وعند مقارنة كمية المركبات الفينولية المتحصل عليها في هذه الدراسة مع بعض الفواكه المدروسة من قبل Qusti et al نجد أنها أقل منها في حالة استخلاصها جافة، بحيث احتواء العنب الأحمر، التين، الموز، العنب الأبيض، الرومان على (569.98 ، 486.18 ، 211.86 ، 313.84 ، 513.06 mg GAE/100g dw) على التوالي. و أعلى منها في حالة استخلاصها طازجة ما عدا العنب الأحمر حيث احتواء العنب الأحمر، التين، الموز، العنب الأبيض، الرومان على (150.69 ، 29.26 ، 14.04 ، 33.50 ، 76.93 mg GAE/100g fw) على التوالي [139].

قدرت كمية الفلافونويدات الكلية باستعمال المنحنى القياسي لروتين Rutin كما في الشكل III.5. إذ حسبت كمية الفلافونويدات الكلية بالمليغرام على الروتين أساس المكافئ/100 غرام من الوزن الجاف (GAE/100g dw). يبين الجدول IV.2. أن كمية الفلافونويدات الكلية للمستخلصات ميثانولية لعينات الجزء اللحمي للتمر المدروسة تتراوح ما بين (7.52-14.10 mg RE/100 g). حيث سجلنا أعلى قيمة لصنف دقلة بيضاء بمقدار 14.10، وأدنى قيمة لصنف تقزوين بمقدار 7.52. وبلغت القيم في كل من غرس، تيمجهورت و دقلة نور 9.6 ، 11.4، و 12.96 (mg RE/100 g) على التوالي. وجدنا

أن النتائج المتحصل عليها أقل من النتائج المتحصل عليها في دراسة قام بها Singh et al [140] الذين وجدوا أن محتوى الكلي للفلافونويدات لثلاث أصناف من التمور سلطنة عمان في مرحلتى الرطب و النضج تتراوح ما بين (19-66mg CE /100g dw) على أساس كتيشين المكافئ/100 غرام من الوزن الجاف، حيث أن كميتها في مرحلة الرطب أكبر من مرحلة النضج وهذا ممكن أنها تفككت بفعل عملية التجفيف عند مرحلة النمو [140]. و أيضا وجدوا Benmeddour et al

كمية الفلافونويدات تتراوح ما بين (22.5-299mg QE /100g Fw) على أساس كرستين المكافئ/100 غرام من الوزن الجاف [138]. ولكن أكبر من النتائج التي تحصل عليها El-Rayes في دراسة ثلاث أصناف سعودية حيث وجد كمية الفلافونويدات محصورة بين (2.13-4.47 mg QE/100g dw) [141].

عند مقارنة كمية الفلافونويدات بالنسبة إلى كمية المركبات الفينولية كما هو مبين في الشكل IV. 1. في العينات المدروسة، نجدها معتبرة. حيث تراوحت النسبة من 14.82 إلى 27.272 لصنفين غرس وتيمجهورت على التوالي.



الشكل IV.1. المقارنة بين الكمية الكلية للفينولات والفلافونويدات في المستخلصات الجزء اللحمي للتمر.

IV.3. تقدير كمية الرماد و المادة العضوية

من خلال النتائج المتحصل عليها و المدونة في الجدول IV.3، نلاحظ أن النسبة المئوية للمادة العضوية كبيرة حيث تجاوزت نسبة 90% من وزن الكلي للحمية التمر في جميع الأصناف ما عدا صنف تفزيون فكانت مساوية إلى 84.894%. أما بالنسبة إلى الأنوية كل النسب تجاوزت 97%.

تحتوي المادة العضوية في لحمية التمر على نسبة كبيرة من كربوهيدرات، الرطوبة، و نسبة أقل من البروتين و نسبة ضعيفة من المادة الدهنية و هذا طبعا حسب نوعية التمور لينة أو نصف لينة أو جافة [29].

الجدول.3.IV. تقدير كمية الرماد و المادة العضوية في مختلف لحمية التمر للأصناف المدروسة و أنويتها.

الصف	المادة الإبتدائية (g)	المادة العضوية (g)	نسبة مادة العضوية	الرماد (g)	نسبة الرماد %
لحمية التمر					
دقلة نور	15.2956	14.9461	97.715	0.3495	2.285
دقلة بيضاء	15.2855	14.9253	97.644	0.3602	2.356
غرس	15.2683	14.98	98.112	0.2811	1.888
تفزيون	15.2255	12.9255	84.894	2.30	15.106
تيمجهورت	15.2480	13.76	90.241	1.488	9.759
نوى التمر					
دقلة نور	15.2246	15.0802	99.051	0.1444	0,95
دقلة بيضاء	15.0061	14.674	97.787	0.3315	2.213
غرس	15.2424	15.1036	99.09	0.1388	0.910
تفزيون	15.2240	15.0698	98.99	0.1542	1.013

الرماد يمثل المادة اللاعضوية أو المعدنية ، فكانت نسبته المئوية في لحمية التمر كانت عالية مقارنة مع نسبته المئوية في الأنوية ماعدا في صنف دقلة بيضاء فكانت متقاربة. القيم تراوحت من 1.888% إلى 15.106% بالنسبة إلى لحمية التمر، فكانت أقل نسبة لصنف غرس و أكبرها لصنف تفزيون، و 2.285%، 2.356%، 9.759% للأصناف دقلة نور، دقلة بيضاء، تيمجهورت على التوالي. تعتبر النتائج المتحصل عليها في الأصناف دقلة نور، دقلة بيضاء، غرس مشابهة لنتائج متحصل عليها في عدة دراسات منها دراسة قام بها Besbes et al حول ثلاث تمور تونسية دقلة نور 2.69%، علق

1.98%، كنتشي 1.20%. ودراسة أخرى قام بها Ben Salah Mohamed et al حول خمسة عشرة نوع من التمورر التتوسية وجدوا أن نسب الرماد تتراوح ما بين 1.95% إلى 4%، وأيضاً دراسة قام بها Saad et al حول 11 نوع من التمورر السعودية وجدوا أن النسب تتراوح ما بين 1.96% إلى 2.88% [144-142].

نستنتج أن لحمية التمورر المدروسة غنية جداً بالمادة المعدنية وخاصة صئفي تفزوين و الغرس. النسب المئوية للرماد في الأنوية المدروسة كانت 0.91%، 0.95%، 1.013%، 2.213% للأصناف غرس، دقلة نور، تفزوين، دقلة بيضاء على التوالي. هذه النتائج قريبة من النتائج التي تحصل عليها Saad et al حيث وجدوا أن نسب الرماد تتراوح ما بين 0.99% إلى 1.40% [144].

IV.4. تقدير كمية بعض العناصر المعدنية

نلاحظ من خلال النتائج المتحصل عليها في الجدول IV.4. أن قيم المعادن المتحصل عليها في لحمية التمر أن قيم المنغنيز Mn تراوحت ما بين 0.5 إلى 1.1ppm ، بالنسبة إلى الكروم Cr القيم كانت ما بين 0.034 إلى 0.2ppm، بالنسبة إلى الزنك أقل قيمة 42ppm أكبر قيمة 59ppm، بالنسبة إلى النحاس كانت أقل قيمة 0.27ppm أكبر قيمة 0.69ppm، بالنسبة إلى الصوديوم كانت أقل قيمة 14ppm و أكبر قيمة 20.2ppm.

وكان ترتيب الأصناف حسب كمية المعادن المدروسة كما يلي:

- بالنسبة إلى Mn: دقلة بيضاء < غرس < دقلة نور < تفزوين، تمجهورت.
- بالنسبة إلى Cr: تفزوين < دقلة نور < غرس < دقلة بيضاء < تمجهورت.
- بالنسبة إلى Zn: تمجهورت < غرس < دقلة بيضاء < دقلة نور < تفزوين.
- بالنسبة إلى Cu: دقلة بيضاء < غرس < تفزوين < دقلة نور < تمجهورت.
- بالنسبة إلى Na: تفزوين < تمجهورت < دقلة بيضاء < غرس < دقلة نور.

الجدول.4.IV. تقدير بعض العناصر المعدنية في مختلف لحمية التمر للأصناف المدروسة و أنويتها.

العناصر المعدنية					
Na	Cu	Zn	Cr	Mn	(ppm)
الصف					
اللحمية التمر					
14.0	0.33	43.00	0.111	0.6	دقلة نور
15.7	0.69	45.5	0.059	1.1	دقلة بيضاء
15.6	0.43	49.00	0.088	0.7	غرس
20.2	0.38	42.00	0.200	0.5	تفزيون
16.3	0.27	59.00	0.034	0.5	تمجوهرت
نوى التمر					
17.6	7.66	16.25	0.119	1.1	دقلة نور
18.4	1.07	30.00	0.059	1.5	دقلة بيضاء
19.0	7.63	39	0.055	1.2	غرس
18.4	10.59	59	0.067	0.8	تفزيون

في نوى التمر إن قيم المنغنيز Mn تراوحت ما بين 0.8 إلى 1.5ppm ، بالنسبة إلى الكروم Cr القيم كانت ما بين 0.055 إلى 0.119ppm، بالنسبة إلى الزنك أقل قيمة 16.25ppm أكبر قيمة 59ppm، بالنسبة إلى النحاس كانت أقل قيمة 1.07ppm أكبر قيمة 10.59ppm، بالنسبة إلى الصوديوم كانت أقل قيمة 17.6ppm و أكبر قيمة 19ppm.

نلاحظ أن كمية عنصر المنغنيز في لحمية أقل منها في الأنوية و كمية الكروم متقاربة، أما بالنسبة الزنك فكانت في اللحمية أكثر، و النحاس في اللحمية أقل، و الصوديوم متقاربة. النتائج المتحصل عليها عليها مشابهة و متقاربة لبعض الدراسات السابقة [144-146].

IV.5. تعيين مردود استخلاص الزيت

ويتم تلخيص قيم نسبة (مردود) الزيت في العينات المدروسة في جدول 5.IV.

جدول 5.IV. يمثل نسبة الزيت المستخلص في العينات الخمسة المدروسة (وزن/وزن w/w)

مردود (نسبة) الزيت %	صنف
5.20	دقلة نور
5.64	دقلة بيضاء
5.05	غرس
5.35	تفزيون
6.08	تيمجوهرت

إن نسبة الزيت في العينات المدروسة كانت محصورة في المجال (5.05-6.08) %، حيث بلغت نسبة الزيت 6.08 % بالنسبة لعينة تمجوهرت وهي تمثل أعلى نسبة في العينات المدروسة، و 5.64 % بالنسبة لعينة دقلة بيضاء و 5.35 % بالنسبة لعينة تفزيون و 5.2 % بالنسبة لعينة دقلة نور بينما لم تتعدى نسبة الزيت في عينة غرس 5.05 %. وهذه النتائج أقل من التي ذكرت في دراسة لـ Besbes et al و Ali Al-Farsi et al و Al-Hooti et al [147،22،89]، حيث كان مردود الزيت مستخلص من 7% إلى 12%، وهو مستحضر تجميلي، دوائي، منتج غذائي، و لديه تطبيقات صناعية [22].

IV.6. الدلائل الفيزيائية والكيميائية للزيوت

نقوم بتلخيص نتائج الدلائل الكيميائية والفيزيائية للزيوت والدهون في الجدول 6.IV. الزيوت المستخلصة لونها أصفر (أصفر مخضر إلى أصفر محمر)، حيث أن كل الزيوت المستخلصة سائلة في درجة حرارة الغرفة ويعود ذلك إلى احتوائها على الأحماض الدهنية غير المشبعة.

نلاحظ أن قيم قرينة الإنكسار متقاربة في جميع الأصناف محصورة بين 1.4778 و 1.4801، وهذه النتائج مشابهة للنتائج التي ذكرت في دراسة Al-Farisi et al [22]. و بالنسبة لقيم الكثافة النوعية محصورة بين 0.8836 و 0.9295.

جدول.6.IV. يوضح الثوابت الفيزيائية والكيميائية لزيوت العينات المدروسة.

دقلة نور	دقلة بيضاء	غرس	تفزيون	تيمجوهرت	صنف الثوابت
1.4778	1.480	1.4792	1.4801	1.4789	η_D^{20}
0.8994	0.9047	0.8836	0.9206	0.9295	d_4^{20}
1.35	1.39	1.36	1.30	1.38	IA (mg _{KOH} /1g fat)
204.84	209.84	212.85	207.77	215.87	IS(mg _{KOH} /1g fat)
70.16	72.96	74.80	74.39	67.22	II(mg/1g fat)
203.49	208.45	211.49	206.47	214.49	IE(mg _{KOH} /1g fat)
821.76	802.18	790.83	810.17	779.77	M_{moy}^{TG} (g/mol)
261.25	254.72	250.94	257.39	247.25	M_{moy}^{AG} (g/mol)

بالنسبة لقيم قيمة الحموضة فهي محصورة بين 1.3 و 1.39 وهو يدل على نسبة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في الزيوت المدروسة و نستنتج قلة الأحماض الدهنية الحرة في العينات المدروسة، حيث لم تتعدى (IA<2) ومنه فهي تعتبر زيوت متعادلة غذائية، وأيضاً يشير إلى أنه يمكن تخزين الزيت لمدة طويلة دون تدني نوعيته و جودته [148].

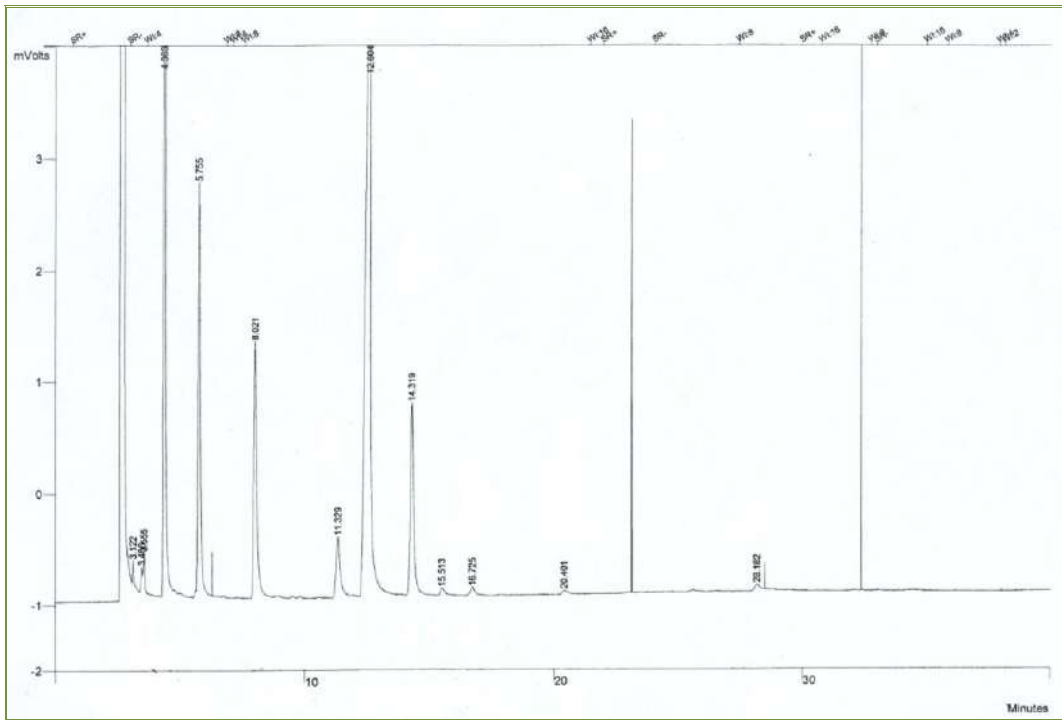
أما في ما يخص قيمة التصبن فهي محصورة بين 204.84 و 215.87 وهذا يدل على أنه يحتوي كمية كبيرة من الوزن الجزيئي المنخفض لـ triacylglycerol وهذه النتائج مماثلة لـ canola oil [149]، و raspberry seed oil [150]، و P. canariensis seed oil [151].

ومن خلال قيمة التصبن يمكن استنتاج قيم الكتل الجزيئية المتوسطة للجليسريدات الثلاثية M_{moy}^{TG} .

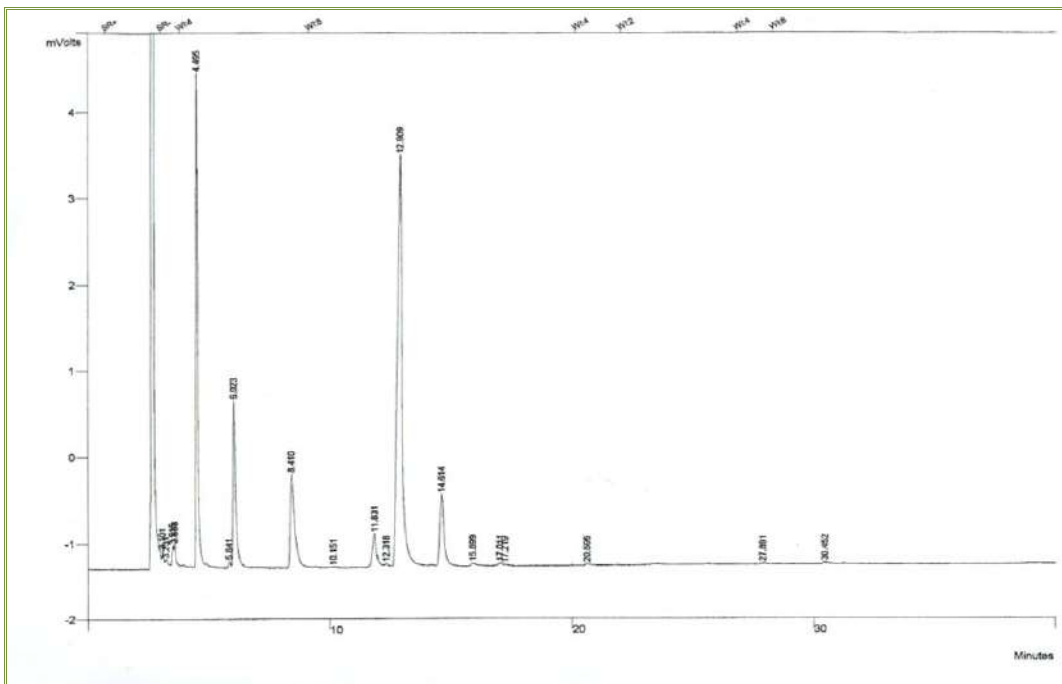
وكذا قيمة الكتل الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية المكونة للجليسيريدات الثلاثية M_{moy}^{AG} حيث تراوحت قيم الكتل الجزيئية المتوسطة للجليسيريدات الثلاثية M_{moy}^{TG} بين (779-822 g/mol)، وتراوحت قيم الكتل الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية المكونة للجليسيريدات الثلاثية M_{moy}^{AG} بين (247-262 g/mol). إن قيمة التصبن والكتل الجزيئية للأحماض الدهنية والجليسيريدات الثلاثية تبين أن الزيوت الخمسة تحتوي في تركيبها على أحماض دهنية ذات سلاسل كربونية متوسطة (C_{16}, C_{18}). إن قيم الرقم اليودي محصور بين 67 و 75، فإذا أخذنا بعين الاعتبار تقسيم الزيوت إلى (جافة، نصف جافة، غير جافة) فإننا نستطيع القول أن الزيوت المستخلصة تنتمي إلى الزيوت غير الجافة. من قيم رقم اليودي يتبين أن نسبة الأحماض الدهنية المشبعة مرتفعة مقارنة بالزيوت النباتية الغذائية الأخرى، أو أن نسبة الأحماض الدهنية أحادية الغير مشبعة أكبر من نسبة الأحماض المتعددة الغير مشبعة. وبمقارنة نتائج الدلائل الكيميائية بنتائج لدراسة سابقة لسنة عينات من التمر الليبي [152،153] نستنتج وجود تقارب كبير في النتائج. وبمقارنة نتائج قيم الدلائل الفيزيائية والكيميائية لزيوت العينات المدروسة بدلائل بعض الزيوت المعروفة مثل زيت الزيتون و زيت عباد الشمس [129،130] نستنتج أن قيم الثوابت الفيزيائية و الكيميائية للزيوت المدروسة تنتمي مجال الثوابت الخاصة بالزيوت النباتية .

IV.7. التركيب الحمضي الدهني لزيت نوى التمر

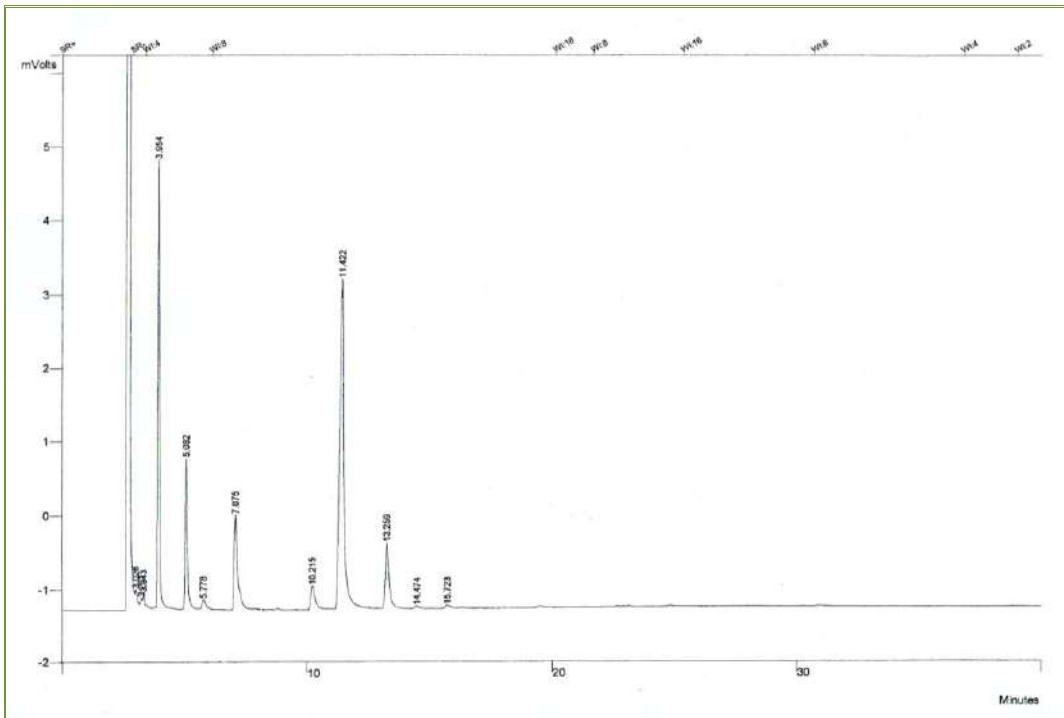
عند تحليل أسترات الميثيل للأحماض الدهنية لزيوت أنوية التمر المدروسة باستعمال جهاز كروماتوغرافيا الغازية (CPG) تحصلنا على مخططات التحليل التالية:



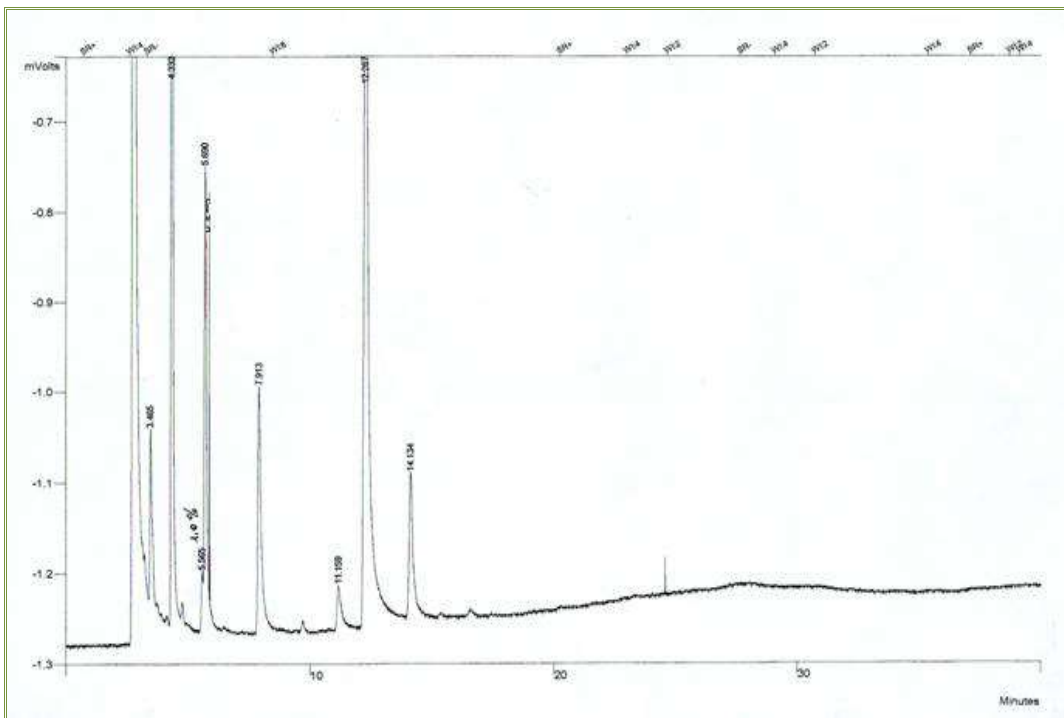
الشكل.2.IV. كروماتوغرام الطور الغازي لأسترات الميثيل للأحماض الدهنية لزيت نوى دقلة نور.



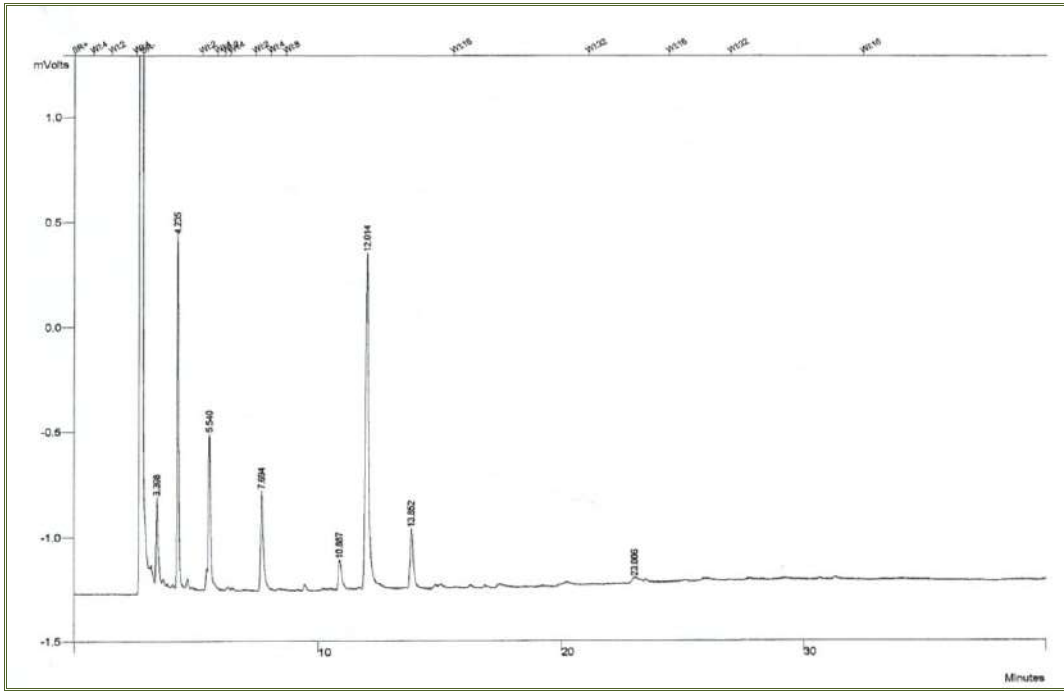
الشكل.3.IV. كروماتوغرام الطور الغازي لأسترات الميثيل للأحماض الدهنية لزيت نوى دقلة بيضاء.



الشكل. IV.4. كروماتوغرام الطور الغازي لأسترات الميثيل للأحماض الدهنية لزيت نوى غرس.



الشكل. IV.5. كروماتوغرام الطور الغازي لأسترات الميثيل للأحماض الدهنية لزيت نوى تفروين.



الشكل.6.IV. كروماتوغرام الطور الغازي لأسترات الميثيل للأحماض الدهنية لزيت نوى تمجهورت.

إن تكوين الأحماض الدهنية للزيوت المدروسة تم عن طريق مقارنتها بمركبات قياسية في نفس شروط التجربة وذلك بمقارنة أزمنة المكوث. نلخص نتائج تحليل أسترات الميثيل للأحماض الدهنية في الجدول.7.IV. تم الكشف عن عشرة أحماض دهنية منها أربعة غير مشبعة. كانت الأحماض الدهنية الأكثر نسبة على الترتيب حمض أولييك ($C_{18:1}$) (39.15-46.51) % وحمض لوريك ($C_{12:0}$) (21.03-28.46) % وحمض ميرستيك ($C_{14:0}$) (10.28-11.06) % وحمض بالميتيك ($C_{16:0}$) (8.67-10.53) % وحمض لينولييك ($C_{18:2}$) (6.12-7.8) % وحمض ستيري ($C_{18:0}$) (1.8-3.6) %، كانت هذه الأحماض متواجدة في كل الزيوت المدروسة ولكن حمض كابريك $C_{10:0}$ موجود في تفزيون 4.34% و تيمجهورت 6.26%، و حمض أراشيديك $C_{20:0}$ موجود في دقلة نور 0.54% و دقلة بيضاء 0.36% و غرس 0.38%، و حمض ميرستولييك $C_{14:1}$ موجود فقط في غرس 1.14%، و حمض لينولينيك ($C_{18:3}$) موجود في دقلة نور 0.51% و دقلة بيضاء 0.35% و غرس 0.42%. كان حمض أولييك هو الحمض الدهني الرئيسي في جميع الزيوت وهذا يتفق

مع التقارير السابقة [155،154،89]. ولكن Al-Hooti et al. وجد أعلى نسبة من حمض الدهني أولييك (C_{18:1}) (58.8-53.03)% في زيوت مستخرجة من أنوية تمور الإمارات العربية المتحدة [89]. كما وجد Devshony et al أن حمض اللوريك يأتي في المرتبة الثانية من حيث النسبة وهذا يتفق مع النتائج التي تحصلنا عليها [155]. بشكل عام يتميز زيت نوى التمر بوجود خمسة أحماض دهنية أساسية (C_{18:1}، C_{16:0}، C_{14:0}، C_{12:0}، C_{18:2}) و الأكثر نسبة دائما هو أولييك (C_{18:1}) في زيت نوى التمر [155].

جدول.7.IV. تركيب الأحماض الدهنية لزيوت العينات المدروسة.

التركيب %					الحمض الدهني
دقلة نور	دقلة بيضاء	غرس	تفزيون	تيمجوهرت	
الأحماض الدهنية المشبعة					
-	-	-	4.34	6.26	كابريك C 10:0
25.66	22.10	22.17	28.46	21.03	لوريك C 12:0
10.73	10.71	10.28	11.38	11.66	ميرستيك C 14:0
9.11	9.61	10.53	8.67	9.70	بالمتيك C 16:0
3.10	3.37	3.36	1.87	3.63	ستياريك C 18:0
0.54	0.36	0.38	-	-	أراشيديك C 20:0
الأحماض الدهنية الأحادية الغير المشبعة					
-	-	1.14	-	-	ميرستولييك C 14:1
42.54	46.51	43.91	39.15	40.66	أولييك C 18:1
الأحماض الدهنية المتعددة الغير المشبعة					
7.80	6.98	7.80	6.12	7.05	لينولييك C 18:2
0.51	0.35	0.42	-	-	لينولينيك C 18:3
49.14	46.15	46.72	54.72	52.28	نسبة الأحماض الدهنية المشبعة
42.54	46.51	45.05	39.15	40.66	نسبة الأحماض الدهنية الأحادية الغير المشبعة
8,31	7,33	8,22	6,12	7,05	نسبة الأحماض الدهنية المتعددة الغير المشبعة
50,85	53,84	53,27	45,27	47,71	نسبة الأحماض الدهنية الغير المشبعة
1,0348	1,1666	1,140	0,8273	0,9126	نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة إلى الأحماض الدهنية المشبعة

نلاحظ أن نسبة الأحماض الدهنية الغير مشبعة في زيوت نوى كل من دقلة بيضاء (53.84%)، غرس (53.27%)، دقلة نور (50.85%) أكبر من نسبة الأحماض الدهنية المشبعة 46.15%، 46.72%، 49.14% على الترتيب. أما الأحماض الدهنية الغير مشبعة في زيوت نوى تمجهورت (47.71%)، تفزوين (45.27%) أقل من نسبة الأحماض الدهنية المشبعة 52.28%، 54.72% على الترتيب. بشكل عام، نسبة الأحماض الدهنية الغير مشبعة أكثر مما يجعل الزيوت أكثر حساسية للأكسدة بالنسبة للأصناف دقلة بيضاء، دقلة نور، غرس. أما بالنسبة لزيت تمجهورت و تفزوين نسبة الأحماض الدهنية المشبعة أكثر مما يجعلها مقاومة قوية للترنخ التأكسدي [156]. علاوة على ذلك، أشارت تقارير مختلفة في التأثير الوقائي للحمضين اللوريك وميرستيك (حمض اللوريك أساسا) على تطور تضخم البروستاتا بسبب نشاط المثبط 5α -reductase [160-157].

المراجع العربية

- [1]. حسن خالد حسن العكيدي، 2000 ، نخلة التمر علم وتقنية الزراعة و التصنيع ، دار زهران، عمان الأردن
- [3]. عبد الرحمن بريندي، 2000، النخيل تقنيات وآفاق، دمشق- سوريا.
- [4]. مراد رشدي أمين، 1990، بحوث في النخيل الجزء الأول، المركز الوطني التربوي الفلاحي، الجزائر.
- [5]. حميد جاسم الجبوري، عبد الوهاب زايد، 2006، تكنولوجيا زراعة وإنتاج نخيل التمر، منظمة الأغذية و الزراعة التابعة التابعة للأمم المتحدة (فاو).
- [7]. عبد الباسط عودة ابراهيم، 2011، زراعة النخيل وإنتاج التمور في العراق. www.iraqi-datepalms.net
- [8]. محمد ابراهيم عبد المجيد، زيدان هندي عبد الحميد، جميل برهان السعدي، 1996، آفات النخيل والتمور في العالم العربي، المكتبة الأكاديمية، القاهرة.
- [10]. عاطف محمد ابراهيم، محمد نظيف حجاج خليف، 1997، نخلة التمر زراعتها و رعايتها و إنتاجها في الوطن العربي، الطبعة الثانية، منشأة المعارف بالإسكندرية جلال حزبي وشركاه.
- [11]. شبانه، حسن رحمن، كامل سعيد جواد، نمرود داود بنيامين و بدري عويد العاني ، 1973، التغيرات الفيزيائية لثمار النخيل خلال مراحل التطور و النضج المختلفة و تحديد فترة الخمول النسبي، التغيرات الفيزيائية للسنفين زهدي و ساير- مركز بحوث النخيل و التمور- النشرة العلمية رقم 74/1-بغداد- العراق.
- [15]. بشير بن عيشي، 2013، اقتصاديات إنتاج التمور في الجزائر، بحوث اقتصادية عربية، العددان 21-22.
- [16]. مكتب الإحصائيات ، مديرية المصالح الفلاحية لولاية ورقلة (2011)
- [17]. عاطف محمد ابراهيم، محمد نظيف، 2004، نخلة التمر زراعتها رعايتها و إنتاجها في الوطن العربي. منشأة المعارف/ الاسكندرية.
- [26]. الرضيمن، خالد بن ناصر، 2006، القيمة الغذائية والعلاجية للتمور. جامعة القصيم. المملكة العربية السعودية.
- [38]. البكر عبد الجبار، 1972، نخلة التمر ماضيها و حاضرها و الجديد في زراعتها و صناعتها -الطبعة الثانية- مطبعة الوطن - بيروت- لبنان 1080ص
- [129]. فؤاد عبد العزيز أحمد الشيخ، 1993، صناعة الزيوت والدهون، دار النشر للجامعات المصرية الطبعة الأولى.
- [130]. الهيئة العربية السعودية للمواصفات والمقاييس، 1977، طرق الاختبار الفيزيائية والكيميائية للزيوت والدهون النباتية المعدة للطعام.
- [131]. د.رضوان صدقي فرج محمد، 1995، التحاليل الطبيعية والكيمائية للزيوت والدهون، المكتبة الأكاديمية الطبعة الأولى.
- [133]. د. رضوان صدقي فرج، 1991، كيمياء الليبيدات، مركز النشر لجامعة القاهرة.

ثانيا: المراجع الأجنبية

- [2]. Djerbi, M., (1990): Précis de phéniculture, FAO
- [6]. Munier, Le palmier-dattier, Marsonneuve & Larose, Paris 1973.
- [9]. Zaid, A., and Arias, E. J., (2002): Date Palm Cultivation. FAO Product and Protection Paper. Number 156-Rev.
- [12]. 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
- [13]. Shabani, F., Kumar, L., Taylor, S., (2012): Climate Change Impacts on the Future Distribution of Date Palms: A Modeling Exercise Using, 7:1-13.
- [14]. FAO. Statistical Databases (2013): www.FAO.org Accessed 20.01.2013.
- [18]. Trigueros, L., Esther, S., (2014): Nutritional and Antioxidant Properties of Date Pastes and Blanching Water Obtained from by-Products of Medjoul and Confitera Cultivars. *Food Science and Technology*, 2(3): 34-40.
- [19]. Chandrasekaran, M., Bahkali, A. H., (2013): Valorization of date palm (*Phoenix dactylifera*) fruit processing by-products and wastes using bioprocess technology - Review. *Saudi. J. Biol Sci*, 20(2): 105-120.
- [20]. El Hadrami, A., and Al-Khayri, J. M., (2012): Socioeconomic and traditional importance of date palm. *Emir. J. Food Agric*, 24: 371-385.
- [21]. Ashraf, Z., & Z., Hamidi-Esfahani (2011): Date and Date Processing: A Review. *Food Reviews International*, 27: 101-133.
- [22]. Al-Farsi, M., A., Lee, C. Y., (2011): Usage of Date (*Phoenix dactylifera* L.) Seeds in Human Health and Animal Feed. Chapitre 53. Nuts and seeds in Health and Disease Prevention. 447-452.
- [23]. Al-Hooti, S. N., Sidhu, J. S., Al-Saqer, J. M., Al-Othman, A., (2002): Chemical composition and quality of date syrup as affected by pectinase/cellulase enzyme treatment. *Food Chem*. 79, 215-220.
- [24]. Ramadan, B.R., (1995): Biochemical, nutritional and technological studies on dates. Ph.D. Thesis, Food Sci. Tech. Dept., Fac. Of Agric., Assiut Univ., Egypt.
- [25]. 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., Al-Hassa, Saudi Arabia*, March 3-6, 259-271.
- [27]. Al-Shahib, W., and Marshall, R. J., (2003a): The Fruit of the Date Palm: Its Possible Use as the Best Food for the Future. *Inter. J. Food Science & Nutrition*, 54: 247-259
- [28]. Abde Moneim, E. S., Itimad, A. A., Awad, M. A., (2012): Comparative Study on Five Sudanese Date (*Phoenix dactylifera* L.) Fruit Cultivars. *Food and Nutrition Sciences*, 3: 1245-1251.
- [29]. Al Farsi, M. A., & Lee, C. Y., (2008): Nutritional and functional properties of dates: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48: 877-887.
- [30]. 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.
- [31]. Al-Hooti, S., Sidhu, J. S., Qabazard, H., (1997): Physicochemical characteristics of five date fruit cultivars grown in the United Arab Emirates. *Plant Food Hum. Nutr.*, 50, 101-113.
- [32]. Myhara, R. M., Karkalas, J., Taylor, M. S., (1999): The composition of maturing

- Omani dates. *J. Sci. Food Agric*, 79: 1345-1350.
- [33]. 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.
- [34]. 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).
- [35]. Al-Showiman, S. S., (1998): Al Tamr, Ghetha wa Saha (Date, Food and Health). Dar Al-Khareji Press, Saudi Arabia.
- [36]. Al-Shahib, W., and Marshall, R. J., (2003b): Fatty acid content of the seeds from 14 varieties of date palm *Phoenix dactylifera* L. *Int. J. Food Sci. Tech*, 38:709-712.
- [37]. 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.
- [38]. Al-Farsi, M. A., Alasalvar, C., Morris, A., Baron, M., and Shahidi, F., (2005a): 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.
- [39]. Spiller, G. A., (1993): CRC Handbook of Dietary Fibre in Human Nutrition, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [40]. 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.
- [41]. 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.
- [42]. Cummings, J. H., Bingham, S., Heaton, K. W., and Eastwood, M. A., (1992): Fecal weight, colon cancer risk, and dietary intake of nonstarch polysaccharides (dietary fibre). *Gastroenterology*, 103:1783-1789.
- [43]. Anonymous (1987): Dietary pectins: metabolic effects. *J.Am. Diet Assoc.* 87: 812-813.
- [44]. Considine, D. M., (1982): Foods and Food Production. Encyclopaedia , p. 542. New York: VanNorstrand
- [45]. El Hadrami, I., and El Hadrami, A., (2009): Breeding date palm. pp. 191-216. In: Jain S.M. and P.M. Priyadarshan (Eds.) Breeding Plantation Tree Crops, Springer, New York.
- [46]. Al-Farsi M. A., and Lee, C. Y., (2011): Chapitre 25: The Functional Values of Dates
- [47]. 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.
- [48]. 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.
- [49]. Al-Farsi, M., A., Alasalvar, C., Morris, A., Baron, M., and Shahidi, F., (2005b): Compositional and sensory characteristics of three native sun-dried date (*Phoenix dactylifera* L.) varieties grown in Oman. *J. Agric. Food Chem.* 53:7586-7591.
- [50]. Awan, J. A., Sohail, F., (1999): Dates and Date Products. Unitech communications,

- 498-B, Peoples Colony, Faisalabad. Pakistan.
- [51]. 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.
- [52]. Al-Farsi, M.; Morris, A.; Baron, M., (2007): Functional properties of Omani dates (*Phoenix dactylifera* L.). *Acta Hort*, 736: 479-488.
- [53]. Vyawahare, N., Pujari, R., Khsirsagar, A., Ingawale, D., Patil, M., Kagathara, V., (2009): *Phoenix dactylifera*: An update of its indigenous uses, phytochemistry and pharmacology. *Internet J. Pharmacol*, 7: 1.
- [54]. 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.
- [55]. Maier, V. P., Metzler, D. M., (1965): Changes in individual date polyphenols and their relation to browning. *J. Food Sci.* 30: 747-752.
- [56]. 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.
- [57]. 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.
- [58]. Al-Humaid, A. I., Mousa, H. M.; El-Mergawi, R. A., Abdel-Salam, A. M., (2010): Chemical composition and antioxidant activity of dates and dates-camel-milk mixtures as a protective meal against lipid peroxidation in rats. *Am. J. Food Technol*, 5: 22-30.
- [59]. Biglari, F., AlKarkhi, A. F. M., Easa, A. M., (2008a): Antioxidant activity and phenolic content of various date palm (*Phoenix dactylifera*) fruits from Iran. *Food Chem*. 107: 1636-1641.
- [60]. Guignard, J. L., Cosson, L., Henry, M., (1985): Alirégé de phytochimie. *MASSON.P.138-154*.
- [61]. Shahidi, F., and Naczsk, M., (2004): Phenolics in Food and Nutraceuticals. CRC Press: Boca Raton, FL.
- [62]. Maillard, M. N., and Berset, C., (1995): Evolution of antioxidant activity during kilning: role of insoluble bound phenolic acids of barley and malt. *J. Agric. Food Chem*, 43:1789-1793.
- [63]. 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.
- [64]. 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.
- [65]. 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.
- [66]. Mabry, T. J., Thomas, M. B., Markham, K. R., (1970): The systematic identification of flavonoids. p. 13, Springer-Verlag, Berlin.
- [67]. Martens, S., Mithofer, A., (2005): Flavons and flavone synthases Phytochemistry. 66(19): 2399-407.
- [68]. Sanni, C., Sauvin, H., (1952): Les couleurs des fleurs et des fruits, Anthocyanes et flavones. Editeurs du museum, Paris. P: 220.

- [69]. Geissman, T., (1955): In modern methods of plant analysis. Vol III, K., Paech et V., Tracey, P:133
- [70]. Guignard, J. L, Cosson, L., and Henry, M., (1980): Abrége de Phytochimie, ed Masson
- [71]. Elliot M. J., (1984): The flavonoids. *Trends Pharmacol Sci* 5:335-338.
- [72]. Bruneton, J., (1999): Pharmacognosie phytochimie plantes medicinales 2ème édition Cedev Paris.
- [73]. Riberau-gayou J. B., (1968): les composés phénoliques des végétaux. Dunod. Paris.
- [74]. Jurd, L., Horowitz, L., (1962): Spectral properties of flavonoid compounds. In Gersman, the chemistry of the flavonoids. Editeur Pergaman Press Oxford P.107.
- [75]. Harborne, J. B., (1973): Phytochemistry (Lawrenc,P.L.ed) Vol II. p334. Litton Educational Publishing Inc.
- [76]. Harborne, J. B., (1988): The Flavonoids.Advance in research since 1980. Chapman and Hall Ltd.
- [77]. Rizk, A. M., (1986): The phytochemistry of the Flora of Qatar. King-print of Richmond, Great Britain.
- [78]. Harborne, J. B., and William, C. A., (1995): Natural Product Report, 639.
- [79]. Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., (1996): antioxidant activity of flavonoids as bioactive components of food. *Biochem. Soc.T*, 24: 790-795.
- [80]. 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.
- [81]. Tapas, A. R., Sakarkar, A. M., & Kakde, R. B., (2008): Flavonoids as nutraceuticals: A review. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 7: 1089-1099.
- [82]. 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.
- [83]. Wang, H., Cao, G., & Prior, R., (1997): Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 304-309.
- [84]. Markakis, P., (1982): Anthocyanins as Food Colors. Academic Press: New York
- [85]. Shahidi, F., and Naczki, M., (1995): Antioxidant properties of food phenolics. In: F Shahidi, M Naczki, (eds), Food Phenolics: Sources, Chemistry, Effects and Applications, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA. 235-277.
- [87]. Fine, A. M., (2000): Oligomeric proanthocyanidin complexes: history, structure, and phytopharmaceutical applications. *Alternative Medicine Review.A Journal of Clinical Therapeutic*, 5: 144-151.
- [88]. Hussein, F., & El-Zeid, A. A., (1975): Chemical composition of 'Khalas' dates grown in Saudi Arabia. *Egypt J. Hort*, 2: 209-214.
- [89]. 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.
- [90]. Morton, J. F., (1987): Fruits of Warm Climates. *J. F.Morton*, Miami, FL.
- [91]. 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.
- [92]. 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.
- [93]. Al-Farsi, M. A., & Lee, C. Y. (2008): Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds. *Food Chemistry*, 108: 977-985.
- [94]. Duke, J. A., (1992): Handbook of phytochemicals of GRAS herbs and other economic plants. Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- [95]. Tahraoui, A., El-Hilaly, J., Israili, Z. H., & Lyoussi, B., (2007): Ethnopharmacological survey of plants used in the traditional treatment of hypertension and diabetes in southeastern Morocco (Errachidia province). *Journal of Ethnopharmacology*, 110:105-117.
- [96]. Kikuchi, N., & Miki, T., (1978): The separation of date (*Phoenix dactylifera*) sterols by liquid chromatography. *Mikrochimica Acta*, 69: 89-96.
- [97]. Khare, C. P., (2007): Indian medicinal plants: An illustrated dictionary : Springer Reference.
- [98]. Bauza, E., (2002): Date palm kernel extract exhibits antiaging properties and significantly reduces skin wrinkles. *International Journal of Tissue Reactions*, 24: 131-136.
- [99]. 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.
- [100]. Chandra, A., Chandra, A., & Gupta, I. C. (1992): Date palm research in Thar Desert. Jodhpur (India): Scientific Publishers.
- [101]. Zaid, A., (Ed.). (1999): Date palm cultivation. Rome: United Nations FAO Plant Production and Protection Paper.
- [102]. Selvam, A. B. D., (2008): Inventory of vegetable crude drug samples housed in botanical survey of India, Howrah. *Pharmacognosy Reviews*, 2: 61-94.
- [103]. Anwar, M. A., (2006): *Phoenix dactylifera* I: a bibliometric study of the Literature on date palm. *Malaysian Journal of library and Information Science*, 11: 41-60.
- [104]. Baliga, M. S., Baliga, B. R. V., Kandathil, S. M., Bhat, H. P., Vayalil, P. K., (2011): A review of the chemistry and pharmacology of the date fruits (*Phoenix dactylifera* L.). *Food Research International*, 44: 1812-1822.
- [105]. Abuharfeil, N. M., Saeb, El. S., Yousef, M., & Abdul-Karim, J. S., (1999): Effect of date fruits, *Phoenix dactylifera* L., on the hemolytic activity of Streptolysin O. *Pharmaceutical Biology*, 37: 335-339.
- [106]. 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.
- [107]. Shraideh, Z. A., Khaled, H., Abu-Elteen, & Sallal, A. K. J. (1998): Ultrastructural effects of date extract on *Candida albicans*. *Mycopathologia*, 142: 119-123.
- [108]. 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.
- [109]. 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.

- [110]. 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.
- [111]. 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.
- [112]. 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.
- [113]. 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.
- [114]. 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*.
- [115]. 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.
- [116]. Ishurda, O., & John, F. K., (2005): The anti-cancer activity of polysaccharide prepared from Libyan dates (*Phoenix dactylifera* L.). *Carbohydrate Polymers*, 59: 531-535.
- [117]. 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.
- [118]. Ali, B. H., Bashir, A. K., & Al Hadrami, G., (1999): Reproductive hormonal status of rats treated with date pits. *Food Chemistry*, 66: 437-441.
- [119]. Babahani, S., Bouguedoura, N., (2009): Effet de Quelques Méthodes Simples de Conservation du Pollen sur les Caracteres de la Production Dattier. *Sciences & Technologie C –N°30 Décembre*, pp.9-15.
- [120]. Rouvillois, Brigol N., (1975): Les pays de Ouargla (Sahara algérien) variations et Organisation d'un espace rural en milieu désertique édition dép de géologie université, de Sorbonne ; Paris pp 42-299.
- [121]. Amiot, M. J., Fleuriet, A., and Macheix, J. J., (1986): Importance and evolution of phenolic compounds in olive during growth and maturation. *J. Agric. Food Chem*, 34: 823-826.
- [122]. Djeridane, A., Yousfi, M., Nadjemi, B., Maamrim, S., Djireb, F., Stocker, P., (2006): Phenolic extracts from various Algerian plants as strong inhibitors of porcine liver carboxylesterase. *J Enzym Inhib Med Chem*, 21:719-726.
- [123]. Singleton, V. L., Rossi, J.A., (1965): Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdc-phosphotungstic acid reagents. *Am J Enol Vitic*, 16: 144-158.
- [124]. Djeridane, A., (2008): Effet des Polyphenols Naturels sur l'Inhibition de la Carboxylésterase et l'Acylase et Évaluation de leur Pouvoir Antioxydant, Thèse de doctorat l'école normale supérieure de kouba-alger.
- [125]. Chang, C. C., Yang, M.H., Wen, H. M., Chern, J. C., (2002): Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. *J Food Drug Anal*, 10:178-182.

- [126]. Woisky, R., Salatino, A., (1998): Analysis of propolis: some parameters and procedures for chemical quality control. *J Apic Res*, 37:99-105.
- [127]. A.O.A.C. (1975). Official methods of Analysis. Association of. Official Analytical chemists.13th Washington D.C.,U.S.A.
- [128]. Pinta, M., (1980) : Spectrométrie d'absorption atomique, Tome2 : Application a l'analyse chimique.Masson paris N°7819.
- [132]. Association Française de Normalisation (AFNOR) Recueil de normes françaises des corps gras, graines oléagineuse, produits dérivés, 3^{ème} édition, 1984
- [134]. Hussein, A. S., Alhadrami, G. A., & Khalil, Y. H. (1998): The use of dates and date pits in broiler starter and finisher diets. *Bioresource Technology*, 66, 219-223.
- [135]. Acourene, S., Djafri, K., Benchabane, A.,Tama M., and Taleb B., (2014): Dates Quality Assessment of the Main Date Palm Cultivars Grown in Algeria. *Annual Research & Review in Biology*, 4: 487-499.
- [136]. Mohammed, S., Shabana, H. R., Mawloud E. A.,(1983): Evaluation and identifications of Iraqi date cultivars: Fruit characteristics of fifty cultivars. *Date palm J. 2: 27-55*.
- [137]. Meligi, M. A., Sourial, G. F.,(1982): Fruit quality and general evaluation of some Iraqi date palm cultivars grown under conditions of barrage region. Al-Ghambi, A.S., ed. First symposium on the date palm. 212-220.
- [138]. 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.
- [139]. Qusti, S.Y., Abo -Khatwa, A. N., and Bin Lahwa, M. A., (2010): Screening of antioxidant activity and phenolic content of selected food items cited in the holly quran. *EJBS*, 1: 40-51.
- [140]. 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
- [141]. 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
- [142]. Besbes, S., Drira, L., Blecker, C., Deroanne, C., Attia, H., (2009): Adding value to hard date (*Phoenix dactylifera* L.): Compositional, functional and sensory characteristics of date jam. *Food Chemistry*, 112: 406-411.
- [143]. Ben Salah, M., Hellali, R., (2011): Composition chimique des fruits de 15 cultivars tunisiens de palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.). PGRN. FAO. Bioversity,148: 19-25
- [144]. Saad, F.A., Sbaheen M.A., and Bocha, M.A., (1986): Chemical Analysis of Fruits of Some Saudi-Grown Date Palm Cultivars will Emphasis on Their Mineral Content. *Proc: Saudi Bioi. Soc.* 9: 25-33.
- [145]. Vayalil, P. K., (2012): Date Fruits (*Phoenix dactylifera* Linn): An Emerging Medicinal Food. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52:249-271.
- [146]. Hosam M. H., & Wissam H. I., (2009): Nutritional quality evaluation of eighteen date pit varieties. *Inter. J.Food.Sci.Nutr*, 60(S1): 99-111.

- [147]. Besbes, S., Blecker, C., Deroanne, C., Drira, N., Attia, H., (2004): Date seeds: chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction. *Food Chem*, 84:577-584.
- [148]. Ojeh, O., (1981): Effects of refining on the physical and chemical properties of cashew kernel oil. *J. Fats Oils Technol*, 16: 513-517.
- [149]. Eskin, N. A. M., McDonald, B. E., Przybylski, R., Malcolmson, L. J., Scarth, R., Mag, T., (1996): Canola oil. In: Hui, Y.H. (Ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, vol.2, 5th ed. John Wiley & Sons, New York, 1-95.
- [150]. Oomah, B.D., Ladet, S., Godfrey, D.V., Liang, J., Girald, B., (2000): Characteristics of raspberry (*Rubus idaeus* L.) seed oil. *Food Chem*. 69: 187-193.
- [151]. Nehdi, I., Omri, S., Khalil, M. I., Al-Resayes, S. I., (2010): Characteristics and chemical composition of date palm (*Phoenix canariensis*) seeds and seed oil. *Industrial Crops and Products*, 32: 360-365.
- [152]. Besbes, S., Blecker, C., Deroanne, C., Lognay, G., Drira, N., Attia, H., (2005): Heating effects on some quality characteristics of date seed oil, *Food Chem*, 91: pp 469-476
- [153]. El-Shurafa et al., M.Y. El-Shurafa, H.S. Ahmed and S.E. Abou-Naji, (1982): Organic and inorganic constituent of dates palm pit (seeds), *Journal of Date Palm* 2, pp. 275-284.
- [154]. Al-Showiman, S. S., (1990): Chemical Composition of date palm seeds (*Phoenix dactylifera* L.) in Saudi Arabia. *J. Chem. Soc.*, 12: 15-24.
- [155]. Devshony, S., Ethesola, A., Shani, A., (1992): Characterisation and some potential application of date palm (*Phoenix Dactylifera* L.) seeds and seeds oil. *JAOCS*. 69, 595-597.
- [156]. Jayadas, N.H., Prabhakaran Nair, K., (2006): Coconut oil as base oil for industrial lubricants-evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties. *Tribol. Int.* 39, 873-878.
- [157]. Liang, T., Liao, S., (1992): Inhibition of steroid 5 α -reductase by specific aliphatic unsaturated fatty acids. *Biochem. J*, 285:557-562.
- [158]. Niederprum, H. J., Schweikert, H.U., Zanker, K.S., (1994): Testosterone 5 alpha-reductase inhibition by free fatty acids from *Sabal serrulata* fruit. *Phytomedicine* 1: 127-133.
- [159]. Raynauld, J. P., Cousse, H., Martin, P. M., (2002): Inhibition of type 1 and 25-alpha reductase activity by free fatty acids, active ingredients of Permixon. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol*, 82: 233-239.
- [160]. Veeresh Babu, S.V., Veeresh, B., Patil, A., Warke, B., (2009): Lauric acid and myristic acid prevent testosterone induced prostatic hyperplasia in rats. *Eur. J. Pharmacol.* 22, 193-199.





الفصل الخامس

الجنور الحرة و مضادات الأكسدة

V. الجذور الحرة و مضادات الأكسدة

من الأمثلة البسيطة على عملية الأكسدة ما يحدث عند قطع تفاحة وتتركها معرضة للهواء فإنها تتحول إلى اللون البني، كما أن صدأ الحديد وتشقق المطاط وتلف الأغذية أمثلة شائعة لهذه العملية الطبيعية.

والأكسدة في جسم الإنسان، كل خلية من خلايا الجسم تحتاج إلى أكسجين ويتفاعل هذا الأكسجين مع جزيئات الطعام المهضوم بحيث ينتج ثاني أكسيد الكربون والماء والطاقة ، تتكون الجذور الحرة داخل الأنسجة الحية كنواتج كيميائية ثانوية لعمليات التمثيل الغذائي أو (الأبيض أو الإستقلاب) التي تحدث بصورة مستمرة في الجسم. وتعمل الجذور الحرة على مهاجمة وتدمير مكونات الخلايا لتحدث بها أضراراً بالغة في مادتها الوراثية ووظائفها الخلوية المختلفة.

ظلت آلية تأكسد الدسم غير معروفة حتى شرحت من قبل العالم Emile Duclaux (1840–1904) [1]، الذي اعتبر أن الأكسجين الجوي هو العامل الرئيسي المسبب لتأكسد الأحماض الدسمة الحرة. الدهون والزيوت و الأطعمة التي تحتوي على الليبيدات يحدث لها عملية تخريب جراء تعرضها إلى درجة الحرارة أو إلى تخزين طويل المدى. هذا التخريب ناتج عن تفاعلات الأكسدة و تفكك لنواتج الأكسدة مما يؤدي إلى انخفاض في القيمة الغذائية و جودتها الحسية. و تأخير في عمليات الأكسدة مهم جدا في تصنيع المنتجات الغذائية، وهي في الواقع مهمة جدا بالنسبة لجميع المشاركين في السلسلة الغذائية بأكملها من المصنع إلى المستهلك.

توجد طريقة للحماية من الأكسدة هو استخدام كمية محددة من مواد مضافة، التي تمنع الأكسدة. و تسمى هذه بشكل صحيح مثبطات أكسدة، ولكن في الوقت الحاضر تسمى المواد المضادة للأكسدة. هذه المثبطات تمثل فئة من المواد التي تختلف على نطاق واسع في التركيب الكيميائي، ولها آليات تفاعلات مختلفة [2].

V.1. الجذور الحرة

الجذور الحرة عبارة عن ذرة أو مجموعة من الذرات تحتوي على إلكترون غير مزدوج على الأقل. وعندما يتحول الإلكترون من مزدوج إلى غير مزدوج فإن خطره يزيد ويصبح نشط، لفترة وجيزة، وشديد التفاعل وخلال تفاعلها مع ذرات أخرى تحتوي على إلكترونات ناقصة، يتم إنتاج جذور حرة أخرى جديدة، وهكذا تبدأ سلسلة من التفاعلات. الجذور الحرة هي جزيئات شديدة التفاعل وهذا ناتج عن أكسدة الأكسجين. و لكن ليست جميعها ضارة، بل هي ضرورية من أجل الحياة [3].

توجد الجذور الحرة داخل جسم الإنسان أو الحيوانات الثديية في شكل أنواع أكسجينية فعالة (ROS) (reactive oxygen species) نشطة، نتروجينية (RNS)، أوكلورين (RCS) ومن أهمها: أنيون السوبر أكسيد ($O_2^{\cdot-}$)، وجذور الهيدروكسيل (OH^{\cdot})، بيروكسيد ($OH_2^{\cdot-}$)، جذر بيروكسنتريت ($ONNO^{\cdot-}$)، (NO^{\cdot})، (RO^{\cdot})، بيروكسيل (ROO^{\cdot})، (OCI^{\cdot})، بيروكسيل الليبيد (LOO^{\cdot})، كما يمكن أن تتحول الجذور الحرة للأكسجين و النيتروجين إلى تفاعلات خطيرة جدا على صحة الإنسان، مثل فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، أحادي الأكسجين (O_2^1)، الأوزون (O_3)، بيروكسنتريت ($ONNO^{\cdot-}$)، و حمض النتروز (HNO_2)، ثنائي النتروجين ثلاثي الأكسجين (HNO_2)، حمض الهيوكلوريد ($HOCl$)، بيروكسيد الليبيد ($LOOH$) [4-7].

الـ ROS هي من الأنواع أكسجينية شديدة التفاعل، التي يمكن أن تتفاعل مع أي جزيئات مثل الحمض النووي، والدهون والبروتينات و الكربوهيدرات و تسبب في حدوث اختلال في وظائفها. وأيضاً تؤثر في الأسباب الوراثية الأخرى. والخطر الرئيسي الناتج عن الجذور الحرة يكمن في التلف الناتج عن تفاعلها مع أهم مكونات الخلية وهو الحمض النووي منقوص الأكسجين (DNA)، أو مع جدار الخلية ما يؤدي إلى تدميرها وعدم قدرتها على القيام بوظائفها بالشكل المطلوب [8-11].

اختلال التوازن بين مواد الأكسدة والمواد المضادة للأكسدة في الجسم ما يسمى بالتوتر التأكسدي مرتبط بالعديد من المشاكل الصحية وله دور كبير في الإصابة بأكثر من 100 مرض من بينها: السرطان، وأمراض القلب التاجية، قرحة المعدة، والشيخوخة المبكرة، وبعض أمراض العيون، والأمراض

النفسية والعصبية، وتليف الكبد، وأمراض الدم، ومرض ويلسون (Wilson's disease). الذي يسببه إفراز النحاس بتركيزات غير طبيعية وعدم قدرة الجسم على التمثيل الغذائي له فيتراكم في الكبد والمخ وقرنية العين. مرض القلب، ومرض التوحد، السرطان والسكتة الدماغية، ومرض السكري، والخرف الزهايمر، مرض باركنسون، التهاب المفاصل والضمور العضلي [12-23].

تنشأ الجذور الحرة في جسم الإنسان من مصادر داخلية Endogenous وخارجية Exogenous وتزيد في حالات المرض والإرهاق النفسي والجسدي وتقدم العمر شيئاً فشيئاً. ويعتبر النشاط الأيضي داخل الخلايا مصدراً داخلياً للجذور الحرة، كما أن العديد من المركبات في الجسم مثل الأدرينالين والدوبامين وبعض مكونات الميتوكوندريا يمكن أن تتفاعل مع الأكسجين لإنتاج جذور فوق الأكسجين والذي يتم إنتاجه كذلك داخل الجسم من خلايا الدم البيضاء كآلية دفاعية ضد البكتيريا، كما تنشأ الجذور الحرة في جسم الكائن الحي من عدة مصادر خارجية أهمها: الأشعة فوق البنفسجية، السجائر وكل أنواع التدخين، مبيدات الحشائش والآفات Herbicides and Pesticides والمواد البتروكيميائية والمذيبات كالبنزين وبعض العقاقير Drugs والأشعة الكونية وأشعة إكس X-rays وفرن الأمواج القصيرة Microwaves oven والقوى الكهرومغناطيسية المنبعثة من خطوط الضغط العالي والمولدات الكهربائية والهواتف الجواله وشاشات التلفزيون والحاسب الآلي وبعض المركبات الموجودة ضمن الأطعمة المأكولة والغازات المنبعثة من العوادم و الأطعمة المقلية، والكحوليات، كذلك الرياضات العنيفة مثل حمية إنقاص الوزن الزائد. كما أن بعض العناصر مثل الحديد والنحاس تدخل في تفاعلات كيميائية حيوية داخل الجسم تعرف بتفاعلات فينتون Fenton's reactions وتؤدي إلى تكوين الجذور الحرة وتصل أيونات الحديد والنحاس إلى داخل الجسم نتيجة تلوث مصادر مياه الشرب بمخلفات الصرف الصناعي والزراعي، أو عن طريق النبات حيث تدخل مركبات النحاس في صناعة بعض المبيدات الحشرية [24-26].

و مع هذا لا نستطيع إيقاف تكون الجذور الحرة، لأنها جزء من عملياتنا الأيضية وحياتنا اليومية في هذا العالم الصناعي.

V.2. الأكسدة التلقائية

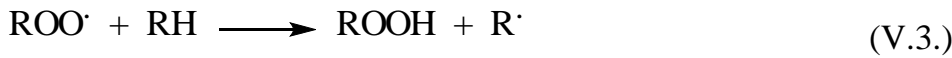
يتفاعل الأوكسجين و العديد من المركبات العضوية (RH) لإنتاج هيدروبيروكسيد و مركبات أكسجينية. في معظم الحالات هذه الأكسدة عبارة عن تفاعلات سلسلية تمر بثلاث مراحل، أولها مرحلة بداية السلسلة، ثانيا مرحلة انتشار السلسلة، ثالثا مرحلة نهاية السلسلة [27].

➤ أولا مرحلة البدء:



تكون الجذور الحرة قد تحدث من قبل التفكك الحراري المباشر (الحراري)، عن طريق التحلل هيدروبيروكسيد ، من خلال الحفز معدنية وعن التعرض للضوء (التحلل الضوئي).

➤ ثانيا مرحلة الانتشار:

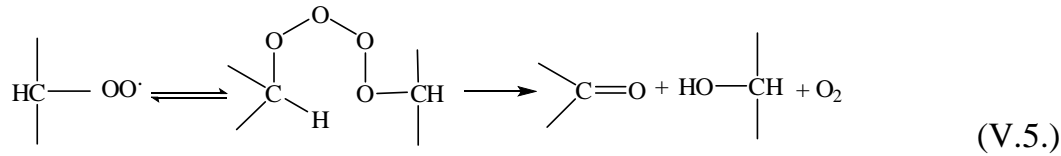


قابلية المركبات العضوية للأكسدة التلقائية على سهولة منحها هيدروجين عن طريق التفاعل (3).

➤ ثالثا مرحلة قطع السلسلة:



اقترح Russell أن تفاعل جذرين من هيدروبيروكسيد في درجة الغرفة يعطي وسيط تترأكسيد لإنتاج كينون و كحول و أكسجين [28].



يمكن أن يكون الأوكسجين الناتج من التفاعل السابق نشيط في الحالة الأحادية [29].

V.3. مضادات الأكسدة**V.1.3. تعريف مضادات الأكسدة**

تعرف مضادات الأكسدة بأنها تلك المواد التي لها القدرة على تثبيط المواد المؤكسدة فهي تعمل منع تكوين أو منع تأثير أصناف الأكسجين والنتروجين الفعال الناشئين داخل الجسم ويؤديان إلى أضرار في الجزيئات الحيوية للخلية يتم ذلك بإضافة كم هائل من الإلكترونات إلى داخل الأوعية الدموية مما يحقق التوازن لذرات الأكسجين التي تحمل عناصر حرة وأيضاً والأهم أنه يعيد الخلية مسلوية الإلكترون إلى توازنها وطبيعتها. ومن بين الشروط التي يجب أن تتوفر في مضادات الأكسدة المناسبة للجسم هي أن تتفاعل مع نواتج الأيض الأكسجين التفاعلية التي هي مواد بيولوجية سامة ، تعديل الجذر الحر دون أن تتحول بنفسها إلى جذر حر، و فصل الجذر الحر المرتص على مستقبلات خاصة معينة عن هذا المستقبل، وألا تكون سامة و مؤذية للجسم وقابلة للإنطراح من الجسم وغير قابلة للتخزين، و يجب أن يكون نصف عمر مضادات الأكسدة كبير بما فيه الكفاية للتفاعل مع المؤكسد. إلا أنه في الحقيقة فإن مواد قليلة تحقق هذه الشروط مجتمعة [29-31].

V.2.3. تصنيف مضادات الأكسدة

يوجد العديد من التصنيفات التي يمكن أن تندرج ضمنها مضادات التأكسد، فقد صنفت حسب مصدر إنتاجها داخلية أي ذاتية أو خارجية، آلية عملها، طبيعتها (إنزيمية، غير إنزيمية).

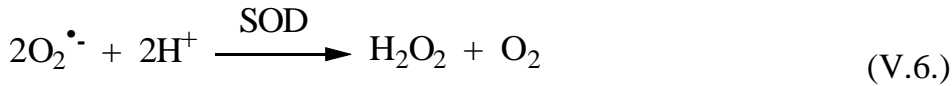
V.1.2.3. حسب مصدرها

تصنف المضادات الأكسدة حسب مصدرها إلى أربع مجموعات وهي على التوالي:

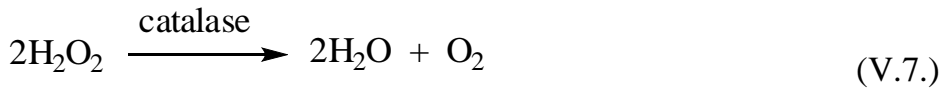
أ- مضادات الذاتية للأكسدة

توجد مضادات الأكسدة في جسم الكائن الحي على صورة إنزيمات أو مرافقات إنزيمية أو مركبات تحتوي على عنصر الكبريت، ينتج الإنسان أربعة إنزيمات وكالاتي:

• فوق أكسيد الديسميوتاز: Superoxide dismutase ويختصر بـ(SOD)، يعتبر هذا الإنزيم أحد أهم الإنزيمات الفاعلة كمضاد للأكسدة. فهو يقوم بإزالة جذور فوق الأكسجين وذلك بتسريع معدل إزالته بحوالي أربع مرات بمساعدة بعض المعادن مثل السيلينيوم والنحاس والزنك. وهو موجود في كل الأنسجة الهوائية في الميتوكوندريا والسيتوسول [32،21].



• الكاتالاز **Catalase**: ويوجد في الأجسام البيروكسية Peroxisomes في خلايا أنسجة الكائنات الراقية كالدّم ونخاع العظام والأغشية المخاطية والكلية والكبد. كما أن هذه الأجسام غنية بإنزيم آخر هو الأكسيداز Oxidase. فبينما يعمل الأكسيداز على تكوين H_2O_2 يقوم الكاتالاز بتكسيه وتحويله إلى ماء وأكسجين حسب التفاعل التالي:



حيث إن الماء والأكسجين الناتجة ثابتة ومستقرة ولا ضرر منها. تحمي إنزيمات Hydroperoxidases الموجودة أيضاً في الأجسام البيروكسية الجسم ضد الأكاسيد الضارة، لأن تراكم الأكاسيد يؤدي إلى تكون جذور حرة تؤثر على الأغشية الخلوية وتسبب السرطان وأمراض الشرايين. يوجد البيروكسيداز في الحليب وخلايا الدم البيضاء والصفائح الدموية. إن التفاعل المحفز بواسطة البيروكسيداز معقد ويتم على عدة خطوات يمكن إيجازها في التفاعل التالي:

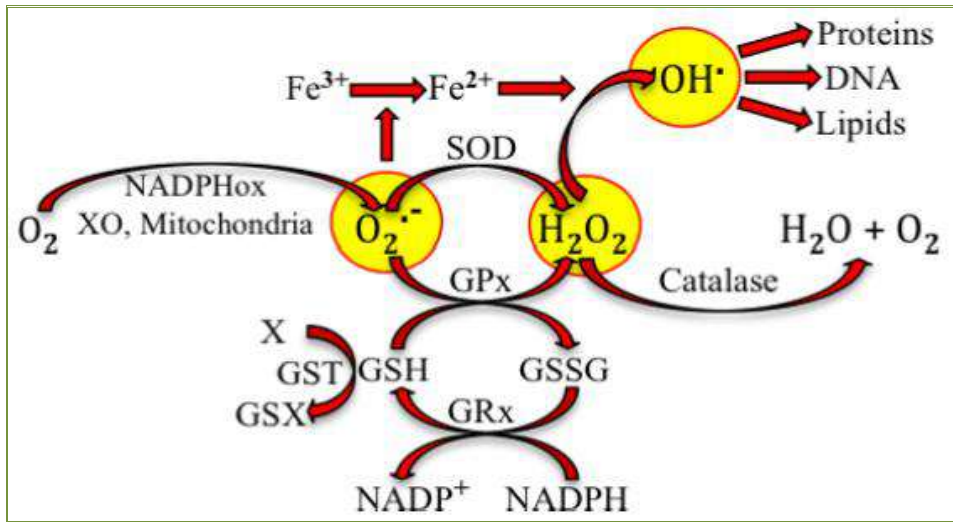
إنزيم الكاتالاز نشاط البيروكسيداز فهو يمكن أن يستخدم جزيئات H_2O_2 كركيزة مانحة للإلكترون وجزيئات H_2O_2 أخرى كمؤكسد أو مستقبل للإلكترون [32،33].

• **جلوتاثيون بيروكسيداز Glutathione Peroxidase**: يوجد هذا الإنزيم في خلايا الدم الحمراء والأنسجة الأخرى. ويقوم هذا الإنزيم بتحفيز تكسير H_2O_2 و هيدروبيروكسيدات الليبيدات بواسطة الجلوتاثيون المختزل (GSH) و H_2O_2 ليعطي الجلوتاثيون المؤكسد (2GS) والماء، كما هو موضح في المعادلة التالية:



يقوم الجلوتاثيون بيروكسيداز بحماية دهون الأغشية الحيوية والهيموجلوبين ضد الأكسدة بواسطة Peroxides التي يمكن أن يستخدمها كركائز أخرى [34].

بالإضافة إلى هذه الإنزيمات هناك هورمون الميلاتونين (Melatonin) الذي تفرزه الغدة الصنوبرية (Pineal gland)، ويقوم هذا الهرمون الموجب الشحنة بمعادلة الشوارد الحرة ذات الشحنة السالبة ويزيل الأفعال الضارة لها. ولسوء الحظ فإن هذه الغدة تضمحل في سن الأربعين. وكذلك الثيول وهي مركبات تحتوي على عنصر الكبريت المختزل مثل الجلوتاثيون (Glutathione)، وحمض ألفا- ليبويك (α -Lipoic acid (LA) ، وأسيتيل سيستئين (N-acetylcysteine (NAC) . حمض اليوريك، وNADH وNADPH. ومرفق إنزيم يوبيكوينون (Ubiquinone (Q10)) [35].



الشكل.V.1. مبادئ مضادات الأكسدة الإنزيمية.

ب- مضادات الأكسدة الغذائية

هي عبارة عن مركبات يكون مصدرها نباتي منها الخضروات، الفواكه، والحبوب، النباتات الطبية، والأعشاب العطرية. و يمكن أن تحتوي هذه النباتات على المركبات الفينولية مثل الأحماض الفينولية، الفلافونيدات، الأنتوسيانيدات، التانينات، الكومارينات، الكاروتينويدات، الليبوكين، و الفيتامينات، و معادن، أثبت عدة دراسات أن الفاعلية مضادة للأكسدة للمركبات الفينولية راجع إلى خاصية الأكسدة والإرجاع والتي يمكن أن تلعب دورا هاما في امتصاص و تعديل الجذور الحرة و تمنع الأكسجين الأحادي و الثلاثي وتفكك البروكسيديات. أو مصدر حيواني منها اللحم الحمراء، ولحوم الدواجن والأسماك و البيض وتحتوي على الفيتامينات (C, E, A)، الأحماض الدهنية 3-أوميغا، و معادن نادرة مثلا السيلينيوم، المنغنيز، مغنيسيوم، الزنك [36-43].

ج- مضادات الأكسدة الصناعية

تستخدم المضادات الأكسدة الصناعية كثيرا في صناعة المواد الغذائية، مثل بوتيل هيدروكسي الأنيسول ((butylated hydroxyanisole (BHA)، بيوتل هيدروكسي طولوين ((Butylated hydroxytoluene (BHT)، بروبيل غالاتي ((propyl gallate (PG) وثالثي بوتيل الهيدروكينون ((tert-butyl hydroquinone(TBHQ)، لأنها فعالة و أقل تكلفة من مضادات الأكسدة الطبيعية. تستخدم BHA و BHT للحفاظ على الدهون والزيوت في مستحضرات التجميل والمستحضرات الصيدلانية. ومن أجل الحفاظ على نكهة واللون والقيمة الغذائية. ومع ذلك مازالت تحتاج إلى دراسة من الناحية سلامة استعمالها مثل المواد المضادة للأكسدة الطبيعية كالمستخرجة من الغذاء [44].

د- توليفات مضادات الأكسدة

هي مركبات تعتبر من المواد مضادات الأكسدة ضعيفة الفاعلية، وتظهر خصائصها إلا في وجود غيرها من المضادات الأكسدة مثل الليستينات ((Lécithines (Phosphatidylcholine)،

حمض الستيريك، وحمض الطرطريك، والأحماض الأمينية، وبعض الفلافونويدات. ويمكن تفسير خصائصها من خلال تفاعل التخلب مع المعادن كالحديد و النحاس، التي لها أثر مضاد الأكسدة عند تراكيز منخفضة. ويكون لبعض النواتج تأثير على تفكيك الهيدروبيروكسيد. و اخرى بتوليد مضادات الأكسدة مثل التوكوفيرولات و مشتقات حمض الأسكروبيك من خلال أشكالهم المؤكسدة [45].

تستخدم مزائج من مضادات الأكسدة في الزيوت و الدسم لتأمين منتجات أفضل. فمثلا يستخدم مزيج من TBHQ مع BHT أو BHA و بإضافة حمض الستيريك لزيادة مدة التخزين للزيوت والدسم. أهم الفوائد المميزة لاستخدام مزيج من المواد المضادة الأكسدة:

✓ مزج مضادات الأكسدة مع بعضها البعض يؤمن فعالية أعلى و فوائد أفضل مما وضع كل مضاد على حدى.

- ✓ يؤمن حدود و ضوابط أفضل لتطبيقات مضادات الأكسدة ،
- ✓ يؤمن امتزاج أفضل بين طور مضاد التأكسد و الطور الدسم.

V.2.2.3. حسب آليات تفاعلات مضادات الأكسدة

يمكن تصنيف المضادات الأكسدة حسب آلية التفاعل إلى قسمين مهمين: مضادات الأكسدة الأولية و الثانوية.

أ- مضادات الأكسدة الأولية

هي المركبات التي تتفاعل مع الجذور الليبيدية (L^{\cdot} , LO^{\cdot} , LOO^{\cdot}) لإنتاج مركبات أكثر استقرار (LH, LOH, LOOH)، وهذا راجع إلى أنها مركبات مانحة بروتونات نشطة، ومشتق الجذر مضاد الأكسدة (A^{\cdot}) يحول إلى ناتج مستقر. مثل حمض الأسكروبيك و مشتقاته، توكفيرول، BHT، BHA، THBP، TBHQ [46،47].

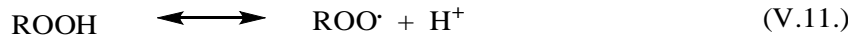
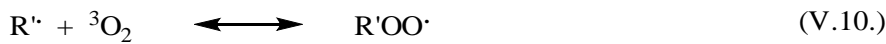
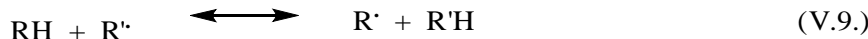
ب-مضادات الأكسدة الثانوية (وقائية)

وفق Gordan فإن المركبات المضادة للأكسدة الثانوية هي المركبات التي تؤخر أكسدة الدهون في تفاعلات مختلفة:

- ✓ امتصاص الأشعة فوق البنفسجية،
- ✓ التخلب مع المعادن،
- ✓ إخماد الأكسجين الأحادي،
- ✓ تفكك الهيدروبيروكسيد [48].

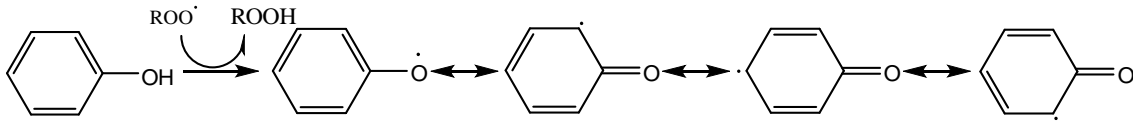
3.3.V. آلية عمل مضادات الأكسدة

تعمل مضادات الأكسدة الأولية على إعاقة و قطع تفاعلات انتشار السلسلة و بالتالي تبطئ عملية الأكسدة ، وتعود لتتسارع عند نفاذه .وتعد متعددات الفينول من أهم مضادات الأكسدة و خاصة تلك التي تحمل زمرتي هيدروكسيل أو زمرة هيدروكسيل و مستبدل في المواقع أورثو أو بارا، وهي فعالة بالتراكيز المنخفضة و بالدم الحيوانية أكثر من الدم النباتية. تتميز جذور المواد الدسمة بتفاعلية عالية و تدخل بسرعة في التفاعلات انتشار السلسلة من خلال سحب الهيدروجين أو بتفاعل مع الأكسجين في حالته ثلاثي السبين.



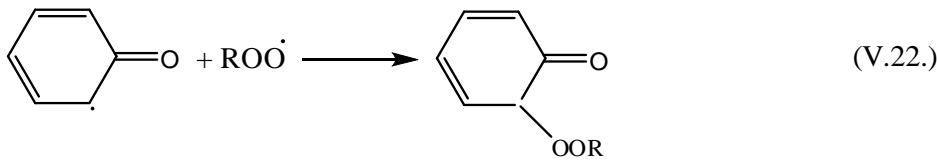
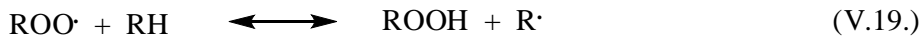
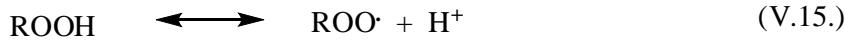
يحدث التأكسد بسرعة عالية و بطاقة تنشيط منخفضة جدا و لذلك يكون تركيز جذور الألكيل بيروكسي $ROO\cdot$ أعلى بكثير من جذور الألكيل $R\cdot$. وذلك في جميع المنظومات الغذائية الحاوية على الأكسجين [49].

تقوم المركبات الفينولية بدور المستقبلات للجذور الحرة المتشكلة في مرحلة البدء و ذلك من خلال التنازل عن $H\cdot$ ليشكل جذر الفينوكسيل المستقر بسبب صيغته الطنينية التالية [50,37]:



تسلك آلية التأكسد آلية جذرية، تتفاعل المضادات الأكسدة الفينولية مع الهيدروبيروكسيدات وفق

التفاعل التالي:



ويجب الأخذ بعين الاعتبار إمكانية تشكل الجذور الحرة بالتفاعلات المحفزة ضوئيا أو إنزيميا أو بوجود معادن، كما تزيد الرطوبة و الحرارة و الضوء و زيادة عدم الإشباع سرعة التأكسد [51].

أخيرا تجدر الإشارة إلى أن اختيار طريقة إضافة مضادات الأكسدة لمنظومة الأطعمة لتأمين التمازج الكامل مع طور الليبيدات أمر بغاية الأهمية، ويلعب نوع الطعام و ظروف التحضير و المعدات المستخدمة دورا أساسيا في اختيار الطريقة، ويمكن أن تتم الإضافة بشكل مباشر و مركز للدهن و الزيت، أو كمذيب للطعام، أو بشكل مستحلب.

V.4.3. الآثار الضارة من المواد المضادة للأكسدة

تعد مضادات الأكسدة الصناعية أقل خطورة مقارنة مع منتجات تأكسد المواد الدسمة دون إضافة مضادات الأكسدة، ولكن لها تأثير جانبي على صحة الإنسان عند استعمالها. نلخص هنا بعض من الدراسات المنشورة التي تظهر الآثار الضارة من المكملات المضادة للأكسدة في البشر. أجريت دراسة في أستراليا، حيث تلقى 69 شخص مصاب بارتفاع ضغط الدم مع ضغط الانقباضي الإسعافية أكبر من 125mmHg علاج بفيتامين C (500mg) و بوليفينول مستخرج من بذور العنب (1000mg) في اليوم لمدة ستة أسابيع . في نهاية العلاج زاد الضغط الانقباضي والانبساطي وكانت هناك تغييرات في البطانة المتعلقة بتوسع الأوعية أو بالجهد التأكسدي للمؤشرات الحيوية [52].

دراسة علاج تصلب الشرايين (HDL) لمئة وستون شخص مصاب بحدوث الرجال أقل من سبعين سنة والنساء أقل من ستين سنة، عندهم انخفاض في مستوى الـ HDL و ثلاثي الجليسيريد أقل من (400mg/dl). تم تعيين المرضى إلى واحد من 4 مجموعات: Simvastatin + niacin مع أو بدون فيتامين E (800IU)، فيتامين C (1000mg)، بتا كاروتين (25mg)، وسيلينيوم (100µg)، وهذه الجرعات تأخذ في اليوم. والمتابعة بعد 3 سنوات أظهرت أن العلاج المضادة للأكسدة قلل من ارتفاع HDL التي تنتجها Simvastatin + niacin [53-55].

في إطار الفحص التجريبي لسرطان البروستات والرئة والقولون والمستقيم والمبيض. كانت دراسة استطلاعية في الولايات المتحدة تشمل 25.400 امرأة تتراوح أعمارهن من 55 إلى 74 سنة أي بعد سن اليأس، اللواتي تمت متابعتهم لمدة 10 عاما. وأظهرت النتائج أن خطر الإصابة بسرطان الثدي زادت

بنسبة كبيرة (20%) لدى النساء اللواتي لديهن حامض الفوليك أكبر من أو يساوي 400µg في اليوم. في حين لم يرتبط تناول حمض الفوليك الغذائية مع زيادة خطر [56].

جرت دراسة ابتدائية لفعالية كل من بتا كاروتين و الروتينال (Beta carotene and Retinal) في الولايات المتحدة الأمريكية ، شارك 18314 من النساء و الرجال، وهذا بتلقي جرعات من بتا كاروتين (30mg) و فيتامين A (25000IU) أو علاج وهمي. تم إيقاف الدراسة بعد عامين وهذا بسبب ارتباط فيتامين العلاج مع وجود نسبة أكبر من (28%) من سرطان الرئة وما يزيد عن (17%) من الوفيات من العلاج الوهمي [53،57].

استعمال ألفا توكوفيرول و بيتا كاروتين في دراسة الوقاية من السرطان (ATBC). شملت الدراسة 29133 رجل مدخن تتراوح أعمارهم ما بين 50 إلى 69 سنة، حيث يأخذون 50mg من ألفا توكوفيرول و 30mg من بتا كاروتين في اليوم أو علاج وهمي، فكانت النتائج أن هناك نسبة وفيات قدرت أكبر من 8% للرجال الذين تناولون المكملات المضادة للأكسدة من الرجال الذين تلقوا العلاج الوهمي [53،58،59].

قام Bjelakovic et al بدراسة المكملات المضادة للأكسدة للوقاية من سرطان الجهاز الهضمي على 131727 مريض. و جدوا أن مضادات الأكسدة تزيد بشكل كبير من العدد الإجمالي للوفيات ولم يمنع سرطان الجهاز الهضمي [60].

قام Myung et al بتحليل 31 بحث من أصل 3327 بحث، بحيث شملت 22 تجربة مع 161045 مريض (88610 مريض تعامل مع المواد المضادة للأكسدة) وخلص الباحثون إلى أن المواد المضادة للأكسدة ليست لها أي تأثيرات وقائية على السرطان. و مع ذلك، عندما تم تقييم مجموعة فرعية من أربع تجارب وجدوا أن المرضى الذين يتلقون مضادات الأكسدة كانت زيادة ملحوظة في نسبة سرطان المثانة [61].

تنوعت نتائج الأبحاث حول إثبات الأثر السمي لحمض الأسكوربيك و مشتقاته، حيث تشير دراسة أن أخذ (12.5mg/Kg) من فيتامين C و (10mg/Kg) من N-acetylcysteine يؤدي إلى زيادة في الجهد التأكسدي التي تنجها التمارين الحادة بالنسبة للأشخاص الأصحاء.

يعزى هذا إلى تحول فيتامين C إلى جذر الأسكوربيل بفعل الأصناف النشطة الناتجة أثناء ممارسة الرياضة [62]. و في الآونة الأخيرة قام كل من Combes و Peternelj بتقييم 23 دراسة، التي تشير إلى الآثار السلبية لمضادات الأكسدة التكميلية على الآثار المفيدة التي تنتجها الممارسة المزمدة للرياضة، وجدوا أن مضادات الأكسدة لها دخل في توسع الأوعية وزيادة إشارات الأنسولين التي تنتجها ممارسة الرياضة [63].

مؤخرا زاد الإقبال على استخدام مضادات الأكسدة الطبيعية بالرغم من أنها لم تدرس جيدا كما درست مضادات الأكسدة الصناعية (وبشكل خاص BHT و BHA و TBHQ) و ذلك بسبب التساؤلات العديدة حول الأضرار التي تسببها. لذلك يفضل استخدام مضادات الأكسدة الطبيعية بقليل من الحذر، و يجب مراعاة عدة نقاط أخرى بالإضافة لسميته. و تأثيره في الصحة:

- ✓ كمية مضادات الأكسدة الطبيعية المضافة و تتوقف على منشأها وطريقة استخلاصها،
- ✓ عدم تأثيرها في الرائحة و الطعم،
- ✓ كلفة اقتصادية منخفضة،
- ✓ عدم تفاعلها بشكل غير مرغوب مع المواد الغذائية الموجودة في المنتج.

الفصل السادس

طرق تقدير فعالية مضادات الأوكسدة

VI. طرق تقدير فعالية مضادات الأكسدة

يمكن تعيين القدرة المضادة للأكسدة بعدة تقنيات تحليلية كلاسيكية مثل التحليل الطيفي أو اللوني، الكروماتوجرافي، مطيافية الكتلة، الأشعة تحت الحمراء، طريقة الرنين بارا المغناطيسي الالكتروني [64-70]. أو بطرق حديثة كالتحليل الكهربائيية مثل طرق القياس البولاروجرافية، الفولتامترية (الفولتامترية النبضي التفاضلي، الفولتامترية حلقية، الفولتامترية الترددي)، الأمبيرومترية [71-74].

نذكر على العموم بعض الاختبارات المستعملة في تحديد وتعيين القدرة المضادة لأكسدة: الـABTS، الـDPPH، الـFRAP، الـORAC، الـTRAP، الـTOSC، الـPCL، الـCAA، الـOH، الـO₂، الـNO₂، الـPR، الـPM، الـTBA، الـDCFH-D، بيتا-كروتين ليونات، الفا-أميلاز، اكراننتين اكسيداس [75-88].

نتطرق إلى مفهوم وشرح مبادئ الاختبارات المستعملة في هذه الدراسة، وهي على التوالي: اختبارات الأسر الجذري (DPPH، ABTS، OH)، اختبار إرجاع الحديد، اختبار فسفومليبيدات، وطريقة الكهروكيميائية باستعمال الفولتامترية حلقية.

VI.1. اختبارات الأسر الجذري

تعتبر من أهم وأكثر الاختبارات استعمالاً، وتحدد هذه الاختبارات قدرة مضادات الأكسدة على تثبيط الجذور الحرة و ذلك لأنها تتفاعل بشكل مباشر و سريع مع المواد المضادة للأكسدة [89].

VI.1.6. اختبار الـDPPH

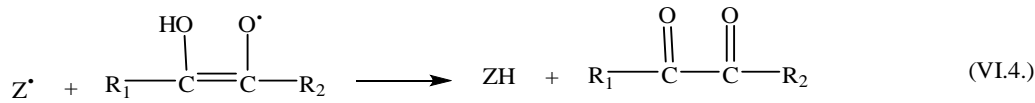
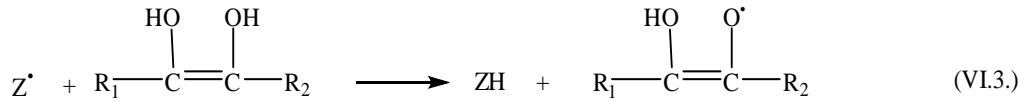
بينت الدراسات المرجعية أن أول من نشر هذه الطريقة العالم Marsden Blois سنة 1958 [90]، حيث درس الفاعلية على السيستيئين بوصفه حمض أميني (amino acid cysteine) يحمل وظيفة ثيول، وفق التفاعل التالي:



ثم يتفاعل جذرين من RS^{\bullet} كما في التفاعل التالي:



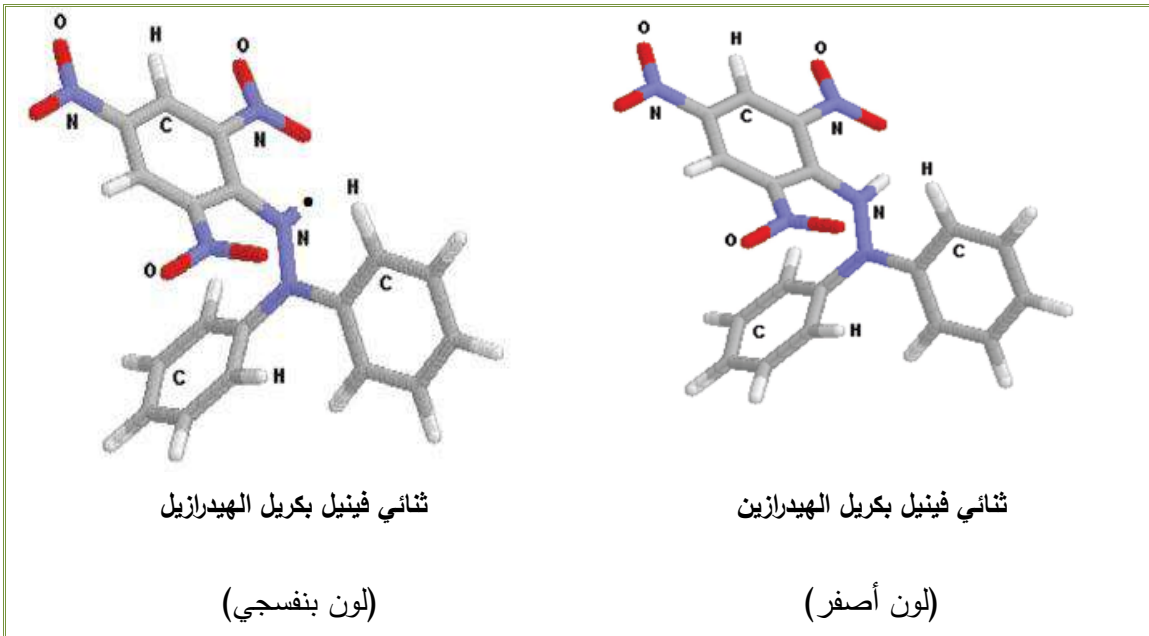
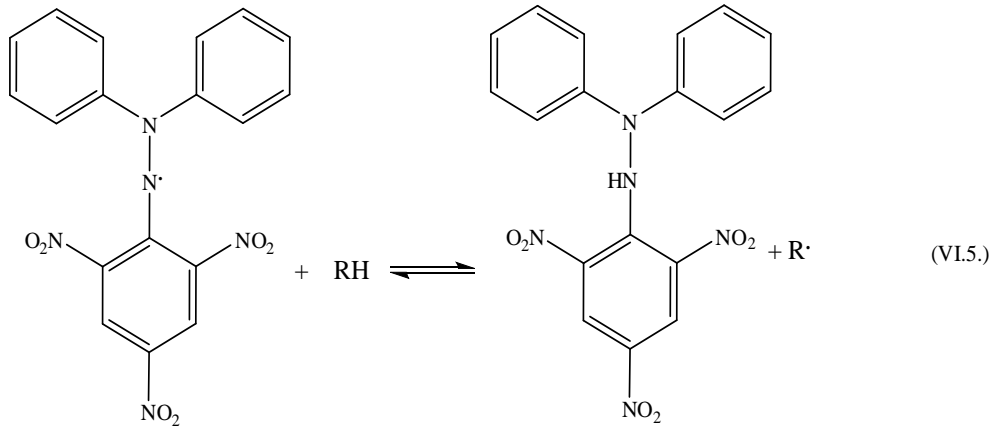
كما درس تفاعل الكاشف الـ DPPH مع حمض الأسكوربيك وفق المعادلات التالية:



فيما بعد أصبح هذا التفاعل يطبق بشكل واسع على المستخلصات النباتية و الأطعمة و المحاليل البيولوجية و المصنوع و غيرها.

يتميز الجذر الحر لجزيء الـ DPPH بالإستقرار وذلك لأن له إلكترون واحد مفرد على ذرة واحدة لجسر نيتروجين كما هو موضح في الشكل. 1.VI. [91].

يعتمد مبدأ هذا التفاعل على التغير اللوني لجذر الكاشف الـ DPPH من اللون البنفسجي الشديد إلى اللون الأصفر الفاتح. ونستعمل لهذا الغرض مطيافية ما فوق البنفسجي و المرئي (UV/Visible)، وتقاس الامتصاصية عند طول الموجة 515nm، ويتم التفاعل بالشكل التالي [92]:



الشكل 1.VI.1. صيغة الـ DPPH و DPPH·.

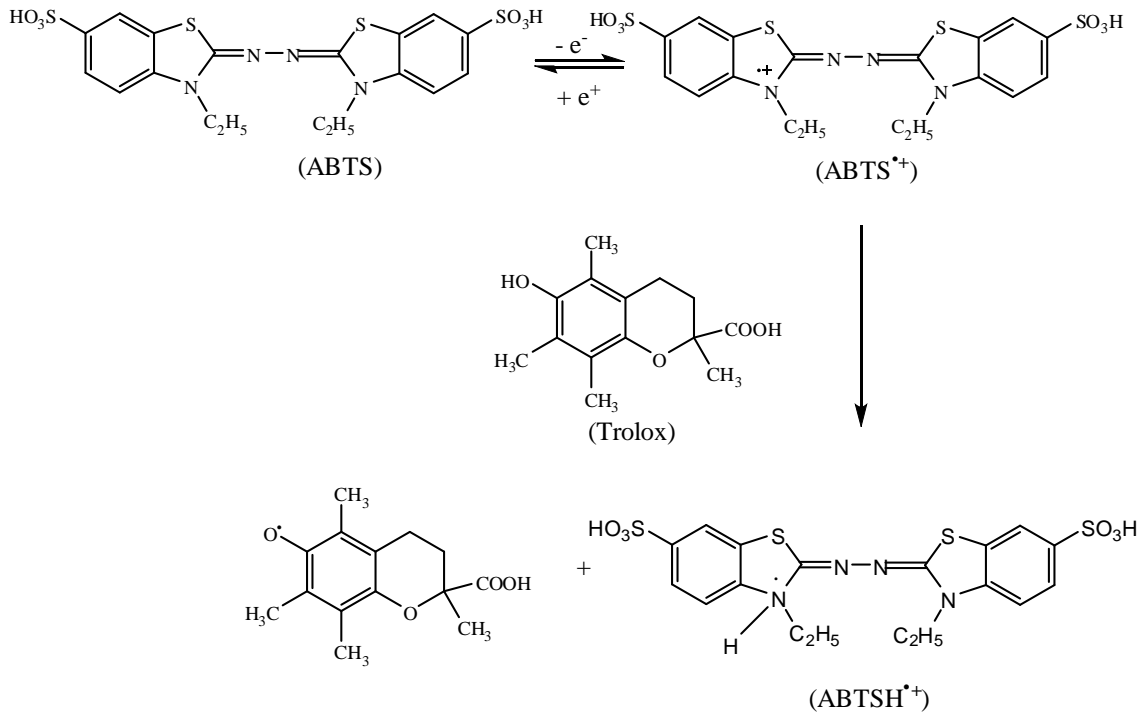
VI.2.1. اختبار مادة ABTS.

يستعمل هذا الاختبار بشكل واسع لتعيين القدرة الآسرة الجذرية للجزيئات على الجذر الكاتيوني المستقر⁺ ABTS لـ (2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiozoline-6-sulfonic acid) بالمقارنة مع الـ Trolox ويعتمد على الطريقة اللونية، يتأكسد جزئ الـ ABTS عديم

اللون إلى جذر كاتيوني $ABTS^{+}$ أزرق مخضر، وبخلطه مع أي مادة يمكن أن تتأكسد يرجع إلى شكله الأصلي $ABTS$ عديم اللون [93]. و هذا الجذر الكاتيوني له طول موجة أعظمي 415، 645، 734، 815nm [94-96]، و لكن الأكثر استعمالا عند طول موجة أعظمي 415nm. وتستخدم هذه الطريقة للمواد المضادة للأوكسدة القابلة الذوبان في الماء، و القابلة الذوبان في اللييدات، و المواد النقية ، المستخلصات الغذائية [97].

وفق لطرق مذكورة في بعض الدراسات، يمكن لجزيء $ABTS$ أن يتأكسد بعدة مؤكسدات للحصول على جذره الكاتيوني. ومن هذه المؤكسدات مثل $K_2S_2O_8$ (potassium persulfate) [97]، MnO_2 [98]، و جذور الـ $ABAP$ (2,2V-azo-bis(2-aminopropane) [99]، ولقد استعمل في دراسات أخرى ثنائية متكونة من الماء الأوكسجيني (H_2O_2) و إنزيم البيروكسيداز (peroxidase enzyme) [100]، أو بدون استعمال نظام إنزيمي وذلك باستبدال البيروكسيداز بـ $metmyoglobin$ [94].

المواد المضادة للأوكسدة ترجع الجذر الكاتيوني $ABTS^{+}$ بمنحه هيدروجين، و طريقة قياس الفعالية مضادة للأوكسدة دوما مكافئة لـ Trolox (TEAC)، و لها علاقة مباشرة بتركيز المواد المضادة للأوكسدة و مدة زمن التفاعل. و يتميز هذا الاختبار أنه سريع و يمكن أن يستعمل في مجال واسع من قيم الرقم الهيدروجيني pH [101]. ولكن عند قيم الرقم الهيدروجيني العالية يتفكك البروتون بسهولة من مجموعة الهيدروكسيل للمركبات الفينولية و يحسن من القدرة المضادة الأوكسدة لديها ، بينما عند قيم الرقم الهيدروجيني المنخفضة للبرتنة يعيق من قدرتها المضادة للأوكسدة [102]. و لذلك فإن قيم TEAC المذكورة في أغلب الدراسات تقاس عند رقم الهيدروجيني مساوي إلى 7.4 [103].



VI.3.1. اختبار ال-OH

يعتبر الجذر OH[•] أقوى نوع كيميائي متفاعل من بين مختلف أنواع الأوكسجين النشطة، ينتج عن تفاعلات متتالية أحادية التكافؤ لإرجاع الأوكسجين الثنائي في عملية الإستقلاب الخلوي [104]. وهو المسؤول الأول في الآثار السامة للأوكسجين في النباتات، والحيوانات، الكائنات الحية الدقيقة التي تعيش في الأوكسجين الجوي [105]. وهو خطير جدا بحيث يلحق الضرر لمجموعة واسعة من الجزيئات الحيوية الأساسية مثل والبروتين و الغشاء الليبيدي، الأحماض الأمينية الحمض النووي وهذا ما يفسر ظهور الآثار السامة على الكائنات الحية [106-109]. يفترض أن الجذر الهيدروكسيل ينشأ في النظم البيولوجية انطلاقا من المركب H₂O₂ عن طريق تفاعل فنتون [110].



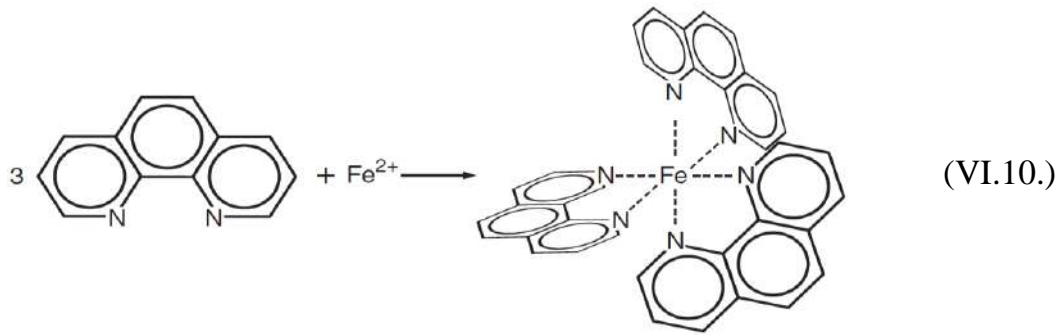
ويمكن استرجاع شاردة الحديد الثنائي Fe^{2+} بواسطة تفاعل الأوكسدة بأيون فوق أكسيد الأوكسجين $O_2^{\cdot-}$ حسب مايلي:



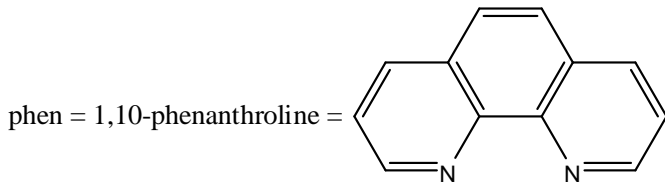
بجمع المعادلتين رقم (6) و (7) نتحصل على التفاعل لإجمالي يشار له تفاعل تحفيز الحديد -Haber- [111]Weiss:



يمكن توليد جذور الهيدروكسيل مخبريا (*in vitro*) بخلط شوارد الحديد الثنائية (Fe^{2+}) و الماء الأوكسجيني (H_2O_2) و المركب 1,10-Phenanthroline. تتفاعل شوارد الحديد الثنائي مع 1,10-Phenanthroline أنظر التفاعلين (1،2) لتكوين معقد Phenanthroline- Fe^{2+} يرتقالي اللون ولهذا يستعمل ككاشف لوني لتفاعل أكسد - إرجاع وتقاس الامتصاصية عند طول موجة ما بين 460 إلى 550nm. يولد النظام H_2O_2/Fe^{2+} من خلال تفاعل فننون Fenton و تأكسد المعقد Phenanthroline- Fe^{2+} إلى شوارد الحديد الثلاثي Fe^{3+} [112].

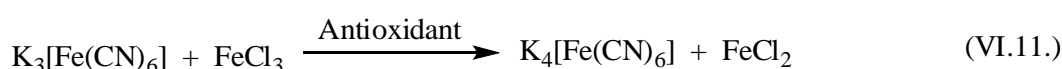


حيث أن:



VI.2. اختبار القدرة الإرجاعية للحديد

يستخدم كثيرا إرجاع الحديد الثلاثي كمؤشر يبين فاعلية الإلكترونات المانحة التي هي مهمة في آلية تفاعل مضادات الأكسدة الفينولية [113].
في اختبار القدرة الإرجاعية للحديد، تمنح المضادات الأكسدة الكترولونات تعمل على إرجاع الحديد الثلاثي إلى الحديد الثنائي. يمكن تحديد كمية معقد الحديد الثنائي بقياس طول موجة تشكل اللون الأزرق الداكن عند 700nm [114].



VI.3. اختبار موليبيدات الفوسفات

غالبا ما يعتبر هذا الاختبار في بعض الدراسات طريقة لحساب إجمالي القدرة المضادة للأكسدة [115،116].

هو اختبار سريع ومنخفض التكلفة وسهل التكرار، يسمح بقياس القدرة المضادة للأكسدة للمستخلصات المراد دراستها. في وجود عامل اختزال، وهذا بإرجاع حمض فسفوموليبيدات (Acide Phosphomolybdic) إلى فسفوموليبيدات (Phosphomolybdate) ذو اللون الأزرق حسب التفاعل التالي:



الطيف الأشعة فوق البنفسجية / مرئية في هذا المركب لديه الحد الأقصى مميزة في 695nm [117]. وقد استخدمت هذه الطريقة بنجاح لتحديد النشاط المضادة للأكسدة من المستخلصات النباتية [118]، ومركبات معزولة على سبيل المثال flavidin [119].

VI.1. الطريقة الفولطامتري الحلقي

تتميز طريقة التحليل الفولطامتري الحلقي على الطرق البولاروجرافية الأخرى بأن قياس منحنيات التيار-الجهد تتم على قطب صلب ساكن مثل البلاتين و يظهر المخطط الفولطامتري (voltammogram) الكامل على هيئة قمم مهبطية و مصعدية متعاكسة تقريبا و التي تمثل عمليتي الاختزال و الأوكسدة على التوالي. و يتم ذلك بسرعات تسجيل مختلفة و قد يستغرق تسجيل المخطط ثانيتين أو أقل.

حديثا قام Korotkova et al بتطوير طريقة فولطامتريّة جديدة لتحديد فعالية المضادات الأوكسدة [123-120]. تعتمد هذه الطريقة على إرجاع الأوكسجين المذاب بوجود مواد مضادة للأوكسدة على قطب من البلاتين أو كربون زجاجي مغلفة بطبقة رقيقة من زئبق. وتعتبر الطريقة الفولطامتريّة واحدة من أكثر الوسائل الحديثة المستخدمة لقياس النشاط المضاد للأوكسدة لمركبات الفينول وهي طريقة انتقائية كهربائية للأوكسدة [126-124]. ولقد استعملت في تقييم القدرة الكلية لمضادات الأوكسدة لعينات حقيقية مثل السوائل البيولوجية أو الأنسجة ومستخلصات النباتات و النبيذ [133-127].



الفصل السابع

مواد و طرق الدراسة

في هذا الفصل تمت دراسة الفعالية المضادة للتأكسد لمستخلصات المركبات الفينولية من الجزء اللحمي لثمرة نخيل التمر بالطريقة الكيميائية و الطريقة الكهروكيميائية. حيث استعملنا ستة اختبارات: (1) اختبار مادة DPPH، (2) اختبار مادة ABTS، (3) اختبار جذهيدروكسيل $\cdot\text{OH}$ ، وهي تعتبر اختبارات الأسر الجذري، (4) اختبار القدرة الإرجاعية، (5) اختبار موليبيدات الفوسفات وهي طرق كيميائية. و اختبار فولتامتري حلقي وهو اختبار كهروكيميائي.

VII. مواد و طرق الدراسة

VII.1. المواد الكيميائية

جميع المذيبات و الكواشف المستعملة في التجارب عالية النقاوة و مقتناة من شركة Merck، و المواد التالية: DPPH، TCA، ABTS، H_2O_2 ، $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ، FeCl_3 ، Peroxidase، Bu_4NPF_6 ، *N,N* dimethylformamide، AG، AcA، BHT، BHA، و مقتناة من شركة Aldrich. Trolox و مقتناة من شركة Fluka.

VII.2. الأجهزة

أجريت الدراسة الكيميائية باستعمال مطيافية فوق البنفسجية والمرئية جهاز (SpectroScan 80D/80DV)، و أجريت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمستخلصات المحضرة بواسطة جهاز (PGZ301VoltaLab40)، وتمت معالجة المعطيات بواسطة برنامج VoltaMaster 4 باستعمال طريقة الفولتامتري الحلقي.

تم دراسة السلوك الكهروكيميائي داخل خلية زجاجية ذات حجم 50ml مزودة بغطاء يحتوي على خمس ثقب، ثلاثة تسمح بدخول الأقطاب (المرجعي، المساعد، العمل) والرابع لتزويد الوسط بالآزوت الذي يعمل على نزع الأكسجين، والخامس خاص بإضافة المستخلصات المراد دراستها. استخدام القطب كالوميل المشبع (SCE) كقطب مرجعي، سلك البلاتين كقطب مساعد، وقطب الكربون الزجاجي ($\text{Ø}_0.3\text{mm}$) كقطب عمل.

VII.3. اختبارات الأسر الجذري

VII.1.3. اختبار مادة DPPH

تم تعيين القدرة الآسرة الجذرية للمستخلصات المدروسة على الجذر المستقر الـ DPPH[•] على أساس طريقة Brand-Williams et al [134]. مع بعض التعديلات قام بها Djeridane et al [135]. نخلط 1ml من المستخلصات وبتراكيز مختلفة (0,0295981mg/l - 0,004225) ممددة في محلول موقي (100Mm, pH=7.4) Tris buffer solution مع 1ml من محلول الجذر الـ DPPH[•]. يرج الخليط جيدا ثم يحضن الخليط بدرجة حرارة الغرفة لمدة 30 min (تحول اللون من البنفسجي إلى الأصفر)، يحتوى الأنبوب الشاهد على نفس الحجم من المذيب (الميثانول) في مكان المستخلص لقياس الامتصاصية العظمى لـ DPPH[•]، ثم قيست امتصاصية العينات عند طول موجة 515nm. تم تعيين القدرة التثبيطية للمستخلصات بحساب النسبة المئوية لتثبيط (I%) لـ DPPH[•] بالعلاقة التالية:

$$I\% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100 \quad (VII.1.)$$

حيث أن:

A_0 : الامتصاصية الضوئية للجذر الحر في غياب المستخلصات بعد 30 دقيقة.

A_i : الامتصاصية الضوئية للخليط (الجذر + المستخلص) بعد 30 دقيقة.

$I\%$: نسبة تثبيط العامل المضاد للأكسدة للجذر الحر DPPH[•].

عبر على القدرة التثبيطية للمستخلصات بقيمة IC_{50} وهي أقل تركيز يثبط

50% من نشاط الجذر DPPH[•]، وتحسب انطلاقاً من المعادلة التي تحدد نسبة التثبيط بدلالة تركيز

المثبط.

VII.2.3. اختبار مادة ABTS

تم تعيين القدرة الآسرة الجذرية للمستخلصات المدروسة على الجذر الكاتيوني المستقر $ABTS^{+}$ على أساس طريقة [94] Millar et al، مع بعض التعديلات التي قام بها [136] Cano et al، يحضر الجذر الكاتيوني $ABTS^{+}$ من محلول انزيمي يحتوي على Peroxidase (100µl, 2.5µM) محضر في محلول موقي (pH=5)، و بيروكسيد الهيدروجيني (15µl, 1mM H₂O₂) و محلول مائي من ABTS (100µl, 20mM)، ثم نكمل الحجم إلى 1ml بمحلول موقي PBS (0.2M, pH=5)، يرج الخليط جيدا ثم يحضن الخليط في الظلام بدرجة حرارة الغرفة لمدة 30 min (تحول اللون من أخضر فاتح إلى أخضر غامق)، نأخذ 2ml من المحلول المخفف للجذر الكاتيوني المستقر $ABTS^{+}$ ونضيف له 100µl من مستخلصات الميثانولية أو Trolox كمركب عياري بتركيز مختلفة، ونقيس امتصاصية عند طول الموجة 416nm بعد دقيقة من الخلط إلى غاية 5 دقائق، استخدم Trolox لحساب قيمة TEAC قدرة المستخلصات على تثبيط الجذر الحر $ABTS^{+}$ حسب المعادلة (VII.2.) [137].

$$TEAC_{\text{Extrait}} = \frac{\Delta A_{\text{extraits}}}{\Delta A_{\text{Trolox}}} \times \frac{[\text{Trolox}]}{[\text{Extrait}]} \quad (\text{VII.2.})$$

حيث أن:

$\Delta A_{\text{extraits}}$: فرق بين الإمتصاصية الابتدائية (A_0) والامتصاصية بعد مرور 5 دقائق من إضافة المستخلص.

ΔA_{Trolox} : فرق بين الإمتصاصية الابتدائية (A_0) والامتصاصية بعد مرور 5 دقائق من إضافة Trolox.

عادة تستخدم المستخلصات الفينولية ممددة فعند حساب قيمة TEAC فيجب تصحيح معامل التمديد

حسب المعادلة (VII.3.) [138]:

$$TEAC_{\text{Extrait}} = \frac{I\%}{K} \times F \quad (\text{VII.3.})$$

حيث أن:

I%: نسبة تثبيط العامل المضاد للأكسدة للجذر الحر $ABTS^{+}$.

K: ميل المنحنى القياسي للترولكس، **F**: معامل التمديد.

تحضير المحاليل المعيارية

حضر محلول عياري من Trolox بتركيز (0.3g/l)، ثم حضر منه محاليل معيارية بتركيز (20- 120 μ M). أخذ 100 μ l من كل محلول عياري وأضيف إليه 1ml من المحلول المحضر $ABTS^{+}$ ، ثم نتتبع حركية التفاعل وذلك بتغير الامتصاصية بدلالة الزمن، قيس الامتصاصية بجهاز مطياف (UV-1601; UV-visible spectrophotometer; Shimadzu) عند طول الموجة 416nm [136]. تم تعيين القدرة التثبيطية لـ Trolox بحساب النسبة المئوية (I%) وفق العلاقة التالية:

$$I\% = \frac{A_0 - A_{Trolox}}{A_0} \times 100 \quad (VII.4.)$$

حيث أن:

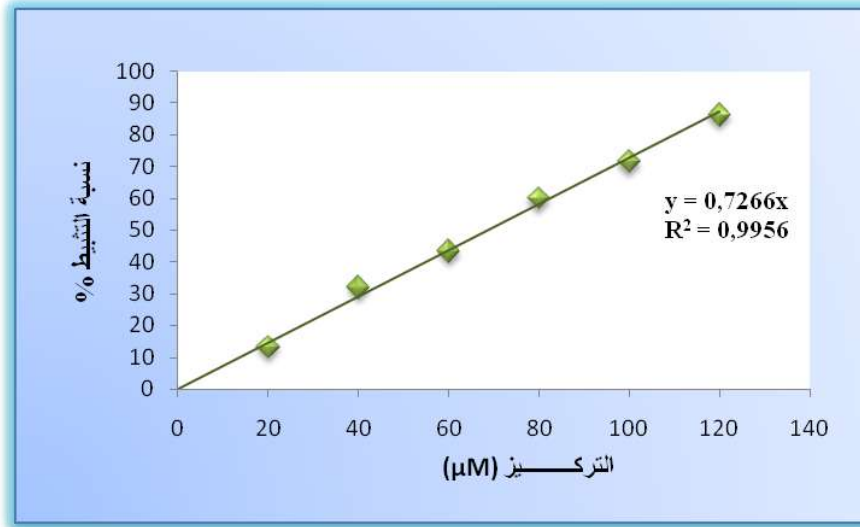
A_0 : الامتصاصية الابتدائية للجذر الحر $ABTS^{+}$ في غياب Trolox.

A_{Trolox} : الامتصاصية للخليط (الجذر + Trolox) بعد 5 دقائق.

I%: نسبة تثبيط العامل المضاد للأكسدة للجذر الحر $ABTS^{+}$.

الجدول 1.VII. السلسلة العيارية لـ Trolox.

التركيز (μ M)	نسبة التثبيط (%)	
20	13.2	1
40	32	2
60	43.395	3
80	59.94	4
100	71.54	5
120	86.255	6



الشكل VII.1. المنحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز Trolox.

تحضير العينات:

نضيف عوض محلول الترولوكس 100μl من كل عينة ممددة إلى مواد تحضير المحاليل المعيارية، ونقيس الامتصاصيات بدلالة الزمن. تم تعيين القدرة التثبيطية للمستخلصات وفق العلاقة (VII.4)، ثم نعين القيمة المضادة للأكسدة المكافئة لـ Trolox للعينات (TEAC) وفق العلاقة (VII.3) ومن خلال رسم منحنيات نسبة التثبيط للعينات بدلالة مقلوب التمديد وبالإسقاط على المنحنى القياسي لـ Trolox.

VII.3.3. اختبار جذر الهيدروكسيل OH[•]

يعتبر الجذر OH[•] الأكثر تفاعل في أصناف النشطة للأكسجين يتكون من تفاعلات متتابعة لإرجاع الأكسجين. تم تقدير الأسر الجذري لـ OH[•] للمستخلصات المدروسة على أساس طريقة [139] Jing et al، مع بعض التعديلات التي قام بها Luo et al [140]، نأخذ 1ml من محلول (1.865.10³-mol/l) 1,10-Phenanthroline monohydrate ونضيف له 2ml من محلول منظم PBS (0.2mol/l، pH=7.4)، و 1ml من تراكيز ممددة من

العينات ، تخلط جيدا ثم نضيف 1ml من محلول (1.865.10³-mol/l) FeSO₄ (7H₂O) و 1ml من محلول H₂O₂ (0.03% w/v)، يحضن الخليط في حمام مائي عند درجة حرارة 37°C لمدة 60 دقيقة. تقرأ الامتصاصية عند طول موجة 536nm. استعملنا حمض الأسكوربيك كشاهد مرجعي (الشكل.VII.2.)، و تم تقدير الأسر الجذري لـ OH[•] (HRSA) حسب العلاقة التالية:

$$\text{HRSA}\% = \frac{A_s - A_n}{A_b - A_n} \times 100 \quad (\text{VII.5.})$$

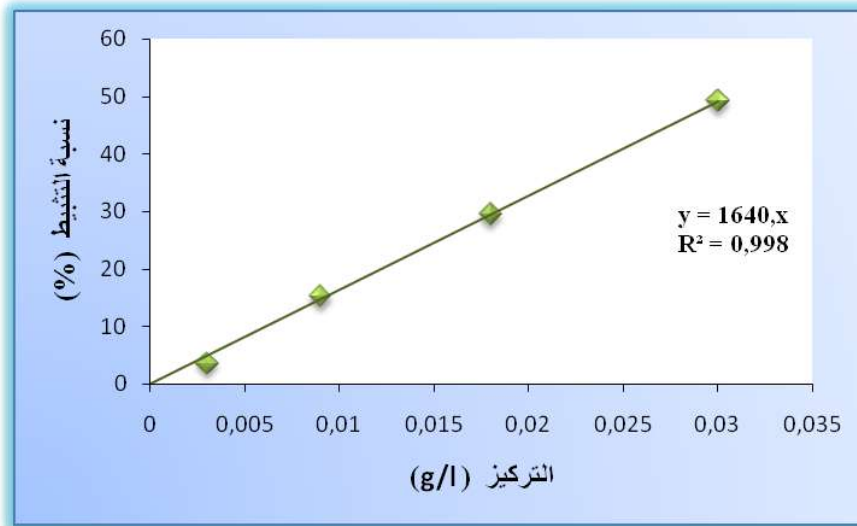
حيث أن:

A_s : الامتصاصية الخليط بوجود المستخلصات.

A_n : الامتصاصية الخليط في غياب المستخلصات.

A_b : الامتصاصية الخليط في غياب H₂O₂.

HRSA %: نسبة تثبيط العامل المضاد للأكسدة للجذر الحر OH[•].



الشكل.VII.2. المنحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الأسكوربيك بطريقة ال-OH[•].

VII.4. اختبار القدرة الإرجاعية للحديد

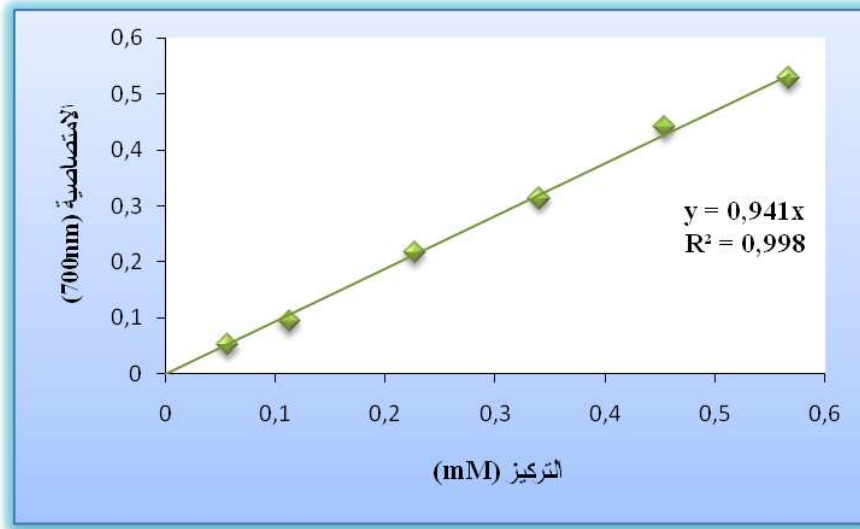
تم تعيين القدرة الإرجاعية للمستخلصات حسب طريقة Oyaizu [141]. نأخذ 1ml من المستخلصات و بتركيز مختلفة ونضيف لها 2.5ml من محلول منظم فوسفاتي (0.2 M, pH 6.6) ، ثم نضيف 2.5ml من المحلول (1% w/v) $K_3Fe(CN)_6$ ، يحضن الخليط عند درجة حرارة $50^\circ C$ لمدة 20mn ويضاف إليه 2.5ml من محلول (10%) TCA، وتؤخذ 2.5ml من خليط وتضاف لها 2.5ml من الماء المقطر و 0.5ml من محلول (0.1%) $FeCl_3$ ونقيس امتصاصية عند طول الموجة 700nm. حضرت العينة الضابطة بإضافة جميع المواد باستثناء إضافة 2.5ml من الماء المقطر بدلا من المستخلصات يدل التزايد في الامتصاصية على القدرة الإرجاعية ، استخدم حمض الاسكوربيك كعيارى وكل من BHA و BHT كشواهد مرجعية.

✚ تحضير المحاليل المعيارية

حضر محلول معيارى من حمض الأسكوربيك بتركيز (0.1g/l)، ثم حضر منه محاليل معيارية بتركيز (0.01-0.1g/l). أخذ 1ml من كل محلول معيارى نقوم بنفس الخطوات السابقة، قيس الامتصاصية عند طول الموجة 700nm. نقوم برسم منحنى بياني لقيم تراكيز حمض الأسكوربيك بدلالة الامتصاصية.

الجدول VII.2. تراكيز و امتصاصية المحاليل المعيارية من حمض الأسكوربيك.

الامتصاصية	التركيز (mM)	
0,052	0,0567	1
0,094	0,113	2
0,217	0,227	3
0,313	0,34	4
0,441	0,454	5
0,528	0, 567	6



الشكل.VII.3. المنحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الأسكوربيك بطريقة الإرجاعية للحديد.

✚ تحضير العينات:

نضيف عوض محلول حمض الأسكوربيك 1ml من كل عينة ممددة إلى مواد تحضير المحاليل المعيارية، ونقيس الامتصاصية بدلالة التركيز. تم تعيين القدرة التثبيطية للمستخلصات وفق العلاقة (VII.6)، يتم قياس الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات المدروسة وفق مقدار يدعى AEAC وهو يمثل الفعالية المضادة للأكسدة المكافئة لحمض الأسكوربيك بطريقة إرجاع الحديد وفق العلاقة (VII.7)، ويتضح هذا من خلال رسم منحنيات نسبة التثييط للعينات بدلالة مقلوب التمديد وبالإسقاط على المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك.

$$I\% = \frac{A_0 - A_{\text{Extrait}}}{A_0} \times 100 \quad (\text{VII.6.})$$

حيث أن:

A_0 : الامتصاصية في غياب مستخلص.

A_{Extrait} : الامتصاصية في وجود مستخلص.

$I\%$: نسبة تثييط الفعالية المضادة للأكسدة.

لحساب قيمة AEAC فيجب تصحيح معامل التمديد حسب المعادلة (VII.7):

$$AEAC_{\text{Extract}} = \frac{I\%}{K} \times F \quad (\text{VII.7.})$$

حيث أن:

AEAC: القدرة المضادة للأكسدة المكافئة لحمض الأسكوربيك

K: ميل المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك ويساوي 0.941

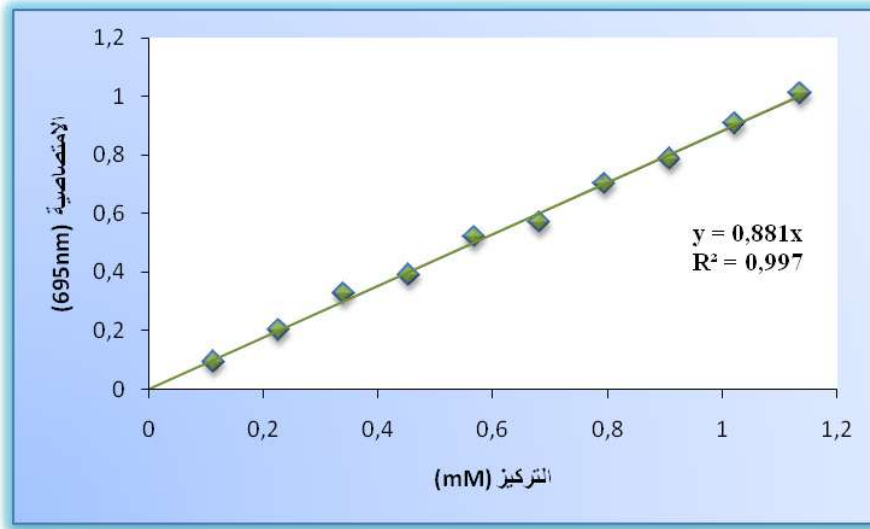
F: معامل التمديد بالنسبة للمستخلصات.

VII.5. اختبار موليبدات الفوسفات

قدرنا الفعالية المضادة للأكسدة على أساس طريقة Prieto et al [117]، مع بعض التعديلات التي قام بها Dasgupta et al [142]. وتتضمن 0.3ml من تراكيز مددة من المستخلصات ونضيف لها 3ml من محلول محضر يحتوي على موليبدات الأمونيوم (4mM)، فوسفات الصوديوم (28mM) وحمض الكبريتيك (0.6M). يحضن الخليط في حمام مائي عند درجة حرارة 95°C لمدة 90min. نترك العينات تبرد في درجة حرارة الغرفة ثم نقيس الامتصاصية عند طول موجة 695nm. استعمل حمض الأسكوربيك كعيار. حسبت القدرة المضادة للأكسدة اعتماداً على العلاقة البيانية بين تركيز حمض الأسكوربيك والامتصاصية.

✚ تحضير المحاليل المعيارية

حضر محلول معياري من حمض الأسكوربيك بتركيز (0.2g/l)، ثم حضر منه محاليل معيارية بتركيز من 0.02 إلى 0.2g/l. أخذ 300µl من كل محلول معياري وأضيف إليه 3ml من المحلول المحضر، ثم نقوم بنفس الخطوات السابقة، نقيس الامتصاصية عند طول الموجة 695nm [142].



الشكل.4.IV. المنحنى المعياري للامتصاصية بدلالة تركيز حمض الأسكوربيك بطريقة موليبيدات الفوسفات (MP).

تحضير العينات:

نضيف عوض محلول حمض الأسكوربيك 3ml من كل عينة ممددة إلى مواد تحضير المحاليل المعيارية، ونقيس الامتصاصيات بدلالة التركيز. تم تعيين القدرة التثبيطية للمستخلصات بنفس الطريقة الحسابية لطريقة القدرة الإرجاعية للحديد.

VII.6. اختبار الفولطامتري حلقي

VII.1.6. المعالجة الأولية لقطب العمل

قبل استخدام قطب العمل، يصقل يوميا بورقة كربيد السيليكون (4000)، ثم تشطف بالماء المقطر، ويجفف بالمناديل ورقية جافة. تم تطبيق هذا الإجراء التنظيف دائما قبل أي قياسات كهروكيميائية. أجريت جميع التجارب في درجة حرارة المختبر (28 C). تم القياس بالنسبة إلى قطب كالوميل المشبع.

VII.2.6. الفولطامتري للأكسجين

نأخذ 10ml من محلول N,N-diméthyleformamide (DMF) يحتوي على كهروليت مساعد $0.1M \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$ مشبع بهواء جاف لمدة عشر دقائق. في هذه الشروط افترضت أن ذوبانية الأكسجين مساوية إلى $0.94 \times 10^{-3} M$ ، تحت ضغط جزئي مساوي إلى 0.2 bar [143]. سجلت مخططات الفولطامتري لإرجاع الأكسجين بسرعة مسح مساوية إلى 0.1 Vs^{-1} ، و حدد مجال كمون العمل من (-0.2 V) إلى (-1.2 V) ، مقارنة بالمسرى المرجعي هو عبارة عن مسرى الكالومال المشبع (ECS).

VII.3.6. الفولطامتري للأكسجين بوجود المستخلصات الفينولية

قدرت فعالية الأسر الجذري لـ O_2^- للمستخلصات المدروسة على أساس طريقة Bourvellec et al [144]، مع بعض التعديلات. تم فحص تأثير مختلف المستخلصات المدروسة عن طريق إضافة متعاقبة من مستخلصات ممددة ($100 \mu\text{l}$) إلى محلول الأكسجين (10 ml) وتراوحت التراكيز الممددة من 0 إلى 0.083 g/l . بعد كل إضافة نسجل مخطط الفولطامتري لمحلول الأكسجين بسرعة مسح 0.1 Vs^{-1} . استخدم كل من حمض الاسكوربيك وحمض غاليك كشواهد مرجعية. لحساب القدرة المضادة للأكسدة استعملنا المعادلة التالية:

$$\text{فعالية التنشيط (\%)} = (I_{P_2}^0 - I_{P_2}^S) \times 100 / I_{P_2}^0 \quad (\text{VII.8.})$$

بحيث أن:

$I_{P_2}^0$: تيار نتؤ الأنودي لأكسدة الأكسجين بدون مستخلص العينة.

$I_{P_2}^S$: تيار نتؤ الأنودي لأكسدة الأكسجين بوجود مستخلص العينة.

الفصل الثامن

نتائج و مناقشة

VIII. النتائج والمناقشة

دونا جميع النتائج المتحصل عليها والمتعلقة بالاختبارات المضادة للتأكسد بالطريقة الكيميائية و الكهروكيميائية في الجدول.1.VIII. التالي:

الجدول.1.VIII. الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات لحمية التمور في مختلف الطرق مضادة للأكسدة المستعملة.

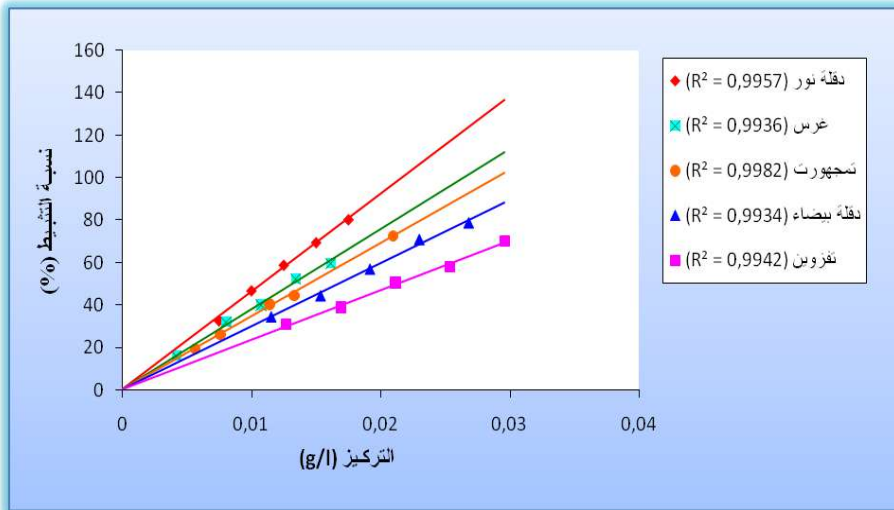
العينة	IC50 DPPH(mg/l)	ABTS TEAC (mM)	IC50 OH ⁻ (mg/l)	Reduction power AEAC (mM)	MP AEAC (mM)	IC50 O ₂ ⁻ (mg/l)
تيمجهورت	14.48	2.23	0,0379	3.48	39,285	70.62
تفروين	21.27	1.66	0,0274	2.06	17,4915	33.1677
دقلة نور	10.83	3.35	0,0423	3.27	71,6913	85.2314
غرس	13.20	3.20	0,0560	4.21	25,6754	58.98
دقلة بيضاء	16.77	2.75	0,0430	3.42	18,0817	66.3296
حمض الغاليك	-	-	-	1,883	0,8695	119.2067
حمض الأسكوربيك	-	-	0,0305	-	-	102.0502
BHA	-	-	-	0,4261	-	-
BHT	-	-	-	-	-	-

VIII.1. اختبارات الأسر الجذري

VIII.1.1. اختبار مادة DPPH

تم تعيين قدرة المستخلصات المدروسة على كبح الجذر الحر DPPH بحساب قيمة IC_{50} من العلاقة رقم (VII.1.) وذلك من خلال رسم منحنيات التثبيط بدلالة التركيز كما هو موضح في الشكل VIII.1، وهذه القيم تعبر عن تركيز المستخلصات المدروسة اللازمة لإنقاص نصف تركيز الجذر الحر DPPH الابتدائي عند 517nm. نلاحظ من خلال القيم المتحصل عليها المدونة في الجدول VIII.1.

- أن جميع المستخلصات الميثانولية المدروسة تملك القدرة على كبح الجذر الحر DPPH.
- ارتفاع القدرة على كبح الجذر الحر DPPH مع زيادة تركيز المستخلصات وهذا يعود لارتفاع نسبة المركبات المضادة للتأكسد.
- القدرة على كبح الجذر الحر DPPH زادت بالترتيب التنازلي لأنواع العينات كمايلي:
دقلة نور ثم غرس ثم تمجهورت ثم دقلة بيضاء ثم تفروين. بحيث أن دقلة نور تملك أقوى قدرة على كبح الجذر الحر DPPH (10.83mg/l).



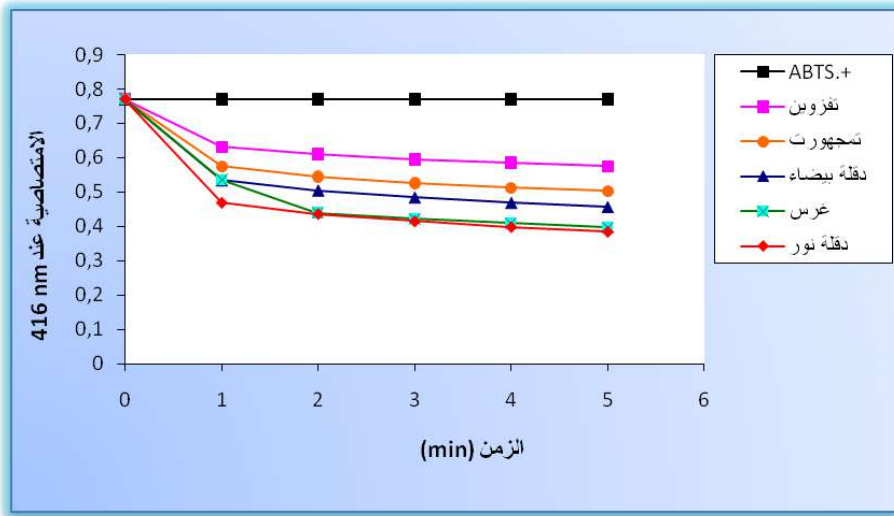
الشكل VIII.1. منحنيات بيانية لنسبة تثبيط الجذر الحر DPPH بدلالة تراكيز مختلفة للمستخلصات

الفينولية للحمية التمر

توجد عدة دراسات تثبت أن للتمر القدرة على كبح الجذر الحر DPPH، نذكر من بينها دراسة لسبع أصناف من التمور الجزائرية لمنطقة غرداية قام بها Mansouri et al، الذين وجدوا أن علاقة الارتباط قوية بين أسر الجذر الحر DPPH والمحتوى الكلي للمركبات الفينولية ($R^2=0.99$) [145]. ودراسة قامت بها Zahia Benmeddour et al [146]، لعشرة أصناف من التمور الجزائرية ولكن لمنطقة طولقوة (ولاية بسكرة) (Mech Degla, Deglet Ziane, Deglet Nour, Thouri, Sebt Mira, Ghazi, Degla Beida, Arechti, Halwa)

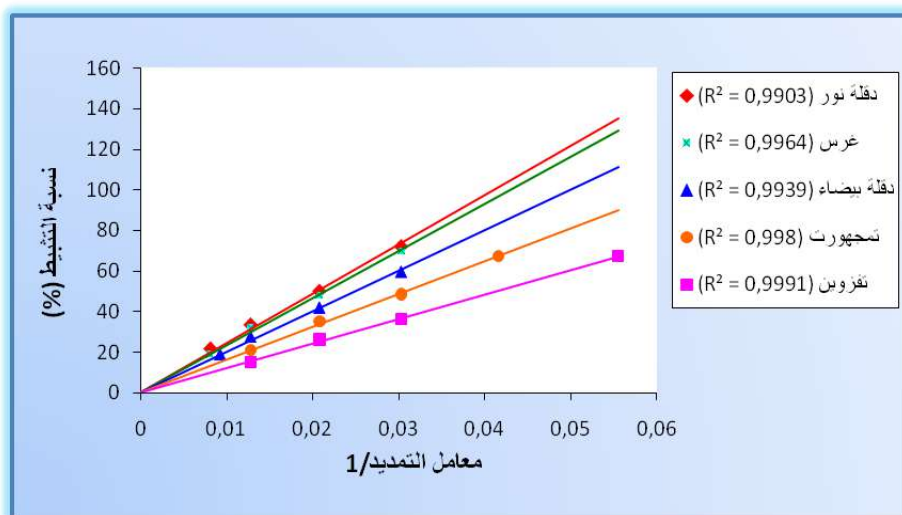
VIII.2.1. اختبار مادة ABTS

يوضح الشكل VIII.2. أن انخفاض في الامتصاصية لها علاقة ارتباط بالكفاءة المضادة للأكسدة. تنقص الامتصاصية للمستخلصات بوجود الجذر الحر $ABTS^{+}$ بمرور الزمن خلافا للتمثيل البياني للجذر الحر وحده فإن الامتصاصية تبقى ثابتة بمرور الزمن.



الشكل VIII.2. منحنى تغير الامتصاصية لـ $ABTS^{+}$ بدلالة الزمن.

تم تعيين قدرة المستخلصات المدروسة على كبح الجذر الحر $ABTS^{+}$ كحيا بحساب قيمة TEAC من العلاقة رقم (VII.2.) وذلك من خلال رسم منحنيات التثبيط بدلالة مقلوب معامل التمديد كما هو موضح في الشكل VIII.3.



الشكل.3.VIII. منحنيات بيانية لنسبة تثبيط الجذر الحر. $ABTS^{+}$ بدلالة تراكيز مختلفة للمستخلصات الفينولية للحمية التمر.

نلاحظ من خلال القيم المتحصل عليها المدونة في الجدول.1.VIII.

- أن جميع المستخلصات الميثانولية المدروسة تملك القدرة على كبح الجذر الحر $ABTS^{+}$.
 - قيم TEAC للعينات محصورة بين (1.66-3.35mM).
 - القدرة على كبح الجذر الحر $ABTS^{+}$ زادت بالترتيب التنازلي لأنواع العينات كمايلي:
- دقلة نور ثم غرس ثم دقلة بيضاء ثم تمجهورت ثم تقزوين. بحيث أن دقلة نور تملك أقوى قدرة

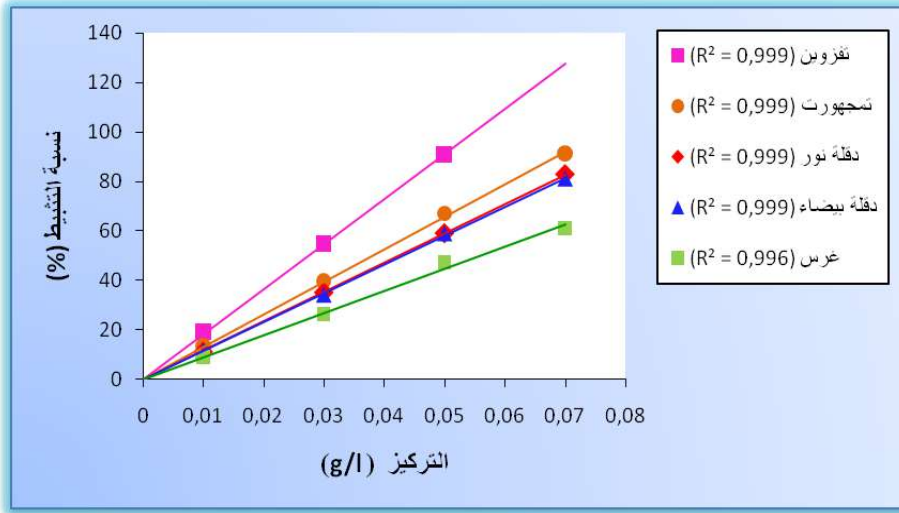
على كبح

الجذر الحر $ABTS^{+}$ (3.35mM).

نعتبر جميع المستخلصات الميثانولية للحمية التمر مصدر جيد للمضادات الأكسدة الطبيعية، ولها قيم TEAC عالية وهذا يدل على أن آلية عمل مضادات الأكسدة لهذه المستخلصات بمثابة مانحة لذرة الهيدروجين ويمكن أن إنهاء عملية الأكسدة عن طريق تحويل الجذور الحرة إلى أشكال مستقرة [147].

VIII.3.1. اختبار جذر الهيدروكسيل OH[•]

يعتبر جذر OH[•] الحر الأكثر خطورة في الأنظمة البيولوجية ويمكن أن يتكون من أنيون فوق الأكسيد (O₂⁻) وبيروكسيد الهيدروجين (H₂O₂) في وجود أيونات المعادن مثل الحديد والنحاس [148]. يظهر الشكل VIII.4. أن جميع المستخلصات المدروسة أبدت قدرة على أسر الجذر الحر الهيدروكسيل. حيث قدرت كميًا بحساب قيم IC₅₀ ومقارنتها بالشاهد المرجعي كانت على الترتيب التالي: تفزوين < حمض الأسكوربيك < تمجهورت < دقلة نور < دقلة بيضاء < غرس. فكانت جميع قيم IC₅₀ متقاربة فتراوحت من 0,0274 إلى 0,0560 mg/l.



الشكل VIII.4. الأثر الأسر لجذر OH[•] للمستخلصات ميثانولية للحمية التمر.

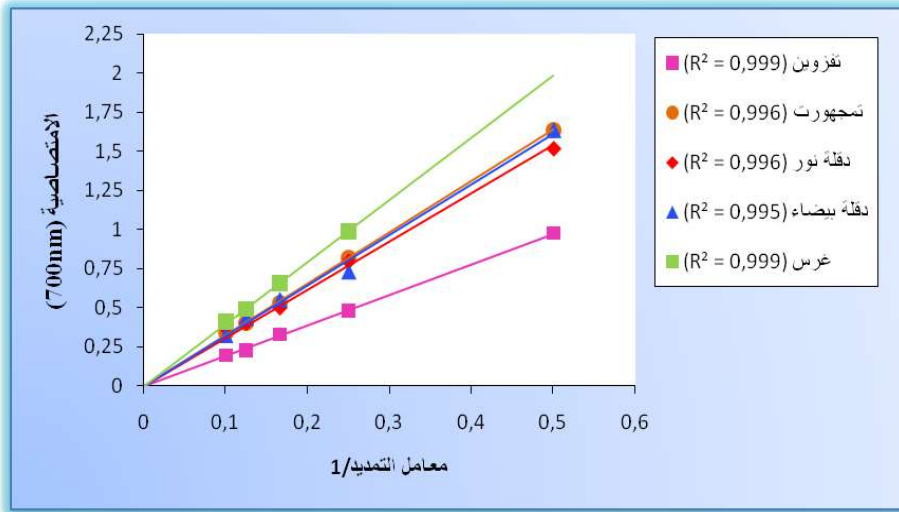
VIII.2. اختبار القدرة الإرجاعية للحديد

يقيس اختبار القوة الاختزالية قدرة المضاد للأكسدة على إعطاء إلكترون باستخدام طريقة اختزال مركب فيروسانييد البوتاسيوم وذلك بإرجاع الحديد الثلاثي (Fe⁺³) إلى الحديد الثنائي (Fe⁺²) وذلك بمنحه إلكترون [149]. نلاحظ من خلال الشكل VIII.5. أن القوة الاختزالية لجميع المستخلصات المدروسة تزداد مع زيادة تراكيزها. وعبر عن هذه القوة بقيم AEAC المدونة في الجدول VIII.1. التي

تبين أن مستخلص الغرس يختزل بقوة أيون الحديدك لمركب فيروسيانيد البوتاسيوم إلى صورة أيون الحديدوز مقارنة مع باقي المستخلصات، وكان الترتيب بشكل التالي:

غرس < تمجهورت < دقلة بيضاء < دقلة نور < تفزوين << حمض الغاليك <<< BHA.

تشير النتائج المتحصل عليها أن المستخلصات المدروسة تحتوي على مركبات قادرة على منح الكترولونات. أظهرت نتائج دراسات سابقة أن قوة اختزال النباتات الطبية تقي إصابة الكبد من خلال تثبيط أو تقليل من أكسدة الوسائط الداخلة في عملية فوق أكسدة الليبيدات البيروكسيدات الليبيدية، ولذلك فإنها يمكن أن تكون بمثابة المواد المضادة للأكسدة الابتدائية والثانوية، وبالتالي تثبط من تشكل البيروكسيدات الليبيدية [150].

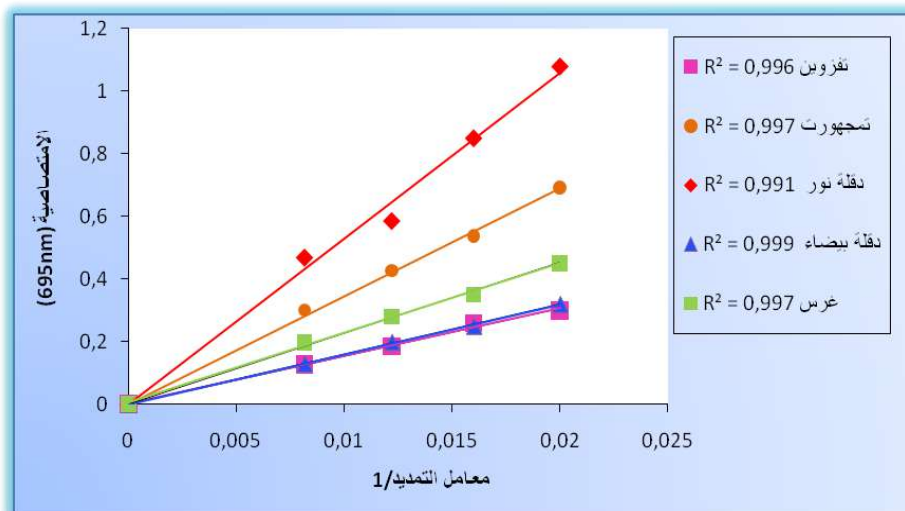


الشكل.VIII.5. أثر القوة الاختزالية للمستخلصات ميثانولية للحمية للتمر.

VIII.3. اختبار موليبيدات الفوسفات

المبدأ الأساسي لتقييم القدرة المضادة للأكسدة من خلال اختبار phosphomolybdenum يتضمن إرجاع Mo (VI) إلى Mo (V) بواسطة المستخلصات النباتية التي تحتوي على مركبات المضادة للأكسدة [151]. نلاحظ من خلال الشكل.VIII.6. الامتصاصية تزداد بزيادة تراكيز المستخلصات وأن المستخلص صنف دقلة نور له فعالية مضادة للأكسدة أقوى بكثير من المستخلصات

الأخرى. وهذا ما تؤكدته النتائج المتحصل عليها في الجدول.VIII.1. بحيث كان ترتيب العينات و الشواهد كما يلي: دقلة نور < تمجهورت < غرس < دقلة بيضاء < تفزوين << حمض الغاليك.

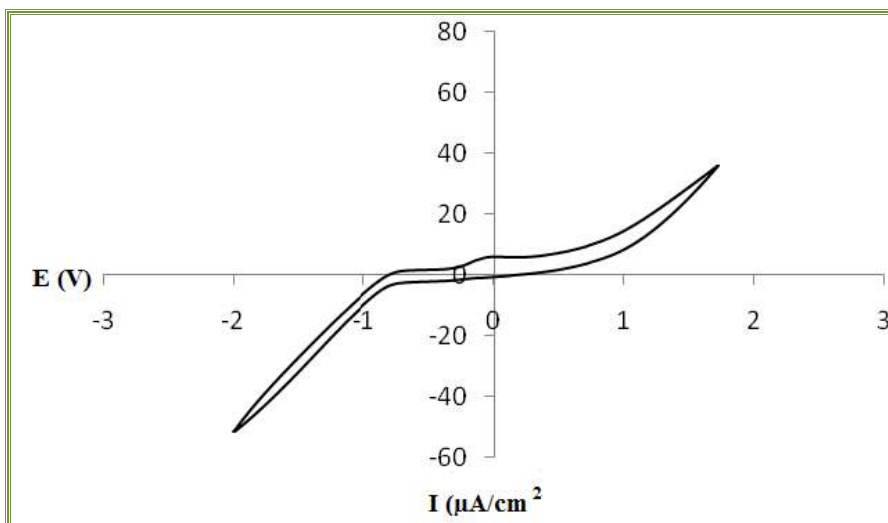


الشكل.VIII.6. أثر القوة المضادة للأوكسدة للمستخلصات ميثانولية للحمية التمر بطريقة موليبيدات الفوسفات.

VIII.4. اختبار الفولطامتري حلقي

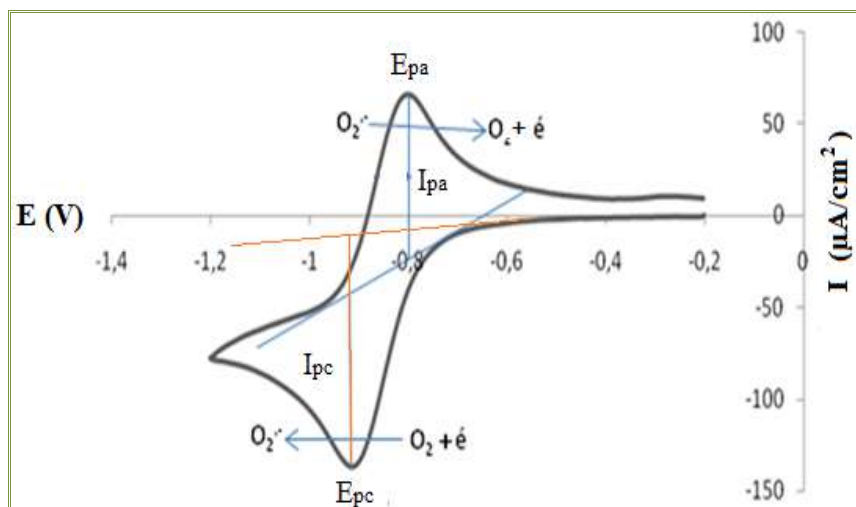
VIII.3.6. الفولطامتري للأكسجين

قبل مباشرة دراسة المستخلصات، قمنا بتحديد مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد مع المذيب حيث حدد المجال من $-0.2V$ إلى $-1.2V$ ، سرعة مسح تساوي $0.1Vs^{-1}/ECS$ ، كما هو موضح في الشكل.VIII.7.



الشكل.7.VIII. منحنى الفولطامبيرومترى للكهروليت المساعد المسجل بين +2 و -2 V على إلكترود من الفحم الزجاجي، بسرعة 0.1Vs/ECS .

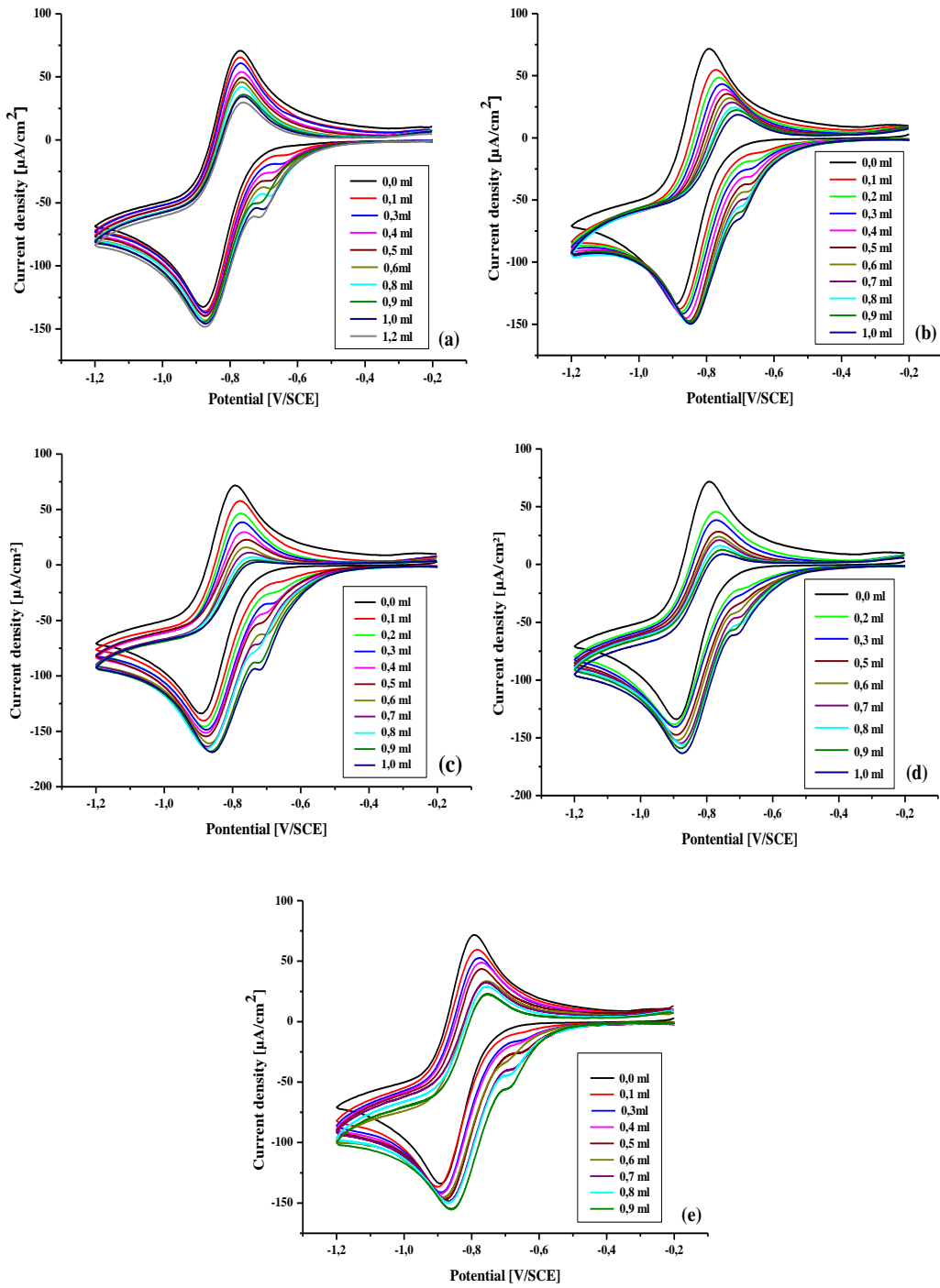
يبين الشكل.7.VIII. مخطط فولطامترى (voltammogram) لنظام $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ بسرعة 0.1Vs في وسط غير بروتوني $\text{DMF}/\text{Bu}_4\text{NF}_6$. تم إنشاء جذر أنيون فوق الأكسيد $\text{O}_2^{\cdot-}$ في طبقة الانتشار عن طريق اختزال إلكترون واحد من الأكسجين الجزيئي في الغلاف الجوي (O_2) الذائب في DMF في درجة حرارة الغرفة (مسح كاتودي). الجذر $\text{O}_2^{\cdot-}$ مستقر لفترة زمنية وجيزة (بضع ثواني) في الوسط، أكسدة إلكترون واحد من الجذر $\text{O}_2^{\cdot-}$ إلى O_2 (مسح أنودي) يمكن ملاحظته في حالة عدم وجود جذور أخرى متشكلة على القطب. النظام $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ هو نظام مستقر في ظل الشروط التجريبية المطبقة في الدراسة.



الشكل 8.VIII. منحنى الفولطامتري للنظام $O_2/O_2^{\cdot-}$ في وسط $DMF + 0.1M Bu_4NPF_6$ على إلكترود من الفحم الزجاجي، بسرعة $0.1Vs/ECS$.

VIII.2.4. الفولطامتري للأكسجين بوجود المستخلصات الفينولية

تم تسجيل مخططات الفولطامتري لإرجاع O_2 بوجود مستخلصات الفينولية للحمية التمر بهدف تقييم قدرتها المضادة للأكسدة لأسر الجذر $O_2^{\cdot-}$. نلاحظ أن زيادة في تركيز المستخلصات الفينولية يؤدي إلى انخفاض في كثافة التيار الأنودي لـ $O_2^{\cdot-}$ في حين لا يوجد تغيير ملحوظ في كثافة التيار الكاثودي لـ O_2 كما هو موضح بالشكل 9.VIII.

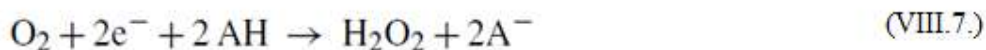
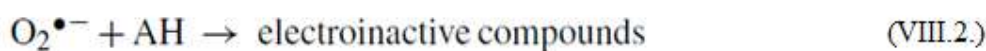


الشكل 9.VIII: منحنى الفولتامترى للنظام O_2/O_2^- بوجود تراكيز مختلفة من مستخلصات لحمية دقلة بيضاء (a)، دقلة نور (b)، غرس (c)، تمجهورت (d)، تفزوين (e) في وسط $\text{DMF} + 0.1\text{M Bu}_4\text{NPF}_6$ على إلكترود من الفحم الزجاجي، بسرعة $0.1\text{Vs}/\text{ECS}$.

يتم تحديد قيمة I_{ps0} لكل مستخلص من تسجيل مخططات الفولطامتري للتركيز المتزايدة للمستخلصات. أظهرت جميع المستخلصات نفس الأثر على إرجاع جزيء الأكسجين. ساعدت تقنية الفولطامتري حلقي في تحديد آلية الأسر الجذري لـ $O_2^{\bullet-}$.

يمكن تحليل السلوك الكهروكيميائي للأكسجين من المعادلات التالية (VIII.1.) - (VIII.3.) . حيث يمثل AH مركب فلافونويدي أو أحد مضادات الأكسدة القياسية. بعد الإرجاع العكوس للأكسجين (VII.1.) يتفاعل أنيون فوق الأكسيد المتولد كهربائياً مع AH (VIII.2.) مما يؤدي إلى إنتاج مركبات غير نشطة كهربائياً في نطاق كمون المسح. لهذا التفاعل يمكننا إتباع فرضية حصول تحويل ذرة H (VIII.2.) يؤدي إلى إنتاج الجذر A^{\bullet} ، والتي قد يكون جذر فينوكسي ، وإلى قاعدة مرافقة لبيروكسيد الهيدروجين [152-154].

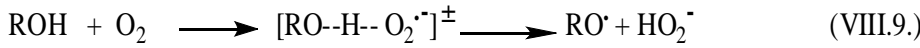
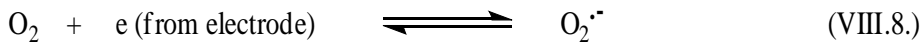
ذكرت بعض الدراسات المكتبية السابقة أن البروتونات المانحة من قبل ركائز تزيد في التيار الكاتودي للأكسجين وهذا راجع إلى اختزال إلكترون واحد أو إلكترونين. يمكن وصف آلية التفاعل بتحويل أول بروتون (VIII.4.) ثم يليه تحويل إلكترون (VIII.5.). ثم تحويل للبروتون الثاني المعادلة (VIII.6.) مما يعني تحول إلكترونين في المعادلة الإجمالية (VIII.7.).



هذه الآلية لا تفسر ما حدث في دراستنا لأنه لم نلاحظ عند زيادة تراكيز المستخلصات المدروسة يزداد كثافة التيار الكاتودي للأكسجين الذي يتوقع في فرضية وجود آلية منح بروتون وهذا في الظروف التجريبية لدراستنا. غير أن التغيرات الملاحظة في مخططات الفولطامتري حلقي هي مطابقة لدراسات

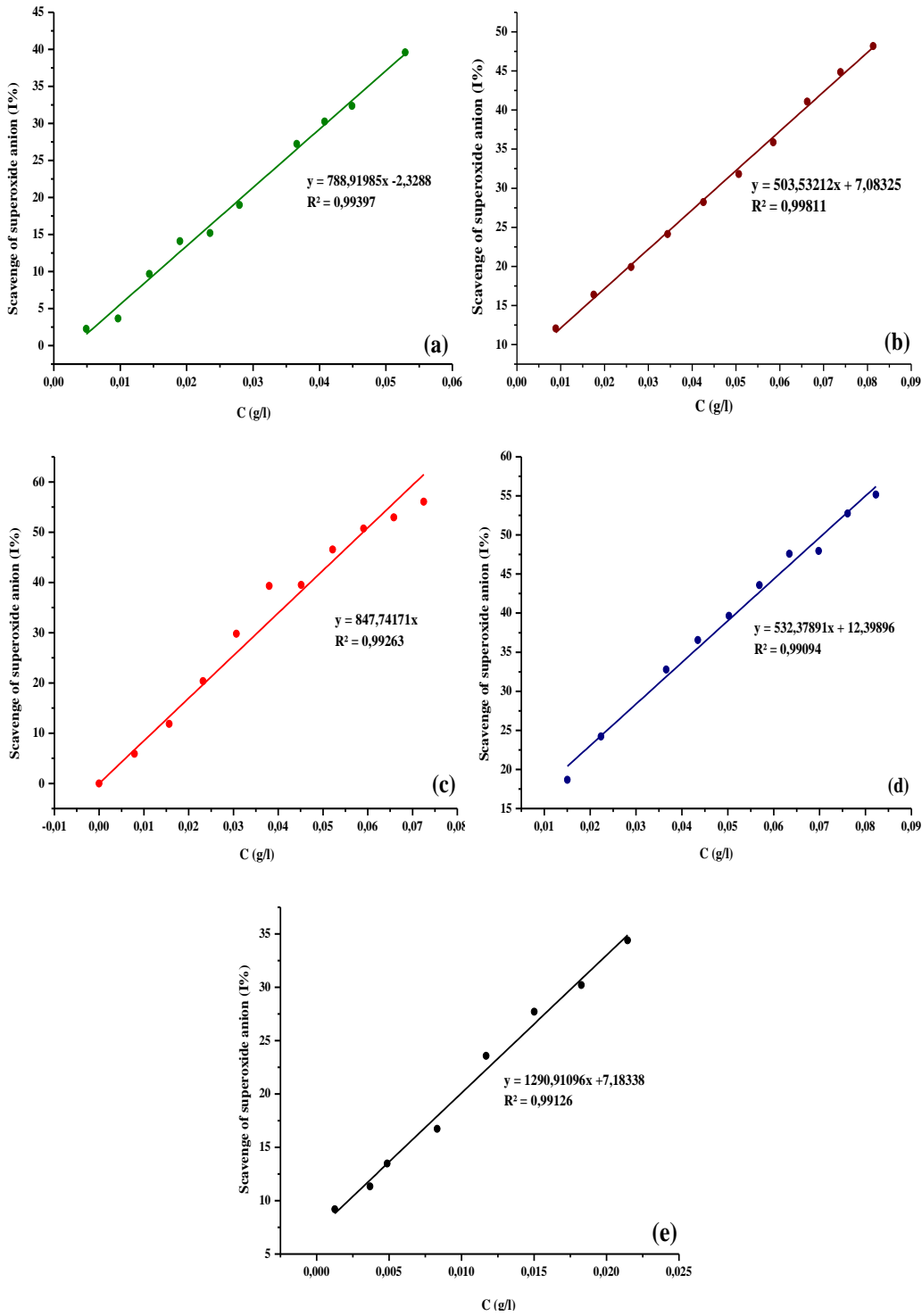
سابقة قام بها كل من Bourvellec et al; Ahmed et al لبعض مركبات الفلافونويد التجارية [155,144].

تم تعيين ذرة هيدروجين مستخرجة من الفلافونيدات عند تفاعلها مع جذر O_2^- . وفي هذه الدراسة وجدنا أن مستخلصات لحمية التمر تحتوي على كمية من الفينولات و الفلافونيدات أي أنها تحتوي على مركبات على الأقل توجد مجموعة واحدة من OH في بنيتها، وبالتالي فمن المفترض أن الهيدروجين من مجموعة OH هي المسؤولة عن التفاعل مع فوق الأكسيد. إن مخططات الفولتامترية للمستخلصات المتحصل عليها جميعها متماثلة مما يؤكد بوجود مركبات متعددة الهيدروكسيل، و بالتالي فإن آلية التفاعل تكون موحدة بالنسبة للجميع المستخلصات المدروسة. ويمكن افتراض آلية تفاعل تم إقترحها من طرف Ahmed et al ، والذي يشير إلى أن اختزال الأوكسجين بوجود المواد المضادة للأكسدة (ROH) يتم بواسطة آلية كهروكيميائية وهذا بيرتنة جذر O_2^- [156]:



من المفترض أن جذر RO^\cdot الناتج يكون ذات سمية منخفضة جدا وهذا راجع إلى المجموعات الضخمة المرفقة وكذلك احتمال كبير إلى حصول عملية dimerization. حيث أن العملية كلها تحدث في الخلية الكهروكيميائية، وبالتالي فإن الآلية الشاملة يمكن تصورها عبارة عن تحويل إلكترون عكوس (تشكيل جذر مستقر O_2^- من جزيء الأوكسجين)، متبوعا بتفاعل كيميائي غير عكوس (تحويل ذرة هيدروجين من المستخلص إلى أنيون فوق الأكسيد).

تم تعيين قدرة المستخلصات المدروسة على كبح الجذر الحر O_2^- بحساب قيمة IC_{50} من العلاقة الخطية لنسبة نشاط المضاد للأكسدة بدلالة تركيز المستخلصات المدروسة كما هو موضح في الشكل 10.VIII. بحيث نلاحظ أن نسبة تثبيط، وهذه القيم تعبر عن تركيز المستخلصات المدروسة اللازمة لإنقاص نصف تركيز الجذر الحر O_2^- الابتدائي.



الشكل 10.VIII. منحنيات بيانية لنسبة تثبيط الجذر الحر $O_2^{\cdot-}$ بدلالة تراكيز مختلفة من مستخلصات لحمية دقلة بيضاء (a)، دقلة نور (b)، غرس (c)، تمجهورت (d)، تغزون (e).

نلاحظ من خلال القيم المتحصل عليها المدونة في الجدول 1.VIII.

- أن جميع المستخلصات الميثانولية المدروسة تملك القدرة على كبح الجذر الحر $O_2^{\cdot-}$ أعلى من حمض غاليك و حمض الأسكوربيك.
- تراوحت قيم IC_{50} من 33.17 إلى 85.23mg/l، تم تسجيل أقل قيمة لـ IC_{50} لعينة تفزوين التي توافق مع أعلى نشاط مضاد للأكسدة، في حين سجلت أعلى قيمة لـ IC_{50} لعينة دقلة نور.
- القدرة على كبح الجذر الحر $O_2^{\cdot-}$ زادت بالترتيب التالي:
تفزوين < غرس < دقلة بيضاء < تمجهورت < دقلة نور.
يمكن أن نستنتج أن:
- القيم IC_{50} تؤكد وجود المواد المضادة للأكسدة كمكونات رئيسية للمستخلصات ضد جذر فوق الأوكسيد.
- القدرة المضادة للأكسدة من المركبات الفينولية يعتمد على عدد وترتيب مجموعات الهيدروكسيل بالإضافة إلى وجود مستبدلات مانحة للإلكترونات في هيكل حلقة [157].

VIII.5. دراسة علاقة الارتباط

درسنا علاقة الارتباط بين كمية المركبات الفينولية و كمية الفلافونويدات و مختلف الطرق المستعملة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة ولخصنا النتائج المتحصل عليها في الجدول التالي:

الجدول.VIII.2. علاقة الارتباط بين كمية المركبات الفينولية و كمية الفلافونويدات و مختلف الطرق المضادة الأكسدة المستعملة.

O ₂ •- (mg/l)	MP (mM)	RP (mM)	HRSA (mg/l)	DPPH (mg/l)	ABTS (mM)	TFC (mg/100g)	TPC (mg/100g)	
							1	(mg/100g)TPC
						1	0,308	TFC(mg/100g)
					1	0,325	0,114	ABTS(mM)
				1	0,764	0,288	0,006	DPPH(mg/l)
			1	0,478	0,7	0,096	0,105	HRSA(mg/l)
		1	0,888	0,552	0,571	0,175	0,043	RP (mM)
	1	0,023	0,011	0,598	0,295	0,161	0,124	MP(mM)
1	0,608	0,334	0,204	0,791	0,556	0,682	0,008	O ₂ •- (mg/l)

نلاحظ من خلال النتائج المتحصل عليها أن علاقة الارتباط موجبة و محصورة بين 0.006 و0.888، بحيث القيم المحصورة بين 0.006 و0.175 تكون علاقة الارتباط ضعيفة، و القيم المحصورة بين 0.288 و 0.478 تكون علاقة الارتباط متوسطة، و القيم المحصورة بين 0.552 و 0.888 تكون علاقة الارتباط جيدة .

توجد علاقة ارتباط متوسطة بين كمية الكلية للمركبات الفينولية المقدره وكمية الفلافونويدات و هذا يدل على أنه توجد مركبات أخرى غير المركبات الفلافونويدية في المستخلصات المدروسة.

وهناك علاقة ارتباط ضعيفة بين كمية المركبات الفينولية و جميع اختبارات المضادة للأكسدة المستعملة ($R^2 \leq 0.124$)، لكن عند مقارنتها بعلاقة الارتباط الموجودة بين كمية الفلافونويدات و جميع اختبارات المضادة للأكسدة المستعملة نجدها تراوحت بين المتوسطة والجيدة و ممكن يعزى هذا أن المسؤول على القدرة المضادة للأكسدة عبارة عن جزيئات يمكن أن تكون فعالة من الفلافونويدات في المستخلصات الفينولية.

كما نلاحظ علاقة الارتباط بين اختبار الـ $ABTS^{+}$ و باقي الاختبارات جيدة ماعدا مع اختبار مولبيدات الفوسفات متوسطة و نفس الملاحظة بالنسبة إلى اختبار الـ DPPH فكانت علاقة الارتباط جيدة، أما بالنسبة إلى اختبار الـ OH فكانت علاقة الارتباط جيدة ماعدا مع اختبار مولبيدات الفوسفات فكانت ضعيفة ومتوسطة مع اختبار الـ O_2^{-} ، علاقة ارتباط اختبار إرجاع الحديد مع باقي الاختبارات الأخرى جيدة ماعدا مع اختبار مولبيدات الفوسفات فكانت ضعيفة، علاقة ارتباط مولبيدات الفوسفات مع باقي الاختبارات الأخرى ضعيفة ماعدا مع اختبار الـ DPPH فكانت جيدة، وبالنسبة إلى اختبار الـ O_2^{-} فكانت علاقة الارتباط جيدة مع باقي الاختبارات ما عدا مع اختبارين الإرجاع الحديد و مولبيدات فوسفات فكانت متوسطة. يمكن أن نفسر العلاقة الجيدة بين الاختبارات راجع إلى أن المستخلصات تحتوي على نفس المركبات الفلافونويدات الفعالة أو تشترك في بعض منها، ويمكن أيضا أن لها نفس آلية التفاعل. أما بالنسبة إلى العلاقة الضعيفة فيمكن أن نفسرها بوجود جزيئات فردية من الفلافونويدات لها قدرة مضادة للأكسدة تعمل بشكل منفرد ومميز بالنسبة لإختبار ما.

- [1]. 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.
- [3]. Ferrari, C. K. B., (2007): Functional foods and physical activities in health promotion of aging people. *Maturitas*, 58: 327-339.
- [4]. Halliwell, B., Gutteridge, J. M. C., (1999): Free Radicals in Biology and Medicine, 3rd ed., Oxford University Press: New York, USA, pp 10-121.
- [5]. Albert, C. J., Crowley, J. R., Hsu, F-F., Thukkani, A. K., Ford, D. A., (2001): Reactive chlorinating species produced by myeloperoxidase target the vinyl ether bond of plasmalogens. *J Biol Chem*, 276:23733-41.
- [6]. Fang, Y., Yang, S., Wu, G., (2002): Free Radicals Antioxidant and Nutrition, *Nutrition*, 18: 872-879.
- [7]. Pham-Huy, L. A., He, H., Pham-Huy, C., (2008): Free radicals, antioxidants in disease and health. *Int. J. Biomed. Sci*, 4: 89-96.
- [8]. Halliwell, B., (1997): Antioxidants and human disease: a general introduction. *Nutr. Rev*, 55: 44-52.
- [9]. Lichtenthaler, R., Marx, F., Kind, O. M., (2003): Determination of antioxidative capacities using an enhanced capacity (TOSC) assay. *Eur. Food Res. Technol*, 216:166-173.
- [10]. Poli, G., Leonarduzzi, G., Biasi, F., Chiarotto, E., (2004): Oxidative stress and cell signalling. *Curr. Med. Chem*, 11: 1163-1182
- [11]. 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.
- [12]. Ames, B. N., (1979): Identifying environmental chemicals causing mutations and cancer. *Science*, 204: 587-593.
- [13]. Halliwell, B., (1996): Oxidative stress, nutrition and health. Experimental strategies for optimization of nutritional antioxidant intake in humans. *Free Radical Research*, 25: 57-74.
- [14]. Diaz, M. N., Frei, B., Vita, J. A., & Keane, J. F., (1997): Antioxidants and atherosclerotic heart disease. *N. Engl. J. Med*, 337: 408-416.
- [15]. Aruoma, O. I., (1998): Free radicals, oxidative stress, and antioxidants in human health and disease. *J.Am. Oil. Chem. Soc*, 75: 199-212.
- [16]. Baublis, A. J., Clydesdale, E. M., & Decker, E. A. (2000): Antioxidants in wheat-based breakfast cereals. *Cereal Foods World*, 45: 71-74.
- [17]. Lachance, P. A., Nakat, Z., Jeong, W.S., (2001): Antioxidants:an integrative approach. *Nutrition*, 17: 835-8.
- [18]. Benzie, I. F. F., (2003): Evolution of dietary antioxidants. *Comp Biochem Physiol A Mol Integr Physiol*, 136: 113-26.
- [19]. Ferrari, C. K. B., Torres, E. A. F. S., (2003): Biochemical pharmacology of functional foods and prevention of chronic diseases of aging. *Biomed. Pharmacother*, 57:251-260.
- [20]. Willcox, J. K., Ash, S. L., Catignani, G. L., (2004): Antioxidants and prevention of

- chronic disease. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr*, 44:275-95.
- [21]. Opara, E. C., and Rockway, S. W., (2006): Antioxidants and Micronutrients. *Dis Mon*, 52:151-163.
- [22]. Halliwell, B., & Gutteridge, J. M. C., (2007): Free Radicals in Biology and Medicine (4th ed.). Oxford, UK: Clarendon Press.
- [23]. Seifried, H. E., Anderson, D.E., Fisher, E.I., Milner, J.A., (2007): review of the interaction among dietary antioxidants and reactive oxygen species. *J. Nutr. Biochem*, 8: 567-79.
- [24]. 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.
- [25]. Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M. T., Mazur, M., Telser, J., (2007): Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. Review. *Int. J. Biochem. Cell Biol*, 39: 44-84.
- [26]. 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.
- [27]. Frankel, E. N., Lipid Oxidation. *Pray. Lipid Res*. Vol 19. pp. 1-22 .Pergamon Press Ltd 1980. Printed in Great Britain.
- [28]. 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.
- [29]. 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.
- [30]. Ďuračková, Z., (2008): Oxidants, antioxidants and oxidative stress. In: Mitochondrial Medicine. Mitochondrial Metabolism, Diseases, Diagnosis and Therapy. A Gvozdjáčková (ed), Springer, Amsterdam, pp 19-49.
- [31]. Ursini, F., Tubaro, F., Rong, J., and Sevanian, A., (1999): Optimization of nutrition: Polyphenols and vascular protection. *Nutrition Reviews*, 57: 241-249.
- [32]. 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.
- [33]. B. Halliwell, J. Gutteridge (Eds.), Free Radicals in Biology and Medicine, Oxford University Press, New York, 1999, pp. 105–245.
- [34]. 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.
- [35]. Wang, W., Ballatori, N., (1998): Endogenous glutathione conjugates: occurrence and biological functions. *Pharmacol Rev*, 50: 335-356.
- [36]. Larson, R. A., (1988): The antioxidants of higher plants. *Phytochemistry*, 27: 969-978.
- [37]. Shahidi, F., Janitha, P. K., & Wanasundara, P. D. (1992): Phenolic antioxidants.

- Critical Reviews of Food Science & Nutrition, 32: 67-103
- [38]. Osawa, T. (1994): Novel natural antioxidants for utilization in food and biological systems. In I. Uritani, V. V. Garcia, & E. M. Mendoza (Eds.), Postharvest biochemistry of plant food-materials in the tropics (pp. 241-251). Tokyo, Japan: Japan Scientific Societies Press.
- [39]. Mark Percival. (1998): "Antioxidants". *Clinical Nutrition Insights*, 31: 01-04.
- [40]. Shahidi, F., (2000): Antioxidants in food and food antioxidants. *Nahrung*, 44: 158-163.
- [41]. Javanmardi, J., Stushnoff, C., Locke, E., Vivanco, J. M., (2003): Antioxidant activity and total phenolic content of Iranian Ocimum accessions. *Food Chemistry*, 83: 547-550.
- [42]. Pala, F. S., and Gürkan, H., (2008): The role of free radicals in ethiopathogenesis of diseases. *Advances in Molecular Biology*, 1: 1-9.
- [43]. 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.
- [44]. 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.
- [45]. Kim, D.k., et Lee, C. Y., (2004): Comprehensive Study on Vitamin C Equivalent Antioxidant Capacity (VCEAC) of Various Polyphenolics in Scavenging a Free Radical and its Structural Relationship. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44 : 253-273.
- [46]. Butnariu, M., and Grozea, I., (2012): Antioxidant (Antiradical) Compounds. *J Bioequiv Availab*, 4:107-109
- [47]. Devasagayam, T. P. A, Tilak, J. C., Bloor, K. K., Sane, K. S., Ghaskadbi, S.S., Lele, R.D., (2004): Free Radicals and Antioxidants in Human Health: Current Status and Future Prospects. *JAPI*, 52:794-804.
- [48]. Gordon, M. H., (1990): The mechanism of antioxidant in vitro. "Food antioxidants": Ed. HUDSON B.J.F. pp: 1-18
- [49]. Nawar, W. F., (1996): Lipids. In: Fennema O, editor. Food chemistry. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, Inc. p 225-320.
- [50]. 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. pp 535-560
- [51]. Brewer, M. S., (2011): Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 10:221-247.
- [52]. Ward, N. C., Hodgson, J. M., Croft, K. D.; Burke, V.; Beilin, L. J., Puddey, I. B., (2005): The combination of vitamin c and grape-seed polyphenols increases blood pressure: A randomized, double-blind, placebo-controlled trial. *J. Hypertens*, 23: 427-434.
- [53]. Hasnain, B. I.; Mooradian, A. D., (2004): Recent trials of antioxidant therapy: What

- should we be telling our patients? *Cleve. Clin. J. Med*, 71:327-334.
- [54]. Brown, B. G., Zhao, X-Q., Chait, A., et al. (2001): Simvastatin and niacin, antioxidant vitamins, or the combination for the prevention of coronary disease. *N Engl J Med*, 345: 1583-1592.
- [55]. Cheung, M. C., Zhao, X. Q.; Chait, A., Albers, J. J.; Brown, B. G., (2001): Antioxidant supplements block the response of hdl to simvastatin-niacin therapy in patients with coronary artery disease and low hdl. *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol*, 21: 1320-1326.
- [56]. Kim, Y. I., (2006): Does a high folate intake increase the risk of breast cancer? *Nutr. Rev*, 64: 468-475.
- [57]. 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., Brodtkin, 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.
- [58]. Albanes, D., Heinonen, O. P., Taylor, P. R., Virtamo, J., Edwards, B. K., Rautalahti, M., Hartman, A. M., Palmgren, J., Freedman, L.S., Haapakoski, J.; et al. (1996): Alpha-tocopherol and beta-carotene supplements and lung cancer incidence in the alpha-tocopherol, beta-carotene cancer prevention study: Effects of base-line characteristics and study compliance. *J. Natl. Cancer Inst*, 88: 1560-1570.
- [59]. The Alpha-Tocopherol Beta Carotene Cancer Prevention Study Group. (1994): The effect of vitamin e and beta carotene on the incidence of lung cancer and other cancers in male smokers. The alpha-tocopherol, beta carotene cancer prevention study group. *N. Engl. J. Med*, 330:1029-1035.
- [60]. Bjelakovic, G.; Nikolova, D.; Simonetti, R.G.; Gluud, C. (2004): Antioxidant supplements for prevention of gastrointestinal cancers: A systematic review and meta-analysis. *Lancet*, 364: 1219-1228.
- [61]. Myung, S. K., Kim, Y., Ju, W., Choi, H. J., Bae, W. K., (2010): Effects of antioxidant supplements on cancer prevention: Meta-analysis of randomized controlled trials. *Ann. Oncol*, 21:166-179.
- [62]. Childs, A., Jacobs, C., Kaminski, T., Halliwell, B., Leeuwenburgh, C., (2001): Supplementation with vitamin c and n-acetyl-cysteine increases oxidative stress in humans after an acute muscle injury induced by eccentric exercise. *Free Radic. Biol. Med*, 31: 745-753.
- [63]. Peternej, T. T., Coombes, J. S., (2011): Antioxidant supplementation during exercise training: Beneficial or detrimental? *Sports Med*, 41: 1043-1069.
- [64]. Pryor, W. A., Godber, S .S., (1991): Noninvasive measures of oxidative stress status in humans. *Free Radic. Biol. Med*, 10: 177-184.
- [65]. N. J., Miller, C., Rice-Evans, M. G., Davies, V., Gopinathan, A., Milner, (1993): A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates, *Clin. Sci*, 84: 407- 412

- [66]. Benzie, I. F. F., Strain, J. J., (1996): The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay, *Anal. Biochem*, 239: 70-76.
- [67]. Rimbach G, Hohler D, Fischer A, Roy S, Virgili F, Pallauf J, Packer L(1999): Methods to assess free radicals and oxidative stress in biological systems. *Arch Tierernahr*, 52: 203-22.
- [68]. Prior RL, Cao G (1999): In vivo total antioxidant capacity: comparison of different analytical methods. *Free Radic Biol Med*, 27:1173-1181.
- [69]. Rice-Evans C (2000): Measurement of Total Antioxidant Activity as a marker of antioxidant status in vivo: procedures and limitations. *Free Rad Res*, 33:S59-S66.
- [70]. Jimare, M. T., Benito, Ojeda, C. B., and Rojas, F. S., (2008): Process Analytical Chemistry: Applications of Near Infrared Spectrometry in Environmental and Food Analysis:An Overview. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43: 452-484.
- [71]. Campanella, L., Bonanni, A., Bellantoni, D., Favero, G., & Tomassetti, M., (2004): Comparison of fluorimetric, voltammetric and biosensor methods for the determination of total antioxidant capacity of drug products containing acetylsalicylic acid. *J Pharma Biom Anal*, 36: 91-99.
- [72]. Cheng, Z., Ren, J., Li, Y., Chang, W., & Chen, Z. (2002): Phenolic antioxidants: Electrochemical behavior and the mechanistic elements underlying their anodic oxidation reaction. *Redox Report*, 7: 395-402.
- [73]. Korotkova, E. I., Avramchik, O. A., Kagiya, T. V., Karbainov, Y. A., Tcherdyntseva, N. V., (2004): Study of antioxidant properties of a water-soluble Vitamin E derivative-tocopherol monoglucoside (TMG) by differential pulse voltammetry. *Talanta*, 63: 729-734.
- [74]. Pournaghi-Azar, M. H., Hydarpour, M., & Dastango, H., (2003): Voltammetric and amperometric determination of sulfite using an aluminum electrode modified by nickel pentacyanonitrosyferate film application to the analysis of some real samples. *Analytica Chimica Acta*, 497: 133-141.
- [75]. Ali, S. S, Kasoju, N., Luthra, A., Singh, A., Sharanabasava, H., Sahu, A., Bora, U., (2008): Indian Medicinal Herbs as sources of antioxidants. *Food Research International*, 41: 1-15.
- [76]. Jacob, V., Michael, A., (1999): Nutritional antioxidants :Mechanism of action, analyses of activities and medicinal applications. *Nutrition*.49: 1-7
- [77]. Babu, B. H., Shylesh, B. S., Padikkala, J., (2001): Antioxidant and hepatoprotective effect of *Ailanthus icicifocus*. *Fitoterapia*, 72: 272-277.
- [78]. Robak, J., Gryglewski, R. J., (1998): Flavanoids are scavengers of superoxide anions. *Biochem. Pharmco*, 137 : 837-841.
- [79]. Jayaprakash, G. K., Singh, R. P., Sakariah, K. K., (2001): Antioxidant activity of grape seed extracts on peroxidation models in vitro. *J.Agric.food Chem*, 55: 1018-1022.
- [80]. Kanner, J., Frankel, E.N., Grant, R., German, J.B., Kinsella, J.E., (1994): Natural antioxidants in grapes and wines. *J.Agric.Food.Chem*, 42: 64-69.
- [81]. Choi, H. R., , Choi, J. S. Han, Y. N, Bae, S. J., and Chung, H. Y., (2002): Peroxynitrile scavenging activity of herb extracts, *Phytother Res.*, 16: 364-367.

- [82]. Kinsella, J. E., Frankel, E., German, B., Kanner, J., (1993): Possible mechanisms for the protective role of antioxidants in wine and plant foods. *Food Technol*, 47, 85-89.
- [83]. Pieroni, A., Janiak, V., Durr, C. M., Ludeke, S., Trachsel, E., Heinrich, M., (2002): In vitro antioxidant activity of ethnic Albanians in Southern Italy. *Phytother Res*, 16: 467-473.
- [84]. Ho, K. Y., Huang, J. S., Tsai, C. C., Lin, T. C., Lin, C. C., (1999): Antioxidant activity of tannin component from *Vaccinium vitisidaea*. *Pharm Pharmacol*, 51: 1075-1078.
- [85]. Chiaki, S., Naomi, O., (1998): antioxidative polyphenols isolated from *Theobroma coca*. *J.Agric food Chem*, 46: 454-457.
- [86]. Kimura, Y., Okudu, T., (1984): Studies on activities on tannins and related compounds. *Planta Med*, 50: 473-476.
- [87]. Mermelstein, N. H., (2010): Dealing with antioxidant assay, Food Safety And Quality. *FoodTechnology*, 64: 72-76.
- [88]. Sirisha, N., Sreenivasulu, M., Sangeeta, K., Chetty, C. M., (2010): Antioxidant Properties of Ficus Species. *Int.J. PharmTech Res.* 2: 2174-2182
- [89]. Milardović, S., Iveković, D., Grabarić, B. S., (2006): A novel amperometric method for antioxidant activity determination using DPPH free radical. *Bioelectrochemistry*, 68: 175-180
- [90]. Blois, M. S., (1958): Antioxidant determinations by the use of a stable free radical, *Nature*, 181: 1199-1200.
- [91]. Eklund, P. C., Langvik, O. K., Warna, J. P., Salmi, T. O., Willfor, S. M., & Sjöholm, R. E., (2005): Chemical studies on antioxidant mechanisms and free radical scavenging properties of lignans. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 21: 3336-3347.
- [92]. Molyneux, P., (2004): The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity Songklanakar. *J. Sci. Technol*, 26: 211-219
- [93]. Erel, O., (2004): A novel automated direct measurement method for total antioxidant capacity using a new generation, more stable ABTS radical cation. *Clinical Biochemistry*, 37:277-285.
- [94]. Miller, N. J., Rice-Evans, C., Davies, M. J., Gopinathan, V., Milner, A., (1993): A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. *Clin Sci*, 84: 407-12.
- [95]. Miller, N. J., Rice-Evans, C. A. (1994): Total antioxidant status in plasma and body fluids. *Methods Enzymol*, 234:279-293.
- [96]. Miller, N. J., Rice-Evans, C. A. (1996): Spectrophotometric determination of antioxidant activity. *Redox Report*, 2:161-171.
- [97]. Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C., (1999): Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med*, 26:1231-7.
- [98]. Miller, N. J., Sampson, J., Candeias, L. P., Bramley, P. M., Rice-Evans, C. A., (1996): Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls. *Fed Eur Biochem Soc Let*, 384:240-2.
- [99]. Campos, A. M., Escobar, J., Lissi, E. A., (1996): The total reactive antioxidant potential (TRAP) and total antioxidant reactivity (TAR) of *Ilex paraguayensis*

- extracts and red wine. *J Braz Chem Soc*, 7:43-9.
- [100]. Laight, D. W., Gunnarsson, P. T., Kaw, A. V., Anggard, E. E., Carrier, M. J., (1999): Physiological microassay of plasma total antioxidant status in a model of endothelial dysfunction in the rat following experimental oxidant stress in vivo. *Environ Toxicol Pharmacol*, 7:27-31.
- [101]. Arnao, M. B., Cano, A., Acosta, M., (1999): Methods to measure the antioxidant activity in plant material. A comparative discussion. *Free Rad. Res*, 31: 589-596.
- [102]. Lemanska, K., Szymusiak, H., Tyrakowska, B., Zielinski, R., Soffers, A. E., Rietjens, I. M., (2001): The influence of pH on antioxidant properties and the mechanism of antioxidant action of hydroxyflavones. *Free Radic Biol Med*, 31: 869-881.
- [103]. Asghar, M. N., and Kha, I. U., (2008): Measurement of antioxidant activity with trifluoperazine dihydrochloride radical cation. *Brazilian J Medi Biol Res*, 41: 455-461.
- [104]. Chen, Si-xue., and Schopfer, P., (1999): Hydroxyl-radical production in physiological reactions A novel function of peroxidase. *Eur. J. Biochem*, 260:726-735.
- [105]. Halliwell, B., & Gutteridge, J. M. C., (1992): Biologically relevant metal ion-dependent hydroxyl radical generation. An update. *FEBS Lett*, 307: 108-112.
- [106]. Brawn, K., & Fridovich, I., (1980): Superoxide radical and superoxide dismutases: threat and defense. *Acta Physiol. Scand. Suppl*, 492: 9-18.
- [107]. Tien, M., Svingen, B. A., & Aust., S. D., (1982): An investigation in to the role of hydroxyl radical in xanthine oxidase-dependent lipid peroxidation. *Arch. Biochem. Biophys*, 216: 142-151.
- [108]. Stadtman, E. R., (1993): Oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins by radiolysis and by metal-catalyzed reactions. *Annu. Rev. Biochem*, 62: 797-821.
- [109]. Halliwell, B., Gutteridge, J. M. C., (1990): Role of free radicals and catalytic metal ions in human disease; an overview. *Methods in Enzymology*, 186: 1-85.
- [110]. Halliwell, B., & Gutteridge, J.M.C., (1986): Oxygen free radical and iron in relation to biology and medicine: some problems and concepts. *Arch. Biochem. Biophys*, 246, 501-514.
- [111]. McCord, J. M., & Day, E. D., (1978): Superoxide-dependent production of hydroxyl radical catalyzed by iron-EDTA complex. *FEBS Lett*, 86: 139-142
- [112]. Sivakumar, C. V., and Meera, I, (2013): Antioxidant and Biological Activities of Three Morphotypes of *Murraya koenigii* L. from Uttarakhand. *J Food Process Technol*,4: 1-7
- [113]. Ebrahimzadeh, M. A, Nabavi, S. F, Nabavi SM (2009): Antioxidant activities of methanol extract of *sambucus ebulus* L. flower. *Pak. J. Biol. Sci*, 12: 447-450.
- [114]. 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.
- [115]. 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
- [116]. Kumar, T. S., Shanmugam, S., Palvannan, T., and Kumar, V. M. B.. (2008): Evaluation of Antioxidant Properties of *Elaeocarpus ganitrus* Roxb. Leaves. *Iranian*

- J Pharma Res*, 7: 211-215.
- [117]. Prieto, P., Pineda, M., Aguilar, M., (1999): Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E. *Anal. Biochem*, 269: 337-341.
- [118]. Konyalioglu, S., Saglam, H., Kivcak, B., (2005): Alpha-Tocopherol, Flavonoid, and Phenol Contents and Antioxidant Activity of *Ficus carica* Leaves. *Pharm. Biol*, 43: 683-686.
- [119]. Jayaprakasha, G. K., Jaganmohan, R. L., Sakariah, K. K., (2004): Antioxidant activities of flavidin in different in vitro model systems. *Bioorg. Med. Chem.* 12: 5141-5146.
- [120]. Korotkova, E. I., (2000): New method of determining antioxidant activity. *J. Phys. Chem*, 74:1544-1546.
- [121]. Korotkova, E. I.; Karbainov, Y. A.; Shevchuk, A. V.,(2002): Study of antioxidant properties by voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* 518: 56-60.
- [122]. Korotkova, E.I., Karbainov, Y.A., Avramchik, O.A., (2003): Investigation of antioxidant and catalytic properties of some biologically active substances by voltammetry. *Anal. Bioanal.Chem*, 375: 465-468.
- [123]. Korotkova, E. I., Avramchik, O. A., Kagiya, T. V., Karbainov, Y. A., Tcherdyntseva, N. V., (2004): Study of antioxidant properties of a water-soluble Vitamin E derivative-tocopherol monoglucoside (TMG) by differential pulse voltammetry. *Talanta*, 63: 729-734.
- [124]. Kohen, R., Tirosh, O., Kopolovich, K., (1992): The reductive capacity index of saliva obtained from donors of various ages. *Exp. Gerontol*, 27:161-168.
- [125]. Kohen, R., Tirosh, O., Gorodetsky, R., (1992): The biological reductive capacity of tissues is decreased following exposure to oxidative stress: a cyclic voltammetry study of irradiated rats. *Free Radic. Res. Commun*, 17: 239-248.
- [126]. Kohen, R., (1993): The use of cyclic voltammetry for the evaluation of oxidative damage in biological samples. *J. Pharmacol. Toxicol. Methods*, 29: 185-193.
- [127]. Chevion, S., Roberts, M.A., Chevion, M., (2000): The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity. *Free Radic. Biol. Med*, 28:860-870.
- [128]. Chevion, S., Berry, E., Kitrossky N., Kohen R., (1997): Evaluation Of Plasma Low Molecular Weight Antioxidant Capacity By Cyclic Voltammetry. *Free Rad Biol Med*, 22: 411-421
- [129]. Kilmartin, P.A., Zou, H., Waterhouse, A.L., (2001): A cyclic voltammetry method suitable for characterizing antioxidant properties of wine and wine phenolics. *J Agric Food Chem*, 49(4):1957-65.
- [130]. Kilmartin, P.A., Hsu, C.F., (2003): Characterization of polyphenols in green, oolong, and black teas, and in coffee, using cyclic voltammetry. *Food Chem*, 82: 501-512.
- [131]. Piljac, J., Martinez, S., Stipc'evic, T., Petrovic, Z., Metikos'-Hukovic, M., (2004): A Cyclic Voltammetry Investigation of The phenolic Content of Croatia Wines. *Am. J. Enol. Vitic*, 55:417-422.
- [132]. Sousa, W. R.; da Rocha, C., Cardoso, C.L.; Silva, D. H. S.; Zandoni, M.V.B., (2004):

- Determination of the relative contribution of phenolic antioxidants in orange juice by voltammetric methods. *J. Food. Comp. Anal.* 17: 619-633.
- [133]. Ruffien-Ciszak A, Gros P, Comtat M, Schmitt AM, Questel E, Casas C, Redoules D. (2006): Exploration of the global antioxidant capacity of the stratum corneum by cyclic voltammetry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 40:162-167.
- [134]. Brand-williams W, Cuvelier ME, Berset C (1995) Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT* 28:25-30
- [135]. Djeridane A, Yousfi M, Nadjemi B, Maamrim S, Djireb F, Stocker P (2006) Phenolic extracts from various Algerian plants as strong inhibitors of porcine liver carboxylesterase. *J Enzym Inhib Med Chem* 21:719-726
- [136]. Cano A, Hernández-Ruiz J, García-Ca'novas F, Acosta M, Arnao MB (1998) An end-point method for estimation of the total anti-oxidant activity in plant material. *Phytochem Anal* 9:196-202
- [137]. Rojo, C., Álvarez-Figueroa, M. J., Soto, M., Cañete, A., Pessoa-Mahana, López-Alarcón, C., (1998): Scavenging Activity Of Diclofenac Interaction With ABTS Radical Cation And Peroxyl Radicals. *J. Chil. Chem. Soc.*, 54:58-62
- [138]. van den Berg, R., Haenen, G., van den Berg, H., Bast, A., (1999): Applicability of an improved Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) assay for evaluation of antioxidant capacity measurements of mixtures. *Food Chem*, 66: 511-517.
- [139]. Jin, M., Cai, Y. X., Li, J. R., Zhao, H., (1996): 1, 10-Phenanthroline-Fe²⁺ oxidative assay of hydroxyl radical produced by H₂O₂/Fe²⁺. *Prog. Biochem. Biophys.* 23: 553-555.
- [140]. Hong-Yu, L., Bin, W., Chun-Guang, Y., You-le, Q., and Chuan-ling, S., (2010): Evaluation of antioxidant activities of five selected brown seaweeds from China. *Journal of Medicinal Plants Research*, 4: 2557-2565
- [141]. Oyaizu, M., (1986): Studies on product of browning reaction prepared from glucose amine. *Jpn J Nutr*, 44:307-315
- [142]. Nabasree, D., Bratati, D., (2007): Antioxidant activity of some leafy vegetables of India: A comparative study. *Food Chemistry*, 101(2), 471-474.
- [143]. Dapremont-Avignon, C., Calas, P., Commeyras, A., Amatore, C., (1991): Synthesis of Perfluoroalkyl Carboxylic Acids by Reaction of Perfluoroalkyl Iodides with Electrogenerated Superoxide Ion. *J. Fluorine Chem.* 51: 357-379.
- [144]. Bourvellec, C. L., Hauchard, D., Darchen, A., Burgot, J. L., and Abasq, M. L., (2008): Validation of a new method using the reactivity of electrogenerated superoxide radical in the antioxidant capacity determination of flavonoids. *Talanta*, 75: 1098-1103.
- [145]. 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.
- [146]. Benmeddour, Z., Mehinagic, E., Le Meurlay, D., Louaileche, H., (2006): Phenolic composition and antioxidant capacities of ten Algerian date (*Phoenix dactylifera*L.) cultivars: A comparative study. *Journal of functional foods*, 5: 346-354

- [147]. Tachakittirungrod, S., Okonogi, S., Chowwanapoonpohn, S., (2007): Study on antioxidant activity of certain plants in Thailand: Mechanism of antioxidant action of guava leaf extract. *Food Chemistry*, 103: 381-388
- [148]. Jayaprakasha, G. K., Jaganmohan R. L., Sakariah, K. K., (2006): Antioxydant activities of curcumin, dimethoxycurcumin and bisdimethoxycurcumin. *Food Chemistry*, 98: 970-974.
- [149]. Ferreira, I. C. F. R., Baptista, P., Vilas-Boas, M., Barros, L.(2007): Free-radical scavenging capacity and reducing power of wild edible mushrooms from northeast Portugal: Individual cap and stipe activity. *Food Chemistry*, 100: 1511-1516.
- [150]. Yen, W. J., Chang, L. W., Duh, P. D., (2005): Antioxidant activity of peanut seed testa and its antioxidative component, ethyl protocatechuate. *LWT*, 28:193-200
- [151]. Khan, R. A., Khan, M. R., Sahreen, S., Ahmed, M., (2012): Assessment of flavonoids contents and in vitro antioxidant activity of *Launaea procumbens*. *J.Ethanopharmacol*, 6:43-461.
- [152]. Jovanovic, S. V., Steenken, S., Tosic, M., Marjanovic, B., Simic, M. G., Am J., (1994): Flavonoids as antioxidants. *Chem. Soc.* 116: 4846-5485.
- [153]. Hu, J. P., Calomme, M., Lasure, A., De Bruyne, T., Pieters, L., Vlietinck, A., Vanden Berghe, D. A., (1995): Structure-activity relationship of flavonoids with superoxide scavenging activity. *Biol Trace Elem Res*, 47:327-331.
- [154]. Cotelle, N., Hapiot, P., Pinson, J., Rolando, C., V´ezin, H., (2005): Polyphenols deriving from chalcones: investigations of redox activities. *J. Phys. Chem. B* 109: 23720-23729.
- [155]. Ahmed, S., and Shakeel, F., (2012): Antioxidant Activity, Mechanism, and Kinetics of some Flavonoids towards Superoxide Radical. *Czech J. Food Sci*, 30: 153-163.
- [156]. Ahmed, S., and Shakeel, F., (2012): Voltammetric determination of antioxidant character in *Berberis lycium* Royel, *Zanthoxylum armatum* and *Morus nigra* Linn plants. *Pak. J. Pharm. Sci.*, 25: 501-507.
- [157]. Lapornik, B., Prosˇek, M., & Wondra, A. G., (2005): Comparison of extracts prepared from plant by-products using different solvents and extraction time. *Journal of Food Engineering*, 71: 214-222.

الخاتمة العامة

النخلة شجرة ذات أهمية اقتصادية و بيئية في المجتمع الجزائري، فهي تنتج التمور التي تعتبر أهم محصول زراعي في المناطق الصحراوية الجزائرية. و تعتبر التمور أحد السلع الاستهلاكية الأساسية في الجزائر حيث تستهلك طازجة أو رطبة أو مجففة أو محفوظة، و خصوصا في شهر رمضان. **في هذا البحث** تركز اهتمامنا على دراسة خمسة أصناف من التمور الجزائرية لولاية ورقلة (دقلة نور، دقلة بيضاء، غرس، تفزوين، تمجهورت)، وذلك باستخلاص المركبات الفينولية من لحمية هذه التمور في مذيب ميثانول/ماء (20/80) و تقدير المحتوى الكلي لمتعدد الفينول و المحتوى الكلي للفلافونويدات، و تقييم الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات، كذلك دراسة و تحليل الزيوت المستخلصة من أنوية هذه التمور.

تم تقدير المحتوى الكلي للمركبات الفينولية باستعمال الكاشف Folin ciocalteu، حيث تراوح مقداره بين 41.80-84.73 (mg/100g) و المحتوى الفلافونويدي باستعمال (AlCl₃)، حيث تراوح مقداره بين 7.52- 14.10 (mg/100g). حيث أثبتت النتائج المتحصل عليها أن المستخلصات الميثانولية للحمية التمر تحتوي على كمية معتبرة من المركبات الفينولية و المركبات الفلافونويدية مقارنة بدراسات سابقة.

تم تحديد كميات بعض العناصر المعدنية (Mn, Cr, Zn, Cu, Na) في لحمية و أنوية التمور المدروسة و كانت متقاربة لبعض الدراسات، كما أنه يوجد بعض العناصر المعدنية أخرى لم يتم تقديرها و لهذا يمكن القول أن التمر غني جدا بالعناصر المعدنية و تكون كميتها في اللحمية أكثر منها في الأنويتها.

كما أبدت الدراسات السابقة أن مكونات النوى تؤهله بأن يستخدم في تلبية جزء من الاحتياجات الغذائية للأعلاف الحيوانية. تم استخراج زيت النوى المدروس بواسطة استعمال مذيب الهكسان فتحصلنا على نسب تراوحت بين 5-6%. إن الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لهذه الزيوت مرغوبة فيها إشارة على إمكانية استخدام زيت نوى التمر في الأغذية و الأدوية و مستحضرات التجميل وغيرها من الصناعات غير غذائية. كما تبين النتائج الأولية إلى أن الزيوت تحتوي على نسب عالية نسبيا من حمض الأوليك، و يمكن حفظها بسهولة بسبب الاستقرار العالية للأكسدة، و مع ذلك يجب أن يتم اختبار سلامة زيت نوى التمر قبل استخدامه كمكون في المواد الغذائية أو الصناعات التجميلية.

تمت الدراسة البيولوجية على المستخلصات الفينولية للحمية التمور المدروسة باستخدام الطرق

اللونية و هذا اعتمادا على مطيافية الأشعة UV:

- تقدير الفعالية على كسح الجذر المستقر الـ DPPH،
- تقدير الفعالية على كسح الجذر الكاتيوني المستقر $ABTS^+$ ،
- تقدير الفعالية على كسح الجذر OH،
- تقدير القدرة الاختزالية للحديد،
- تقدير الفعالية بطريقة موليبيدات الفوسفات،
- تقدير الفعالية على كسح الجذر O_2^- باستعمال الطريقة الفولطامترية.

قد استخدمنا التقنية الكهروكيميائية، فولطامتري الحلقي التي سمحت بدراسة تحديد القدرة المضادة للأكسدة للمستخلصات معتمدين في ذلك على قياس القدرة المضادة للأكسدة المركبات الفينولية المستخلصة من لحمية التمور المدروسة على كسح جذر أنيون فوق الأوكسيد و جرى قياس استهلاكها في نفس القطب و هذا لأن المستخلصات الفينولية غير فعالة كهروكيميائيا في نفس المجال حيث يحدث ارجاع الأوكسجين. الجذر الحر O_2^- متولد كهروكيميائيا بالكثرون واحد ناتج من ارجاع ثنائي الأوكسجين. و عند مقارنة قياس الفعالية المضادة للأكسدة الطريقة الكلاسيكية بالطريقة الجديدة الفولطامتري نجد هذه الأخيرة سريعة و سهلة وأظهرت نتائج في منتهى الدقة كما أنها قليلة التكلفة و يمكن أن نستعملها في تقدير عدة طرق مضادة للأكسدة.

وجدنا علاقة موجبة بين الطريقة الكهروكيميائية و الطرق اللونية الكلاسيكية المستعملة في تقييم الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات اللحمية للتمور المدروسة وبين المحتوى الكلي للمركبات الفينولية و الفلافونويدات و الطرق المستعملة في تقدير الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات.

أكدت الدراسة البيولوجية على وجود مواد طبيعية لها فعل مضاد للتأكسد، و أن جميع المستخلصات للحمية التمور المدروسة تملك قوة مضادة للأكسدة جيدة التي يمكن اعتبارها كمصدر طبيعي للمضادات الأوكسدة و مغذيات و امكانية تطبيقها في خفض من الجهد التأكسدي و توفير الفوائد الصحية.

الملاحق

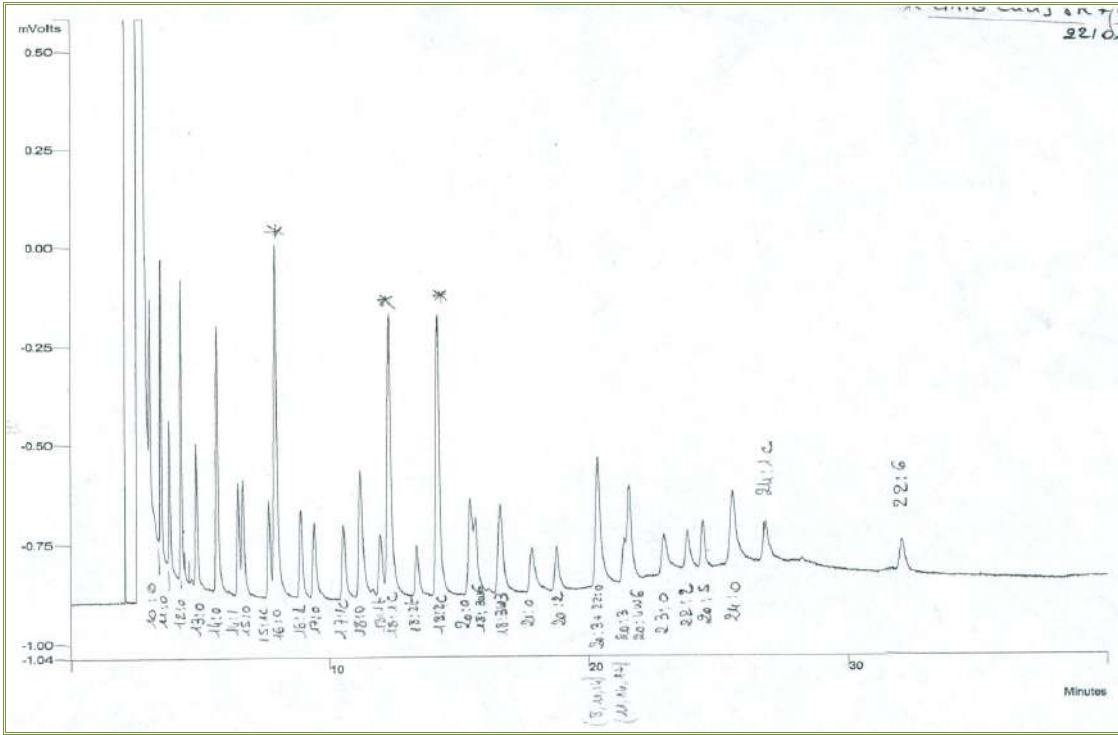
دقلة نور		
الخصائص العامة		
<p>التوزيع الجغرافي: يتواجد بوفرة في منطقة الزيبان ، ورقلة ، واد ريغ ، واد سوف ومنطقة ميزاب، يتواجد بدرجة أقل في المنيعه ومثليي ونادر الوجود في تيديكلت ،منطقة التوات والطاسيلي .</p> <p>تاريخ النضج: أوت- سبتمبر في منطقة ميزاب، مثليي، المنيعه، تيديكلت والطاسيلي وفي أكتوبر في المناطق الأخرى</p> <p>تاريخ الجني : سبتمبر - نوفمبر</p> <p>استعمالات التمر: طازجة ومحفوظة</p> <p>نوع الحفظ: يحفظ في أكياس أو (أقفاص) أو علب ورق مقوى</p> <p>الأهمية التجارية: هامة</p>		
الخصائص المورفولوجية		
الثمرة	الجريد	النواة
<p>الشكل: شكل بيضوي</p> <p>الحجم: صغير - متوسط</p> <p>وزن 20 ثمرة: 82 - 230 غ</p> <p>لون البسر: أحمر</p> <p>لون التمر: بني (متغير)</p> <p>المذاق : معطر parfumé</p> <p>شكل الكأس: غالبا بارز</p>	<p>طول الجريد: 370- 480 سم</p> <p>عرض الجريد: 85-145 سم</p> <p>كثافة السعف في 50 سم: 20-27</p> <p>كثافة الأشواك في 50 سم: 12-18</p> <p>طول الأشواك في الوسط: 10-14 سم</p>	<p>الشكل: بيضوية الشكل</p> <p>مدببة في إطرفها</p> <p>الحجم: صغير - متوسط</p> <p>وزن 20 نواة: 14- 20 غ</p> <p>اللون: غالبا بني</p> <p>السطح: أملس</p> <p>شكل الأخدود: غير واضح</p> <p>موضع النقير: مركزي</p> <p>العنق: قصير</p> <p>الغشاء: غير ملتحم</p>
		

تمجهرت		
الخصائص العامة		
<p>التوزيع الجغرافي: يتواجد بوفرة في منطقة ميزاب والمنبوعة وتتواجد في منطقة توات والقرارة وبدرجة أقل في ورقلة ومثلي وندر الوجود في تيديكلت، واد ريغ، واد سوف والزيبان .</p> <p>تاريخ النضج: أوت</p> <p>تاريخ الجني: سبتمبر</p> <p>استعمالات التمر: يستهلك طازج أو محفوظ</p> <p>نوع الحفظ: يحفظ في أكياس</p> <p>الأهمية التجارية: ضعيفة</p>		
الخصائص المورفولوجية		
الثمرة	الجريد	النواة
<p>الشكل: شبه أسطواني</p> <p>الحجم: متوسط</p> <p>وزن 20 ثمرة: 65-250 غ</p> <p>لون البسر: أحمر</p> <p>لون التمر: أسود</p> <p>المذاق: معطر parfumé</p> <p>شكل الكأس: بارز</p>	<p>طول الجريد: 520سم</p> <p>عرض الجريد: 90 سم</p> <p>كثافة السعف في 50 سم: 28</p> <p>كثافة الأشواك في 50 سم: 10</p> <p>طول الأشواك في الوسط: 7سم</p>	<p>الشكل: بيضوي مستقيم</p> <p>الحجم: متوسط</p> <p>وزن 20 نواة: 16-30 غ</p> <p>اللون: أسمر فاتح مائل للبياض</p> <p>السطح: أملس</p> <p>شكل الأخدود: شكل V أو U</p> <p>موضع النقيير: مركزي أو جانبي</p> <p>العنق: قصير</p> <p>الغشاء: غير ملتحم</p>
		

دقلة بيضاء		
الخصائص العامة		
<p>التوزيع الجغرافي: يتواجد بوفرة في منطقة الزيبان، واد ريغ، واد سوف والمنيعة قليل التواجد في منطقة ميزاب، ورقلة والأوراس ونادر الوجود في المناطق الأخرى .</p> <p>تاريخ النضج: أوت في منطقة ميزاب، واد سوف وفي سبتمبر في متليلي وفي أكتوبر المناطق الأخرى</p> <p>تاريخ الجني : أكتوبر - نوفمبر</p> <p>استعمالات التمر: تستهلك محفوظة</p> <p>نوع الحفظ: يحفظ في أكياس</p> <p>الأهمية التجارية: معتبرة</p>		
الخصائص المورفولوجية		
الثمرة	الجريد	النواة
<p>الشكل: مغزلية الشكل (بيضوية)</p> <p>ضيقة في النهايتين مسطحة في الطرفين</p> <p>الحجم: صغير - متوسط</p> <p>وزن 20 ثمرة: 70-165 غ</p> <p>لون البسر: أصفر</p> <p>لون التمر: أصفر ذهبي</p> <p>المذاق : قابض</p> <p>شكل الكأس: مسطح (أفطس)</p>	<p>طول الجريد: 300-380 سم</p> <p>عرض الجريد: 80-85 سم</p> <p>كثافة السعف في 50 سم: 30-40</p> <p>كثافة الأشواك في 50 سم: 15-20</p> <p>طول الأشواك في الوسط: 8.5 - 10 سم</p>	<p>الشكل: مستقيمة غليظة ممدودة</p> <p>الحجم: متوسط</p> <p>وزن 20 نواة: 13-30 غ</p> <p>اللون: رمادي وأحيانا أسمر فاتح</p> <p>السطح: غالبا أملس</p> <p>شكل الأخدود: غالبا غير واضح</p> <p>موضع النقيير: مركزي أو جانبي</p> <p>العنق: قصير</p> <p>الغشاء: متغير</p>
		

تفزيون		
الخصائص العامة		
<p>التوزيع الجغرافي: يتواجد بوفرة في ورقلة، منطقة ميزاب ودرجة أقل في متليلي ووادي ريغ، و وادي سوف ونادرا في الزيبان .</p> <p>تاريخ النضج: أوت - سبتمبر</p> <p>تاريخ الجني : سبتمبر - أكتوبر</p> <p>استعمالات التمر: طازج أو محفوظ</p> <p>نوع الحفظ: يحفظ في أكياس</p> <p>الأهمية التجارية: معتبرة</p>		
الخصائص المورفولوجية		
الثمرة	الجريد	النواة
<p>الشكل: أسطواني ممتد (مستقيم)</p> <p>الحجم: متوسط</p> <p>وزن 20 ثمرة: 100 - 205 غ</p> <p>لون البسر: أصفر</p> <p>لون التمر: أصفر ذهبي - أحمر</p> <p>المذاق: معطر parfumé</p> <p>شكل الكأس: بارز</p>	<p>طول الجريد: 350 - 490 سم</p> <p>عرض الجريد: 75 - 115 سم</p> <p>كثافة السعف في 50 سم: 22-37</p> <p>كثافة الأشواك في 50 سم: 15-23</p> <p>طول الأشواك في الوسط: 6 - 10.5 سم</p>	<p>الشكل: لها شكل القطرة</p> <p>الحجم: متوسط</p> <p>وزن 20 نواة: 16-25 غ</p> <p>اللون: بني أو أسمر فاتح</p> <p>السطح: أملس</p> <p>شكل الأخدود: شكل V أو U</p> <p>موضع النقيير: غالبا مركزي</p> <p>العنق: طويل</p> <p>الغشاء: ملتحم</p>
		

غرس		
الخصائص العامة		
<p>التوزيع الجغرافي: يتواجد بوفرة في منطقة الزيبان ، ورقلة ، واد ريغ ومنطقة ميزاب و يتواجد بدرجة أقل في المنيعه ،القرارة ، تيديكلت والطاسيلي .</p> <p>تاريخ النضج: جوان في تيديكلت .أوت في المناطق الأخرى</p> <p>تاريخ الجني : جويلية في تيديكلت ، أوت - سبتمبر في المناطق الأخرى</p> <p>استعمالات التمر: طازج أو محفوظ</p> <p>نوع الحفظ: يحفظ في أكياس</p> <p>الأهمية التجارية: هامة</p>		
الخصائص المورفولوجية		
الثمرة	الجريد	النواة
<p>الشكل: لها شكل مستقيم ممتد</p> <p>الحجم: متوسط</p> <p>وزن 20 ثمرة: 94 -340 غ</p> <p>لون البسر: أصفر</p> <p>لون التمر: بني (أصفر ذهبي)</p> <p>المذاق : معطر parfumé</p> <p>شكل الكأس: بارز</p>	<p>طول الجريد: 370 -510سم</p> <p>عرض الجريد: 60-95 سم</p> <p>كثافة السعف في 50 سم: 30-40</p> <p>كثافة الأشواك في 50 سم: 14-21</p> <p>طول الأشواك في الوسط: 11 سم</p>	<p>الشكل: مستقيم</p> <p>الحجم: صغير - متوسط</p> <p>وزن 20 نواة: 14-21 غ</p> <p>اللون: بني</p> <p>السطح: أملس</p> <p>شكل الأخدود: متغير</p> <p>موضع النقيير: مركزي</p> <p>العنق: قصير</p> <p>الغشاء: ملتحم</p>
		



كروماتوغرام الطور الغازي للمركبات القياسية المستعملة في تحديد الأحماض الدهنية المكونة للزيوت المدروسة

