

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية العلوم والتكنولوجيا وعلوم المادة  
قسم علوم المادة



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء مطبقة

من إعداد: بن زهيدة خضرة

الموضوع

دراسة الفعالية المضادة للأكسدة لنبات الحناء من ولاية ورقلة

*Lawsonia Inermis*

نوقشت يوم: /...../ 2013

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيس  
مناقش  
مؤطر  
مساعد مؤطر

أستاذ مساعد (أ)  
أستاذ مساعد (أ)  
أستاذ تعليم عالي  
أستاذ مساعد (أ)

هادف الدراجي  
رحماني زهور  
سعيدني مختار  
شربي رقية

الموسم الجامعي 2012-2013

# الإهداء

أهدي ثمرتي البائعة إلى :

أول من نطق بالقرآن والعلم ، إلى من كان خلقه القرآن قدوة البشرية كلها ، إليك خير المرسلين ، سيدي و قرّة عيني وحببي المصطفى عليه الصلاة والسلام وعلى آله وصحبه أجمعين.

إلى من رأيها قبل عينها و حضنتني أحشاءها قبل يديها ، إلى منبع قلبي إذا صرت ضمانّة إلى التي أرى في عيونها النور وعلى وجنتها أشم رائحة الزهورأنت من أعنيك يا أمي يامن رافقتني دعواتها فكانت أنيس وحدتي .

إلى أبي الغالي الذي وفر لي سبل التعلم وجعلته شعار وجودي وعنوان دربي اللهم احفظهما وباركهما ولا تحرمهما من رضاك

إلى سندي بعد أبي إلى أعلى رفيقي وأخ يحمل إسم المصطفى إليك أخي محمدإلى من أمدني بالمساعدة إلى أخي السايح إلى كل إخوتي : بن ذهبية ، حرز الله ، عبد الناصر إلى عنقود الأسرة أخي عبد القادر متمنية له النجاح.

إلى منبع الحب الصافي ومصدر الشوق الدافي إلى روعي وبلسم جروحي إلى من أعشقهما أكثر من نفسي أختي فاطمة الزهراء المتصلة الدائمة وقدوتي أختي جمعة.

إلى أختي سعدة و زوجها كما أخص بالذكر بناتها جهاد و صفاء إلى جدتي أدامها الله لنا ، إلى خالي وأسرته الكريمة.

إلى أعز إنسانة على الأسرة عمتي الغالية فاطمة وكل أسرتها.

إلى من كانوا بديلا عن أسرتي و الدفئ الثاني إلى أسرة بن ذهبية عبد الرحمان وأغلى زوجة التي كانت أختا لي ، إلى أسماء ، سندس ، كوثر ، سلسبيل ، الكتكوتة إسرائ وأمين.

إلى صديقتي كرامة نورة و كل عائلتها.

إلى كل عائلة بن ذهبية ، إلى عمي قويدري بوسماحة وكل أسرته ، إلى عائلة هادف و نسيل أينما وجدت.

إلى من علمني أول حرف الأستاذ هرويني بشير كما لا أنسى كل شيخ تتلمذت على يديه جزاهم الله كل خير .

إلى من كانوا رفيقاتي بالإقامة : سنية ، زينب ، سمية ، خضراء ، أسماء ، ميرة ، رفيقة.

إلى من كانت تسهر على صحتنا أختنا بالإقامة شوشو .

كل إلى من يقول أنا مسلم ويفتخر إلى كل طالب علم وأخص بالذكر طلاب الأرض الطيبة الطاهرة فلسطين وكل الشعوب المستعمرة.

إلى كل من ساهم في إنجاز هذا العمل المتواضع جزاهم الله خير الجزاء و إلى كل من يتصفح هذه المذكرة .

# شكرات

أحمد الله سبحانه وتعالى وأشكره جزيل الشكر على إعانتة الكبيرة لي في حياتي وأمدني بالصحة لإتمام هذا العمل المتواضع .

أتقدم بالشكر الحار والتقدير والعرفان إلى أستاذتي الفاضلة شربي رقية على قبولها بالإشراف على هذا العمل وتوجيهاتها وإرشاداتها وعلى الوقت الكبير الذي كانت تقضيه معنا من أجل إتمامه ، كما أشكرها على صبرها وعلى جهدها من أجل تلقيننا مبادئ البحث العلمي ، جزاها الله عني خير جزاء.

كما أتقدم بجزيل الشكر للأستاذ الفاضل سعيدي مختار مسؤول مخبر VPRS بجامعة ورقلة

كما لايفوتني أن أتقدم بخالص شكري وإمتناني إلى الأستاذة رحمانى زهور على مساعدتها لي و الوقوف معي لأجل تكملت هذا العمل، كما أشكر كل أستاذة قسم فيزياء تخصص كيمياء مطبقة وأخص بالذكر الأستاذة دقموش مسعودة، قندور زاوية .

كما أتوجه بأعمق وأسمى عبارات الشكر والعرفان إلى أستاذة لجنة المناقشة ،هادف الدراجي ورحمانى زهور.

أتوجه بجزيل الشكر إلى طالبة الدكتوراه بن ساسي شيماء ، بلفار آسيا ، بلقيدوم المهدي.

إلى زملائي الذين را فقوني في عملي بن عربية عبدالله، بوقافلة رحمة، وكل طالبة دفعتي بقسم الفيزياء .

إلى مأنساتي بالغرفة ومن ساعدوني ورفعوا من همتي عند ارتخائي ، جميلة ، فوزية ، سعاد. كما أذكر صديقتي بن ساسي آمال و شارف باية.

إلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد بنصيحة أو كلمة طيبة.

إلى كل هؤلاء جزاكم الله عني خيرا وجعلها في ميزان حسناتكم.

## قائمة الرموز

الإمتصاصية الضوئية	A
الأشعة فوق البنفسجية- المرئية	UV-V
طول الموجة	$\lambda$
طول الموجة الأعظمي	$\lambda_{MAX}$
حمض الأسكوربيك (الفيتامين C)	VC
النسبة المؤوية لتثبيط	I%
الجزر الحر- 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl	DPPH
تركيز المستخلص الفينولي للقضاء على 50% من الجذور الحرة	Ic50
الفعالية المضادة للأكسدة	AEAC

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان
21	الجدول ( 1.III ) : نماذج المركبات الفينولية من الشكل $C_6-C_3$ , $C_6-C_4$
25	الجدول ( 2.III ) : مختلف أنواع الفلافونيدات
32	الجدول ( 3.III ) : تقسيم التربينات
40	الجدول ( 1.IV ) يوضح مردود الإستخلاص للمستخلصات

## قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان
<b>الفصل الأول</b>	
5	الشكل ( I - 1 ) : 2- هيدروكسي - 1,4 نفتو كينون
<b>الفصل الثاني</b>	
13	الشكل ( II - 1 ) : بنية الفيتاميين C
14	الشكل ( II - 2 ) : بنية الفيتاميين E
14	الشكل ( II - 3 ) : بنية BHA
15	الشكل ( II - 4 ) : بنية BHT
15	الشكل ( II - 5 ) : بنية GA
16	الشكل ( II - 6 ) : بنية TBHQ
<b>الفصل الثالث</b>	
17	الشكل ( III - 1 ) : نموذجين لمركبين غير فينولين
18	الشكل ( III - 2 ) : تصنيع الفينولات إنطلاقاً من عديد الأسيتات
18	الشكل ( III - 3 ) : تصنيع الفينولات إنطلاقاً من حمض شيكيمييك
19	الشكل ( III - 4 ) : المركبات الفينولية من الشكل $C_6 - C_2$ , $C_6 - C_1$ , $C_6$
20	الشكل ( III - 5 ) : نماذج للمركبات الفينولية من الشكل $C_6 - C_4$ , $C_6 - C_3$
20	الشكل ( III - 6 ) : نماذج للمركبات الفينولية من الشكل $C_6 - C_2 - C_6$ , $C_6 - C_1 - C_6$
20	الشكل ( III - 7 ) : نماذج أحماض بنزويك و سيناميك
21	الشكل ( III - 8 ) : شكل الكومارينات وشكلها العام
22	الشكل ( III - 9 ) : مركب الأومبلفيرون
22	الشكل ( III - 10 ) : مركب الكومارين
22	الشكل ( III - 11 ) : 8 , 7 , 6 - تري هيدرو كسي كومارين
22	الشكل ( III - 12 ) : 7 , 6 - دي هيدرو كسي كومارين
23	الشكل ( III - 13 ) : مركب بيران
23	الشكل ( III - 14 ) : مركب فيران
23	الشكل ( III - 15 ) : بعض صيغ الكومارينات
24	الشكل ( III - 16 ) : الهيكل الأساسي للفلافونيدات

29	الشكل (III .17): حمض الإيلاجيك
29	الشكل (III .18): حمض الغاليك
29	الشكل (III .19): التانينات المتحللة
30	الشكل (III .20): التانينات المترابطة
30	الشكل (III .21): جزيئة لقين
31	الشكل (III .22): بعض جزيئات الزيوت الطيارة
32	الشكل (III .23): صيغة الإيزوبرين
33	الشكل (III .24): جزيئات من أصل متنوع
35	الشكل (III .25): الصيغة الكيميائية لـ B-anyrine
36	الشكل (III .26): الصيغة الكيميائية لـ FUROSTANES
<b>الفصل الرابع</b>	
41	الشكل (IV .1): المنحنى القياسي لحمض الغاليك
42	الشكل (IV .2): أعمدة بيانية توضح كمية الفينولات
43	الشكل (IV .3): المنحنى القياسي للكاشين
43	الشكل (IV .4): أعمدة بيانية توضح كمية الفلافونيدات
44	(IV .5): DPPH
46	(IV .6): DPPH
46	(IV .7): BHA BHT DPPH
47	(IV .8): أعمدة بيانية توضح قيم $IC_{50}$ بوجود المستخلصات
49	(IV .9):
49	(IV .10): أعمدة بيانية توضح
50	الشكل (IV .11): منحنى تمخبل الحديد الثنائي بحمض الأسكوربيك
51	الشكل (IV .12): أعمدة بيانية توضح تمخبل الحديد الثنائي بوجود المستخلصات
55....52	الشكل (IV .13): منحنيات علاقة الارتباط

## الفهرس

الصفحة	العنوان
	<b>المقدمة</b>
	<b>الفصل الأول :بطاقة تعريفية للنبتة المدروسة</b>
3	1-I تعريف نبات الحناء(Lawsonia Inermis)
3	2-I نبات الحناء(Lawsonia Inermis) عبر التاريخ
4	3-I الموطن الرئيسي للحناء
4	4-I الحناء في الطب النبوي
5	5-I التركيب الكيميائي للحناء
5,6,7	6-I فوائد واستعمالات الحناء
	<b>الفصل الثاني : الجذور الحرة ومضادات الأكسدة</b>
9	1-II مقدمة
9	2-II الجذور الحرة
9	1-2-II تعريف
9	2-2-II مصادر الجذور الحرة
10	1-2-2-II المصدر الداخلي
10	2-2-2-II المصدر الخارجي
10	3-2-II انواع الجذور الحرة
11	4-2-II تفاعلات الجذور الحرة
11	1-4-2-II تفاعلات التبادل الألكتروني
11	2-4-2-II تفاعلات تفكك الجذور الحرة
11	3-4-2-II تفاعلات الإتحاد الجذور الحرة
11	4-4-2-II تفاعلات الإحتراق
12	5-2-II فعالية الجذور الحرة
12	6-2-II متابعة حركية الجذور الحرة
12	3-II مضادات الأكسدة
12	1-3-II تعريف
13	2-3-II تصنيف مضادات الأكسدة
13	1-2-3-II مضادات الأكسدة الطبيعية
14	2-2-3-II مضادات الأكسدة الاصطناعية
	<b>الفصل الثالث : المواد الفعالة</b>
17	1-III تعريف
18	2-III الإصطناع الحيوي الأولي لمركبات فينولية
18	1-2-III الإصطناع انطلاقا من عديد الأستات
18	2-2-III الإصطناع انطلاقا من حمض شكيميك
19	3-III أقسامها
19	1-3-III عائلة المركبات الفينولية قليلة الانتشار
19	1-1-3-III المركبات الفينولية من الشكل C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> ، C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> ، C <sub>6</sub>
19	2-1-3-III المركبات الفينولية من الشكل C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> ، C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>



20	III-3-1-3 المركبات الفينولية من الشكل $C_6-C_2-C_6$ ، $C_6-C_1-C_6$
20	III-3-2-1 أحماض البنزويك $C_7$ وأحماض سيناميك
21	III-3-2-2 الكوما رينات
22	III-3-2-2-1 الخصائص الفزيائية والكيميائية
22	III-3-2-2-2 بنية وتصنيف الكوما رينات
23	III-3-2-2-3 استخلاص الكوما رينات
23	III-3-2-2-4 الخصائص الفزيائية والكيميائية للأحماض الفينولية
24	III-3-2-6 كشف الفينولات
24	III-3-2-3 الفلافونيدات
25	III-3-2-1 الخصائص الكيميائية والفزيائية للفلا فونيدات
25	III-3-2-2 أنواع الفلا فونيدات
28	III-3-2-3 فوائد الفلافونيدات
28	III-3-2-4 كشف عن الفلا فونيدات
28	III-3-3 المركبات الفينولية المتواجدة على صورة بوليمرات
28	III-3-1 تعريف التانينات
28	III-3-2 تصنيف التانينات
28	أ-التانينات المتحللة
29	ب-التانينات المترابطة
30	III-3-3 إستخلاص التانينات
30	III-3-4 كشف التانينات
30	ج- لقنين
31	III-3-4 الزيوت الطيارة
31	III-3-4-1 تعريف
31	III-3-4-2 تصنيف الزيوت الطيارة
31	III-3-4-1 المركبات ذات الحلقة العطرية
32	III-3-4-4 المشتقات التربينية
32	III-3-4-4-1 تعريف
32	III-3-4-4-2 تصنيف التربينات
33	III-3-4-4-3 استخلاص التربينات
33	III-3-4-4-3 مركبات من أصل متنوع
34	III-3-4-4-5 خصائص الفزيائية والكيميائية
34	III-3-4-4-6 استعمال الزيوت الطيارة
35	III-3-5 الصابونيات
35	III-3-5-1 تعريف الصابونيات
35	III-3-5-2 تصنيف الصابونيات
36	III-3-5-3 أهمية الصابونيات
36	III-3-3-4 إستخلاص الصابونيات
36	III-3-3-5 كشف الصابونيات
39	III - 6 غليكوزيدات
36	III-6-1 تعريف الغليكوزيدات

37	III-6-2 تصنيف الغليكوزيدات
37	III-6-3 إستخلاص الغليكوزيدات
38	III-7-7 القلويدات
38	III-7-1 تعريف القلويدات
38	III-7-2 تصنيف القلويدات
39	III-7-3 إستخلاص القلويدات

#### الفصل الرابع: دراسة المركبات الفينولية

43	IV-1 مردود الإستخلاص
43	IV-2 تقدير الكمي للمركبات الفينولية
45	IV-3 تقدير كمية الفلافونيدات
40	التحليل والمناقشة
40	IV-4 تقدير الفعالية المضادة للأكسدة
44	التحليل والمناقشة
48	IV-5 إرجاع الحديد الثلاثي
49	التحليل والمناقشة
50	IV-6 إختبار تمخبل الحديد الثنائي
51	التحليل والمناقشة
51	IV-7 علاقات الإرتباط
56	الخاتمة
57	قائمة المراجع

## المقدمة :

عبر العصور العابرة كان الإنسان يستغل كل ما في الطبيعة من نباتات، فقد كان يتخذ من أشجارها وأوراقها مسكنا ولباسا له للإستمرار في العيش، ومع ظهور الحضارات زادت معرفته بها أكثر وبرز استخدامها الحقيقي في التداوي من بعض الأمراض المنتشرة في ذلك الحين، بالإضافة إلى إستعمالها في التجميل والتعطير، إلى أن أنعم الله على البشرية بظهور الإسلام فكانت الأحاديث النبوية بمثابة الدليل والمرشد للعديد من الأمور بالرغم من أن الرسول صلى الله عليه وسلم لم يكن يجيد القراءة ولا الكتابة لقوله تعالى ( وَمَا كُنْتَ تَتْلُو مِنْ قَبْلِهِ مِنْ كِتَابٍ وَلَا تَخْطُهُ بِإِمِينِكَ إِذَا لَارْتَابَ الْمُبْطِلُونَ {48} بَلْ هُوَ آيَاتٌ بَيِّنَاتٌ فِي صُورِ الَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ وَمَا يَجْحَدُ بِآيَاتِنَا إِلَّا الظَّالِمُونَ ) [1] فلو كان الرسول على علم بالكتابة والقراءة لقنا أنه أخذ ذلك من الحضارات السابقة في التداوي بالأعشاب فمن علمه أن الحناء تستخدم للعلاج الجروح ولخضاب الشعر وغيرها من الإستخدامات الأخرى.

وبمرور الزمن والتقدم التكنولوجي إنتشر الإستعمال الواسع للمواد الكيميائية التي أزالنا عنها كبراً على البشرية بمعالجتها للعديد من الأمراض، لكن سرعان ما ظهرت تأثيراتها الجانبية على متناولها لعدة سنوات لذلك اتجه التفكير العلمي الحالي للتداوي بالنباتات الطبية بشعار جديد هو العودة إلى الطبيعة والاعتقاد الواسع بأن الأدوية الخضراء أكثر صحة وغير مؤذية وأكثر أمانة من الإصطناعية بعد أن كان استعمالها شعبياً ولا تستغل جيداً، فظهر الطب البديل وأصبحت النباتات الطبية تحظى بعناية بالغة في صناعة الأدوية لإحتوائها على مواد فعالة تعالج عدة أمراض كما يلاحظ إهتمام الإقتصاد بها نظراً للإستخدامها في مواد التجميل وقد عرف العالم على أن Dragendroff كل شيء من أصل نباتي يستعمل طبياً فهو نبات طبي. [2]

ويدعى النبات طبياً إذا امتلك عضو على الأقل من أعضائه خصائص علاجية [3] وأكثر دقة يعرف النبات الطبي على أنه النبات الذي يحتوي في عضو أو أكثر من أعضائه المختلفة على مادة كيميائية فعالة واحدة أو أكثر بتراكيز منخفضة أو مرتفعة ولها القدرة الفيزيولوجية على معالجة مرض معين أو على الأقل تقلل من أعراض الإصابة بهذا المرض إذا أعطيت للمريض في صورتها النقية أو في صورة عشب نباتي طازج أو مجفف أو مستخلص جزئياً. [ 3 ]

لقد أصبحت العديد من النباتات الطبية بديلاً لكثير من العقاقير والأدوية التي كانت في وقت ما إهتمام العديد من الهيئات الصحية التي تصب جهودها الآن إلى التحذير من أخطار وتأثيرات المواد الكيميائية على متناولها وابتكار أدوية من مصدر نباتي آمن فسبحان الذي خلق كل شيء وسخره فكل شيء لم يوجد لعدم , فكثير من النباتات أوصى بها الرسول صلى الله عليه وسلم.

إن التنوع البيئي والتضاريس المختلفة لبلادنا تجعلنا نمثل ثروة نباتية زاخرة وغنية بالنباتات الطبية تستغل للعلاج على شكل مستحضرات تقليدية أو مواد فعالة، لهذا انصب مجهودنا العلمي في هذه الدراسة في تسليط الضوء على نبتة ذات أهمية حيوية طبية وفائدة اقتصادية كبيرة فهي تشهد استعمالا واسعا في الأوساط الشعبية بوصفات تقليدية محدودة معروفة منذ القدم.

لهذا جاءت توصيات المؤتمرات الطبية والصيدلانية المنعقدة في السنوات الأخيرة لتتناول بضرورة الحد من تناول هذه العقاقير المصنعة التي ثبت أن استخدامها يسبب آثار جانبية ضارة، وأوصت بالعودة إلى النباتات الطبية والاهتمام بها بصفاتها مصدر آمن لصناعة الأدوية، وجعلها في خدمة الصحة بطريقة علمية وذلك بتطبيق أسس علمية ثابتة، أين تلعب الكيمياء النباتية (phyto chimie) دورا حيويا في استخلاص المواد أو العناصر الفعالة من النبتة (Principe actif)، وهذا باستعمال طرق كيميائية تحليلية وفيزيائية مختلفة ثم يأتي الدور البيولوجي والصيدلاني لإجراء التجارب البيولوجية [4].

لهذا الغرض اخترنا نبات عرفه الانسان منذ العصور الأ وهو نبات الحناء (Lawsonia Inermis)، ونبغى في هذه الدراسة المتواضعة أن نعمل على دراسة كمية الفينولات و الفلافونيدات في نبات الحناء مع تحديد خصائصها و معرفة مدى صلاحيتها للاستعمالها من طرف الانسان، وكذا تقدير فعاليتها المضادة للأكسدة، و بالتالي نتمكن من أن نحكم على مستخلص نبات الحناء من حيث الأهمية الطبية و الغذائية. وقد إختارنا العينة من ولاية ورقلة.

تم تقسيم هذا البحث إلى قسمين:

القسم الأول: نظري و يحتوي على ثلاث فصول.

الفصل الأول : يشمل على بطاقة تعريفية للنبتة المدروسة فقد تطرقنا إلى تعريفها وأماكن تواجدها و نظرا لكون النبتة لها إستعمال قديم فقد ذكرنا جانبا من تاريخها وأهميتها في الطب النبوي والشعبي كما خصصنا دراسة حديثة لهذه النبتة .

الفصل الثاني : يضم معلومات حول الجذور الحرة , مصدرها , أنواعها وفعاليتها المضادة للأكسدة.

الفصل الثالث : سلطنا الضوء على بعض المواد الفعالة ( الفينولات , الفلافونيدات, التربينات, الصابونيات....) حيث تطرقنا إلى أقسامها وخواصها الفيزيائية والكيميائية وطرق استخلاصها والكشف عنها محاولين بذلك إبراز بعض أهميتها.

الفصل الرابع : نكمل من خلاله العمل المخبري مع دراسة المركبات الفينولية من حيث تقدير كميتها وتحديد مدى فعاليتها المضادة للأكسدة , إذ استعملنا طريقة تثبيت جذر الـ DPPH خيرا أنهينا مذكرتنا هذه بعون الله بخاتمة لخصنا فيها مجمل النتائج و المناقشة.

**1.1. تعريف نبات الحناء ( *Lawsonia Inermis* ) :**

نبات الحناء شجيرة من فصيلة الحنائية ورقه كورق الرمان وله زهر أبيض كالعناقيد طيب الرائحة ، دائمة الخضرة حولية أو معمرة تمكث حوالي ثلاث سنوات وقد تمتد إلى عشر، غزيرة التفريغ يصل طولها إلى ثلاث أمتار، أوراقها بسيطة بيضاوية بطول 3 إلى 4سم أو ستانية عريضة متقابلة التوضع بلون أحمر خفيف أو أبيض مصفر لها صنفان مختلفان في لون الزهر:

**صنف Alba** ذو الأزهار البيضاء

**صنف Miniata** ذو الأزهار البنفسجية ومنها البلدي والشامي والبغدادي والشائكة، كما ذكروا أن

لها صنفين حمراء وسوداء والغالب مزج النوعين معا [5]

للحناء أزهار صغيرة بيضاء لها رائحة قوية ومميزة، نوارتها عنقودية وثمارها عبارة عن علبة كروية صغيرة تحتوي بذور هرمية الشكل. ومنها الفاعلية القطب تدعى عندنا في الجزائر الحنة وبالامازيغية حنلة او انهلة وميز الإنطاكي بين الفاعلية وهي أزهار شجيرة الحناء والحناء وهي الأوراق .



## 2.I. نبات الحناء عبر التاريخ :

عرفت الحناء منذ القديم فقد إستعملها الفراعنة في أغراض شتى إذ صنعوا من مسحوق أوراقها معجونة للأيدي وصبغة للشعر وعلاج للجروح ، كما وجد كثير من المومياء الفرعونية مخصبة بالحناء ، واتخذوا من أزهارها عطورا, ولها نوع من القدسية عند كثير من الشعوب فنقرش بها القبور تحت موتاهم. ويحكى أن كليوباترا كانت قبل لقاء انطونيو تنقع أشرطة قاربها بزيت زهر الحناء الزكي الرائحة. [6]

وقد استخدم الرسول صلى الله عليه وسلم الحناء ونصح أصحابها بها فعن سلمى أم رافع، خادمة النبي صلى الله عليه وسلم قالت: " كان لا يصيب النبي قرحة ولا شوكة إلا وضع عليها الحناء" أسماء الحناء:

اشتهرت الحناء قديما بعدة أسماء عند العرب: حنة، حنا، حناء، وفي الشام القطب، واليمن الحنون وعند النوبة ( السودان) الكوفرية أما بالإنجليزية Alcanan. بالفرنسية Henna . [6]

## 3.I. الموطن الرئيسي للحناء:

الموطن الرئيسي للحناء جنوب غرب آسيا، تحتاج لبيئة حارة لذا تنتشر في البيئات الاستوائية لقارة إفريقيا وخاصة في بلدان حوض البحر المتوسط وأهم البلدان المنتجة لها مصر والسودان، الهند والصين.

وينحصر صباغات استعمالها في أوروبا وأمريكا في صبغة الشعر، إذ أنها لا تضر به فضلاً عن تقويتها لجلد فروة وهذا مهم جداً للشعر، فالمواد الكيماوية كثيراً ما تؤدي إلى أمراض التهابية وتحسسية عديدة وأعراض انسمامية أحياناً كما تتجه الأنظار إليها في الوقت الحاضر لاستعمالها في صناعة المواد الملونة لسهولة لاستخراج العنصر الملون فيها، وتمتاز بألوانها الجميلة ذات المقاومة الأكيدة لعوامل التلف. [5]

## 4.I. الحناء في الطب النبوي:

عن أبي هريرة رضي الله عنه قال: قال رسول الله صلى الله عليه وسلم: (إن اليهود والنصارى لا يصبغون فخالقوهم) رواه البخاري و مسلم .  
وعن أبي إمامة رضي الله عنه قال: خرج النبي صلى الله عليه وسلم على مشيخه من الأنصار بيض لحاهم فقال: (يا معشر الأنصار، حمروا وصفروا وخالفوا أهل الكتاب) رواه أحمد مسند حسن

وعن أنس رضي الله عنه قال: (اختضب أبو بكر بالحناء والكتم واختضب عمر بالحناء بحثاً أي صرفاً) رواه مسلم.

وعن أبي ذر الغفاري رضي الله عنه أن رسول الله صلى الله عليه وسلم قال: (إن أحسن ما غيرتم به الشيب، الحناء والكتم) رواه الترمذي وقال حديث حسن صحيح [7]

علي بن أبي رافع، عن جدته سلمى خادمة رسول الله صلى الله عليه وسلم قالت (ما كان أحد يشتكي إلى رسول الله صلى الله عليه وسلم وجعاً في رأسه إلا قال: "احتجم" ولا وجعاً في رجله إلا قال: ("أخضبهما") رواه داود . [8]

وعنها أيضاً قالت: (كان لا يصيب النبي صلى الله عليه وسلم قرحة ولا شوكة إلا وضع عليها الحناء) رواه الترمذي بإسناد حسن .

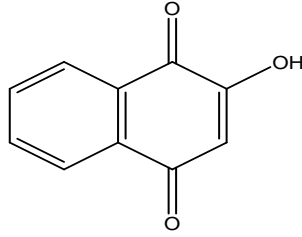
وعن عثمان بن وهب قال: (دخلت على أم سلمة فأخرجت لنا شعراً من شعر النبي صلى الله عليه وسلم مخضوباً) رواه البخاري.

قال النووي: ومذهبنا استحباب خضاب الشيب للرجل والمرأة بصفرة أو حمرة، ويحرم خضابه بالسواد على الأصح، وقيل يكره كراهة تنزيه والمختار التحريم، ورخص فيه بعض العلماء للجهد فقط. [8]

وقال البيهقي: روي عن أبي بكر أنه صدع فغلف رأسه بالحناء.

### 5.1. التركيب الكيميائي للحناء:

تحتوي أوراق الحناء على مواد جليكوسيدية مختلفة أهمها المادة الرئيسية المعروفة باسم اللاوسون و جزيئها الكيميائي من نوع 2 هيدروكسي-1-4-نفثوكينون أو 1-4-نفثوكينون و هذه المادة هي المسؤولة عن التأثير البيولوجي طبيًا و كذلك مسؤولة عن الصبغة و اللون البني المسود و نسبتها في الأوراق حوالي 88 لنوع الحناء Linermis بالمقارنة بالصنفين ذو الأزهار البيضاء و الحمراء البنفسجية، و نسبة الجليكوسيد في أوراق كل منها هي 0,5% و 0,6% على الترتيب، ويحتوي نبات الحناء على أصباغ من نوع 1-4-نافتوكينون 1 لوسون (2-هيدروكسي 1-4-نفثوكينون) مشتقات هيدروكسيليتيد نافتالين مثل 4 جلوكوسايل و كسي-1-2، داي هيدروكسي كومارين، زانثون، فلافونويدات، 5-10% تانينات حمض غاليك، كمية قليلة من الستيريدات مثل سيتوستيرول، أما الأزهار فتحتوي على زيت طيار له رائحة زكية قوية، و يعتبر من أهم مكوناته مادة أنون ألفا و بيتا، و تزداد كمية المواد الفعالة خاصة مادة اللاوسون في أوراق الحناء كلما تقدم النبات في العمر، والأوراق الحديثة تحتوي على كميات قليلة من هذه المواد عن مثيلتها المسنة، بالإضافة إلى حمض الغاليك، و مواد تانينية تصل نسبتها من 5% إلى 10% و مواد سكرية و راتنجية 1% . [5,6]



الشكل (I - 1): 2-هيدروكسي-1,4-نفتوكينون

### 6. I. فوائد واستعمالات الحناء:

للحناء مكانتها المرموقة عند أطبائنا المسلمين فقد ذكر ابن القيم أن: (الحناء محلل نافع من حرق النار، وإذا مضغ نفع من قروح الفم والسلاق العارض فيه ويبرئ من القلاع والضماد به ينفع من الأورام الحارة الملتهبة وإذا ألزقت به الأظافر معجوناً حسنها ونفعها، وهو ينبت الشعر ويقويه وينفع من النفاطات والبثور العارضة في الساقين وسائر البدن . [7]

أما الموفق البغدادي فيقول: (لون الحناء ناري محبوب يهيج قوى المحبة وفي رائحته عطرية وقد كان يخضب به معظم السلف) ويؤكد البغدادي (أن الحناء ينفع في قروح الفم والقلاع وفي الأورام الحارة ويسكن ألمها. ماؤها مطبوخاً ينفع من حروق النار وخضابها ينفع في تعفن الأظافر، وإذا خضب به المجذور في ابتدائه لم يقرب الجذري عينيه).

أما ابن سينا فيقول: (الحناء فيه قبض وتحليل وتجفيف بلا أذى) ويستعمل في الطب الشعبي كقابض وفي التئام الجروح والحروق، وغسول للعيون ومعالجة البرص والرثية. وذكر داود في تذكرته أن للحناء فوائد البول وتفقيت الحصى وإسقاط الأجنة. كما ذكر أن تخضيب الجلد بها يلون البول مما يدل على قابلية امتصاصها من الجلد.

#### - وفي الطب الحديث:

في دراسة هامة أعدها الدكتور مالك زاده أستاذ الميكروبات والجراثيم في جامعة طهران، تناول فيها تأثير نبات الحناء على البكتريا والجراثيم فكان لها نتائج ممتازة في القضاء على أنواع متعددة من الجراثيم والميكروبات .

ولقد ورد في موقع PLANT CULTURES و ما يلي " كشفت بعض الدراسات العلمية الحديثة أن للحناء تأثير على جسم الإنسان بإبطاء معدل نبضات القلب، وخفض ضغط الدم وتخفيف التشنجات العضلات وتخفيف آلام الحمى، حيث يمكن اعتباره كمسكن ، حيث أستخلص العلماء منه مضادات للبكتريا والفطريات والجراثيم والتي أخذت من أوراق نبات الحناء الكاملة كما أن مطحون هذه الأوراق يمكن أن



يعالج بعض الأمراض المعوية.

حيث سجلت براءة اختراع في بريطانيا لمستحضر طبي مضاد للبكتريا مستخلص من الحناء. الدراسة المخبرية للحناء أثبتت وجود مركبان هما (lawsone) و (isoplumbagin) لهما تأثير فعال في القضاء على السرطان" أما الدكتور حسين الرشيدى [10]: الطبيب والباحث في الجراثيم والميكروبات في الجامعات الأمريكية فيعرض خلاصة تجاربه على الحناء في دراسة نشرها على الإنترنت يقول فيها : ( نبات الحناء هو نبات مشهور في عند المسلمين والعرب، والذي ينمو في نطاق واسع في الهند والسودان، والذي يستعمل بشكل رئيسي للأغراض التجميلية والشكلية. قبل عدة سنوات بدأت باستعمال الحناء في العلاج الطبي بعدما قرأت الحديث النبوي (كان لا يصيب النبي صلى الله عليه وسلم قرحة ولا شوكة إلا وضع عليها الحناء) والذي أخرجه الترمذي. وبعد عدة سنوات من التجارب أصبحت أسميه بالنبات السحري وسوف أوضح ذلك في النقاط التالية - له تأثير شفائي كبير فهو يحتوي على عدد من المواد العلاجية الهامة مثل Tannin وأصماغ أخرى . - مفيدة له تأثير هام في القضاء على الميكروبات والفيروسات

## - استعمال الحناء:

### 1- في علاج الحروق:

عندما توضع الحناء على الحروق من الدرجة الأولى والثانية تعطي نتائج جيدة في العلاج كما أنها تقلل من الآلام الناتجة عن الحروق. تقلل من فقدان منطقة الجلد المحترقة للسوائل وهذا مهم إن كانت منطقة الحرق كبيرة. لها تأثير ضد الميكروبات لذلك يقلل من العدوى. يلتصق بمكان المجلد المصاب بالحروق حتى يشفى بشكل كامل سهل الإضافة إلى المكان المحترق سواء كان بشكل معجون أو بشكل مطحون

### 2- التئام الجروح:

للحناء أثر في التئام الجروح وخاصة القروح المزمنة والأكزيما ولقد استعملت في علاج التقرحات التي تصيب القدم ولقد ثبت أن له تأثير فعال جداً أما العامل الذي يسبب الشفاء لم يعرف بعد ولكن أعتقد أن له تأثير مغزلي للجرح وخصائصه المضادة للمكروبات فالجروح تحتاج إلى مضادات حيوية عادة.

### 3- إيقاف النزف:

حيث قمت باستعماله للإيقاف نزف مقدمة الأنف وذلك بلسق مطحون الحناء على مكان النزف، حيث يحزم الملسوق على مكان النزف مم يؤدي إلى توقف النزف خلال ثواني بطريقة سحرية. كذلك إيقاف نزف الأنف الخلفي: حيث يمكن ذلك بأن يطلب من المريض شم مسحوق الحناء عبر المنخرين يجعله يصل إلى داخل الأنف أو المنخر الخلفي وهذا المسحوق سوف يلتصق المنطقة النازفة ويقوم بإيقاف النزف، أما التأثيرات الجانبية للحناء هي جعل المريض يعطس قليلاً ما أن للحناء تأثير مضاد للنزف يمكن استعماله في أماكن أخرى مثل إيقاف نزف قرحة الإثني عشر

### 4- تأثير مضاد للفيروسات:

للحناء تأثير مضاد للفيروسات ويظهر واضحاً من خلال نتائجه في العلاج

### 5- علاج الثآليل:

حيث قمت بعلاج العديد من الثآليل التي قاومت العلاج ب(cryo) هو سائل نتروجين فأثبتت الحناء فعالية عالية في العلاج، مثل حالة ثالولة عملاقة بحجم (1.5×1.5)سم2 على إبهام طفل والتي كانت تقاوم جميع أشكال العلاج، وقبل الخيار الجراحي حاولنا علاجه بالحناء حيث بدأ الاختفاء خلال أيام وخلال عدة أسابيع تم اختفائها بشكل كامل، وهناك حالة ممرضة عانت من ثالولة على إصبعها لمدة سنتين والتي قاومت العلاج بالنتروجين السائل نحن طلبنا منها استعمال الحناء وتم علاجها. كما توصلنا إلى أن الحناء مفيدة جداً في علاج الثآليل المتعددة، حيث يتم إصاق معجون الحناء على الثآليل.

كما يمكن استعمال الحناء لمعالجة مرض الإيدز وهو رخيص وليس له أعراض جانبية.

### - الاستعمالات الأخرى للحناء:

يمكن استعمال الحناء في الطب الوقائي وخصوصاً لحماية أقدام المرضى السكريّة، أنا حالياً أنصح مرضاي المصابين بالسكري إلى استعمال الحناء على الأقل مرة كل شهر لأنه:

"يساعدُهم في شفاء التشققات والجروح في القدم ويُحسّن شكل الجلد، الذي يبدو أصح وأنعم.

طبعاً هو يحتاج لوقت حتى تظهر نتائجه بشكل واضح

كما يمكن استعمال الحناء لعلاج:

- ألم الظهر

- التهاب القولون التقرّحي من خلال جعله في حقنة شرجية.

- وعلاج نزف قرحة الإثني عشري. [12,11,10]

## الفصل الثاني

الجدور الحرة ومضادات الأوكسدة

## II.الجدور الحرة ومضادات الأكسدة

### II.1 . مقدمة:

لعدة سنوات وجود الجذور الحرة في الأنظمة الحيوية مرفوض و رفضها في الأنظمة البيولوجية إما غير موجودة أو مجرد فضول و مع ذلك في الآونة الأخيرة و بسبب تقنيات الفحص المحسنة تغيرت وجهة نظر إلى حد ما و قد وجدت الجذور الحرة مكانا في المسببات المرضية [32] ويتم إنتاجها من خلال عدد من الوظائف الداخلية للجسم ، وكذلك عند تعرض الجسم لبعض المواد البيئية السامة [33] و لتقليل منها أو كبحها اكتشفت مواد تعرف بمضادات الأكسدة ، وأول ملاحظة سجلت على مانعي الأكسدة جاءت من قبل Berthollet سنة 1727 و بعدها من قبل Davy ونظريتهم وصفتها بـ "المحفز المخرب " والمشاركة الأولى أثبتت من أكسجين الغلاف الجوي على الأحماض الدهنية [ 13 ]

### II.2.الجدور الحرة :

#### II.2.1.تعريف:

الجدور الحرة هي أصناف كيميائية ذرية أو جزيئية متعادلة أو مشحونة بشحنة سالبة أو موجبة ، تمتلك إلكترون حر ( غير متزاوج ) في مدار التكافؤ ،وهو السبب في شدة فاعلية هذه الجزيئات، و في الواقع تتكون من مجموعة من الشظايا الجزيئية غير قادرة على وجود مستقبل ، تتفاعل مع الجزيئات في معظم المناطق المجاورة لها و هذا يشمل بروتينات ،كربوهيدرات، دهون وADN وتتكون هذه الأصناف خاصة بالتفاعلات التسلسلية والتفاعلات المتعاقبة وبعض التفاعلات الأخرى مثل البلمرة . [17]

#### II.2.2.مصادر الجذور الحرة:

في الواقع الحياة الخلوية عبارة عن مصدر مستمر لإنتاج مختلف أنواع الجذور الحرة، حيث تكون المركبات الخلوية الأساسية مستهدفة باستمرار من طرف هذه الجذور الحرة، منها المرتبطة بعوامل داخلية و منها خارجية المنشأ.

## 1.2.2.II . المصدر الداخلي للجدور الحرة:

إن نشاط وحركية انتقال الإلكترونات يعتبر من أساسيات توليد الطاقة في التفاعلات الحيوية كالفسفرة التأكسدية على مستوى الميتوكوندري عن طريق اختزال الأكسجين الجزيئي خلال التنفس الخلوي، وتشكيل ال ATP على مستوى الميتوكوندري ، حيث يمكن أن يؤدي التسرب في الالكترونات خلال تفاعلات نقلها إلى أكسدة الأكسجين الجزيئي. [4، 18]

## 2.2.2.II. المصدر الخارجي للجدور الحرة :

يمكن أن تنتج الجدور الحرة النشطة عند التعرض لمختلف العوامل البيئية الفيزيائية والكيميائية منها، الإشعاعات فوق البنفسجية و تحت الحمراء و الحرارة و الموجات فوق الصوتية وبعض المعادن مثل الحديد و التدخين.... [4، 18]

## II .3.2. أنواع الجدور الحرة حسب استقرارها:

تنقسم الجدور الحرة من حيث إستقرارها إلى نوعين :

**-النوع الأول :** الجدور التي لها أعمار حياة قصيرة جدا (short – life) أي غير مستقرة بالظروف الإعتيادية يشمل هذا النوع من الجدور الحرة ذرات العناصر مثل الهيدروجين و النيتروجين والكلور والفلور والجدور التي لها وزن جزيئي صغير.

تقدر أعمار حياة هذه الجدور بالميكروثانية (  $10^{-6}$  ثانية) أو أقل حتى تصل إلى البيكو ثانية ( $10^{-12}$  ثانية). تصعب متابعة تفاعلات هذه الجدور وتشخيص حركة تفاعلها إلا بالطرق الطيفية الحديثة مثل الطرق الضوئية السريعة وأطياف رنين البرم الإلكتروني وأطياف تجزؤ الكتلة. [19]

**-النوع الثاني :** الجدور الحرة التي لها أعمار حياة طويلة حيث تقدر أعمارها بالثواني أو الدقائق أو الساعات أو حتى الأيام ، مثل جذر ثنائي فينيل بكريل هيدرازيل (DPPH) فهو عبارة عن مادة صلبة ذات لون بنفسجي مسود ويكون مستقرا لعدة أيام.

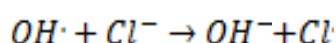
ونستطيع القول بأن معظم الجدور الحرة العطرية والتي بها الترايب الرنينية تكون مستقرة في أغلب الأحيان ، ويعزى استقرار هذا النوع من الجدور لعدم تمركز الإلكترون المنفرد بموقع معين في تركيب الجذر أي ينتقل من موقع إلى آخر على طول تركيب الجذر كما هو الحال بجذر ثنائي فينيل بكريل هيدرازيل (DPPH). [21، 23]

## 4.2.II. تفاعلات الجزور الحرة :

تدخل الجزور الحرة في تفاعلات جد سريعة وذات طاقات تنشيط قريبة من الصفر لشدة فعاليتها.

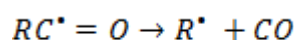
### 1.4.2.II. تفاعلات التبادل الإلكتروني

يتم في هذا التفاعل انتقال إلكتروني من المادة المستقرة المتواجدة بالمحيط إلى الجذر الحر وبذلك يتكون أيون سالب مشتق من الجذر الحر وجذر حر جديد مشتق من الأيون السالب<sup>[19]</sup>



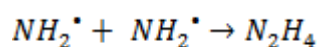
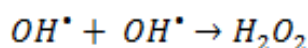
### 2.4.2.II. تفاعلات تفكك الجزور الحرة

تتفكك الجزور الحرة بصور مختلفة حسب طبيعة الجذر الحر مخلفة بذلك جذورا أبسط ومثال ذلك تفكك جذور الأسيل بواسطة فقدان جزيئة أول أكسيد الكربون<sup>[1،6،8]</sup>



### 3.4.2.II. تفاعلات الإتحاد الجزور الحرة

إن تفاعلات الجزور الحرة مع بعضها البعض تعد من التفاعلات المهمة جدا حيث ينتهي وجود هذه الجزور بنظام ما بهذه التفاعلات , مع تكون مركبات مستقرة ويطلق على هذه التفاعلات بتفاعلات الإتحاد أو تفاعلات تكوين الدايمير. <sup>[5]</sup>



### 4.4.2.II. الإحتراق

الإحتراق من أشهر تفاعلات الجزور الحرة، حيث يتم كسر الرابطة المزدوجة القوية (O=O) حتى ينتج منها الجذر الحر للأكسجين، ومن الملحوظ أن الأكسجين يعطي جذر ثنائي بالإلكترونين غير

مزدوجين في مداره الأخير ، وتعتمد مدى قابلية أي مادة للاشتعال على تركيز الجزور الحرة التي يجب أن تتوفر لبدء الاشتعال والتي تؤدي لحدوثه. وعند انتهاء المادة المشتعلة تبدأ تفاعلات الانتهاء والتي تؤدي لانطفاء النيران.

## II.5.2.5. فعالية الجزور الحرة:

في معظم الأحيان لا يمكن فصل الجزور الحرة وهذا يرجع لفاعليتها ، وطاقات التنشيط بين جزيرين حرين تقترب من الصفر غالبا وعليه فالمعدل الحقيقي للتفاعل يعتمد على سرعة تقابل الوجدتين مع بعضهما البعض و للكشف على أحد الجزور الحرة تستعمل طرق غير مباشرة. [15] [24]

## II.6.2. متابعة حركية الجزور الحرة:

تختلف طرق متابعة حركية الجزور الحرة على حسب أنواعها ، فالطرق الطيفية السريعة مثل أطيف الرنين النووي المغناطيسي و أطيف الكتلة تستعمل للجزور الحرة ذات أعمار طويلة أو قصيرة أما الطرق التقليدية مثل قياس التغير بالتوصيلة الكهربائية بدلالة الزمن أو التغير بالتركيز المولاري بدلالة الزمن أو تغيير كثافة الضوء الممتص بدلالة الزمن بواسطة أجهزة قياس أطيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية. [15]

## II.3. مضادات الأكسدة:

### II.1.3. تعريف:

هي مجموعة من المواد التي يمكن أن تحمي الخلايا من الأضرار التي تسببها الجزيئات غير المستقرة و التي تعرف بالجزور الحرة ، [24] ويمكن تعريفها في النظام البيولوجي أي مادة تكون بتركيزات منخفضة مقارنة بما كانت عليه المواد القابلة للأكسدة و تمنع أكسدتها، وتوجد بصورة طبيعية في معظم الخضروات و الفاكهة والأعشاب الطبية ، [25] فهي تعد كمانحات للهيدروجين أو مستقبلات للجزور الحرة وعليه دورها الأساسي يتمثل في كسر تفاعل السلسلة للأكسدة الذاتية وذلك بالتفاعل مع جزور الهيدروكسيدات وهي صنفين طبيعية و مصنعة [27]

### II.2.3. تصنيف مضادات الأكسدة:

تعد المواد المضادة للأكسدة جزء من العديد من النباتات و عدد لا يحصى من المواد التي نتناولها و تكون طبيعية في الأطعمة أو مضافة لتحسين نوعية الغذاء بواسطة تأخر الدهون ، و هي

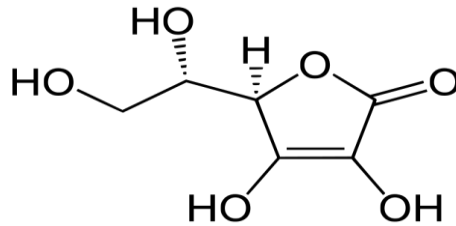
تصنف وفقا لآلية عملها ، مضادات الأكسدة الأولية أو الطبيعية وهي كسر سلسلة المواد المضادة للأكسدة، و مضادات الأكسدة الثانوية أو الاصطناعية وتعتبر وقائية. [15][24]

### 1.2.3.II. مضادات الأكسدة الطبيعية:

اكتسبت مضادات الأكسدة الطبيعية في الآونة الأخيرة اهتماما متزايدا نظرا لأهميتها ، فمنها المواد المصنعة من قبل الجسم البشري مثل الإنزيمات، بروتينات و منها ما يتم الحصول عليه من المواد الغذائية التي نتناولها مثل كار وتينات، فيتامينات، سيلنيوم، حمض الفوليك و فلافونيدات. [28][29]

#### - فيتامين C :

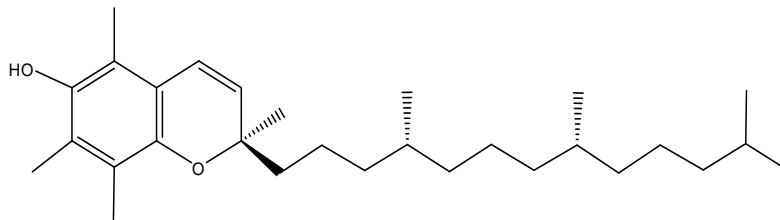
هو حمض الأسكوربيك المشتق من الجلوكوز في النباتات الشكل (13.II)، قابل للذوبان في الماء يعتبر من المغذيات لا يمكن تصنيعه من قبل الجسم البشري, لعدم وجود إنزيم المطلوب لتصنيعه ويتم الحصول عليه من بعض الأغذية التي نتناولها مثل التوت ، الحمضيات، الفلفل، القرنبيط، كيوي، بقونس. [28]



الشكل ( 1 . II ) : بنية فيتامين C

#### - فيتامين E :

يتم الحصول عليه من النباتات موجود في زيوت النباتية، البذور، القمح و السمن. [28]



الشكل ( 2 . II ) بنية فيتامين E



- كاروتينات:

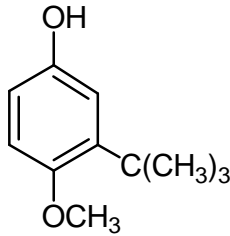
هي مواد صبغية موجودة في الفواكه و الخضر قابلة للذوبان مثل نيا لئوتين في الجزر والليكوبين في الطماطم. [28]

II. 2.2.3. مضادات الأكسدة الاصطناعية:

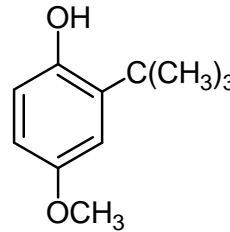
تستعمل على نطاق واسع في الأطعمة المعلبة للتقليل من إفسادها وذلك لتأكسدها قبل غيرها، منها (BHA)، (BHT) [28] و tetra-butylhydroquinone (TBHQ) (TBBQ) هذه المركبات واسعة الاستعمال، لأنها فعالة وقليلة التكلفة بالمقارنة مع مضادات الأكسدة الطبيعية وغير سامة، ولكن لها أضرار جانبية على المدى البعيد لذلك تم التخلي عنها في دول الاتحاد الأوروبي مؤخرا

( Buthyl hydroxyl anizole): BHA (1

لا يوجد هذا المركب في الطبيعة ولكنه يصنع ، وله صيغتين الشكل (II. 15) ، ولكليهما رائحة الفينول ويزوبان بشكل جيد في الدهون ومن أهم خواص هذين المركبين هو قدرتهما على المحافظة على قابليتهما كمواد مضادة للأكسدة في الغذاء أثناء التسخين كالقلي مثلا. [27]



3-tert-butyl- 4-methoxyphenol

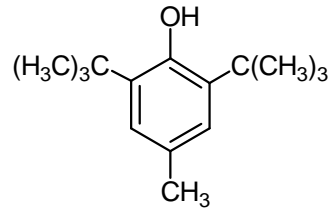


2-tert-butyl- 4-methoxyphenol

الشكل (II . 3) : يوضح بنية BHA

( Buthyl hydroxy toluéne) : BHT (2

مركب النقي ذو لون أبيض وهو مادة متبلورة عديم الرائحة، لا يذوب في الماء لكنه يذوب في المذيبات العضوية والدهون ، يسمح بإضافته بتركيز لا يزيد عن 200 ppm للأغذية ، كما موضح في الشكل (II. 16). [27]

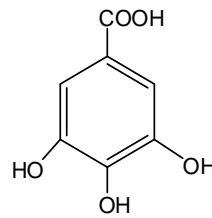


2,6-di-tert-butyl- 1-hydroxy toluène

شكل ( II . 4 ) : يوضح بنية BHT

### 3) حمض الغاليك Ac.gallique

يذوب حمض الغاليك في الماء ولكنه قليل الذوبان في الزيوت كما موضح في الشكل (II . 17).



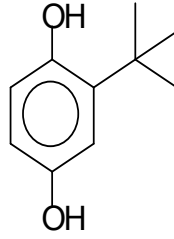
acid3,4,5- benzoïque

شكل ( II . 5 ) : يوضح بنية لـ (GA)

### 4) (tetra-butylhydroquinone) TBHQ

له القدرة على خفض درجة تأكسد الديزل في كل ظروف التخزين, و يضاف بكميات تقدر من

250ppm إلى 1000ppm كما موضح في الشكل (II . 18).<sup>[31]</sup>



TBHQ

شكل ( II . 6 ) : يوضح بنية TBHQ

و السماح باستعمال هذه المواد في الأغذية يتطلب عدة شروط منها:

- أن تكون ذات درجة سمية ضعيفة.
- أن تكون فعالة بتركيز منخفض في أنواع عديدة من الدهون.
- لا تضيف نكهة ولا رائحة ولا لون غير مرغوب فيه. [26] [31]

الفصل الثالث

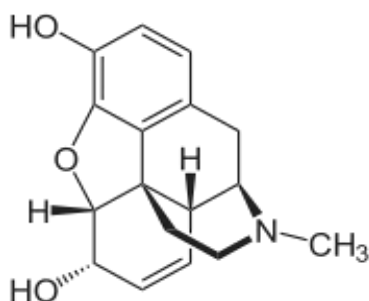
المواد الفعالة

## III. المركبات الفينولية الطبيعية:

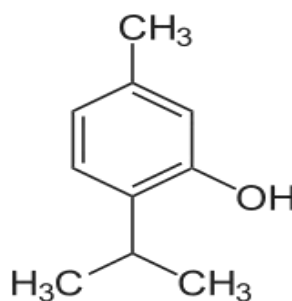
## III. 1. تعريف:

تشكل المركبات الفينولية حيزا كبيرا في حقل المنتجات الطبيعية نظرا لكثرة عددها و تباين هياكل البنائية لها ، فهي تشارك في صد العدوان البيئي ضد النباتات ، على هذا فان 80 من المركبات الفينولية تأتي أساسية في النسيج النباتي للفواكه<sup>[33]</sup> وهي المسؤولة عن النكهة، المذاق و اللون.<sup>[34]</sup> والعنصر الأساسي المميز لها هو وجود حلقة بنزينية واحدة على الأقل، حاملة لمجموعة هيدروكسيلية حرة أو مرتبطة بوظيفة أخرى (إيثر، أستر، سكر) غير أن تعريف المركبات الفينولات بهذه الطريقة يعد غير كاف لتشخيص المركبات الفينولية النباتية<sup>[35]</sup>، إذ أن هناك منتجات أيضا ثنوية أخرى تشمل هذا التعريف أيضا ولكنها تنتمي إلى مجموعات كيميائية نباتية مختلفة مثل بعض القلويدات (كالمورفين Morphin) وبعض التربينات (كالثيمول Thymol ) التي تضم في بنائها حلقة بنزينية ومجموعة هيدروكسيلي فينولية مما يستوجب إدخال شرط الاصطناع الحيوي لحصر حدود هذه المجموعة<sup>[36]</sup>، وعليه ليكون تعريف المركبات الفينولية أكثر ضبطا، يستوجب أن يكون على النحو التالي:

مشتق غير أزوتي حاوي على حلقة بنزين أو أكثر تحمل مجموعة هيدروكسيلي حرة أو مرتبطة بوظيفة أخرى تكونت حلقاتها العطرية إما من حمض شيكيمييك أو عديد الأستات.<sup>[37][38]</sup>



Morphin



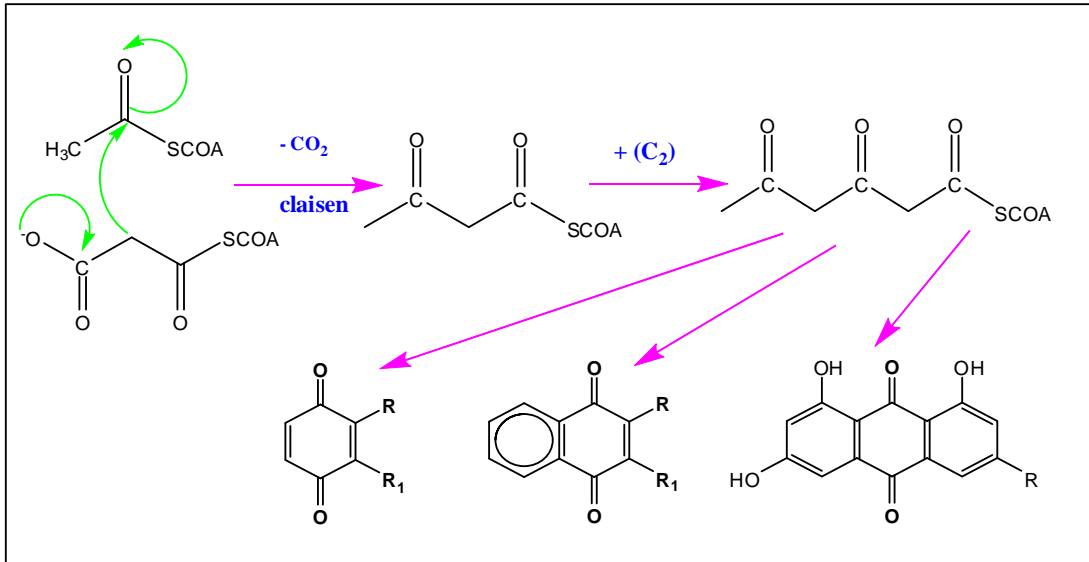
Thymol

الشكل (1.III): نموذجين لمركبين غير فينوليين

### III. 2. الاصطناع الحيوي الأولى لمركبات فينولية (مصدر المركبات الفينولية) :

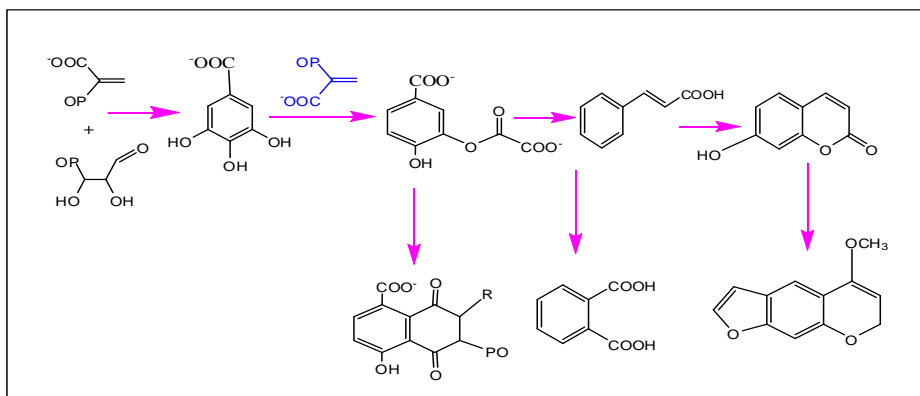
يوجد عدة مسالك لتكوين النظام الحلقي داخل النباتات الراقية و من أهم هذه المسالك هي :

#### III.2.1. الاصطناع انطلاقا من عديد الأستات : كما موضح في الشكل (III.2): [38] [39]



الشكل (III.2): تصنيع الفينولات انطلاقا من عديد الأستات

#### III.2.2. الاصطناع انطلاقا من حمض شيكيمييك : كما هو موضح في الشكل (III.3): [38] [39]



الشكل (III.3): تصنيع الفينولات انطلاقا من حمض شيكيمييك

### 3.III. أقسامها:

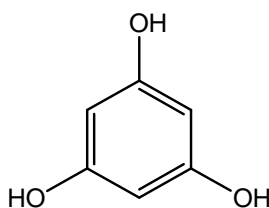
يمكن تقسيم المركبات الفينولية الطبيعية إلى ثلاثة مجموعات و هذا لتواجدها, تعقيدها حسب arborne (1964) et simmonds إلى: [35] [41]

- عائلة المركبات الفينولية النباتية قليلة الانتشار.
- عائلة المركبات الفينولية النباتية كثيرة الانتشار.
- المركبات الفينولية النباتية المتواجدة في الطبيعة على صورة بوليميرات.

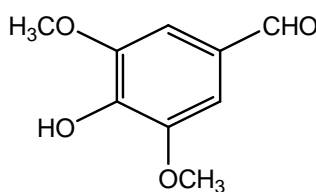
### 1.3.III. عائلة المركبات الفينولية قليلة الانتشار:

#### 1.1.3.III. المركبات الفينولية من الشكل $C_6$ , $C_6-C_1$ , $C_6-C_2$ :

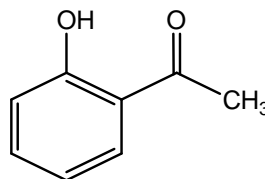
وهي مركبات ذات هياكل بسيطة قليلة الانتشار في الطبيعة الشكل (4.II) وتعد في معظم الأحيان مكونات للزيوت الطيارة وهي في الغالب الدهيدات، كحولات، كيتونات.



Phoroglcinol



Aldhyde syringyque

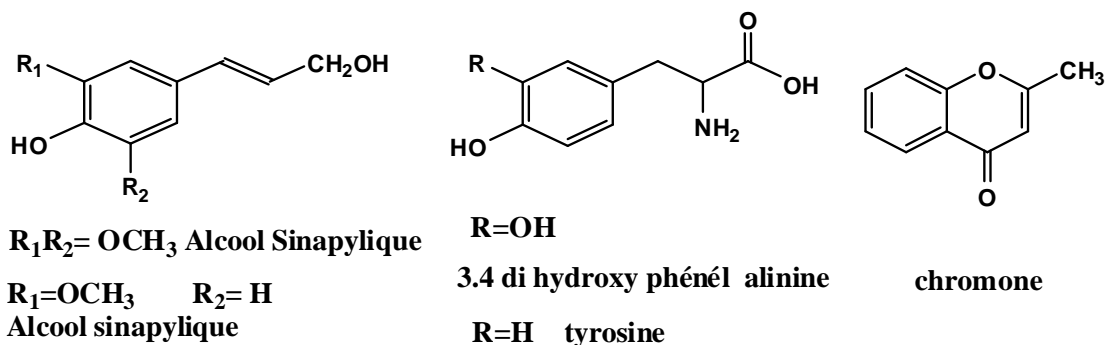


O. Hydroxyde acétophénone

الشكل (4.III): المركبات الفينولية من الشكل  $C_6$  ,  $C_6-C_1$  ,  $C_6-C_2$

#### 2.1.3.III. المركبات الفينولية من الشكل $C_6-C_3$ , $C_6-C_4$ :

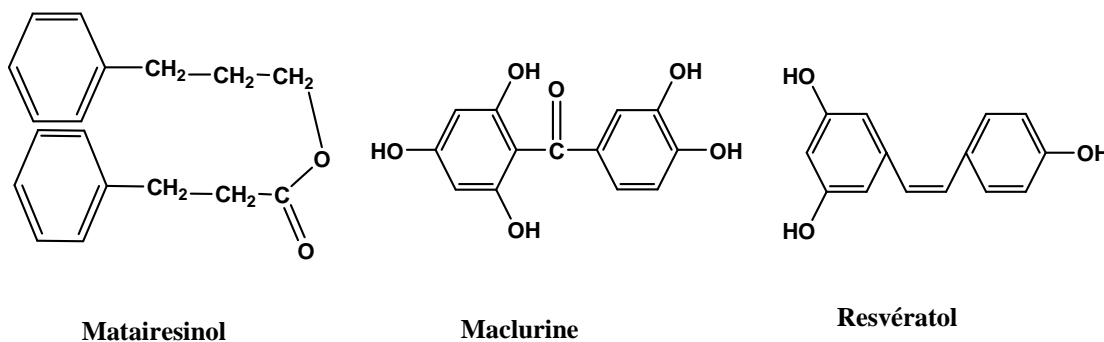
تعد أكثر تواجد من سابقتها و أكثر أهمية، و تتضمن هذه المجموعة كحولات مشتقة لأحماض سيناميك الشكل (5.III) يوضح بعض النماذج منها:



الشكل (5.III): نماذج للمركبات الفينولية من الشكل  $C_6-C_4$ ,  $C_6-C_3$

### 3.1.3.III. المركبات الفينولية من الشكل $C_6-C_2-C_6$ ، $C_6-C_1-C_6$ الشكل (6.II)

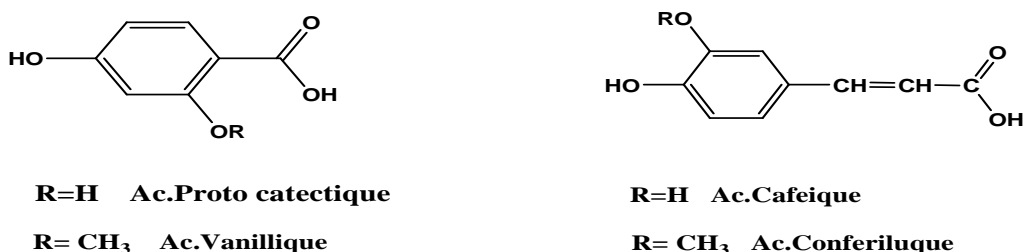
يوضح بعض النماذج منها:



الشكل (6.III): نماذج للمركبات الفينولية من الشكل  $C_6-C_2-C_6$ ,  $C_6-C_1-C_6$

### 2.3.III. المركبات الفينولية الواسعة الانتشار:

### 1.2.3.III. أحماض بنزويك $C_7$ و أحماض سيناميك $C_9$ : الشكل (7.II) يوضح بعض النماذج

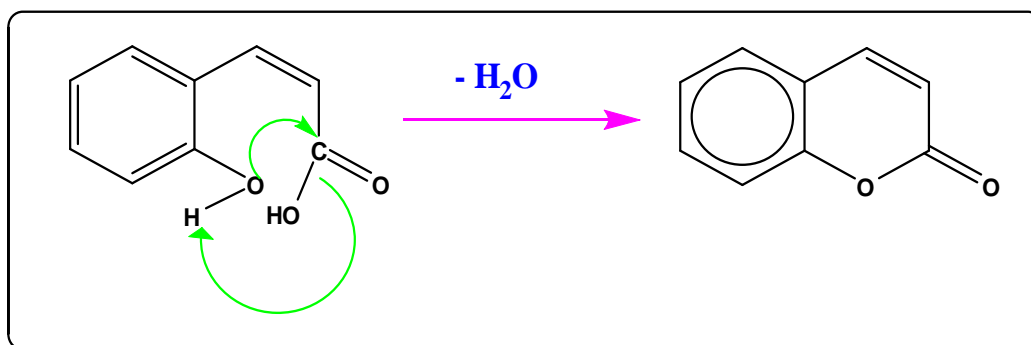


الشكل (7.III): نماذج لأحماض البنزويك و سيناميك



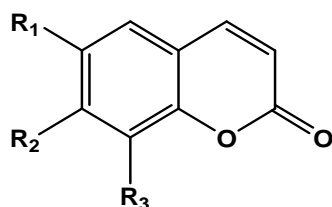
### 3.III.2.2. الكومارينات :

إشتقت التسمية من النبات الذي فصل منه أول مرة وهو *Dipterix odorata willd* من قبل الباحث vogel عام 1820، وهي تتشكل من حلقتين سداسيتين إحداها عطرية والأخرى مغايرة ذات البنية C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> والشكل (8.III) يوضح كيفية تشكلها و شكلها العام [43]:



الشكل (8.III): تشكل الكومارينات و شكلها العام

بعض النماذج منها موضحة في الجدول (1.III)



الجدول ( 1.III ) : نماذج للمركبات الفيولية من الشكل C<sub>6</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>

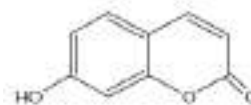
R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> =H	R <sub>1</sub> =H	Umbeliferone
R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> =OH	R <sub>3</sub> = H	Esculetol
R <sub>1</sub> =OCH <sub>3</sub>	R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =OH	Frascetol

### III.1.2.2.3. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للكومارينات :

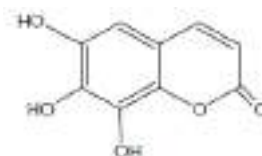
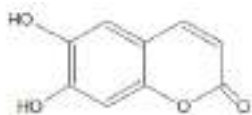
الكومارينات تذوب في الكحولات والمذيبات العضوية، كما هو الحال في المجموعات (dioxides d'ètyles) أو المذيبات المحتوية على الكلور، الصيغ المستبدلة تتحلل (hèterosidique) بسهولة في الماء، الفحص بالأشعة فوق البنفسجية أو كروما توغرافية الطبقة الرقيقة (CCM) للكومارينات يمثل ببقعة ملونة تزداد وضوحا بوجود الامونياك، الفحص بالأشعة فوق البنفسجية أو كروما توغرافية الطبقة الرقيقة (CCM) للكومارينات يمثل ببقعة ملونة تزداد وضوحا بوجود الامونياك، تتأثر الأشعة فوق البنفسجية بشدة بطبيعة موقع المستبدلات. [22] [4]

### III.2.2.3. بنية وتصنيف الكومارينات:

في العديد من الحالات كل الكومارينات يستبدل الموقع (7) بمجموعة هيدروكسيل، فيصبح 7-هيدروكسي كومارين والذي نسميه بالامبيليفرون (ombellifèrone) حيث يعد هو المركب البادئ للكومارينات 6،7-دي هيدروكسي كومارين و 6،7،8- تري هيدروكسي كومارين .



الشكل (9.III): الأومبيليفرون (Ombellifèrone) الشكل (10.III) : الكومارين (Coumarine)

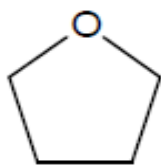


الشكل (11.III): 6،7،8- تري هيدروكسي كومارين الشكل (12.III): 6،7-دي هيدروكسي كومارين  
(6,7,8- trihydroxycoumarin) (6,7- dihydroxycoumarin)

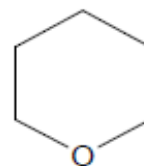
عموما الكومارينات تقسم إلى أربعة أقسام :

- الكومارينات البسيطة : العنصر البنيوي الأساسي فيها هو مجموعة الهيدروكسيل.
- الفيرانو كومارين : عناصر هذه الفئة تتشكل أساسا من حلقة خماسية غير متجانسة (furane) مرتبط بنواة كومارين
- البيرانو كومارين: مركبات هذه المجموعة مماثلة للمجموعة الأولى، غير أنها تتشكل من حلقة سداسية غير متجانسة (pyrane) مرتبطة بنواة كومارين .

- كومارينات مستبدلة في نواة البيران .

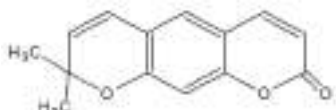


الشكل (13.III): البيران pyrane



الشكل (14.III): فيران fyran

فيما يلي صيغ بعض الكومارينات :



أكسانتيلين xanthyléine



أنجيلوسين Angélocin

الشكل (15.III): بعض صيغ الكومارينات

### III.3.2.2.3. إستخلاص الكومارينات :

يتجنب الاستخلاص بالمعالجة القاعدية للأجزاء النباتية، حيث ان المعالجة لها القدرة على تفكيك الرابطة اللاكتونية في المركب الكوماريني وتنشأ أملاح ذوابة في الماء يمكن أن تتحلل مرة أخرى لتعطي المركب الأصلي، وذلك بعد إضافة الحمض، ويكمن عيب هذه الطريقة في أنه في بعض الأحيان يتم التعرف على الكومارينات ليست المركبات الأصلية الموجودة فعلا في المصدر الطبيعي وإنما هي مركبات نتجت من المعالجة الكيميائية المستخدمة في عملية الفصل هذه. أما المؤلف لاستخلاص وفصل الكومارينات فهي طرق المتبعة ذاتها في حالة فلافونيدات، حيث يتم إستخلاصها في المحاليل الكحولية، ومن ثم يفصل المستخلص باستخدام الطرق الكروماتوغرافية<sup>[43]</sup>.

### III.4.2.2.3. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأحماض الفينولية :

الفينولات تنحل أساسا في المذيبات العضوية القطبية ، وتذوب كذلك في محاليل هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم الأحماض الفينولية تذوب بواسطة كربونات الهيدروجين ، وتستخلص بمذيبات عضوية في وسط حمضي محقق كذلك كل الصيغ المستبدلة (hétérosidique) للمركبات الفينولية تذوب في الماء وتعد مركبات غير ثابتة . كل الفينولات قابلة للتأكسد بسهولة خاصة في الأوساط القلوية ، حيث أن أحماض السيناميك تعطي تراكيب تظهر تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية ، عندما يتأكسد حمض السيناميك في الوضع أورثو

للسلسلة الجانبية له وتكوين حلقة الاكتون مع نزع جزئ من الماء سوف يؤدي ذلك لتكوين الكومارين الذي يعتبر فيسيولوجيا أنشط الفينولات فهو المسؤول عن تثبيط نمو الكائنات الدقيقة التي قد تهاجم النبات. [4, 22]

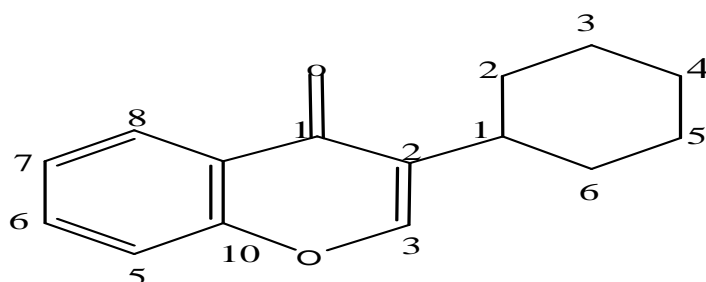
### III. 5.2.2.3. كشف الفينولات Phenol's test :

يتم إجراء الكشف حسب طريقة ( Gayon ، 1972 ) إذا أذيب (0.1) غ من المستخلص في (1) مل من الماء المقطر وأضيفت له (1-2) قطرة من محلول كلوريد الحديدك  $FeCl_3$  (1%) ، عند ظهور اللون الأزرق أو الأخضر، تعتبر النتيجة موجبة يدل على وجود الفينولات . [42]

### III. 3.2.3. الفلافونويدات :

الفلافونويدات عبارة عن صبغات نباتية منتشرة في الأجزاء المختلفة من النبات وتنتشر بشكل مفرط على مستوى النباتات الراقية خاصة على مستوى بعض العائلات مثل المركبات الخيمية والقرعية. [13] تتمركز هذه المركبات بصفة خاصة في الجزء الهوائي من النبات على شكل مركبات ذات أساس سكري (وجود السكر في الجزيئة يكسبها القدرة على إذابة في الماء) أو على شكل مركبات حرة في الفجوات والسيتوبلازما والأغشية الليفية [43] [44] [45]

وقد اشتق اسم فلافونيد من الاسم الإغريقي Flavus الذي يعني اللون الأصفر ، عبارة عن مركبات ملونة ذات كتل جزيئية منخفضة، جميعها يحتوي على 15 ذرة كربون في هيكلها الأساسي موزعة على ثلاثة حلقات منها حلقتين عطريتين A و B مرتبطين بحلقة C غير متجانسة تحتوي على أوكسجين من الصيغة  $C_6-C_3-C_6$  كما هو موضح في الشكل: [43]



الشكل(III.16): الهيكل الأساسي للفلافونويدات

### III.1.3.2.3. خصائص الفيزيائية والكيميائية للفلافونيدات:

الفلافونيدات مركبات ملونة، وهي تتواجد في جميع أجزاء النباتات الراقية حيث تتواجد بكثرة في الجزء الهوائي وخاصة الأوراق والأزهار إذ تسبب تلوين هذه الأخيرة.

تعتبر الفلافونيدات مركبات ذات صفة حامضية ضعيفة تذوب في القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم، المركبات الأقل قطبية مثل الايزوفلافونات والفلافونات التي تحمل عدداً كبيراً من مجاميع الميثوكسيل فإنها تذوب في الكلوروفورم أو الإيثير. [4] [22] [23]

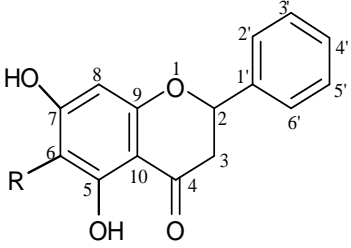
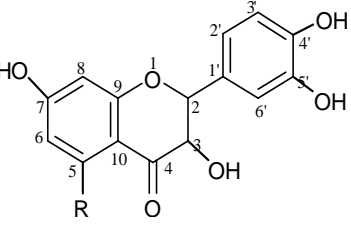
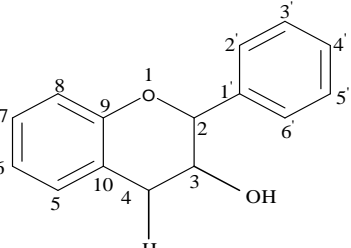
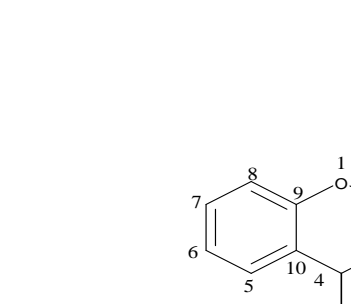
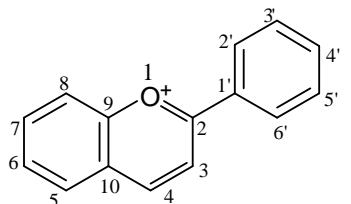
وتوجد الفلافونيدات في السراخس وعاريات البذور أين يختلف توزيعها تبعاً للأعضاء ( خشب، أوراق، أزهار، بذور، حبوب الطلع). لكن تنوعها التركيبي الأقصى يظهر عند مغلفات البذور.

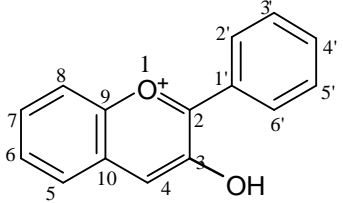
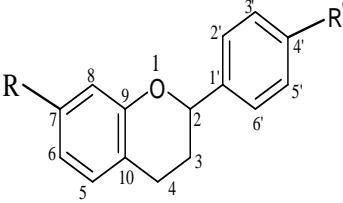
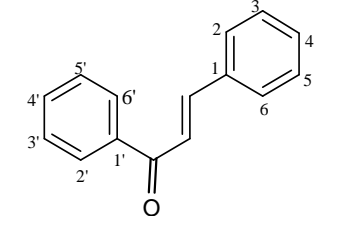
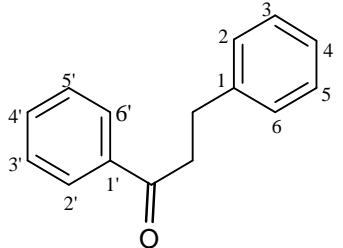
### III.2.3.2.3. أنواع الفلافونيدات:

تنقسم الفلافونيدات إلى عدة أنواع وذلك تبعاً لعدد المستبدلات ، موضعها وطبيعتها وتكون في جل الأحيان مجموعة ميثوكسيل أو جليكوزيل ، تبعاً لمستوى الأكسدة للحلقة غير المتجانسة ، ومن أنواع الفلافونيدات نذكر:

الجدول (III.2): مختلف أنواع الفلافونويدات

أمثلة	البنية الإلكترونية	النوع
<p>اييجنين " Apigenin "</p> <p>(R = H)</p> <p>لوتيولين " Luteolin "</p> <p>(R = OH)</p>		<p>1 - الفلافونات</p> <p>Les Flavones</p>
<p>كامفيرول "Kaempferol"</p> <p>(R = H)</p> <p>كارستين "Quercetin"</p> <p>(R = OH)</p>		<p>2 - الفلافونولات</p> <p>Les Flavonoles</p>

<p>بينوسومبرين "Pinocembrin" (R = H) ستروبوبينين "Strobopin" (R = Me)</p>		<p>3 - الفلافانونات (ثنائي هيدرو فلافون) Les Flavanones</p>
<p>فوستين "Fustine" (R = H) ب) تاكسيبولين "Taxifoline" (R = OH)</p>		<p>4 - الفلافانولات (ثنائي هيدرو فلافونول) Les Flavanoles</p>
<p>كاتشين "Catechine" (OH en 5,7,3',4')</p>		<p>1-4 فلافان-3-ول Flavan-3-ol</p>
<p>لوفكاسيانيدين "Lencacyanidine" (OH en 5,7,3',4')</p>		<p>2-4 فلافان-3,4-ديول Flavan-3,4-diol</p>
<p>لوتيوليدين "Luteolidine" (OH en 5,7,3',4')</p>		<p>5-ملح الفلافيليوم sel flavanium</p>

<p>سيانيدين "Cyanidine" (OH en 5,7,3',4')</p>		<p>6- أنثوسيانيدين Anthocyanidine</p>
<p>أ) بروسين "Broussine" (R=OCH3),(R=OH) ب) هيدروكسي فلافان "Hydroxy flavane" "flavane"</p>		<p>أ) فلافان Flavane</p>
<p>بوستين "Busteine" (OH en 2' ;4',3,4)  أوكانين "Okanine" (OH en 2',3',3,4',4)</p>		<p>ب) شالكونات Chalcones</p>
<p>فلوريتين "Phloretine" (OH en 2',4',4,6)  هيدروكسي فلوريتين "Hydroxyphloretine" (OH en 2',3,4,4',6)</p>		<p>ت) ثنائي هيدروشالكونات Dihydrochalcones</p>

### III.3.2.3. فوائد الفلافونيدات:

- الفعل الجاذب: تعمل على جذب الكائنات بواسطة اللون، الذوق، الرائحة.
- اللون: خاصة لجذب الحشرات لإتمام عملية التلقيح وتوزيع البذور.
- الذوق: بعض النباتات تطرد الحشرات بواسطة ذوقها غير المستساغ.
- الحماية: بعض الفلافونيدات الموجودة في الخشب الصلب لها خواص مبيدة للفطريات والبكتيريا وحتى الحشرات، كما تلعب دور شاشة لتصفية للأشعة الشمسية، فهي تحمي النباتات من الأشعة فوق البنفسجية خاصة الأحماض النووية. [43]

### III.4.3.2.3. كشف الفلافونويدات Flavonoid's test :

يتم إجراء الكشف حسب طريقة ( Al-Kazraji 1991 ) إذا أضيف 1مل من الكاشف ( هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي [EthanolicKOH[5N] ) إلى 1مل من المستخلص، عند ظهور راسب أصفر تعتبر النتيجة موجبة يدل على وجود الفلافونويدات. [42]

### III.3.3. المركبات الفينولية المتواجدة على صورة بوليمرات:

#### III.1.3.3. تعريف التانينات:

هي مركبات عديدة الفينولات ذات تراكيب متنوعة ومذاق غير مستساغ ، ذات وزن جزئي من 500 - 3000 ولها بالإضافة الفينولات: ترسيب القلويات ( alclouids ) وجلاتين ( Glatine ) و البروتينات الأخرى . وحسب الاشتقاق فإن التانينات هي المركبات المستخدمة في الدباغة والتي لها خاصية تحويل جلود الحيوانات الطرية الى لود قابلة للتعفن وقليلة النفاذية ويعزى ذلك على قدرتها إلى الاتحاد بالبروتينات [43]

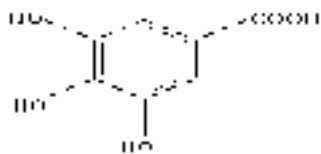
#### III.2.3.3. تصنيف التانينات:

تصنف التانينات في النباتات الراقية وذلك تبعاً لبنائها لمنشئها الحيوي الوراثي إلى:

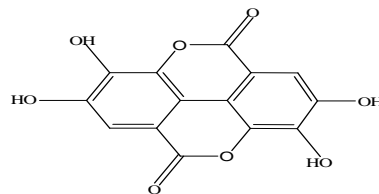
#### أ- التانينات المتحللة (المميهة):

هي جزيئات معقدة أسترات لسكر أو عديد هيدروكسي عدد متغير من جزيئات حمض الفينول وعند اماهتها ينتج شقا سكريا في أغلب الحالات يكون غلوكوز GLUCOSE وشقا فينوليا مشكل أساسا من حمض الغاليك ( Ac gallique ) أو حمض الايلاجيك ( Ac ellagique ) . [43]

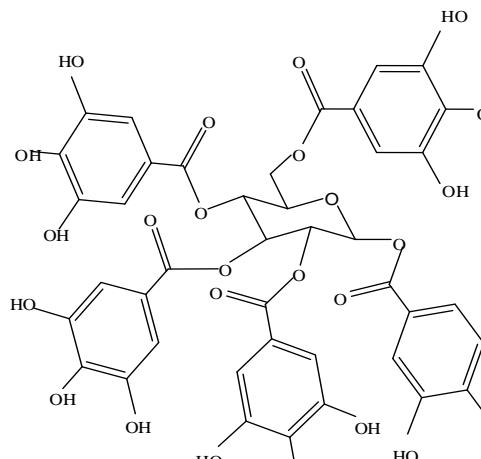




الشكل (2.3.III) حمض الغاليك



الشكل (1.3.III) حمض الإيلجيك



الشكل (3.3.III) التانينات المتحللة

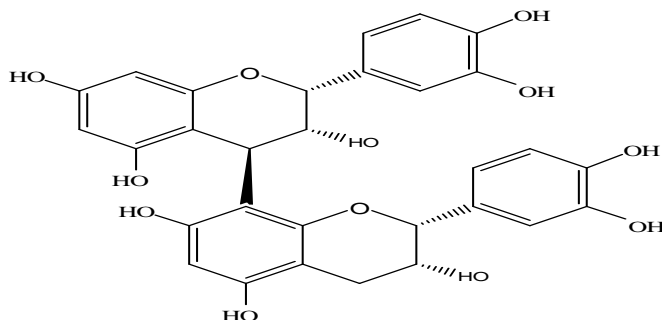
### ب-التانينات المتراكمة:

هي التانينات الأكثر أهمية وهي مركبات ناتجة من بلمرة لجزيئات أولية تملك البنية العامة للفلافونيدات ويعد ( flavan-3-ols ) catchins ( flavan-3,4 diols ) الأكثر أهمية وترتبط فيما بينها بروابط c-c وكما تؤدي البلمرة المشتركة catechins مع leucianth ocyanidine إلى Biflavones وقد تم فصل proanthocyanidols .

كما تتواجد في جميع المجموعات النباتية بما فيها عاريات البذور ( gymnospermes ) والسراخس ( fougères ) [43].

ترجع خواص التانينات المتراكمة إلى طبيعة الجزيئات الأولية الداخلة في تركيبه وخاصة الوزن الجزيئي حيث أن الخواص الطبيعية لعينة ما أي قابليتها للارتباط بالبروتين تزداد من ( Bimère-decamere ) وتنقص بعدها، فيمكن للجزيئات الكبيرة أن تكون عديمة الذوبان.

كما موضح في الشكل التالي :



الشكل ( 4.3.III ) التانينات المترابطة

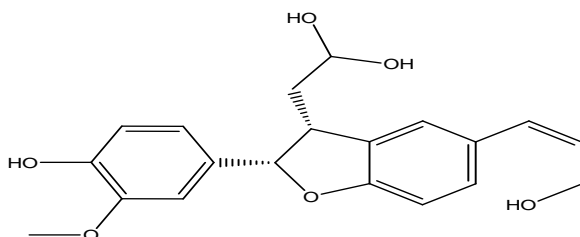
### 3.3.3.III. إستخلاص التانينات:

يتم إستخلاصها بواسطة خليط ( مزيج ) من الماء + الاسيتون). [43]

### 4.3.3.III. كشف العفصيات Tannins test :

يتم إجراء الكشف حسب طريقة (Jawad (1997) إذا أضيف (1) مل من خلات الرصاص المائية Lead acetate (1%) إلى (1) مل من المستخلص ، عند تكون راسب أبيض تعتبر النتيجة موجبة يدل على وجود العفصيات . [42]

✓ **ليقتين:** هي بوليمرات ذو بنية منتظمة الشكل كارهة بشدة للماء مكونة من أساس من وحدات فنيل بروبان C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>، وهي كذلك شق غير سكري قليلة التواجد في الخضر والفواكه.

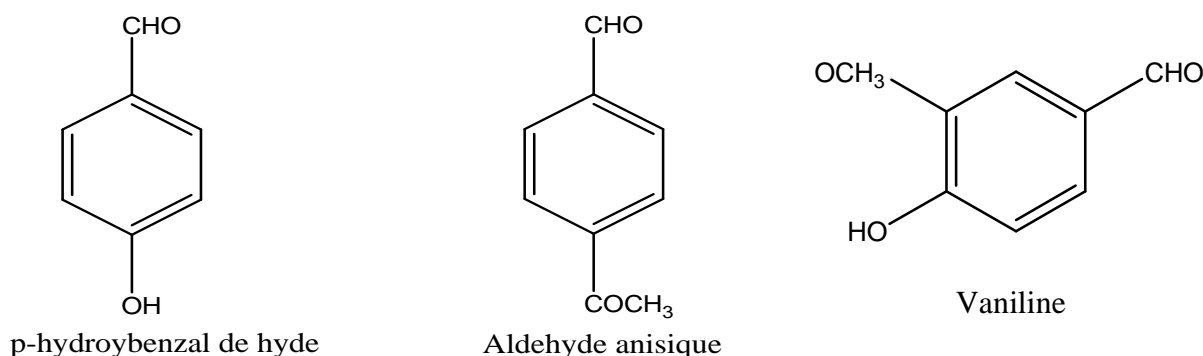


الشكل ( 5.3.III ) جزيئة ليقتين

### III.3.4. الزيوت الطيارة:

#### III.3.4.1. تعريف الزيوت الطيارة:

الزيوت الطيارة خليط من مواد ذات رائحة عطرية وطيارة، ماهي إلا تريينات أحادية و سيسكوترينات، وهذه الأخيرة تؤلف ذلك الجزء من الزيت الطيار الذي له درجة غليان أعلى .<sup>[43]</sup> وهي عبارة عن مركبات الاوكسجينية التي تذوب في الماء والكحول وأهم هذه المركبات التي توجد بالزيوت الطيارة الدهيدات المشتقة من أحماض بنزينية والتي تعد كزيوت طيارة وهي:



الشكل (III.3.6) بعض الأمثلة عن الزيوت الطيارة

### III.3.4.2. تصنيف الزيوت الطيارة:

#### III.3.4.3.1. المركبات ذات الحلقة العطرية :

مركبات ذات الحلقة العطرية تتكون أساسا من حلقة بنزين وهي مركبات عضوية عطرية منشأها حمض شيكيميكا إلا أنها قليلة الانتشار وتصنف عادة مع المركبات الفينولية وهي عبارة عن ألددهيدات مشتقة من أحماض بنزينية وهي :<sup>[4]</sup>

- أ- المركبات العطرية من الشكل فنيل بروبان (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>)phénylpropane
- ب- المركبات العطرية من الشكل فنيل ميثيل (C<sub>6</sub> .C<sub>1</sub>)
- ج- الاصطناع الحيوي للمركبات الفينولية

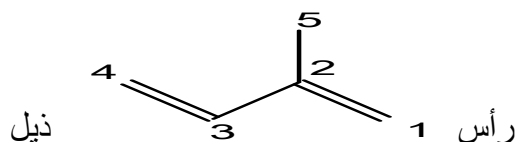
### III.4.4.3.المشتقات التربينية:

#### III. 4.4.3. 1. تعريف التربينات:

هي مركبات هيدروكربونية الوحدة البنائية لها هي الايزوبرين (Isoprene) ( $C_5H_8$ ) ذات 5 كربون وهي ناتجة عن تجمع من وحدات الايزوبرين [44] وحسب هذه القاعدة تقسم التربينات حسب مذكره إلي:

الجدول (3.III):تقسيم التربينات

عدد ذرات الكربون	إسم التربين	وحدات الايزوبرين
10	أحداث التربين	2
15	سيسكوتربينات	3
20	ثنائي التربين	4
30	الثلاثي التربين	6
40	رباعي التربين	8
اكبر من 40	متعدد التربين	أكبر من 8



الشكل ( 7.3.III ) الصيغة الكيميائية للايزوبرين

#### III. 2.4.4.3. تصنيف التربينات:

- ❖ تربينات أحادية **Monterpènes**: ووحدتين من الأيزوبرين  $(C_5H_8)_2$  أي 10 ذرات كربون .
- ❖ سيسكوتربينات **Sesquiterpènes**: 3 وحدات من الأيزوبرين  $(C_5H_8)_3$  أي 15 ذرة كربون [4]
- ❖ التربينات الثنائية **Ditepènes** : 4 وحدات من الأيزوبرين  $(C_5H_8)_4$  أي 20 ذرة كربون.
- ❖ سيسترتربينات **Sesterterpènes**: 5 وحدات من الأيزوبرين  $(C_5H_8)_5$  أي 25 ذرة كربون.
- ❖ التربينات الثلاثية **Tritserpène**: 6 وحدات من الأيزوبرين  $(C_5H_8)_6$  أي 30 ذرة كربون.
- ❖ التربينات الرباعية **Caroténoïdes**: 8 وحدات من الأيزوبرين  $(C_5H_8)_8$  أي 40 ذرة كربون.
- ❖ متعدد التربينات **polyterpènes** تنتج عن اتحاد عدد كبير-أكثر من 40 -جزيئة من الأيزوبرين.

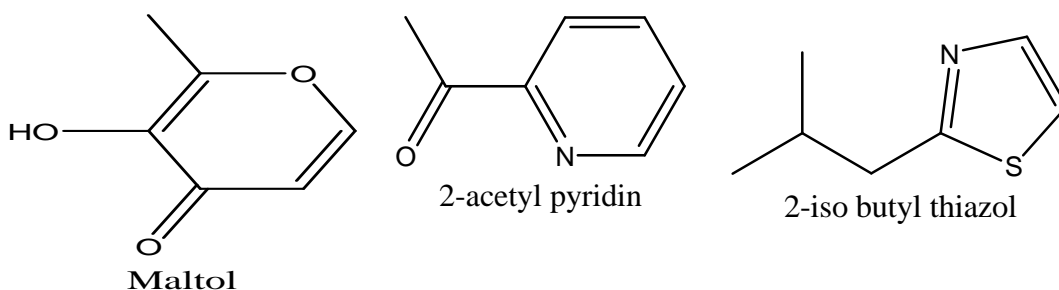
## III.2.4.4.3. إستخلاص التربينات:

هناك عدة طرق متبعة لاستخلاص التربينات من النباتات المتعددة أهمها التقطير بالبخار أو الاستخلاص بواسطة مذيبات عضوية وتعتبر طريقة التقطير بالبخار أكثر طرق استخداما، وعلى الأخص استخلاص التربينات الأحادية والسيكوتربينات وبعض التربينات حيث تسحق الأجزاء النباتية جيدا ومن ثم تقطر في البخار لكن من عيوبها أنها تؤدي إلى تحطيم بعض التربينات تحت هذه الظروف، وبالتالي يلجأ لطريقة ثانية يستخدم فيها إيثر البترول لاستخلاص عند 50 درجة مئوية حتى يتمكن من استخلاص أغلب التربينات ومن ثم يتبع بتقطير الإيثر عند ضغط منخفض، ثم يستخدم التقطير التجزيئي للإستخلاص الزيوت الطيارة حيث تنقطر التربينات الهيدروكربونية أول ، ومن ثم تنقطر التربينات الأوكسجينية، السيكوتربينات ومن الطرق المستخدمة لفصل وتمييز التربينات طريقة الفصل اللوني ، سواء الطبقة الرقيقة أو طريقة العمود. لكن تعتبر طريقة العمود على ( silica gel ) من أنسب طرق فصل اللوني حيث يتم فصل التربينات العالية مثل التربينات الثنائية ، الثلاثية والرباعية وذلك يتم إستخلاصها بواسطة مذيبات معتدلة القطبية مثل: الكلوروفورم.<sup>[43]</sup>

## III.5.4.4.3. مركبات من أصل متنوع:

هي تلك الزيوت الطيارة التي لا تنتمي إلى صنف المركبات ذو الحلقة العطرية ولا للمركبات التربينية مثل: الشكل التالي:

- مركبات كبريتية مثل زيت البصل و الثوم و الخردل.
- مركبات التي عدد ذرات الكربون فيها محصور بين  $C_3$  و  $C_{10}$
- مركبات تحتوي على النتروجين كالأندول الموجود في الياسمين و أزهار الليمون<sup>[4]</sup>



الشكل (III.8.3) بعض جزيئات الزيوت الطيارة من أصل متنوع

### III.6.4.4.3. الخصائص الفيزيوكيميائية للزيوت الطيارة :

- سائلة في درجة الحرارة العادية نادرا ما تكون صلبة مثل زيت الكافور.
- لها معامل انكسار عالي و لها خاصية الدوران الضوئي.
- معظمها صافية و شفافة، و لكن بعضها ملون ( أحمر ، أخضر، أصفر، أزرق).
- لا تتصبين.
- تمتص بسرعة من طرف قنوات الهضم و المسامت الجلدية و الرئة.
- شديدة المرارة.
- معظمها أقل كثافة من الماء (وهي الأكثر تواجد) عدى زيت القرنفل والقرفة.[4]
- لا تذوب في الماء إنما تذوب في المذيبات العضوية غير القطبية وتذوب في الكحول والزيوت والشحوم.

### III.7.4.4.3. إستعمالات الزيوت الطيارة:

تقوم الزيوت الطيارة بدور هام في الاقتصاد و خير دليل على ذلك الكمية المستهلكة منها سنويا

حيث إتقدر بأكثر من 30000 طن/سنويا فتستعمل في مجالات عديدة:[ 4 ]

#### - في مجالات التغذية

كتوابل أو بهارات أو مكسبات الطعم أو النكهة أو الرائحة في بعض الأغذية والمشروبات

#### - في مجال الصناعة

لها دور كبير جدا وأساسي يكمن في صناعة العطور والروائح ومستحضرات التجميل

والمنظفات و المركبات الزيتية المتنوعة الأغراض [4]

تستعمل كمبيدات حشرية حيث تهدف الأبحاث في هذا المجال إلى صناعة مبيد حشري من

أصل طبيعي(زيوت طيارة) تساعد على إبعاد وقتل الحشرات الضارة والقوارض وليس له ضرر أو مضاعفات على جسم الإنسان أو على الماشية وله رائحة مقبولة، فقد نجح "معهد أرا بل للعلوم" بمقاطعة "هارفورد شاير" في تطوير مزيج كيميائي له رائحة مقبولة تقضي على الحشرات الضارة التي تتسبب في قلة إدرار اللبن لدى الماشية.

#### - في مجال الطب والصيدلة:

يمكن تقسيم الزيوت الطيارة إلى زيوت ذات تأثير فسيولوجي أو نفسي، فالتأثير الفسيولوجي

يعمل مباشرة على الجسم الفيزيائي، بينما التأثير النفسي يعمل عن طريق الشم فيؤثر على الجهاز

العصبي.

- ومراهم لعلاج العضلات والمفاصل المصابة بالروماتيزم .

### III.5.3. الصابونيات :

#### III.5.3.1. تعريف الصابونيات :

هي عبارة عن تريبينات ثلاثية حقيقية في صورة غليكوزيدية ويتعدد السكر ليصل من إثنين إلى عشرة وعليه:

فالصابونيات ذات وزن جزيئي عالي وعند حلمهة تحرر سكر أ و عدة سكريات

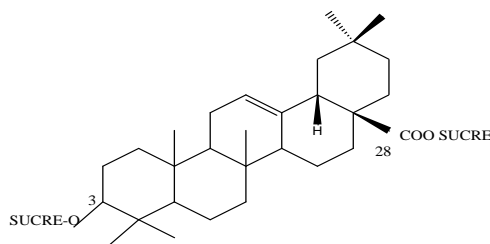
(D-glucose ، D-galactose ، L-arabinose ، D-xylose Fructose) مع D- genie

يسمى spogenine هذا الأخير عبارة عن نواة استرويدية وقليل منها يتألف من نواة إسترويدية وقليل منها يتألف من نواة ثلاثية التربين، وقد اشتق إسمها من الكلمة اليونانية Sapo بمعنى صابون لأنها تعطي رغوة كثيفة إذا رجت مع الماء أو الكحولات المخففة وتستمر مدة طويلة [43].

#### III.5.3.2. تصنيف الصابونيات:

11 ا- صابونيات ذات نواة ثلاثية التربين : مثل مونويدسموزيدات يصل الى ما يحتويه

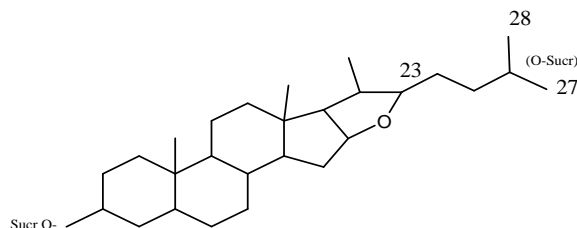
سكر احادي (غالبا من 3 الى 5 سكر احادي) وأكثرها يرتبط السكر البسيط مع C3 برابطة إثيرية وايضا يرتبط مع C28 برابطة إستيرية.



الشكل (III.9.3) الصيغة الكيميائية : B-amyrine

ب\_ صابونيات ذات نواة تريينية استرويدية : مثل مونو سكر أحادي مرتبط مع C<sub>3</sub> و bidesmosides

(سكر أحادي مرتبط مع C<sub>3</sub> و C<sub>26</sub>) [43]



### الشكل (10.3.III) الصيغة الكيميائية : لـ FUROSTANES

#### 3.5.3.III. أهمية الصابونيات:

- أهمية علاجية للعديد من العقاقير
- ذات الصابونيات المستعملة في إستخلاص الجزيئات الفعالة (glycyrrhizine escire) للحصول على مستحضرات طبية.
- إمكانات علاجية كامنة في مجالات مختلفة: موفقات للتكاثر الخلوي، ومبيدات حشرية مسكنات للآلام، وكذلك الصابونيات أهمية في كون وجودها يمكن ان ينقص بشكل كبير من القيمة الغذائية. [43]

#### 4.5.3.III. إستخلاص الصابونيات:

- ذوابة في الماء الدافىء (قابلة للاماهة بسهولة)
- ذوابة في مزيج (ماء-كحول) بعد استخلاصها بالايثر البترولي.

#### 5.5.3.III. كشف الصابونيات (Saponin test):

- يتم إجراء الكشف حسب طريقة (Haddad، 1965) إذا أضيف (1) مل من كاشف كلوريد الزئبق المائي (5%) إلى (1) مل من المستخلص ، وعند تكون راسب أبيض تعتبر النتيجة موجبة يدل على وجود الصابونيات.

#### 6.3.III. الغليكوزيدات:

##### 1.6.3.III. تعريف الغليكوزيدات : هي عبارة عن مجموعة من المركبات العضوية

- الناتجة من الأيض الثانوي ولفظ الغليكوزيدات مشتق من إرتباط نوع خاص من المواد العضوية الناتجة من عمليات التمثيل والأيض مع جزيء أو أكثر من السكريات البسيطة. [47, 43]



وهذه الغليكوزيدات تتحلل سريعا بفضل الأحماض المعدنية والنشاط الإنزيمي المتخصص مكونة نوعين من المواد العضوية أحدهما سكري يعرف بالغليكون والثاني غير سكري يدعى بالاغليكون.

وهذا الأخير يعزى إليه التأثيرات الفيزيولوجية أو العلاجية وكذلك الخواص الكيميائية للغليكوزيدات ، وتكمن أهمية الغليكوزيدات في النبات الحامل لها تعبر مصدر التخزين للمواد السكرية التي بدورها تدخل في عملية التمثيل والتنظيم الضغط الأسموزي و انتقال بعض المواد اللازمة لعملية (التمثيل الضوئي) الغذائي في النبات.

### III.2.6.3. تصنيف الغليكوزيدات:

نظرا لكثرة أنواع الغليكوزيدات وتبعاً لتركيبها الكيميائي واحتوائها على الغليكوزيدات المختلفة كيميائياً، يمكن تصنيفها الى غليكوزيدية كما يلي: [45] :

- مجموعة الغليكوزيدات الفينولية
- مجموعة الغليكوزيدات الفلافونيدية
- مجموعة الغليكوزيدات الانثراكينونية
- مجموعة الغليكوزيدات السيا نيدية
- مجموعة الغليكوزيدات الكبريتية
- مجموعة الغليكوزيدات القلبية
- مجموعة الغليكوزيدات الصابونية

### III.3.6.3. إستخلاص الغليكوزيدات:

إن طرق إستخلاص وفصل الغليكوزيدات محدودة بالرغم من أنها سهلة الذوبان في الماء وكحول الإيثانول المخفف. وعلى العموم، بعد قطف وجمع الأعضاء النباتية الحاملة للغليكوزيدات، يجب وقف النشاط الإنزيمي المحلل لهذه المواد الفعالة وقبل فصلها وذلك باتباع الآتي:

أ- غمس الاجزاء النباتية مباشرة في محلول الإيثانولي المغلى أو الأ سيبتون في وجود كربونات الكالسيوم أو الصوديوم لمعادلة الأحماض العضوي الحرة في الأنسجة النباتية.

ب- إضافة سلفات الأمونيوم اللامائية في صورة صلبة مع الأجزاء النباتية الصغيرة أثناء طحنها وهي طازجة وحفظها في الثلجة.

ج- إستخلاص الزيوت الثابتة مع بعض الاعضاء النباتية ، المجروشة سواء كانت بذورا أو جذورا بإستعمال البترول الايثري أو الهكسان قبل فصل الغليكوزيدات كيميائياً.

وطرق فصل الغليكوزيدات من النباتات المختلفة تختلف باختلاف نوع الغليكوزيد ودرجة قابليته للذوبان في المذيبات العضوية خاصة الايثر المشبع بالماء ( لعدم تكسير أو تحويل) أو الميثانول المحمض أو الايثانول المحمض.

إلا أن اغلب الغليكوزيدات يمكن استخلاصها وفصلها بإستعمال الايثانول المغلي أو البارد ، بينما الغليكوزيدات القلبية قد تستخلص وتفصل بسهولة بإستعمال الايثر المشبع لعدم تكسير أو تحويل الغليكوزيدات الأولية إلى الغليكوزيدات ثانوية، ولمنع التفاعلات الكيميائية التي تحللها الإنزيمات. بعد الحصول على معظم أنواع الغليكوزيدات المنعزلة بالطرق السابقة، يضاف إليها الايثر مع الرج الشديد عال إن تكرر عدة مرات. ويضاف إليها محلول خلات الرصاص المشبعة لترسيب البروتينات والراتنجات والكلوروفيل والتنينات ثم ترشح ، والمترشح يحتوي على الغليكوزيدات النقية. وفي حالة وجود بقايا مخلات الرصاص بعد الترشيح ، يمكن إزالتها من غاز كبريتوز الهيدروجين ، ثم يجفف أو يركز مستخلص الايثر تحت ضغط ودرجة حرارة لا تزيد عن 25-30م

### III.7.3. القلويدات ALKaloids :

#### III.1.7.3. تعريف القلويدات:

أقترح هذا المصطلح حسب (1981):<sup>[48]</sup> Cordell لأول مرة سنة 1818 من طرف الباحث MEISSER ولفظ كلمة القلويد عبارة عن مركب عضوي قاعدي له صفات القلوية ومنها اشتقت وتحولت إلى كلمة القلويد أي القاعدة النباتية .<sup>[3]</sup> وبصفة عامة القلويدات هي قواعد أزوتية معقدة البنية تحتوي على وظيفة حمضية أمينية واحدة أو عدة وظائف ، وهي مركبات لها أهمية عند البيولوجيين والصيدالة نظرا لخصائصها السمية والدوائية

وأول مركب قلويدي عزل هو الافيون سنة 1803 من طرف ديرسون والذي استخدم كمنوم ومسكن لقرون عديدة بواسطة الأطباء الشعبيين .<sup>[49]</sup>

#### III.2.7.3. تصنيف القلويدات:

تلجأ بعض المصادر إلى تصنيف القلويدات وفقا للفصائل النباتية المستخلصة منها ، ولكن تزايد اكتشاف المئات من هذه المركبات حال دون استخدامها ، أو حسب خصائصها الصيدلانية وتركيبها الحيوي أو حسب بنيتها الكيميائية .

ولقد كانت أكثر المحاولات قبولا وانتشارا هو نظام التقسيم الذي وضعه هيجاور [2,3] ، الذي

قسم القلويدات إلى ثلاث أقسام رئيسية هي:

- القلويدات الحقيقية
- القلويدات الأولية
- القلويدات الكاذبة

### III.3.7.3. استخلاص القلويدات :

إن استخلاص القلويدات يعتمد على اختلاف ذوبانيتها في الوسط الحمضي والوسط القاعدي

وهذه الذوبانية تكون بدلالة PH

وهناك ثلاث طرق عامة لاستخلاص القلويدات:

- الاستخلاص بالمذيبات العضوية القطبية.
- الاستخلاص بالمذيبات العضوية اللاقطبية.
- الاستخلاص بالماء الحمضي.

## الفصل الرابع

### دراسة المركبات الفينولية

من أجل دراستنا قمنا بجلب العينة من منطقة ورقلة ،وقد قامت الأستاذة المشرفة بعملية الاستخلاص بمخبر تتمين الموارد الصحراوية بجامعة قاصدي مرباح بورقلة .

#### IV. 1 المحاليل والاجهزة المستعملة :

أ- الاجهزة المستعملة :

الميزان :من نوع BP221S

Microprocessor PH Meter

spectro scan80DV:UV-Vis spectro photometer

ب- المحاليل المستعملة :

حمض الغاليك، كاشف Folin، كربونات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )، مركب الكاتشين، محلول  $\text{NaNO}_2$ ، ماء مقطر، محلول ثلاثي كلوريد الالمنيوم ( $\text{AlCl}_3$ )، محلول  $\text{NaOH}$ ، محلول DPPH، حمض الاسكوربيك، محلول موقفي (tris)، مركب BHT، BHA، محلول  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ، محلول  $\text{FeCl}_3$ ، حمض ثلاثي كلوروراستيك (TCA)، محلول ( $\text{FeSO}_4$ )، محلول  $\text{NaCl}$ ، محلول فنوترولين.

- بذور ورقلة 1: مستخلص بذور ورقلة بمذيب الأسيتون

- بذور ورقلة 2: مستخلص بذور ورقلة بمذيب الميثانول

- أوراق ورقلة 1: مستخلص ورقلة بمذيب الأسيتون

- أوراق ورقلة 2: مستخلص ورقلة بمذيب الميثانول

#### الجدول (IV. 1) يوضح مردود الإستخلاص للمستخلصات

العينة	المردود (%)
بذور ورقلة 1	10,22
بذور ورقلة 2	11,62
أوراق ورقلة 1	8,8
أوراق ورقلة 2	9,3

#### التحليل والمناقشة:

من خلال جدول مردود نلاحظ أن مردود الاستخلاص يتغير من مستخلص إلى آخر حيث حصلنا على أكبر مردود في البذور، أين بلغت أكبر قيمة في مستخلص بذور 2 بمردود % 11,62.

وكذلك بالنسبة للأوراق فقد استخلصت أوراق 2 بأكبر مردود قدر ب: 9،3 .

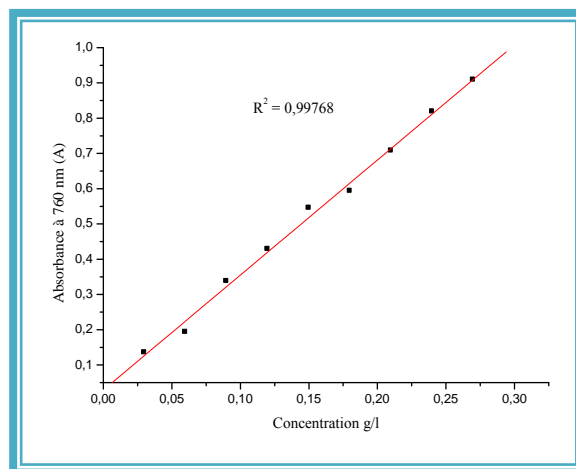
## 2.IV. التقدير الكمي للمركبات الفينولية:

نتبع طريقة Singleton-Rossi باستخدام كاشف Folin cioltu الذي يتركب من حمض فوسفوتنغستنيك و(Phosphotungstique) حمض فوسفوليبيديك (Phosphotungstique) والذي يرجع في وجود المركبات الفينولية إلى أكاسيد التنغستن والموليبدن ، ذات اللون الأزرق. ندر كمية الفينولات بقياس إمتصاصية العينات للأشعة فوق البنفسجية بجهاز pectroscopie UV visible عند طول موجة 760nm حيث نستعمل حمض الغاليك كفينول مرجعي.

✓ منحنى امتصاصية حمض الغاليك

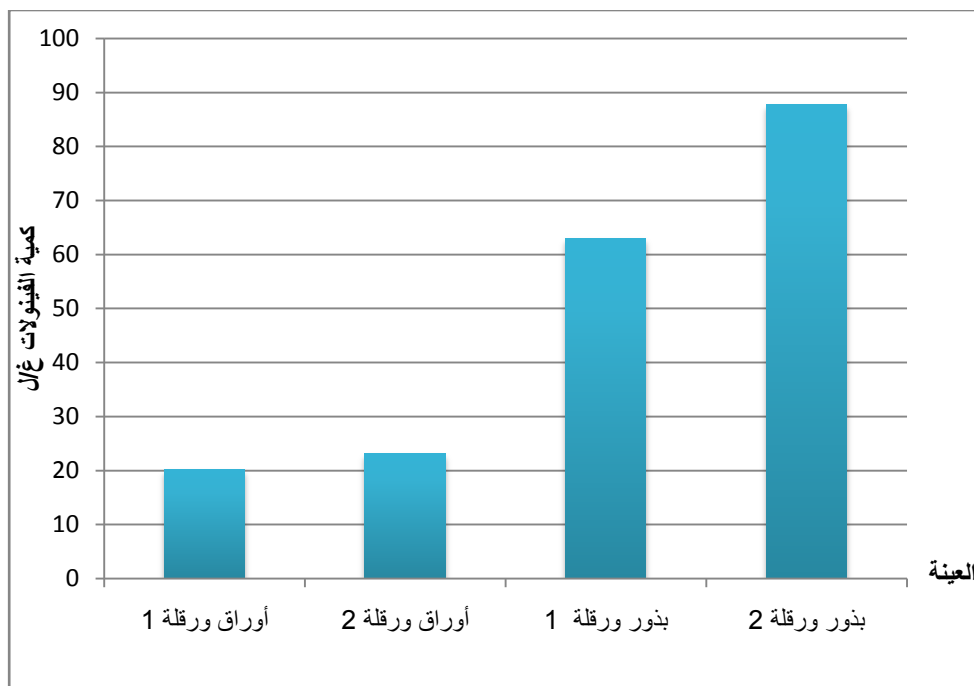
- طريقة العمل :

- نحضر محاليل ممددة لحمض الغاليك تراكيزها تتراوح ما بين 0.00616 غ/ل إلى 0.308 غ/ل
- نأخذ من كل تركيز 0.15 مل في أنبوبة إختبار, نضيف لكل منها 0.75 مل من كاشف Folin cioctu نتركها لمدة خمس دقائق في الظلام.
- نضيف 3 مل من محلول كربونات الصوديوم (20 % ) .
- نترك المحاليل في مكان مظلم بدرجة حرارة عادية لمدة 30 د.
- نقيس امتصاصية كل محلول عند طول موجة 760nm .
- نرسم المنحنى البياني لتغير الامتصاصية الضوئية ( A ) بدلالة التركيز غ / ل
- بنفس الطريقة نقوم بقياس إمتصاصية المستخلصات المائولية الخامة, ونقارن نتائج حمض الغاليك لتقدير كمية المركبات الفينولية في كل مستخلص .



الشكل ( 1. IV ) المنحنى القياسي لحمض الغاليك

نعامل المستخلصات بنفس الطريقة فنحصل على مايلي:



الشكل (IV-2) اعمدة بيانية توضح كمية الفينولات

### IV. 3. تقدير كمية الفلافونيدات:

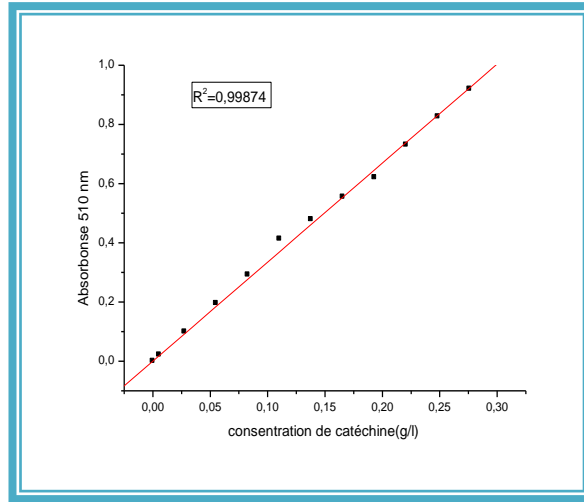
نعتمد في تقدير الفينولات على قدرة تكوين المعقد الأصفر بين ثلاثي كلورور الألمنيوم  $AlCl_3$  مع مجموعة الهيدروكسيل OH الموجودة في الحلقات البنزيلية للفلافونيدات، المعقد الأصفر ثابت وذو معامل امتصاص مولي عال. نستعمل في هذه التجربة لافونيد Catechine كأساس مرجعي (قياسي) لرسم المنحنى القياسي.

✓ المنحنى القياسي للكا تشين (Catechine) :

-طريقة العمل:

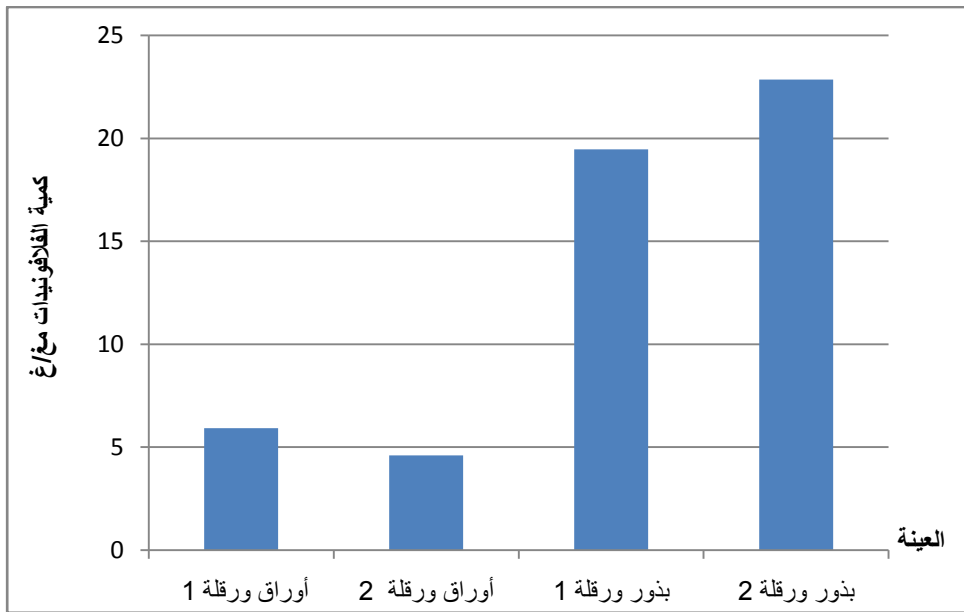
- نحضر محاليل ممددة في الميثانول لمركب الكا تشين (Catechine) تراكيزها تتراوح ما بين 0.096 إلى 2.4 غال
- نأخذ من كل تركيز 0.5 مل في أنبوبة اختبار ثم نضيف لها 2 مل من الماء المقطر
- نضيف 0.15 مل من محلول  $NaNO_2$  (5%) نترك المزيج 6 دقائق.
- نضيف 0.15 مل ثلاثي كلوريد الألمنيوم  $AlCl_3$  (10%) ثم نتركه 6 دقائق أخرى.
- نضيف 2 مل من محلول NaOH (4%)

- نكمل الحجم بالماء المقطر إلى 5 مل، نمزج جيدا.
- نترك المحاليل في مكان مظلم ذو درجة حرارة عادية لمدة 15 دقيقة.
- نقيس امتصاصية كل محلول عند طول موجة 510 nm
- نرسم المنحنى البياني لتغير الامتصاصية الضوئية (A) بدلالة التركيز غ / ل .



الشكل ( 3 - IV ) المنحنى القياسي للكاتشين

نعامل المستخلصات بنفس الطريقة فنحصل على مايلي:



الشكل (4 - IV) اعمدة بيانية توضح كمية الفلافونيدات



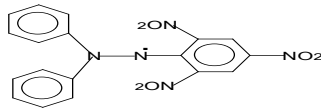
### التحليل والمناقشة :

تمثل المنحنيات أعلاه نتائج تقدير المركبات الفينولية والفلافونيدات في مستخلصات بذور و أوراق ورقلة، ومن خلال هذه النتائج نلاحظ أن كمية المركبات الفينولية كانت أكبر نوعا ما من كمية الفلافونيدات، أما عند مقارنة نتائج كل مستخلص نجد أن مستخلصات بذور 2 تستخرج أكبر كمية من الفينولات من مستخلصات 1 وكذلك الأمر بالنسبة لمستخلصات الأوراق، فحين كانت كمية الفلافونيدات في مستخلص أوراق 1 أكبر من مستخلص 2 على العكس فقد كانت كمية الفلافونيدات في مستخلص بذور 2 أكبر من مستخلص 1.

### 4.IV. تقدير الفعالية المضادة للأكسدة :

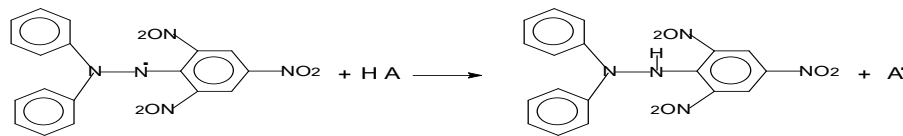
هي قياس قدرة المستخلص أو المركب على تثبيط الجذور الحرة أو إيقاف عملية الأكسدة، وتقدر الفعالية المضادة للأكسدة بعدة طرق منها: اختبار DPPH، اختبار FRAP، هذه الطرق تعتمد على التلوين ونزع التلوين في طول موجي معين.

**إختبار DPPH**: هو إختبار مستعمل بكثرة نظرا لكونه سريع، سهل، غير مكلف عرف من طرف العالم "بولواز" سنة 1958، يعتمد على نسبة إختزال جذر DPPH في وجود مركب لتقدير فعالية هذا المركب كمضاد للأكسدة ولمتابعة الإختبار نستعمل جهاز UV-Vis.



الشكل (IV - 5) جزيئة DPPH

DPPH ثنائي فينيل بكريل هايدرازيل (diphenyl picrylhydrazyl) هي مادة صلبة لونها بنفسجي مسود، يشق هذا الجذر الحر من جزيئة DPPH-H ثنائي فينيل بكريل هايدرازيل diphenyl picrylhydrazine وهي مادة صلبة غير جذرية لونها أصفر.



الجذر الحر DPPH

الجزيئ المستقر DPPH-H

ذو اللون البنفسجي

ذو اللون الاصفر

معادلة تثبيط جذر DPPH في وجود مضادات الجذور الحرة

- طريقة العمل:

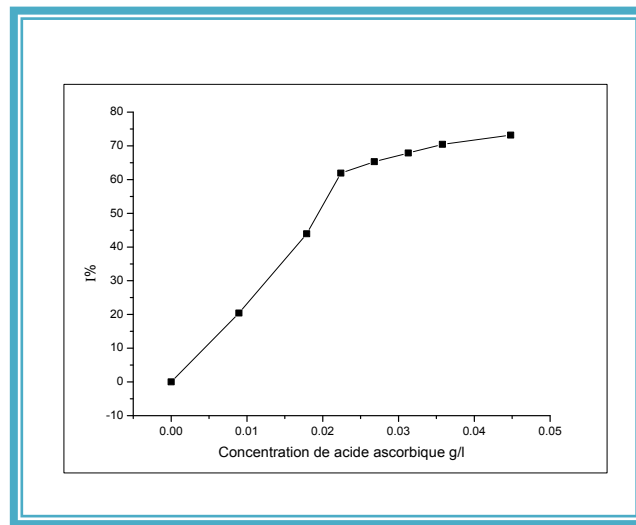
- نقوم بتحضر محلول DPPH تركيزه (500UM) في الميثانول.
  - نحضر تراكيز مختلفة من حمض الأسكوربيك (VC) مخففة في محلول موكي (Tris).
  - في أنابيب اختبار نأخذ من كل تركيز 2 مل ونضيف لها 2 مل من DPPH المحلول ونقوم بعملية الرج . نضعها 30 دقيقة في الظلام.
  - نقيس الامتصاصية في جهاز UV-V عند طول الموجة الأعظمي  $\lambda_{max} = 517\text{nm}$ .
  - نرسم المنحنى البياني لتغير الامتصاصية الضوئية (A) بدلالة التركيز غ / ل .
  - قصد مقارنة فعالية المستخلص بالمركبات المثبطة للجذور الحرة والمضادة للأكسدة المستعملة في الصناعة الغذائية , نقوم بإجراء نفس العملية على كل عينة.
- النتائج: نقوم بحساب النسبة المئوية للتثبيط (I%) و ذلك وفق العلاقة التالية

$$I\% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100$$

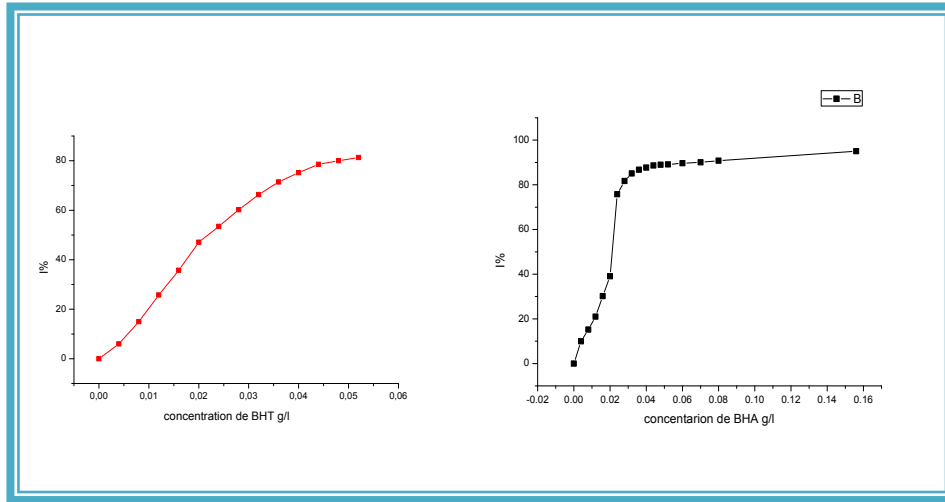
$A_0$ : الامتصاصية الضوئية للجذر الحر في غياب المستخلصات.

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

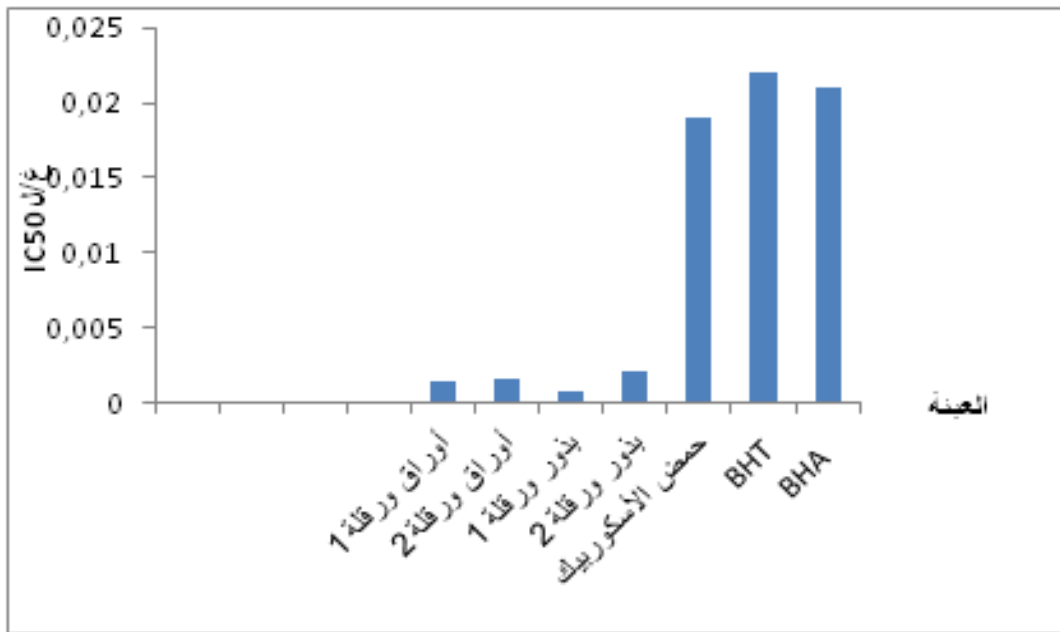
- نرسم المنحنى البياني للنسبة المئوية للتثبيط بدلالة التراكيز .
- من أجل رسم منحنى تثبيطي ل BHA, BHT نتبع نفس الطريقة المستعملة في رسم منحنى تثبيط ل DPPH [23].



الشكل (IV - 6) يوضح المنحنى القياسي لتثبيط جذر DPPH باستعمال VC



الشكل (IV - 7) يوضح المنحنيين القياسيين لتثبيط جذر DPPH باستعمال BHT وBHA  
 عوامل المستخلصات الممددة بنفس الطريقة فنحصل على ما يلي:



الشكل (IV - 8) أعمدة بيانية توضح قيم IC<sub>50</sub> بوجود المستخلصات

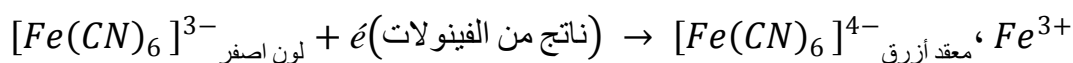
### التحليل و المناقشة:

إعتمادا على المنحنى الذي يمثل قيم المستخلصات العينات يمكننا إيجاد علاقة مقارنة بين مدى فعالية المستخلصات كمضادات للأوكسدة إذ وجدت علاقة عكسية بين تغير قيمة ال IC<sub>50</sub> ودرجة الفعالية، فكلما كانت قيمة IC<sub>50</sub> صغيرة كلما كانت فعالية مضادات الجذرية كبيرة.

-بالنسبة لقيم IC50 لمستخلص بذور 1 كانت لديها أقل قيمة IC50 مقارنة بالمستخلصات مما يدل على أن هذه البذور ذات فعالية مضادة للأكسدة أكبر من باقي المستخلصات. من جهة أخرى يملك مستخلص أوراق 1 فعالية أفضل من مستخلص أوراق 2 وكذلك الأمر بالنسبة للبذور، أما عند مقارنة قيم IC50 لحمض VC مع قيم IC50 المستخلصات نلاحظ أنها أقل منه مما يدل على أن المستخلصات تعطي فعالية أفضل بكثير من عالية حمض الأسكوربيك وكذلك بالنسبة لقيم IC50 لـ BHT و BHA فهي أكبر من المستخلصات مما يعطي للمستخلصات فعالية أفضل منهما وقد يرجع هذا إلى غنى المستخلصات بالمركبات الفينولية، فحين عند مقارنة قيم IC50 بين حمض الأسكوربيك و BHT ، BHA فنلاحظ أن حمض VC ذو فعالية أفضل من BHT ، BHA .

#### IV. 5. إرجاع الحديد الثلاثي :

يعتبر اختبار أو كفاءة الإرجاعية لايونات الحديدية مباشرة و سريعاً و هو يستعمل أساساً لقياس مدى قدرة مضادات الأكسدة غير الإنزيمية ، و يستعمل هذا الاختبار لتحديد الفعالية المضادة للأكسدة للمركبات المدروسة في وسط متعادل يعتمد على إرجاع والذي يعطي في وجود الحديد الثلاثي لون أزرق باهت ، يمكن قياس الامتصاصية بجهاز UV عند طول موجة 700nm .



تم تحديد اختبار القدرة الإرجاعية في سنة 1986 من طرف Oyaizu . حيث يتم قياس الفعالية المضادة للأكسدة وفق مقدار جديد يدعى :

( Ascorbic Equivalent acid Antioxydant AEAC )

وهو يمثل الفعالية المضادة للأكسدة ( Capacity ) المكافئة لحمض الاسكوربيك من طرف مضادات الأكسدة المدروسة

حددت الفعالية المضادة للأكسدة للمركبات الفلافونيدات الفينولية بالنسبة لحمض الاسكوربيك ( VC ) لذلك يستلزم رسم منحنى قياس لهذا المركب المرجعي [23].

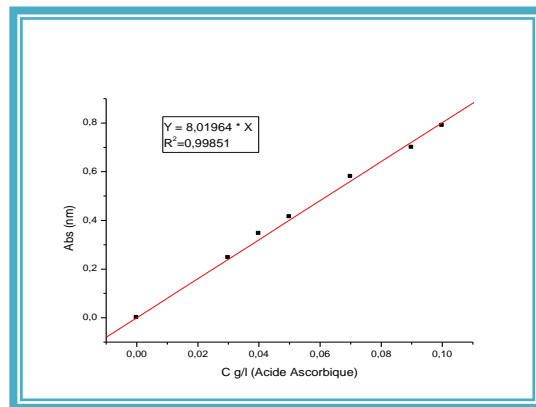
**المنحنى القياسي لحمض الاسكوربيك:**

**- طريقة العمل:**

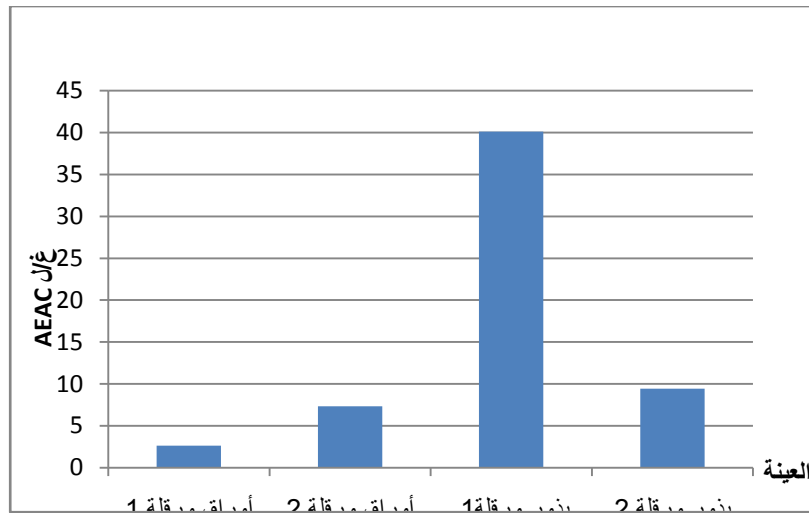
- نحضر محاليل ذات تراكيز مختلفة لحمض الأسكوربيك محصورة ما بين ( 0 - 0.005 مول /ل )
- في أنبوب إختبار نأخذ 1مل من المحاليل الممددة ثم نضيف لها 2.5 مل من محلول ( 1% K<sub>3</sub>Fe )

تركيزه CN<sub>6</sub> [16]

- نضيف 2.5 مل من المحلول الفوسفاتي الموقفي (M0.2 K6.6=PH)ampon phosphatée بعدها نضع المحاليل في حمام مائي لمدة 20 دقيقة عند درجة حرارة 50 C° .
- نضيف 2.5 مل من حمض ثلاثي كلورور اسيتيك (TCA10%) ثم نأخذ 2.5 مل من المحلول المحضر نضيف لها 2.5 مل من الماء المقطر و 0.5 مل من FeCl<sub>3</sub> (0.1%) نقيس الامتصاصية بجهاز UV-Vis عند طول موجة 700 nm .
- نرسم المنحنى القياسي لحمض الاسكوريك :الكثافة الضوئية بدلالة التركيز



الشكل (9.IV) يوضح منحنى إرجاع الحديد بحمض الأسكوريك



الشكل (10 - IV) اعمدة بيانية توضح إرجاع الحديد في وجود المستخلصات

### التحليل و المناقشة:

من خلال المنحنى يمكننا القول أن مستخلص بذور 1 له قوة إرجاعية أكبر من باقي المستخلصات إذ فاقت قيمة AEAC لديه قيمة AEAC لحمض الأسكوريك 40 مرة، أما مستخلص

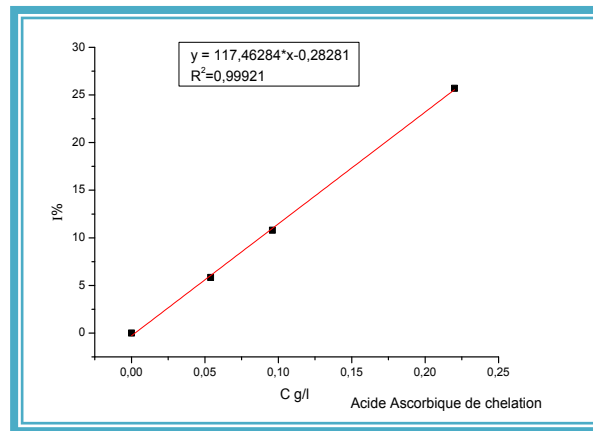
2 فقد فاقته ب 7مرات لكن أضعف قوة إرجاعية فكانت في مستخلص أوراق 1، وعليه كنتيجة نستخلص أن للمستخلصات قوة إرجاعية أفضل من حمض الأسكوربيك .

#### 6.IV. إختبار تمخبل الحديد الثنائي:

المنحني القياسي لحمض أسكوربيك:

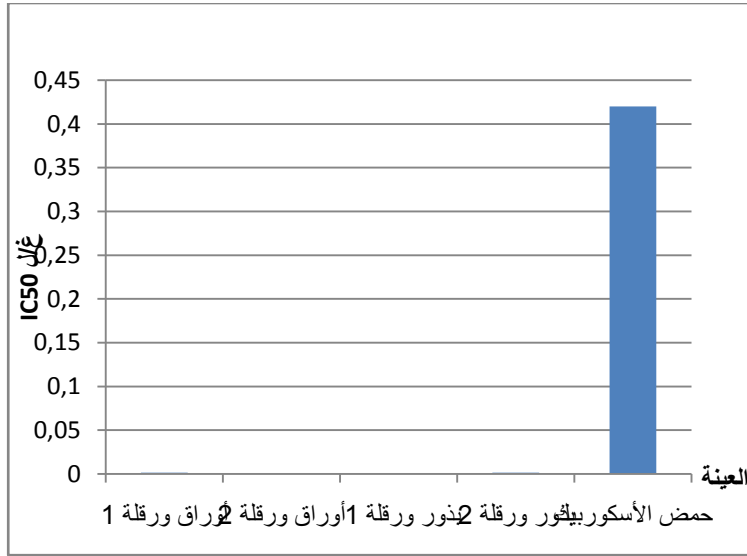
-طريقة العمل:

- نحضر محاليل تراكيزها تتراوح ما بين ( 0,05 إلى 0,5 غ/ل) من محلول حمض أسكوربيك الذي تركيزه 0,5 غ/ل، نأخذ من كل تركيز 2مل ونضعها في أنابيب اختبار.
  - ونضيف لها 0,3 مل من محلول  $FeSO_4$  ، ثم نضيف لها 0,336 مل محلول Tris (pH=7.4) .
  - نضيف 0,436 مل من محلول NaCl (0,9%).
  - نضيف 0.026 مل من محلول phenanthroline (0,25%). ونتركه لمدة 5 دقائق مع الرج
  - نقرأ الإمتصاصية عند طول موجة 510 نانومتر<sup>[50]</sup>.
- نحصل على المنحني القياسي كما هو موضح في الشكل:



الشكل (IV - 11) منحنى تمخبل الحديد الثنائي بحمض الأسكوربيك

بنفس الطريقة نعامل المستخلصات بنفس الطريقة فنحصل على مايلي:



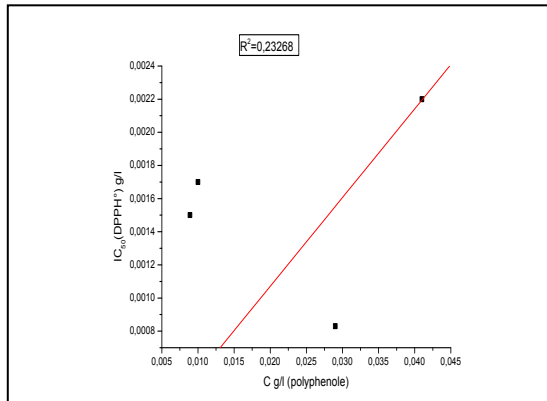
الشكل (IV - 12) أعمدة بيانية توضح تمخبل الثنائي الحديد في وجود المستخلصات

### النتائج والمناقشة:

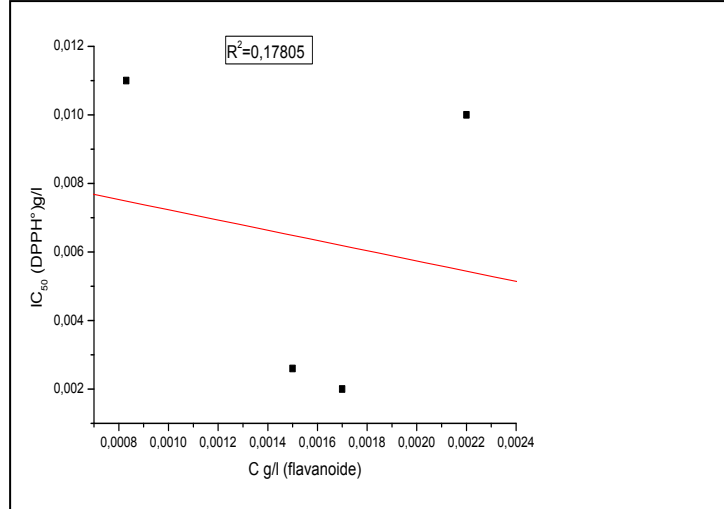
من خلال المنحنى الذي يظهر قيم IC50 لتمخبل الحديد الثنائي يظهر لنا أن قيمة IC50 في مستخلص بذور 1 لديه أقل قيمة مما يجعله أفضل ممخبل عن باقي المستخلصات، من ناحية أخرى كان مستخلص أوراق 2 أفضل ممخبل من مستخلص أوراق 1 .  
ومنه نستنتج أن المستخلصات ممخبلات أحسن من حمض الأسكوربيك .

### IV-6 علاقات الارتباط:

• بين كمية الفينولات وقيم IC<sub>50</sub>:

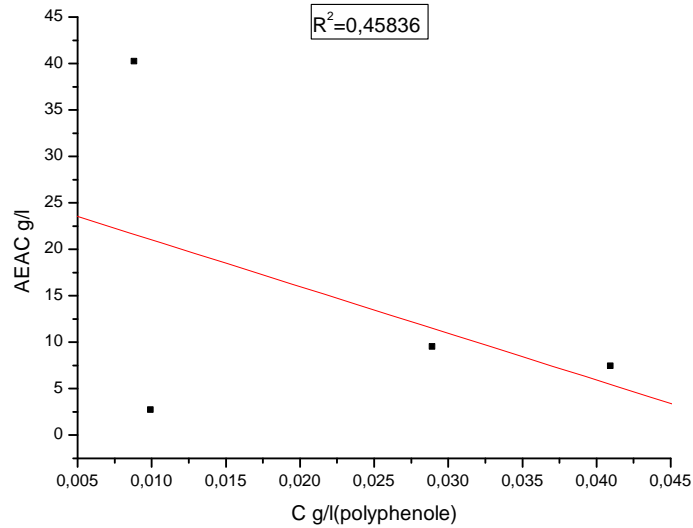


• العلاقة بين كمية الفلافونيدات و  $IC_{50}$ :



من خلال المنحنيين السابقين نجد أنه لا توجد علاقة بين  $IC_{50}$  ( DPPH) و كمية الفينولات و كمية الفلافونيدات.

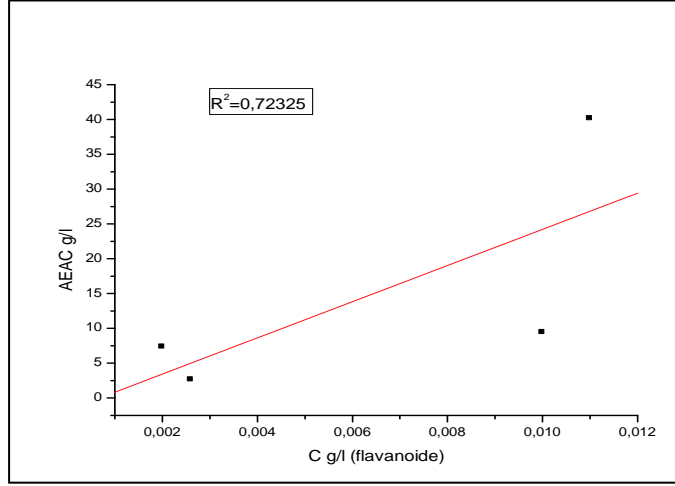
• العلاقة بين كمية الفينولات و AEAC:



من خلال المنحنى نلاحظ أنه توجد علاقة إرتباط ضعيفة بين كمية الفينولات و AEAC بمعامل إرتباط 0.4

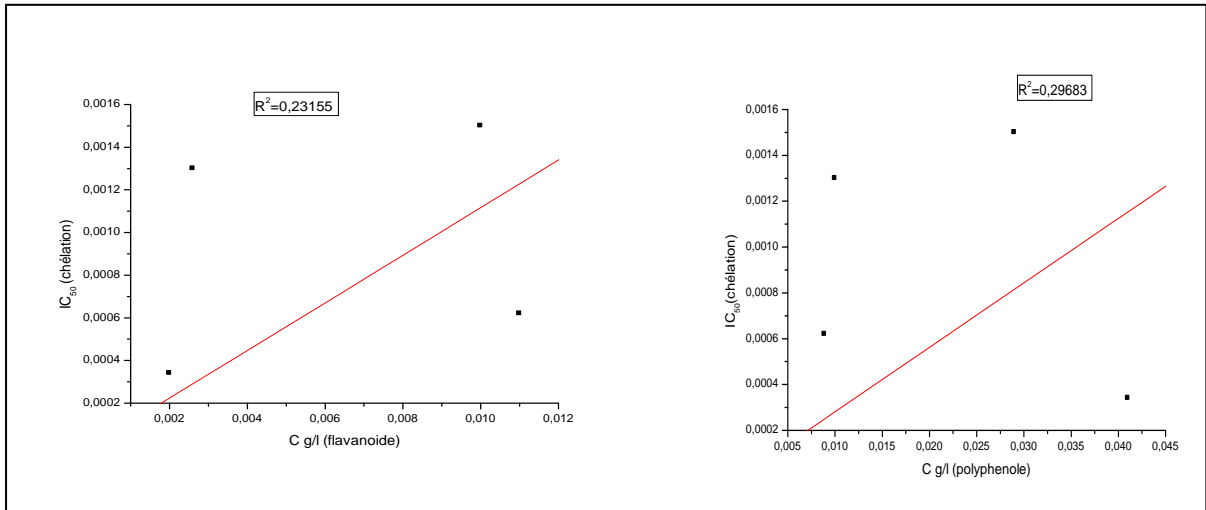


- العلاقة بين كمية الفلافونيدات و AEAC



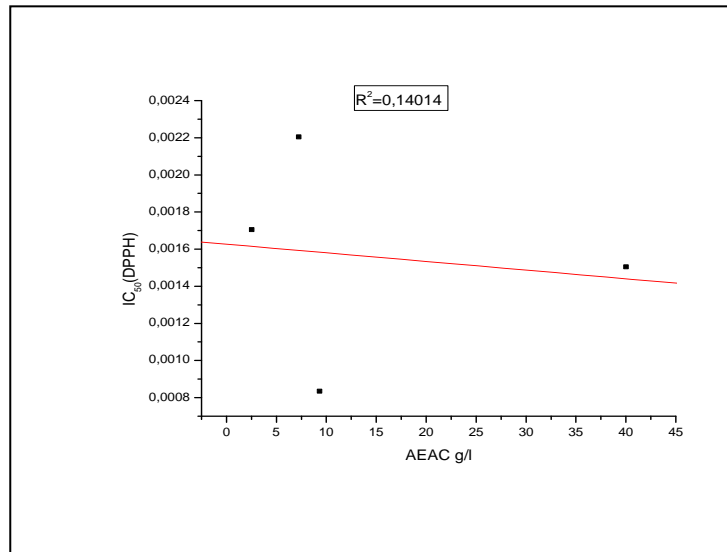
من خلال المنحنى نلاحظ أنه توجد علاقة إرتباط بين كمية الفلافونيدات و AEAC بمعامل إمتصاص 0.7

- العلاقة بين كمية الفينولات ، كمية الفلافونيدات و قيم IC50 للتمخبل



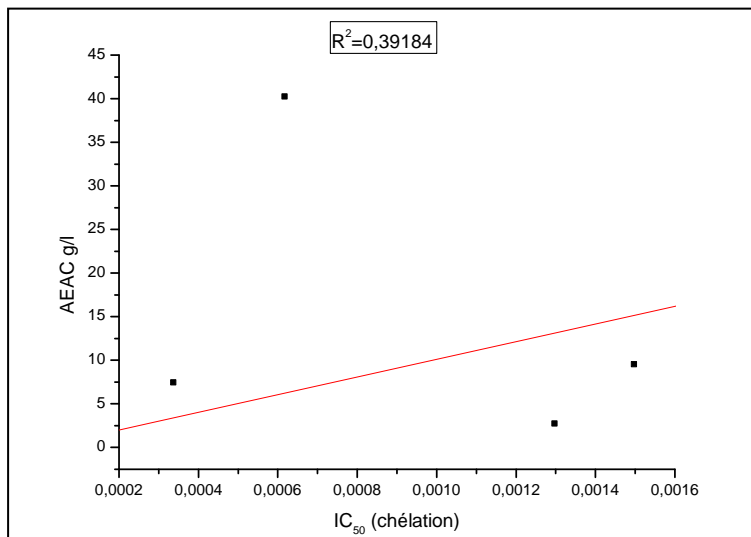
من خلال المنحنيين يظهر لنا عدم وجود علاقة إرتباط بين كمية الفينولات ، كمية الفلافونيدات و قيم IC50 للتمخبل

• العلاقة بين  $IC_{50}$  و  $DPPH^{\circ}$  و AEAC:



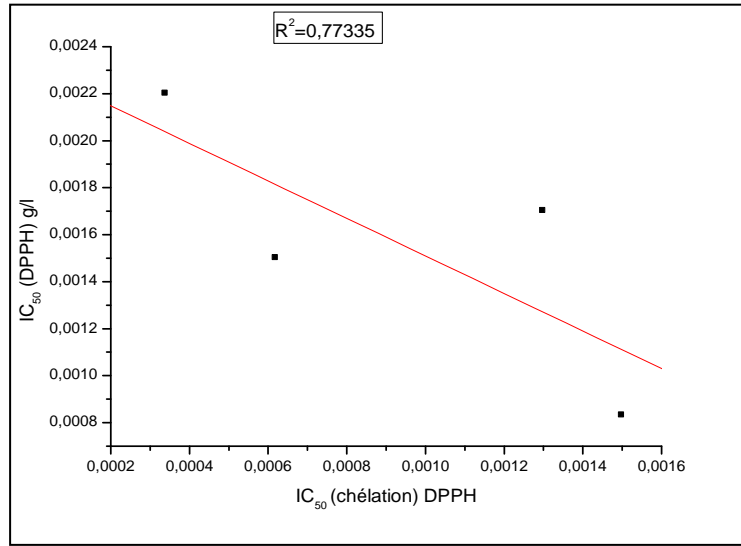
المنحنى يظهر عدم وجود علاقة ارتباط بين  $IC_{50}$  و  $DPPH^{\circ}$  و AEAC

• العلاقة بين AEAC و  $IC_{50}$  (chélation):



من خلال المنحنى نلاحظ أنه لا توجد علاقة AEAC و  $IC_{50}$  (chélation)

- العلاقة بين  $IC_{50}$  (DPPH) و  $IC_{50}$  (التمخبل):



من خلال المنحنى يظهر لنا وجود علاقة بين  $IC_{50}$  (DPPH) و  $IC_{50}$  (التمخبل) بمعامل ارتباط 0.7.

الشكل (IV - 13) يوضح منحنيات علاقة الارتباط

الخاتمة

## الخاتمة:

هذا العمل يندرج في إطار تثمين نبات *Lawsonia Inermis* المعروف في الأوساط الشعبية بالحناء وقد إستعملها الفراعنة في قبور موتاهم كما كان للرسول عدة أحاديث توصي باستخدامها والعلاج بها, ونظرا للأهمية العلاجية لهذه النبتة في الطب الشعبي ولما تحويه من عناصر فعالة غير معروفة هذا ما دفعنا إلى هذه الدراسة .

وكخطوة أولية قمنا باستنتاج مردود الإستخلاص حيث بينت القيم أن أكبر مردود كان في مستخلصات 2 بالنسبة للبذور والأوراق حيث بلغ مردودها على التوالي: 62، 11، 3، 9، يليهما مستخلص بذور وأوراق 1 بمردود 10، 22، 8، 8 . بعد قمنا بتقدير كمية الفينولات و الفلافونيدات فمن خلال المنحنيات وجدنا أن كمية الفينولات أكبر من كمية الفلافونيدات حيث كانت أكبر كمية للفينولات في مستخلصات بذور وأوراق 1 أما بالنسبة لكمية الفلافونيدات فكان مستخلص أوراق 1 أكبر من مستخلص أوراق 2 على العكس في مستخلص البذور.

بعد ذلك لجأنا إلى دراسة الفعالية المضادة للأكسدة فقد أعطت المستخلصات باختبار DPPH نتائج أحسن من حمض الأسكوربيك وكذلك بالنسبة لـ BHT و BHA فحين أظهر مستخلص 1 فعالية أكبر من باقي المستخلصات ، كما كان لمستخلص أوراق 1 فعالية أفضل من مستخلص أوراق 2، من ناحية أخرى نجد أن حمض الأسكوربيك أفضل فعالية من لـ BHT و BHA.

كما قمنا باختبار القوة الإرجاعية الذي يعتمد على إرجاع الحديد الثنائي حيث أظهرت النتائج بأن المستخلصات لديها قوة إرجاعية أفضل من حمض الأسكوربيك فكانت في مستخلص بذور 1 أكبر قوة إرجاعية من باقي المستخلصات حيث فاقت حمض VC أربعين مرة.

في نهاية هذه الدراسة قمنا باختبار تمخبل الحديد الثنائي حيث بينت النتائج بأن جميع المستخلصات تملك قدرة إرجاعية أكبر من حمض الأسكوربيك إذ برز مستخلص بذور 1 بأنه أفضل تمخبل ، كما كان لمستخلص أوراق 2 أفضلية من مستخلص 1 ، ختمنا دراستنا بعلاقات إرتباط بحيث وجدنا علاقة إرتباط فقط بين كمية الفلافونيدات و AEAC بمعامل إرتباط قدر 7، 0 ووجود علاقة بين IC50 ( DPPH ) و IC50 ( التمخبل).

## المراجع باللغة العربية:

- [1] القرآن الكريم الآية 48 من سورة العنكبوت.
- [2] هيكل م.س.وعمر. عبد الرزاق عمر ( 1993 ) . النباتات الطبية و العطرية , كيمياؤها , إنتاجها , فوائدها , الطبعة الثانية, للنشر منشأة المعارف بالإسكندرية ( مصر), (1993), ص 134.
- [4] بن عشورة صبرينة البتول, الفعالية المضادة للأكسدة الزيوت الطيارة والمركبات الفينولية, مذكرة ماجستير في الهندسة الكيميائية , جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2007).
- [5] محمد صالح السامرائي, وعبد الرزاق عثمان حسن, وعبد الكاظم ناصر صالح الشويلي, تأثير الرش معلق الخميرة النشطة وموعد الفرط في النمو, ومحتوى نبات الحناء من التانينات وصيغة اللوسون, كلية الزراعة, جامعة البصرة, (2011/10/5).
- [6] أبو عبد الله محمد بن أحمد الذهبي, الطب النبوي, الطبعة الثالثة, دار أحياء العلوم بيروت, (1410هـ-1990).
- [7] ابن قيم الجوزي, الطب النبوي, دار الفكر للطباعة والنشر والتوزيع (691- 751 هـ), ص25
- [8] عنبر محمود بأحمد حسنين, نباتات الطبية والعطرية, قسم البساتين, كلية الزراعة, جامعة سوهاج, ص28 .
- [9] محمود صالح سراج علي, تأثير إستنزاع النباتات الطبية البرية على خواصها الكيميائية والحيوية, تقرير جامعة الملك فيصل السعودية, (1423 هـ )
- [10] محمود ناظم التميمي, الطب النبوي والعلم الحديث, ج3 , ( 1991).
- [11] شكري إبراهيم سعد, نباتات العقاقير و التوابل, , القاهرة , ( 1977 ) .
- [12] حلمي عبد القادر, تقرير حول النباتات الطبية, الوكالة الوطنية لحفظ البيئة الجزائر, ( 1997/7).
- [19] علي عبد الحسن سعيد, كيمياء الجذور الحرة, دار المسيرة للنشر والتوزيع والطباعة الأولى , (2001) .
- [20] بو القندول رمزي, الدور الوقائي لبعض المستخلصات الفلافونيدية ضد الإلتهاب الكبدي الممرض بالباراسيتامول لدى الجرذان, مذكرة ماجستير في البيولوجيا و فيزيولوجيا الحيوان , جامعة منتوري قسنطينة , ( 2011 ) .
- [21] محمد بو عبد الله سعاد, دراسة التأثيرات البيولوجية لمستخلص نبات الشاي الأخضر على النشاط المضاد للأكسدة والنشاط المضاد للبكتيريا, مذكرة ماجستير في البيولوجيا و الفيزيولوجيا الحيوان, جامعة منتوري قسنطينة, (2011).
- [22] الصديق قمولي , دراسة كهرو كيميائية لفينولات نوى التمر المحلي, مذكرة ماستر كيمياء مطبقة, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, ( 2011 ) .

- [23] مصطفى بوقوادة, دراسة فيتو كيميائية للبيدات والفينولات في بعض أنواع التمر المحلي, مذكرة ماجسة الستير, جامعة ورقلة, (2007).
- [42] عبد الله الموسوي, علي عبود شريف, لؤي حسن علي, درا فعالية البايولوجية لبعض مستخلصات أوراق نبات كف مريم, قسم علوم الحياة كلية التربية, جامعة البصرة, (8690- 1991).
- [43] زمالي جعفر, دراسة فيتو كيميائية وبيولوجية لنبنة الصراوية *SolanumNigrum*, مذكرة ماجستير في هندسة الطرائق, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, (2007).
- [44] الحازمي, م, ح, م, المنتجات الطبيعية, الطبعة الثانية, عماد شؤون المكتبات, جامعة الملك سعود, السعودية, (1995).
- [45] حمد بن عبد الله اللحيان, محمد بن ابراهيم الحسن سالم سليم الذياب, الطبعة الثانية مطابع جامعة السعود, (1996), ص 120-129.
- [47] الحسني محمد, تهامي المهدي, النباتات الطبية زراعتها مكوناتها وإستخدامها العلاجية, مكتبة ابن سينا للنشر والتوزيع والتصدير, القاهرة, (1990), ص 8-13, 93-176.

- [3] Bruneton J. pharmacognosie , phytochimie, plantes medicinales, 2<sup>ème</sup> A5,pp783-1086, (1999).
- [13] R. Christov and V. Bankova, *J. Chromatogr*, 623,1 85 , (1992).
- [14 ] V. Bankova, Chemical diversity of propolis and the problem of standardization, *Journal of Ethnopharmacology* ,100, 114–117,(2005).
- [15] C.N.Chen, C.L.Wu ,J.K.Lin, *Cancer Letters*, ( 2007 ) , 245- 218.
- [16] F. Dominique « La Propolis et son utilisation en Pharmacie » Thèse de doctorat en chimie,no79 Clermont, (1982).
- [17] F.Hu, H.R.Hepburn, Y.Li,M.Chen,S.E.Radloff, S.Daya. *J Ethnopharmacol*,100(3) ,276-83,(2005).
- [18]M.ASOO brattee al, phenolic as potential and Molecular therapentic of MUTAGENESIS, 579( 1), 2005,PP.200-13
- [24] C. L. Orsatti, F. Missima,A. C. Pagliarone, J. M. Sforcin, expression and production by propolis-treated mice, *Journal of Ethnopharmacology*,129,(2010).
- [25]C.Elleblog, LaPropolis,ma pharmacie naturelle (utilisation et propriétés thérapeutiques), Santé et Beauté (2007) .
- [26] MAAMRI Sarah , Etude depistacia de deux r`egion de sud alg`erien : Dosage de lipide, Dosage des polyph`enoles,essais antilishamaniens, `emoire de magister de biologie, Universit`e M HAMADE BOUGARA Boumerdes,(2010).
- [27] L. Wulf, C. Nagel, *J. Chromatogr*, 116- 271,(1976).
- [28] Tosi, A.Enzo, Ciappini, C.Maria,Cazzolli,F.Ampelio, Tapiz, M. Luis, Phys .
- [29] Z.A.Makashvili,From the history of propolis, In Remarkable hive product , Propolis, APIMONDIA, Bucharest,(1978).
- [30] C.C.CHANG, M.H.YANG, H.M.WEN,J.C.CHERN, *Journal of Food and Drug Analysis* , 10, (3) 178-182, (2002).
- [31] K.A. Newkirk,C.L. Gilchrist, Effects OF Synthetic Antioxidants and Rosemary Extracts Oxidative Rancidity, 43 ,(1993) ,pp. 1776-1779



- [32] H. Tang, A.Wang, Steven, O. Salley, K.Y. Simon Ng, The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel, *J Am Oil Chem Soc* 85, (2008), pp.373–382 .
- [33] N.Moudi, Les polyphénols de la propolis de algérienne, Mémoire de Magister, Université de M'sila, (2004).
- [34] E. de Rijke P. Out, W.M.A. Niessen, F. Ariese, C. Gooijer, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr, A* 1112, (2006), pp. 31–63.
- [35] B.H. Havsteen , *Pharmacology & Therapeutics*, 96 , 67–202, (2002).
- [36] P.K. Stumpf, E. Conn (Eds.), *The Biochemistry of Plants, A Comprehensive Treatise*, vol. 7. Secondary Plant Products, Academic Press, New York, NY, USA, (1981).
- [37] P. RIBEREAU GAYON, *Les composés phénoliques des végétaux* , Imp. Samie, Bordeaux, France , (1968).
- [38] J. BRUNATON, *Pharmacognosie*, 3<sup>ème</sup> édition, TEC. et DOC , Paris ( 1999).
- [39] Z. Nadia, Etude du contenu polyphénolique de deux plantes médicinales d'intérêt économique (*Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinalis*) et évaluation de leur activité antibactérienne, Mémoire de Magister, Université Mentouri, p , (2009).
- [40] E. Grotewold, *The Science of Flavonoids*, (1-123) 1<sup>ST</sup> ed , Columbus, Ohio, USA, Springer Science\_Business Media, Inc, (2006).
- [41] RIBEREAU GAYON P, *Les composés phénoliques des végétaux*, Imp. Samie, Bordeaux, France.
- [ 46] Guignard , *Biochimie végétale*, 2<sup>ème</sup> Ed, De l'Abrège, p274, 2000).
- [48] Cordell, G.A. *Introduction to Alkaloids, A Biogenetic Approach*, John and son , pp 1- 21, (1981).
- [49] Guignard G. L., *Biochimie végétale* , Masson-paris, 1<sup>ère</sup> édition, (1996).
- [50] Omatade Oloyede et al. , *Journal of Life Science .G*, PP41-47, (2012) .

## الملخص:

حاولنا في هذا العمل دراسة لنبات *LawsoniaInermis* بعد تقدير كمية المركبات الفينولية والفلافونيدات تبين أن كمية المركبات الفينولية كانت أكبر من الفلافونيدات ومن خلال اختبار DPPH تحصلنا على قيمة  $IC_{50}$  أقل بكثير من  $IC_{50}$  لحمض الأسكوربيك في جميع المستخلصات مما يجعلنا نستنتج ان مستخلص نبات الحناء ذو فعالية مضادة للأكسدة أعلى من حمض الأسكوربيك . أما اختبار إرجاع الحديد الثلاثي الذي أعطي قيم AEAC أكبر من 1 ،مما يعني أن مستخلصات الحناء تملك قوة إرجاعية أفضل من حمض الأسكوربيك ،أما اختبار تمخبل الحديد الثنائي فقد بين أن مستخلص الأسييتوني للبذور لها قدرة تمخبل كبيرة جدا مقارنة مع جميع المستخلصات .

**الكلمات المفتاحية:** المركبات الفينولية ،الفلافونيدات ،DPPH،فعالية مضادة الاكسدة، التمخبل

## Abstract :

In this study ,we tried to appreciate the amount of phenolic compounds and flavanoids which showed that the amount of phenolic compounds were greater than flavanoids.

The DPPH test ,we get founds that  $IC_{50}$  value is much less than  $IC_{50}$  of ascorpic acid in all extract as we as conclude that Henna planet is very effective and an Anti-oxidant.

The test of iron reduction we get found the value of AEAC were greater than one :

This means that the extract of the Henna planet has a reduction power better than VC.

The chelation method of di-iron as to as the results showed that all the extracts seeds in acetone has high chelation capacity better than all the extract .

Keywords: phenolic compounds ,flavanoids,DPPH,antioxidant activism, chelat ion.