



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة



كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

رسالة محاضرة لنيل شهادة الدكتوراه ل.م.د.

تخصص: التحاليل الكيميوفيزيائية وفعالية العينات الجزيئية

إعداد: بالاعور ابتسام

مساهمة في الدراسة الفيتوكيميائية وتقييم الفعالية البيولوجية والفعالية المضادة للتآكل

لمستخلصات نبات *Senecio hoggariensis* Batt. & Trab

نوقشت يوم: 2021/04/10

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

| | | | |
|--------|---------------------------|----------------------|----------------------|
| رئيسا | جامعة قاصدي مرباح - ورقلة | أستاذ التعليم العالي | أ.د. حجاج محمد |
| مناقشا | جامعة قاصدي مرباح - ورقلة | أستاذ التعليم العالي | أ.د. صالح نسرين |
| مناقشا | جامعة حمه لخضر - الوادي | أستاذ التعليم العالي | أ.د. العائز التهامي |
| مناقشا | جامعة قاصدي مرباح - ورقلة | أستاذ محاضر (أ) | د. حمادة جميلة |
| مناقشا | جامعة حمه لخضر - الوادي | أستاذ محاضر (أ) | د. لعويني صلاح الدين |
| مشرفا | جامعة قاصدي مرباح - ورقلة | أستاذ محاضر (أ) | د. علاوي مسعودة |

السنة الجامعية: 2021/2020

الإهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى:

التي جعل الله الجنة تحت قدميها، إلى من حملتني وضحت من أجل تربيتي، إلى رمز الحنان والمحبة التي

لم تبخل عليا يوما بنصيحة أو بدعوة سالحة، إلى أمي العزيزة.

إلى الذي كان له الفضل في نجاحي هذا وكان سندي في مشواري الدراسي وأعطاني فرصة الدراسة، إلى أبي العزيز.

إلى أعز الناس عندي، من عشت معهم أحلى أيام حياتي، إخوتي الأعزاء: رشيد، مليكة، عبد الجبار،

جمال، فهيمة، عبد الله، عبد الرزاق وأيمن.

إلى من كان سندي في مشواري الجامعي خطيبي قرين جهيد.

إلى زوجات إخوتي وفلذات أكبادهم: وسيلة (عبد الرحمان، عبد القدوس، بيان و عبد الودود)، زبيدة

(لميس، أنس، الياس وريان) وحميدة (عبد الواحد، ساجدة، عبد الجواد، رحاب وعثمان).

إلى زوج أختي مليكة وأبناءهم: الصادق (عبد المعز، آية، عبد الولي، عبد القادر وعبد المهيمن).

إلى كل الأصدقاء، ومن كانوا برفقتي ومصاحبتي أثناء دراستي في الجامعة.

إلى كل من ساهم في تلقيني ولو بحرف في مساري الدراسي.

إلى كل من لم يدخر جهدا في مساعدتي وإلى كل من ضاقت السطور عن ذكرهم فوسعهم قلبي.



شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين الذي هداني ووفقني ويسر لي إنجاز عملي هذا وإنهائه بعد جهد

وكد متواصلين.

أود أن أتقدم بأخلص تعابير الشكر وأسمى معاني التقدير للأستاذين المشرفين، الأستاذ الدكتور

لوناس علي والدكتورة علاوي مسعودة على وقوفهما الدائم إلى جانبي، وعلى كل ما قدماه لي من دعم ونصائح

وتوجيهات، وعلى كل ما سخره لي من مجهود ووقت طيلة فترة انجازي لهذا العمل،

فكان ذلك خير معين لي، ولي عظيم الشرف أني حظيت بإشرافهما.

وأتقدم بخالص الشكر والعرفان إلى الأستاذ الدكتور حجاج محمد بجامعة ورقلة، قبوله رئاسة لجنة المناقشة.

كما أوجه شكري أيضا للأستاذ الدكتور العائز التهامي والدكتور لعويني صلاح الدين من جامعة الوادي، والأستاذ الدكتور صالح

نسرين والدكتور حمادة جميلة من جامعة ورقلة، لقبولهم أن يكونوا جزءا من لجنة مناقشة هذه الرسالة.

كما أود أن أعرب عن شكري وامتناني الى كل عمال المخبر البيداغوجي بقسم الكيمياء

بجامعة قاصدي مرياح وبالأخص مكاوي رمضان وكذا الأستاذ الدكتور حجاج محمد وكل عمال وأعضاء

مخبر تميم وترقية الموارد الصحراوية (VPRS) بجامعة قاصدي مرياح بورقلة، وكذلك الأستاذ الدكتور العائز التهامي

وكل عمال مخبر ترقية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة حمسة لخضر بالوادي، كما أتوجه بالشكر لكل عمال

المخبر المركزي بمستشفى محمد بوضياف بورقلة.

كما لا أنسى أن أشكر الأساتذة، العابد إبراهيم، رحيم أم الخير، رحامي زهور وحمادة جميلة

على مساعدتهم ودعمهم لي في عملي هذا كثيرا وكل أساتذتي الذين درّسوني منذ بداية مشواري الدراسي دون استثناء.

كما تتسع دائرة شكري إلى زملاء الدراسة، بوقرة أمينة، رحامي زينب، بكة شهر زاد وبن ساسي شيماء

وكذا طالباقي دفعة ماستر 2019، معطاء الله عبير، سلامي نجاة، بن عابد بشرى وحمادي صباح

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

ملخص

يهدف هذا العمل إلى مساهمة في الدراسة الفيتوكيميائية وتقييم الفاعلية البيولوجية والفاعلية المضادة لتآكل الفولاذ الكربوني (X70) لمستخلصات نبات *Senecio hoggariensis*، بين المسح الفيتوكيميائي احتواء النبات على جميع المركبات الفعالة المدروسة، ونظرا لخصائص المركبات الفينولية وأهميتها ارتأينا أن نقوم بدراستها كيميائيا؛ حيث أستخلصت هذه المركبات من الجزء الهوائي للنبات بتطبيق طريقة الاستخلاص (إيثانول/ماء (30/70))، المستخلصات النباتية المحصل عليها أخضعت للدراسة البيولوجية، أما مستخلص ثنائي كلور الميثان طبقنا عليه التحليل الكروماتوغرافي (GC/MS) وفي حدود الظروف التجريبية المطبقة ومن خلال تفسير أطياف الكتلة المحصل عليها ومقارنتها بأطياف الكتلة للمواد المرجعية، اقترحنا عشر صيغ لمركبات كيميائية مختلفة منها: الكيتونات، الكحولات، الأسترات، الاثيرات والاحماض الكربوكسيلية.

وعلى ضوء نتائج اختبارات الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات النباتية توصلنا الى أن أكبر كمية من المركبات الفينولية والغالونيدات سجلت في مستخلص أسيتات الإيثيل، كما أبدت جميع المستخلصات فاعلية مضادة للأكسدة ولكن بقيم متفاوتة من مستخلص لأخر بالنسبة لكل اختبار.

تمت دراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا بطريقة الانتشار في الوسط الصلب ضد خمسة أنواع من البكتيريا موجبة وسالبة الغرام، حيث أظهرت جميع المستخلصات المدروسة فاعلية تثبيطية لنمو بعض الأنواع البكتيرية باستثناء الطور المائي.

أما دراسة القدرة التثبيطية للتآكل بثلاث طرق والمتمثلة في قياسات الضياع في الكتلة والقياسات الكهروكيميائية (منحنيات الاستقطاب ومطيافية الممانعة الكهروكيميائية)، بينت أن المستخلص الحمضي للنبات هو مثبط جيد لتآكل الفولاذ (X70) في وسط HCl (1M).

الكلمات المفتاحية: *S. hoggariensis*، الفينولات، GC/MS، الفاعلية البيولوجية، التآكل، الفولاذ X70.

Contribution to the phytochemical study and evaluation of the biological and anti-corrosion activity of carbon steel (X70) of *Senecio hoggariensis* Batt. & Trab extracts

Abstract

This work aims to contribute to the phytochemical study and the evaluation of the biological and anti-corrosion activity of carbon steel (X70) of *S. hoggariensis* extracts. Phytochemical screening has shown that the plant contains all the active ingredients studied, and taking into account the properties and the importance of phenolic compounds we decided to study them chemically; these compounds were extracted from the aerial part of the plant by application of the extraction method (Ethanol / Water (70/30)). The extracts obtained were subjected to a biological study, a chromatographic analysis (GC/MS) was applied to the dichloromethane extract. Within the limits of the experimental conditions applied, by interpreting the mass spectra obtained and identifying them by the procedure of comparison with mass spectra for the reference compounds, we have proposed ten formulas for different chemical compounds, in particular: ketones, alcohols, esters, ethers and carboxylic acids.

From the results of the antioxidant activity tests of plant extracts, we concluded that the greatest amount of phenolic compounds and flavonoids was recorded in the ethyl acetate extract, because all the extracts showed a powerful antioxidant activity, but with variable values from one extract to another for each test.

The antibacterial activity was studied by diffusion in the solid medium against five Gram positive and negative bacteria. All the extracts studied have shown an inhibitory efficacy for the growth of certain bacterial species with the exception of the aqueous phase.

For studying the corrosion inhibiting capacity in three ways, represented by mass loss and electrochemical measurements (polarization curves and impedance spectroscopy), it was concluded that the acid extract of the plant is a good inhibitor of corrosion of steel (X70) in HCl medium (1M).

Key words: *S. hoggariensis*, phenols, GC/MS, bioactivity, corrosion, X70 steel.

Contribution à l'étude phytochimique et évaluation de l'activité biologique et anticorrosion de l'acier au carbone (X70) d'extraits de *Senecio hoggariensis* Batt. & Trab

Résumé

Ces travaux visent à contribuer à l'étude phytochimique et à l'évaluation de l'activité microbiologique et anticorrosion d'acier au carbone (X70) des extraits de *S. hoggariensis*. Le criblage phytochimique a montré que la plante contient tous les principes actifs étudiés, et compte tenu des propriétés et de l'importance des composés phénoliques nous avons décidé de les étudier chimiquement. ces composés ont été extraits de la partie aérienne de la plante par application de la méthode d'extraction (Ethanol / Eau (70/30)). Les extraits obtenus ont été soumis à une étude biologique, un analyse chromatographique (CG/MS) à été appliqué à l'extrait de dichlorométhane. Dans les limites des conditions expérimentales appliquées, en interprétant les spectres de masse obtenus et en les identifiant par la procédure de comparaisant avec des spectres de masse pour les composes de référence, nous avons proposé dix formules à de différents composés chimiques, notamment: cétones, alcools, esters, éthers et acides carboxyliques.

À l'issue des résultats des tests d'activité antioxydante des extraits de plantes, nous avons conclu que la plus grande quantité de composés phénoliques et de flavonoïdes était enregistrée dans l'extrait d'acétate d'éthyle, car tous les extraits montraient une puissante activité antioxydante, mais avec des valeurs variables d'un extrait à l'autre pour chaque test.

L'activité antibactérienne a été étudiée par diffusion dans le milieu solide contre cinq bactéries de Gram positives et négatives. Tous les extraits étudiés ont montré une efficacité inhibitrice de la croissance de certaines espèces bactériennes à l'exception de la phase aqueux.

Quant à l'étude la capacité inhibitrice de la corrosion de trois manières, représentée par des mesures de perte de masse et des mesures électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance), il a été conclu que l'extrait acide de la plante est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier (X70) dans le milieu HCl (1M).

Mots clés: *S. hoggariensis*, phénols, CG/MS, bioactivité, corrosion, acier X70.

الفهرس

| الصفحة | العنوان |
|--------|---------------|
| I | الإهداء |
| II | شكر وتفدير |
| III | ملخص |
| VI | الفهرس |
| XIII | قائمة الأشكال |
| XVIII | قائمة الجداول |
| XXI | قائمة الرموز |
| 1 | مقدمة |
| 3 | المراجع |

الجزء النظري

الفصل الأول: الدراسة الايتنوصيدلانية حول النبتة المدروسة

| | |
|---|--|
| 6 | 1-I. عموميات حول العائلة المركبة (<i>Asteraceae</i>) |
| 6 | 2-I. الجنس <i>Senecio</i> |
| 6 | 1-2-I. عموميات حول الجنس <i>Senecio</i> |
| 6 | 2-2-I. الاستعمالات العلاجية للجنس <i>Senecio</i> |
| 7 | 3-I. الوصف المورفولوجي لنبات <i>Senecio hoggariensis</i> |
| 9 | 4-I. التصنيف النظامي للنبات |
| 9 | 5-I. التوزيع الجغرافي لنبات <i>S.hoggariensis</i> |

10 6-I. الدراسات السابقة لنبات *S. hoggariensis*

12 المراجع

الفصل الثاني: المركبات الفينولية

15 1-II. تعريف المركبات الفينولية

15 2-II. الاصطناع الحيوي للمركبات الفينولية

17 3-II. تصنيف المركبات الفينولية

18 1-3-II. الأحماض الفينولية

19 2-3-II. العفصيات

20 3-3-II. الكومارينات

20 4-3-II. الفلافونيدات

22 5-3-II. الكينونات

22 6-3-II. اللجنينات

23 4-II. الخصائص البيولوجية للمركبات الفينولية

24 المراجع

الفصل الثالث: دراسة الفعالية البيولوجية

27 1-III. الفعالية المضادة للأوكسدة

27 1-1-III. الجذور الحرة

27 2-1-III. أنواع الجذور الحرة

28 3-1-III. مصادر الجذور الحرة

28 4-1-III. أضرار الجذور الحرة والأمراض الناتجة عنها

29 2-III. مضادات الأوكسدة

| | |
|----|---|
| 29 | III-2-1. مضادات الأكسدة الطبيعية |
| 29 | III-2-1-1. مضادات الأكسدة الإنزيمية |
| 30 | III-2-1-2. مضادات الأكسدة غير إنزيمية |
| 33 | III-2-2. مضادات الأكسدة المصنعة |
| 33 | III-2-3. آلية عمل مضادات الأكسدة |
| 34 | III-2-4. طرق تقييم الفاعلية المضادة للأكسدة |
| 34 | III-3. الفاعلية المضادة للبكتيريا |
| 34 | III-3-1. تعريف البكتيريا |
| 35 | III-3-2. تصنيف البكتيريا |
| 35 | III-3-3. الأصناف البكتيرية المختبرة |
| 36 | III-3-4. المضادات الحيوية |
| 36 | III-3-4-1. تعريف المضادات الحيوية |
| 37 | III-3-4-2. تصنيف المضادات الحيوية |
| 38 | III-5. طرق دراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا |
| 39 | المراجع |

الفصل الرابع: دراسة بيولوجرافية حول التآكل

| | |
|----|------------------------------|
| 45 | IV-1. تعريف التآكل |
| 45 | IV-2. أنواع التآكل |
| 45 | IV-2-1. التآكل الكيميائي |
| 45 | IV-2-2. التآكل الكهروكيميائي |
| 45 | IV-2-3. التآكل البيوكيميائي |

| | |
|----|--|
| 46 | 3-IV. مظاهر التآكل |
| 47 | 4-IV. العوامل المؤثرة على التآكل |
| 47 | 5-IV. تدابير الوقاية من التآكل |
| 48 | 6-IV. مثبتات التآكل |
| 48 | 1-6-IV. تعريف المثبتات |
| 48 | 2-6-IV. تصنيف المثبتات |
| 49 | 7-IV. طرق قياس ومراقبة التآكل |
| 49 | 1-7-IV. طريقة الضياع في الكتلة |
| 49 | 2-7-IV. الطرق الكهروكيميائية |
| 50 | 1-2-7-IV. الطريقة المستقرة |
| 51 | 2-2-7-IV. الطريقة غير المستقرة (مطيافية الممانعة الكهروكيميائية) |
| 52 | المراجع |

الجزء التجريبي

الفصل الأول: الطرق والمواد المستعملة

| | |
|----|--|
| 56 | 1-I. تحضير العينة النباتية |
| 57 | 2-I. الكشف الفيتوكيميائي الأولي |
| 60 | 3-I. الاستخلاص |
| 60 | 1-3-I. استخلاص صلب - سائل |
| 60 | 2-3-I. استخلاص سائل - سائل |
| 62 | 4-I. الفصل بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية الموصولة بمطيافية الكتلة (GC/MS) |
| 62 | 1-4-I. مبدأ عمل جهاز كروماتوغرافيا الغاز الموصول بمطيافية الكتلة |

| | |
|----|---|
| 63 | 2-4-I. الشروط التجريبية لتحليل العينة |
| 63 | 5-I. تقدير المحتوى الفينولي الكلي (TPC) |
| 64 | 6-I. تقدير المحتوى الفلافونيدي الكلي (TFC) |
| 65 | 7-I. دراسة الفاعلية المضادة للأكسدة |
| 65 | 1-7-I. الطرق الكيميائية |
| 65 | 1-1-7-I. اختبار القدرة الارجاعية للحديد (FRAP) |
| 66 | 1-2-7-I. اختبار إرجاع موليبدات الفوسفات (PM) |
| 67 | 1-3-7-I. اختبار DPPH |
| 69 | 1-4-7-I. اختبار ABTS |
| 70 | 2-7-I. دراسة الفاعلية المضادة للأكسدة باستعمال الطريقة الكهروكيميائية |
| 70 | 2-1-7-I. الأجهزة الكهروكيميائية المستعملة |
| 71 | 2-2-7-I. طريقة العمل |
| 73 | 8-I. دراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا |
| 73 | 1-8-I. تحضير المستخلصات |
| 73 | 2-8-I. السلالات البكتيرية المختبرة |
| 74 | 3-8-I. طريقة العمل |
| 76 | 9-I. دراسة الفاعلية المضادة للتآكل |
| 76 | 1-9-I. تحضير العينة المدروسة |
| 76 | 2-9-I. تحضير المثبط |
| 77 | 3-9-I. تحضير المحاليل |
| 77 | 4-9-I. قياسات الضياع في الكتلة |

| | |
|----|--|
| 78 | 5-9-I. القياسات الكهروكيميائية |
| 78 | 1-5-9-I. منحنيات الاستقطاب |
| 79 | 2-5-9-I. مطيافية الممانعة الكهروكيميائية |
| 79 | 6-9-I. ايزوتارم الامتزاز |
| 81 | المراجع |

الفصل الثاني: النتائج والمناقشة

| | |
|-----|---|
| 86 | 1-II. الفحص الفيتوكيميائي |
| 87 | 2-II. مردود الاستخلاص |
| 89 | 3-II. التحليل الفيزيوكيميائي لمستخلص ثنائي كلور الميثان بواسطة جهاز كروماتوغرافيا العازية المرفقة بمطيافية الكتلة (GC/MS) |
| 91 | 4-II. المحتوى الفينولي الكلي |
| 93 | 5-II. المحتوى الفلافونويدي الكلي |
| 96 | 6-II. الفاعلية المضادة للأكسدة |
| 96 | 1-6-II. الطرق الكيميائية |
| 96 | 1-1-6-II. اختبار القدرة الارجاعية للحديد |
| 98 | 2-1-6-II. اختبار إرجاع الموليبيدات |
| 101 | 3-1-6-II. اختبار DPPH |
| 103 | 4-1-6-II. اختبار ABTS |
| 106 | 2-6-II. الطريقة الكهروكيميائية |
| 110 | 7-II. علاقة الارتباط |
| 115 | 8-II. الفاعلية المضادة للبكتيريا |

| | |
|-----|---|
| 119 | 9-II. الفاعلية المضادة للتآكل |
| 119 | 1-9-II. قياسات الضياع في الكتلة |
| 119 | 1-1-9-II. تحديد زمن الاستقرار |
| 120 | 2-1-9-II. دراسة تأثير تركيز المستخلص الحمضي لنبات <i>S. hoggariensis</i> على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ (X70) في وسط HCl (1M) |
| 121 | 3-1-9-II. دراسة تأثير درجة الحرارة على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ (X70) في وسط HCl (1M) |
| 123 | 4-1-9-II. العوامل الحركية والترموديناميكية لعملية التثبيط |
| 126 | 2-9-II. القياسات الكهروكيميائية |
| 126 | 1-2-9-II. كمون الدارة المفتوحة |
| 127 | 2-2-9-II. منحنيات الاستقطاب |
| 129 | 3-2-9-II. مطيافية الممانعة الكهروكيميائية |
| 131 | 3-9-II. ايزوتارم الامتزاز |
| 134 | المراجع |
| 139 | الخاتمة |
| 142 | الملحق |

الجزء النظري

الفصل الأول: الدراسة الايتنوصيدلانية حول النبتة المدروسة

- 7 الشكل (1-I): رسم توضيحي للأجزاء الهوائية لنبتة *S. hoggariensis*
- 8 الشكل (2-I): صور فوتوغرافية لنبات *S. hoggariensis*
- 10 الشكل (3-I): خريطة توضح التوزيع الجغرافي لنبات *S. hoggariensis* في الجزائر وإفريقيا

الفصل الثاني: المركبات الفينولية

- 15 الشكل (1-II): الوحدة الأساسية لعددات الفينول.
- 16 الشكل (2-II): الاصطناع الحيوي للمركبات الفينولية عبر مسارات فوسفات البنتوز، الشيكيميك وفينيل بروبانويد في النباتات.
- 18 الشكل (3-II): بعض الأمثلة عن الأحماض الفينولية المشتقة من حمض السيناميك.
- 18 الشكل (4-II): بعض الأمثلة عن الأحماض الفينولية المشتقة من حمض البنزويك.
- 19 الشكل (5-II): أمثلة عن الهياكل الكيميائية (أ) للعفصيات المكثفة و(ب) العفصيات المتحللة.
- 20 الشكل (6-II): الوحدة الأساسية في تكوين المركبات الكومارينية.
- 20 الشكل (7-II): الوحدة البنائية للفلافونيدات.
- 21 الشكل (8-II): صيغ الهياكل الأساسية للفلافونيدات.
- 22 الشكل (9-II): بعض الأمثلة عن المركبات الكينونية.
- 22 الشكل (10-II): الهيكل الكيميائي للجنين.

الفصل الثالث: دراسة الفعالية البيولوجية

- 31 الشكل (1-III): هياكل مختلف أصناف الفيتامين هـ.
- 32 الشكل (2-III): البنية الكيميائية لحمض الأسكوربيك.

32 الشكل (3-III): أمثلة لبعض الكاروتينات.

33 الشكل (4-III): هياكل بعض مضادات الأكسدة المصنعة.

الفصل الرابع: دراسة بيولوجرافية حول التآكل

48 الشكل (1-IV): تصنيف مثبطات التآكل.

50 الشكل (2-IV): تحديد العوامل الكهروكيميائية انطلاقاً من مستقيمات تافال.

51 الشكل (3-IV): تمثيلي (أ) نيكويست و (ب) بود للممانعة الكهروكيميائية.

الجزء التجريبي

الفصل الأول: الطرق والمواد المستعملة

61 الشكل (4-I): مخطط يوضح طريقة الاستخلاص بواسطة الايثانول والماء (30/70).

65 الشكل (5-I): تفاعل إرجاع الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) إلى الحديد الثلاثي (Fe^{+2})

67 الشكل (6-I): تفاعل جذر DPPH مع مركب مضاد للأكسدة لتشكيل DPPH-H

69 الشكل (7-I): تفاعل تشكيل $ABTS^{\cdot+}$ وتثبيطه بواسطة مضادات الأكسدة.

71 الشكل (8-I): رسم تخطيطي للتركيب التجريبي المستخدم في قياس الكمون المراقب.

72 الشكل (9-I): الفولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأكسجين الجزئي.

الفصل الثاني: النتائج والمناقشة

89 الشكل (2-II): كروماتوغرام مستخلص ثنائي كلور الميثان لنبات *S. hoggariensis*

91 الشكل (3-II): المنحنى العياري لحمض الغاليك.

92 الشكل (4-II): المحتوى الفينولي الكلي لكل المستخلصات النباتية.

94 الشكل (5-II): المنحنى العياري للكيرسيتين.

95 الشكل (6-II): المحتوى الفلافونيدي الكلي لكل المستخلصات النباتية.

- 96 الشكل (7-II): المنحنى العياري لحمض الأسكوربيك لاختبار القدرة الارجاعية للحديد.
- 97 الشكل (8-II): منحنيات القدرة الارجاعية لمركب BHA والمستخلصات النباتية في اختبار إرجاع الحديد.
- 98 الشكل (9-II): قيم AEAC للمستخلصات النباتية في اختبار FRAP
- 99 الشكل (10-II): المنحنى العياري لحمض الأسكوربيك في اختبار إرجاع الموليبيدات.
- 99 الشكل (11-II): منحنيات القدرة الارجاعية لمركب BHA والمستخلصات النباتية في اختبار إرجاع الموليبيدات.
- 100 الشكل (12-II): قيم AEAC بالنسبة للمستخلصات النباتية و BHA في اختبار إرجاع الموليبيدات.
- 101 الشكل (13-II): نسب تثبيط جذر DPPH بواسطة الشواهد المرجعية VC و BHA
- 101 الشكل (14-II): نسب تثبيط جذر DPPH بواسطة المستخلصات النباتية.
- 102 الشكل (15-II): قيم IC₅₀ لكل من VC، BHA والمستخلصات النباتية في اختبار DPPH
- 103 الشكل (16-II): نسبة تثبيط الجذر الكاتيوني ABTS^{•+} بواسطة VC و BHA
- 104 الشكل (17-II): نسبة تثبيط الجذر الكاتيوني ABTS^{•+} بواسطة مستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 105 الشكل (18-II): قيم IC₅₀ لكل من VC، BHA والمستخلصات النباتية في اختبار ABTS^{•+}
- 106 الشكل (19-II): الفولطاموغرام الحلقي لإرجاع الأوكسجين في وجود حمض الأسكوربيك وحمض الغاليك.
- 107 الشكل (20-II): الفولطاموغرام الحلقي لإرجاع الأوكسجين في وجود مستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 107 الشكل (21-II): نسبة تثبيط جذر O₂^{•-} بواسطة حمض الأسكوربيك وحمض الغاليك.
- 108 الشكل (22-II): نسبة تثبيط جذر O₂^{•-} بواسطة مستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 109 الشكل (23-II): قيم IC₅₀ لكل من VC، GA والمستخلصات النباتية في اختبار تثبيط نشاط جذر O₂^{•-}
- 110 الشكل (24-II): علاقة الارتباط بين TPC و TFC لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 111 الشكل (25-II): علاقة الارتباط بين TPC واختبار FRAP لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 111 الشكل (26-II): علاقة الارتباط بين TFC واختبار FRAP لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*

- 111 الشكل (27-II): علاقة الارتباط بين TPC واختبار PM لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 111 الشكل (28-II): علاقة الارتباط بين TFC واختبار PM لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 112 الشكل (29-II): علاقة الارتباط بين TPC واختبار DPPH لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 112 الشكل (30-II): علاقة الارتباط بين TFC واختبار DPPH لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 112 الشكل (31-II): علاقة الارتباط بين TPC واختبار ABTS لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 113 الشكل (32-II): علاقة الارتباط بين TFC واختبار ABTS لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 113 الشكل (33-II): علاقة الارتباط بين TPC واختبار تثبيط جذر $O_2^{\bullet-}$ لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 113 الشكل (34-II): علاقة الارتباط بين TFC واختبار تثبيط جذر $O_2^{\bullet-}$ لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 120 الشكل (35-II): تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن في وسط حمضي (1M,HCl).
- 121 الشكل (36-II): تغيرات سرعة التآكل ومردود التثبيط لتآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمض الكلوروهيدريك (1M) مع مختلف تراكيز المثبط.
- 122 الشكل (37-II): تغيرات سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة عند تركيز (V/V) 12.5% للمثبط.
- 124 الشكل (38-II): منحنيات (Arrhenius) لسرعة تآكل الفولاذ الكربوني (X70) في غياب ووجود المثبط.
- 125 الشكل (39-II): تغيرات $\ln(Cr/T)$ بدلالة $1000/T$ في غياب ووجود المثبط.
- 126 الشكل (40-II): تغيرات كمون الدارة المفتوحة بدلالة الزمن للفولاذ المغموس في وسط حمضي (1M,HCl) في غياب ووجود المثبط.
- 127 الشكل (41-II): منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكربوني (X70) في وسط حمضي (1M,HCl) في غياب ووجود تراكيز مختلفة للمثبط.
- 129 الشكل (42-II): منحنيات (Nyquist) للفولاذ الكربوني (X70) في وسط حمض الكلوروهيدريك (1M)، في غياب ووجود المثبط بتراكيز مختلفة.
- 131 الشكل (43-II): الدارة الكهربائية المكافئة للسطح الفولاذ (X70)/(HCl) في غياب ووجود المثبط.

- 131 الشكل (II-44): ايزوتارم (Langmuir) لامتماز المثبط على سطح الفولاذ (X70) في وسط حمضي (1M,HCl) بالطرق الثلاثة (WL,PC,EIS).
- 132 الشكل (II-45): ايزوتارم (Temkin) لامتماز المثبط على سطح الفولاذ (X70) في وسط حمضي (1M,HCl) بالطرق التجريبية الثلاثة (WL,PC,EIS).
- 132 الشكل (II-46): ايزوتارم (Frumkin) لامتماز المثبط على سطح الفولاذ (X70) في وسط حمضي (1M,HCl) بالطرق التجريبية الثلاثة (WL,PC,EIS).

الملحق

- 142 الشكل (I-1): خطوات تحضير العينة النباتية.
- 142 الشكل (I-2): صور توضح عملية الاستخلاص صلب - سائل.
- 143 الشكل (I-3): صور توضح عملية الاستخلاص سائل - سائل.
- 143 الشكل (II-1): صور توضيحية لنتائج الكشف عن المواد الفعالة في الجزء الهوائي لنبات *S. hoggariensis*

الجزء النظري

الفصل الأول: الدراسة الايتنوصيدلانية حول النبتة المدروسة

- 7 الجدول (1-I): بعض الأنواع المستعملة من الجنس *Senecio* في الطب الشعبي.
- 9 الجدول (2-I): التصنيف النظامي لنبتة *S. hoggariensis*
- 11 الجدول (3-I): الفلافونيدات المفصولة من نبات *S. hoggariensis*

الفصل الثاني: المركبات الفينولية

- 17 الجدول (1-II): تصنيف المركبات الفينولية.

الفصل الرابع: دراسة بيبلوغرافية حول التآكل

- 46 الجدول (1-IV): مظاهر التآكل.

الجزء التجريبي

الفصل الأول: الطرق والمواد المستعملة

- 74 الجدول (1-I): السلالات البكتيرية المختبرة.
- 75 الجدول (2-I): حساسية البكتيريا ودرجة الفاعلية حسب قطر دائرة التثبيط.
- 76 الجدول (3-I): التركيب الكيميائي لقطعة الفولاذ الكربوني (X70).

الفصل الثاني: النتائج والمناقشة

- 86 الجدول (1-II): نتائج الفحص الفيتوكيميائي للجزء الهوائي لنبتة *S. hoggariensis*
- 88 الجدول (2-II): نتائج مردود الاستخلاص لكل الأطوار.
- 90 الجدول (3-II): نتائج الفصل الكروماتوغرافي (GC-MS) لمستخلص ثنائي كلور الميثان لنبات *S. hoggariensis*
- 92 الجدول (4-II): المحتوى الفينولي الكلي لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*
- 94 الجدول (5-II): المحتوى الفلافونيدي الكلي لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*

- 98 الجدول (6-II): قيم AEAC لمستخلصات نبات *S. hoggariensis* في اختبار FRAP
- 100 الجدول (7-II): قيم AEAC لمستخلصات نبات *S. hoggariensis* في اختبار إرجاع الموليبيدات.
- 102 الجدول (8-II): قيم IC₅₀ للشواهد المرجعية ومستخلصات نبات *S. hoggariensis* في اختبار تثبيط جذر DPPH
- 105 الجدول (9-II): قيم IC₅₀ للشواهد ومستخلصات نبات *S. hoggariensis* في اختبار تثبيط جذر ABTS
- 109 الجدول (10-II): قيم IC₅₀ للشواهد ومستخلصات نبات *S. hoggariensis* في اختبار تثبيط جذر O₂⁻
- 115 الجدول (11-II): نتائج اختبارات الفاعلية المضادة للبكتيريا لمستخلص الهيدروكحول لنبات *S. hoggariensis*
- 115 الجدول (12-II): نتائج اختبارات الفاعلية المضادة للبكتيريا لمستخلص ثنائي كلور الميثان لنبات *S. hoggariensis*
- 116 الجدول (13-II): نتائج اختبارات الفاعلية المضادة للبكتيريا لمستخلص أسيتات الايثيل لنبات *S. hoggariensis*
- 116 الجدول (14-II): نتائج اختبارات الفاعلية المضادة للبكتيريا لمستخلص البيتانولي لنبات *S. hoggariensis*
- 116 الجدول (15-II): نتائج اختبارات الفاعلية المضادة للبكتيريا للمستخلص المائي لنبات *S. hoggariensis*
- 117 الجدول (16-II): اختبارات الفاعلية المضادة للبكتيريا لبعض المضادات الحيوية ضد السلالات البكتيرية المختبرة.
- 119 الجدول (17-II): قيم سرعة تآكل الفولاذ الكربوني (X70) في أزمنة مختلفة.
- 120 الجدول (18-II): نتائج طريقة الضياع في الكتلة لتآكل الفولاذ (X70) في وسط حمض الكلوروهيدريك (1M) في غياب ووجود تراكيز مختلفة للمثبط.
- 122 الجدول (19-II): تأثير درجة الحرارة على سرعة التآكل ومردود التثبيط لتآكل الفولاذ (X70) في وسط حمض الكلوروهيدريك (1M) في غياب ووجود تركيز (V/V) 12.5% للمثبط.
- 124 الجدول (20-II): العوامل الحركية والترموديناميكية لانحلال الفولاذ (X70) في غياب ووجود أعلى تركيز للمثبط.
- 128 الجدول (21-II): العوامل الكهروكيميائية والفاعلية التثبيطية لتآكل الفولاذ (X70) في وسط حمضي (1M,HCl) في غياب ووجود تراكيز مختلفة للمثبط
- 130 الجدول (22-II): المقادير الكهروكيميائية لمطافية الممانعة لتآكل الفولاذ (X70) في وسط حمضي (1M,HCl) في

غياب ووجود تراكيز مختلفة للمثبط

الجدول (23-II): عوامل الايزوتارم لامتناز المستخلص الحمضي لنبات *S. hoggariensis* على سطح الفولاذ X70 133

في وسط حمضي (1M,HCl) بالطرق الثلاثة (WL,PC,EIS).

| بالإنجليزية | بالعربية | الرمز |
|---|--|--------------|
| Glucose-6-phosphate dehydrogenase | جليكوز-6-فوسفات دي هيدروجيناز | G6PDH |
| Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate | نيكوتيناميد أدينين ثنائي نيكليوتيد الفوسفات | NADP |
| tricarboxylic acid | حمض ثلاثي الكربوكسيل | TCA |
| tyrosine | التيروسين | Tyr |
| Phenylalanine | فينيل ألانين | Phe |
| Tryptophan | الترتوفان | Trp |
| Superoxide dismutase | سوبر أكسيد ديسميٹاز | SOD |
| Glutathione peroxidase | جلوتاثيون بيروكسيداز | GPX |
| Catalase | الكتلاز | CAT |
| Ribonucleic acid | الحمض النووي الريبسي | RNA |
| Deoxyribonucleic acid | الحمض النووي الريبسي منقوص الأكسجين | DNA |
| Nitroblue tetrazolium | نيتروبلو تيترازوليوم | NBT |
| | الطور الهيدروكولي لنبات <i>S. hoggariensis</i> | ShHA |
| | مستخلص ثنائي كلور الميثان لنبات <i>S. hoggariensis</i> | ShDCM |
| | مستخلص أسيتات الايثيل لنبات <i>S. hoggariensis</i> | ShEA |
| | مستخلص البيتانول لنبات <i>S. hoggariensis</i> | ShB |
| | الطور المائي المتبقي لنبات <i>S. hoggariensis</i> | ShW |
| Total flavanoid content | المحتوى الفلافونيدي الكلي | TFC |
| Total phenolic content | المحتوى الفينولي الكلي | TPC |

| | | |
|---|---|------------------------|
| Absorbance | الامتصاصية | A |
| Dilution factor | معامل التمديد | D |
| Milligrams of gallic acid equivalent per gram of dry weight of extract | مليغرام من حمض الغاليك المكافئ لكل جرام من الوزن الجاف للمستخلص | mg GAE/g Ex |
| Milligrams of quercetin equivalent per gram of dry weight of extract | مليغرام من الكيرسيتين المكافئ لكل جرام من الوزن الجاف للمستخلص | mg QE/g Ex |
| Butylated hydroxyanisole | | BHA |
| The percentage of free root inhibition | النسبة المئوية لتثبيط الجذر الحر | I% |
| Ascorbic acid equivalent antioxidant capacity | القدرة المضادة للأكسدة المكافئة لحمض الأسكوربيك | AEAC |
| The amount of antioxidants needed to inhibit 50% of free radical activity | كمية مضادات الأكسدة اللازمة لتثبيط 50% من نشاط الجذر الحر | IC₅₀ |
| Dimethyl sulfoxide | ثنائي ميثيل سيلفوكسيد | DMSO |
| American Type Culture Collection | | ATCC |
| Washington District of Columbia Hospital | | WDCH |
| ciprofloxacin | سيبروفلوكساسين | CIP |
| Gentamicin | جنتاميسين | GM |
| Amikacin | أميكاسين | AN |
| chloramphenicol | كلورامفينيكول | CH |

| | | |
|---|--|------------------------|
| Gas chromatography coupled with mass spectrometry | كروماتوغرافيا الغاز الموصولة بمطيافية الكتلة | GC/MS |
| National Institute of Standards and Technology | | NIST |
| Corrosion rate | سرعة التآكل | Cr |
| Percentage of corrosion inhibition | النسبة المئوية لتثبيط التآكل | EI% |
| Anodic Tafel slope | ميل تافال الأنودي | ba |
| Cathodic Tafel slope | ميل تافال الكاثودي | bc |
| Polarization resistance | مقاومة الاستقطاب | Rp |
| Solution resistance | مقاومة المحلول | Rs |
| charge transfer resistance | مقاومة الانتقال الشحني | Rct |
| Double layer capacity | سعة الطبقة المضاعفة | Cdl |
| The maximum frequency | التردد الأعظمي | f_{max} |
| Surface coverage ratio | نسبة تغطية السطح | θ |
| The real part of the impedance | الجزء الحقيقي للممانعة | Z_{Re} |
| The imaginary part of the impedance | الجزء التخيلي للممانعة | Z_{im} |
| Weight loss | الضباغ في الكتلة | WL |
| Polarization curves | منحنيات الاستقطاب | PC |
| Electrochemical impedance spectroscopy | مطيافية الممانعة الكهروكيميائية | EIS |
| base peak | الذروة الاساسية | Pb |
| molecular peak | الذروة الجزيئية | Pm |

مقدمة

يعد طب الأعشاب فرع من فروع الطب المكمل أو البديل، وذلك لأن النباتات تؤدي دوراً مهماً في حماية صحة الإنسان وتحسين مسار حياته، حيث تمثل هذه النباتات مستودعاً ضخماً للمركبات الفعالة، ويعزى ذلك إلى المركبات الفينولية، التي تتميز بتنوع كبير في التركيب الكيميائي وفعالية بيولوجية عالية، وما زالت العديد من الثقافات التقليدية تثمن قيمة الصفات الطبية النباتية وأهميتها الوقائية والعلاجية ومنافعها الأخرى، وهذا راجع لكلفتها المنخفضة، سهولة الحصول عليها والعلاقة التراثية بها، والاعتقاد الشعبي السائد بأن الأدوية النباتية أكثر أماناً ونجاعة من العقاقير المصنعة [2،1].

وباعتبار المنتجات النباتية مواد غير سامة وسهلة الاستخلاص، فإنه لم يقتصر استعمالها في علاج الأمراض التي تسببها الكائنات الدقيقة المحيطة بنا في كل مكان، فقد طورت الدراسات وأثبتت أن هذه المواد الفعالة يمكن استعمالها كمثبطات لتآكل المعادن في معظم الأنظمة، بدلا عن المثبطات الصناعية السامة وعالية الكلفة التي استعملت لهذا الغرض، وهو ما يعرف بالمثبطات الخضراء، فهي قابلة للتحلل، غير سامة ولا تضر بالبيئة [3].

أثبتت العديد من الدراسات أن الجزائر تحتوي على ما لا يقل عن 3500 نوع من النباتات، منها ما يعود إلى المناخات الحارة ومنها ما يعود إلى المناخات المعتدلة. ومن بين هذا العدد، منها حوالي 1900 نوع يمكن العثور عليه في إسبانيا وما يقارب 1500 نوع في إيطاليا وأخرى لا نعثر عليها إلا في البلدان الصحراوية وأخرى أصلية لا نجدها إلا في بلدان شمال إفريقيا، بل هناك أشكال نباتية لا تظهر إلا في أماكن معدودة أو محدودة للغاية بالجزائر [4].

ولتأمين هذه الثروة النباتية الهائلة، ارتأينا أن نجري هذا البحث على نبات من العائلة المركبة والمتمثل في نبات *Senecio hoggariensis* من ولاية تمنراست لعدم وجود دراسات سابقة متعلقة بتقييم نشاطه البيولوجي وبناء على هذه المعطيات حددنا هدف هذه الدراسة والمتمثل في استخلاص المركبات الفينولية للجزء الهوائي و تقدير فاعليتها المضادة للأوكسدة و اختبار قدرتها على مكافحة بعض الأنواع البكتيرية وكذا اختبار القدرة التثبيطية لتآكل الفولاذ X70 في وسط حمضي باستخدام المستخلص الحمضي لهذا النبات.

تم تقسيم هذا العمل إلى قسمين رئيسيين؛ الأول نسج على شكل دراسة نظرية يتكون من أربعة فصول:

الفصل الأول يشمل تقرير حول النبات المدروس، وصفه النباتي، بعض الاستخدامات الطبية لأنواع نباتية من نفس جنسه وتركيبه الكيميائي.

الفصل الثاني مخصص للمركبات الفينولية: تعريفها وتصنيفها وتقديم أهم العائلات الرئيسية فيها وخصائصها البيولوجية.

أما الفصل الثالث يتمحور حول الخواص البيولوجية للمركبات الفينولية: الفاعلية المضاد للأكسدة والفاعلية المضاد للميكروبات فبعد عرض بعض العموميات حول الفاعليتين السابقتي الذكر، قمنا بتحديد الطرق والاختبارات المعتمدة لكل نشاط.

الفصل الأخير، يتضمن عموميات حول التآكل، بالإضافة إلى تحديد الطرق الأكثر استعمالا في تقييم الفاعلية المضادة للتآكل. يحتوي القسم الثاني و هو الجزء التجريبي، على فصلين، المواد وطريقة العمل (الفحص الفيتوكيميائي، تحضير المستخلصات النباتية المختلفة، التحليل الكروماتوغرافي بواسطة تقنية (GC/MS)، تقدير المحتوى الفينولي الكلي والفلافونيدي الكلي، طرق دراسة الأنشطة المضادة للأكسدة والمضادة للبكتيريا، طرق دراسة الفاعلية المضادة للتآكل) وهو موضوع الفصل الأول، والنتائج التي تم الحصول عليها متبوعة بالمناقشات معروضة في الفصل الثاني.

وإختتمنا هذه الدراسة بخاتمة إحتوت كل النتائج العملية المحصل عليها.

المراجع

باللغة العربية

- [1] محمد سليم علي اششية ورنما ماجد جاموس. (2008) النباتات في الطب العربي الفلسطيني التقليدي. مركز أبحاث التنوع الحيوي و البيئة. نابلس: 352.
- [4] حسين دندوقي، (2002) دراسة الأيض الفلافونويدي والتربيني لبعض أنواع نباتات ضايات الصحراء الجزائرية. رسالة دكتوراه، جامعة منتوري قسنطينة.

باللغة الأجنبية

- [2] Laura B. (1998) Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance. Nutrition Reviews. 56 (11): 317-333.
- [3] Manoj A, Jinendra SC, Anita D and al. (2013) Green Inhibitors for Prevention of Metal and Alloys Corrosion: An Overview. Chemistry and Materials Research. 3 (6): 16-24.

الجزء النظري

الفصل الأول

الدراسة الايثنوصيدلانية حول

النبته المدروسة

1-I. عموميات حول العائلة المركبة (*Asteraceae*)

تعد العائلة المركبة أو النجمية واحدة من أكبر مجموعات النباتات المزهرة، حيث يوجد بها 1600 جنس وأكثر من 25000 نوع [2،1]. تنتشر نباتات هذه العائلة على نطاق واسع في المناطق المدارية والمعتدلة في جنوب وشرق قارتي آسيا وإفريقيا، وخاصة في مدغشقر وأمريكا الجنوبية، معظم نباتات هذه العائلة هي أعشاب سنوية أو معمرة وقد تظهر في شكل شجيرات، ونادرا ما نجد لها كأشجار يصل طولها إلى 30m [4،3]. هناك 109 جنسًا و 408 نوعًا من العائلة المركبة في الجزائر. هذه الأخيرة ذو أهمية اقتصادية كبيرة، لأنها تحتوي على نباتات غذائية كالخس، الخرشوف وعباد الشمس والعديد من الأنواع الأخرى المستخدمة للزينة كالأقحوان والزينيا، بالإضافة إلى البعض الآخر المستخدم في الصيدلة كالبابونج (*Matricaria chamomilla* L. و *Anthemis nobilis* L.) وحشيشة السعال (*Tussilago farfara* L.) [6،5].

2-I. الجنس *Senecio*

1-2-I. عموميات حول الجنس *Senecio*

يعد الجنس *Senecio* واحد من أكبر الأجناس في النباتات المزهرة، ويشمل أكثر من 1500 نوعا من الأعشاب والأشجار العطرية في جميع أنحاء العالم [8،7]. تظهر نباتات هذا الجنس اختلافات مورفولوجية كبيرة ربما بسبب مواطنها المتنوعة للغاية و تعتبر المصدر الرئيسي لقلويدات البيروليزيدين (*Pyrrolizidine*) النشطة بيولوجيا والسيكويترينات (*Sesquiterpenoids*) وهذه هي المكونات النباتية المسؤولة عن جميع الأنشطة الدوائية تقريبًا لهذا الجنس [10،9]. بعض الأنواع من *Senecio* لها تأثير سلبي في العديد من البلدان الزراعية، لأنها مسؤولة عن الوفيات التي تحدث للماشية أكثر من أي نبات سام آخر، تم إحصاء 18 نوعا للجنس *Senecio* في الجزائر [12،11].

2-2-I. الاستعمالات العلاجية للجنس *Senecio*

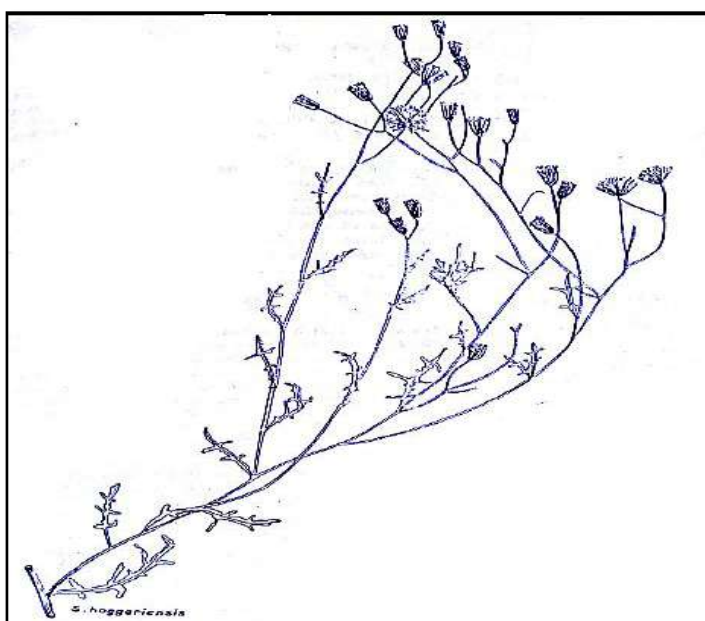
تم استخدام العديد من الأنواع النباتية لهذا الجنس في الطب الشعبي لعلاج أمراض مختلفة و خاصة لعلاج: الزحار، التهابات، الروماتيزم، السرطان، السعال، الربو، التهاب الشعب الهوائية و آلام العضلات... الخ، كما هو موضح في الجدول (1-I) [10].

الجدول (1-I): بعض الأنواع المستعملة من الجنس *Senecio* في الطب الشعبي.

| المرجع | الهدف من استعماله في الطب التقليدي | النوع النباتي |
|--------|--|-----------------------------|
| [10] | علاج الزحار، التهاب الملتحمة و الأورام | <i>Senecio aryunensis</i> |
| [10] | علاج الالتهاب و الروماتيزم | <i>Senecio canescens</i> |
| [10] | علاج الاضطرابات الهضمية و السعال | <i>Senecio graveolensis</i> |
| [13] | علاج الجروح، الحمى، السعال و الأمراض الجلدية | <i>Senecio nudicaulis</i> |
| [14] | علاج مرض السكري و العيوب الرئوية | <i>Senecio biafrae</i> |

3-I. الوصف المورفولوجي لنبات *Senecio hoggariensis*

هي عشبة سنوية ذات سيقان منتصبه للغاية، يصل طولها أحيانا إلى 50cm، لكن في كثير من الأحيان يكون أقل من ذلك. أوراقها لحمية ومقطعة للغاية، مع فصوص خطية في بعض الأحيان. سيقانها تحمل أزهار طويلة ذات رؤوس ذهبية صفراء. نادرا ما نلاحظ اللون الأرجواني لأزهار هذا النوع، كما هو موضح في الشكلين (1-I) و (2-I). يطلق عليها اسم تيماساسويت (*Témasaswit*) لدى قبائل الطوارق في جانت [15].



الشكل (1-I): رسم توضيحي للأجزاء الهوائية لنبات *S. hoggariensis*



الشكل (2-1): صور فوتوغرافية لنبات *S. hoggariensis*

4-I. التصنيف النظامي للنبات

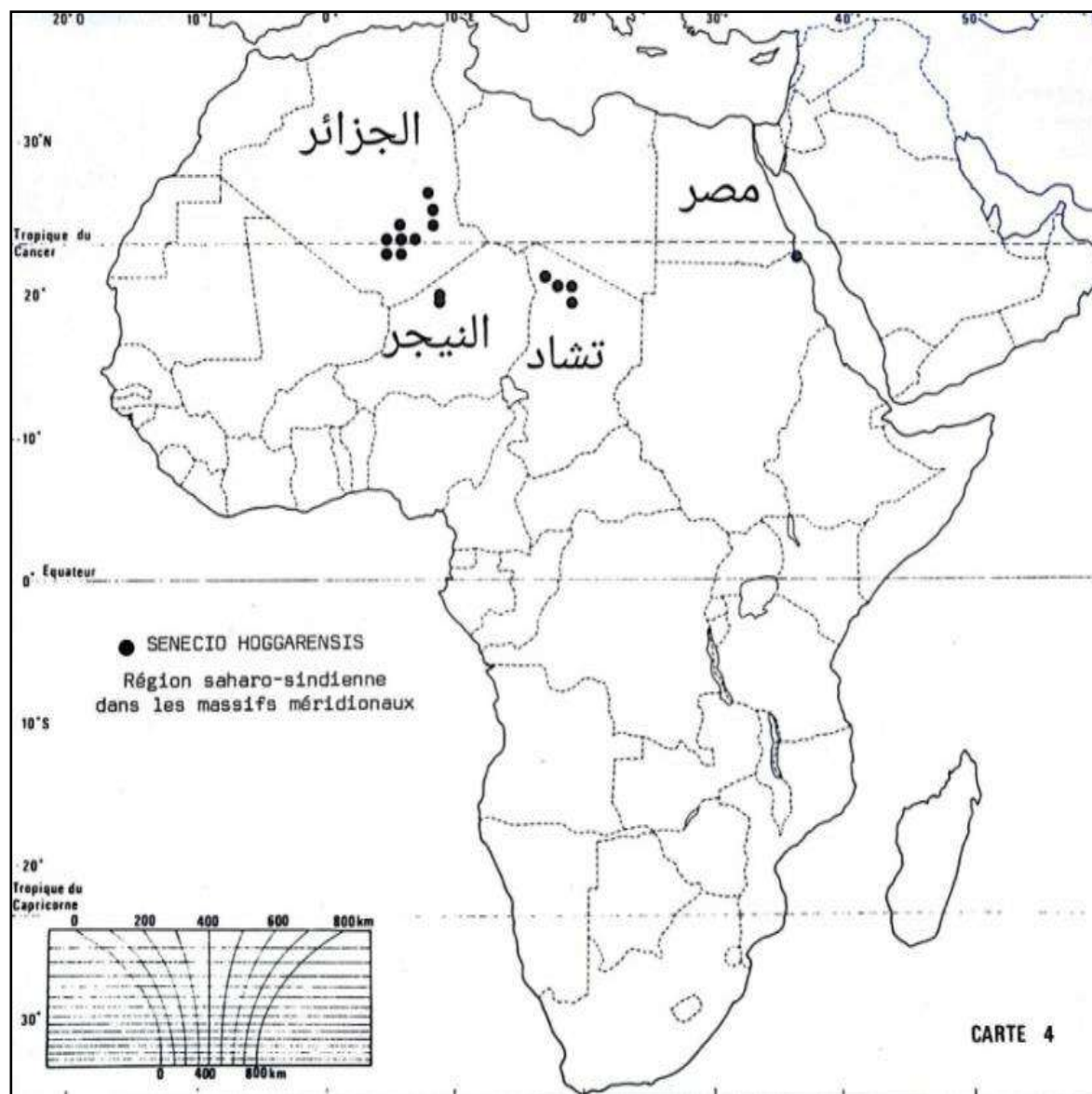
تم تشخيص نبات *S. hoggariensis* من طرف الأستاذ الدكتور عيدود عمار بقسم العلوم الزراعية في كلية علوم الطبيعة والحياة بجامعة قاصدي مرباح - ورقلة، حيث أعطى التصنيف النظامي الموضح في الجدول (2-I).

الجدول (2-I): التصنيف النظامي لنبتة *S. hoggariensis*

| | | |
|--|-------------------|-----------------|
| Plantae | النباتات | المملكة |
| Tracheobionta | النباتات الوعائية | المملكة الفرعية |
| Spermatophyta | البذريات | فوق الشعبة |
| Mangoliophyta | كاسيات البذور | الشعبة |
| Mangliopsida | ذوات الفلقتين | الصف |
| Asteridea | | تحت الصف |
| Asterales | النجميات | الرتبة |
| Asteraceae | النجمية (المركبة) | العائلة |
| <i>Senecio L.</i> | . | الجنس |
| <i>Senecio hoggariensis Batt. & Trab</i> | | النوع |

5-I. التوزيع الجغرافي لنبات *S. hoggariensis*

يعد النبات المدروس شائع على مستوى منطقة الصحراء الجنوبية الكبرى في إفريقيا وخاصة في البلدان التالية: الجزائر (منطقة الهقار والطاسيلي)، النيجر، تشاد ومصر وهذا ما يظهره الشكل (3-I) [16].



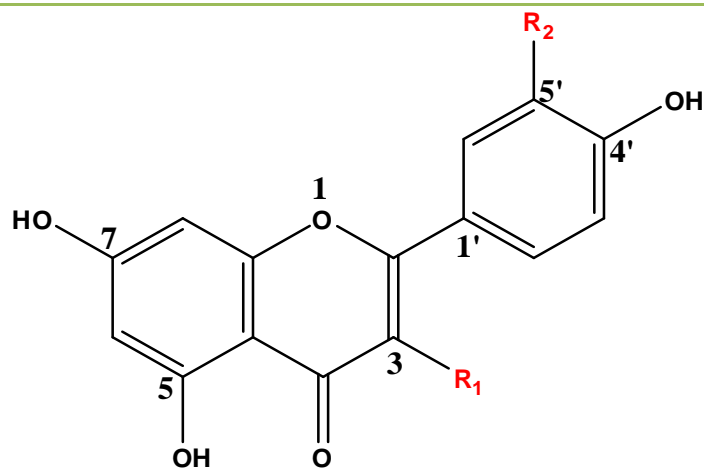
الشكل (3-I): خريطة التوزيع الجغرافي لنبات *S. hoggarensis* في الجزائر وإفريقيا.

6-I. الدراسات السابقة لنبات *S. hoggarensis*

في عام 1981، قام الباحثين (Ragaa Mansour) و (Nabiel. Saleis) بعزل ثلاث مركبات فلافونيدية من

المستخلص الهيدروكولي لنبات *S. hoggarensis* و الصيغ الكيميائية لهذه الفلافونيدات موضحة في الجدول (3-I) [17].

الجدول (3-I): الفلافونيدات المفصولة من نبات *S. hoggariensis*



| المركب | R ₁ | R ₂ |
|-----------------------------|----------------|------------------|
| Quercetin-3-glucoside | Glucoside | OH |
| Isorhamnetin 3-rutinoside | Rutinoside | OCH ₃ |
| Isorhamnetin 3-monosulphate | Sulphate | OCH ₃ |

المراجع

باللغة العربية

- [2] محمد عثمان موسى. (2018) التشريح المقارن لحوامل النورات الزهرية لأنواع من نباتات العائلة المركبة Compositae (Asteraceae). المجلة العراقية لدراسات الصحراء. 8(2): 66-88.

باللغة الأجنبية

- [1] Fathi GA, and Mohammed HM. (2017) Floristic Analysis of the Family Asteraceae in Libya Depending on Flora of Libya. American Journal of Life Science Researches. 5(4): 170-183.
- [3] Rahman AHMM, Alam MS, Khan SK, and al. (2008) Taxonomic Studies on the Family Asteraceae (Compositae) of the Rajshahi Division. Research Journal of Agriculture and Biological Sciences. 4(2): 134-140.
- [4] Kadereit JW and Jeffrey C. (2007) The families and genera of vascular plants. Springer. Verlag Berlin Heidelberg: 635.
- [5] Meriem K, Takia L, Messaoud R and al. (2017) Chemical Composition, Antimicrobial Activity of Essential oil and Chromosome Number of *Senecio jacobaea* L. from Algeria. International Journal of Pharma Research and Health Sciences Available online. 5(2):1672-1678.
- [6] Naima B. (2013) Etude phytochimique et pharmacologique de plantes médicinales Algériennes *Genista ulicina* Spach (Fabaceae) et *Chrysanthemum macrocarpum* (Sch. Bip.) Coss. & Kralik ex Batt (Asteraceae). Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1: 270.
- [7] Stéphane A, Julien P, Jean C and al. (2015) Essential-Oil Composition and Chemical Variability of *Senecio vulgaris* L. from Corsica. Chemistry and Biodiversity. 12: 752-766.
- [8] Lawal AO and Oyedeji OA. (2009) Chemical Composition of the Essential Oils of the Flowers, Leaves and Stems of Two *Senecio polyanthemoides* Sch. Bip. Samples from South Africa. Molecules. 14: 2077-2086.
- [9] Sudha J. (2016) Volatile organic metabolites and their importance in *Senecio* L. (Senecioneae: Asteraceae). Botanica Orientalis – Journal of Plant Science. 10: 12–18.

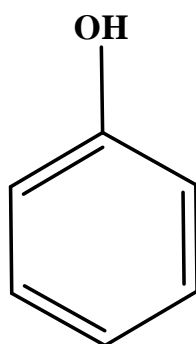
-
- [10] Darshan S, Satish CS and Manisha DS. (2017) chemical and potential biological perspectives of genus *Senecio* [Asteraceae]. *European journal of pharmaceutical and medical research*. 4(11): 200-222.
- [11] Yan Y, Lei Z, Yu-Fang W, and al. (2011) Chemical and Pharmacological Research on Plants from the Genus *Senecio*. *Chemistry and biodiversity*. 8: 13-72.
- [12] Kenoufi M, Lograda T, Chalard P, and al. (2016) Chemical Composition, Antimicrobial Activity and Chromosome Number of *Senecio giganteus* Desf. from Algeria. *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research*. 8(11): 1772-1777.
- [13] Pankaj S and Shah GC. (2014) Composition and antioxidant activity of *Senecio nudicaulis* Wall. ex DC. (Asteraceae): a medicinal plant growing wild in Himachal Pradesh, India. *Natural Product Research*. 3.
- [14] Landry LL, Bruno PT, Bayala B. (2012) Effect of the aqueous extract of *Senecio bialfrae* (Oliv. & Hiern) J. Moore on sexual maturation of immature female rat. *BMC Complementary and Alternative Medicine*. 12(36): 9.
- [15] Benchelah AC, Bouziane H, Maka M and al. (2000) *Fleurs du sahara*. Ibis Press. Paris: 237.
- [16] Lebrun JP. (1977) *Elements pour un Atlas des plantes vasculaires de l'Afrique seche*. Maisons Alfort. France.
- [17] Ragaa MAM and Nabil AMS. (1981) Flavonoids of three local *Senecio* species. *Phytochemistry*. 20(5): 1180-1181.

الفصل الثاني

المركبات الفينولية

1-II. تعريف المركبات الفينولية

هي مستقلبات ثانوية تشكل واحدة من أكثر مجموعات المواد الفعالة شيوعًا وانتشارًا في النباتات. إذ تشير المصطلحات العامة "المركبات الفينولية" أو "عديدات الفينول" إلى وجود أكثر من 8000 مركب في المملكة النباتية، تحتوي على حلقة عطرية واحدة على الأقل حاملة لمجموعة هيدروكسيلية واحدة أو أكثر، بما في ذلك المشتقات الوظيفية (استر، إيثر، جليكوزيدات وغيرها). وهي من أصل نباتي يتم إنتاجها عبر مسار حمض الشيكيميك (shikimic acid). تحتوي هذه المركبات الفينولية على مجموعات متنوعة من الهياكل الكيميائية، تتنوع من جزيئات بسيطة مثل: الأحماض الفينولية إلى مركبات بوليمرية معقدة جدا مثل: العفصيات [4-1].



الشكل (1-II): الوحدة الأساسية للمركبات الفينولية.

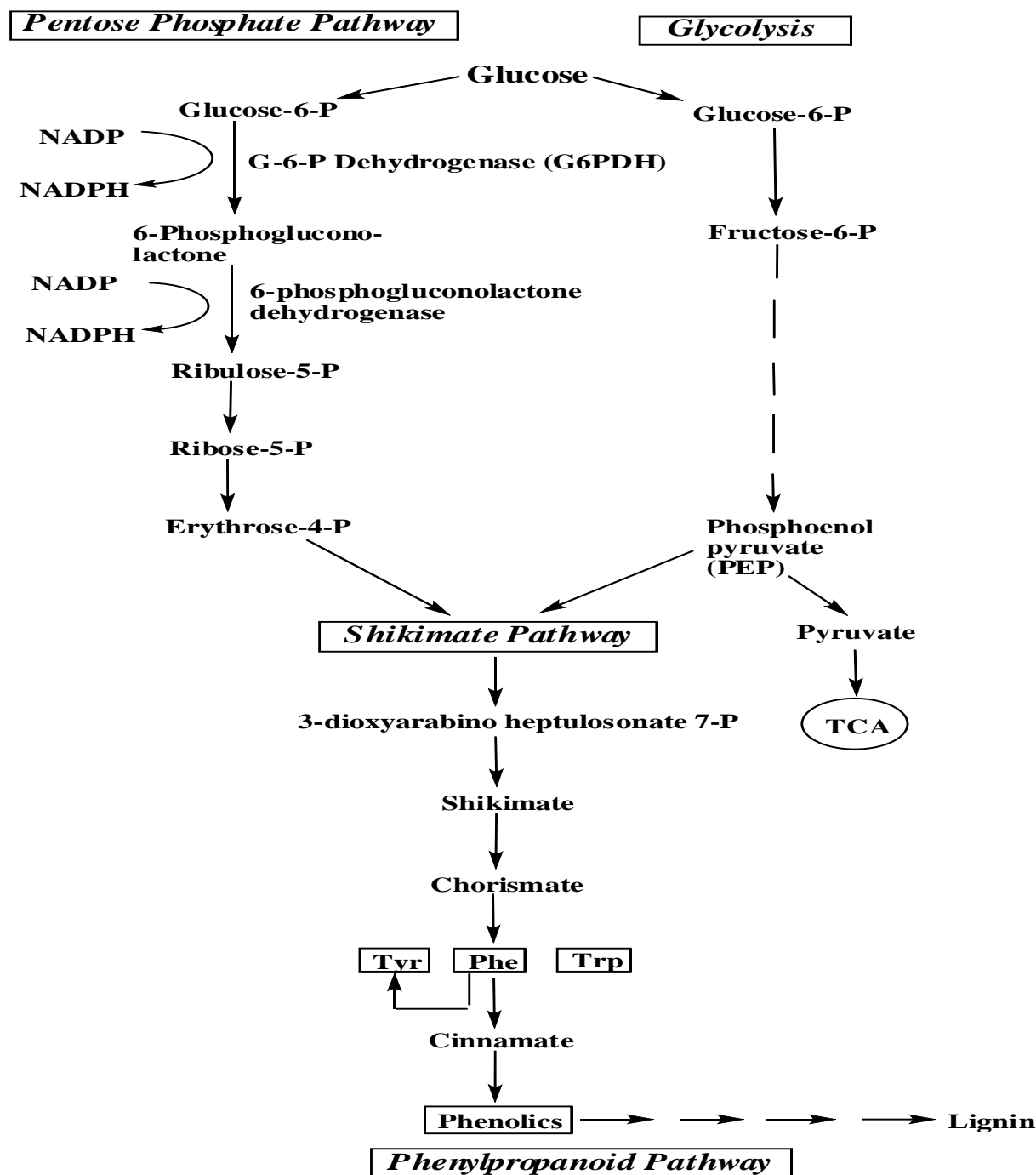
تلعب المركبات الفينولية في النباتات دورًا هامًا في الدفاع ضد الأشعة فوق البنفسجية والهجمات الناتجة عن الأمراض والطفيليات والحيوانات المفترسة، وكذا المساهمة في صبغة النبات، بالإضافة إلى وجودها في جميع أعضائه، وبالتالي فهي جزء لا يتجزأ من النظام الغذائي البشري [5].

2-II. الاصطناع الحيوي للمركبات الفينولية

يتم إنتاج المركبات الفينولية من خلال مسار حمض الشيكيميك للنباتات وفوسفات البننتوز (Pentose Phosphate) من خلال استقلاب فينيل البروبانويد (Phenylpropanoid)، حيث تصنع بدءًا بالجلوكوز عبر مسار فوسفات البننتوز وتحويله من جليكوز-6-فوسفات إلى ريبيلوز-5-فوسفات بواسطة إنزيم جليكوز-6-فوسفات دي هيدروجيناز (G6PDH) و الذي بدوره يحول عبر سلسلة من التفاعلات إلى اريثروز-4-فوسفات إلى جانب فوسفو اينول بيريفات (phosphoenolpyruvate) الناتج

عن عملية تحلل السكر (glycolysis)، واللذان يستخدمان بعد ذلك من خلال مسار فينيل البروبانويد لتوليد المركبات الفينولية

بعد توجيههما إلى مسار حمض الشيكيميك لإنتاج فينيل الألائين (phenylalanine)، وهذا ما يظهره الشكل (2-II) [7،6].



الشكل (2-II): الاصطناع الحيوي للمركبات الفينولية عبر مسارات فوسفات البنترول، حمض الشيكيميك و فينيل بروبانويد

في النباتات.

3.II. تصنيف المركبات الفينولية

يمكن تقسيم المركبات الفينولية إلى ثلاث مجموعات رئيسية: الفينولات البسيطة (simple phenolics) والأحماض الفينولية (phenolic acids)، مشتقات حمض الهيدروكسي سيناميك (hydroxycinnamic acids) والفلافونيدات (flavonoids)، بالإضافة إلى ذلك فقد أعطى العالم هاربون (Harborne) سنة 1989، تصنيفا آخر وفقا لعدد الكربونات كما هو موضح في الجدول (I-II) [9،8].

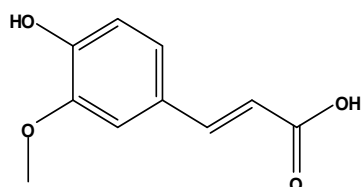
الجدول (I-II): تصنيف المركبات الفينولية.

| الصنف | الهيكل الأساسي |
|--|--|
| الفينولات البسيطة، البنزوكينونات (benzoquinones) | C ₆ |
| الأحماض الفينولية | C ₆ -C ₁ |
| أحماض فينيل الأسيتيك (phenylacetic acids)، الاستيوفينون (acetophenone) | C ₆ -C ₂ |
| أحماض هيدروكسي سيناميك، فينيل بروبانويد، كومارينات (coumarins)، ايزوكومارينات (isocoumarins)، كرومونات (chromones) | C ₆ -C ₃ |
| نפטوكينونات (naphthoquinones) | C ₆ -C ₄ |
| إيكسانثونات (xanthenes) | C ₆ -C ₁ -C ₆ |
| الستيلبنات (stilbenes)، انثراكينونات (anthraquinones) | C ₆ -C ₂ -C ₆ |
| الفلافونيدات، ايزوفلافونيدات | C ₆ -C ₃ -C ₆ |
| اللجنانات (lignans)، نيوليغنانات (neolignans) | (C ₆ -C ₃) ₂ |
| الفلافونيدات الثنائية (biflavonoids) | (C ₆ -C ₃ -C ₆) ₂ |
| اللجنينات (lignins) | (C ₆ -C ₃) _n |
| العفصيات المكثفة (condensed tannins) (proanthocyanidins or flavolans) | (C ₆ -C ₃ -C ₆) _n |

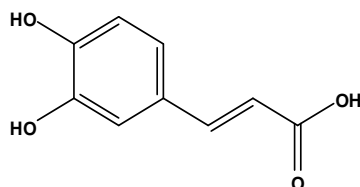
1.3.II. الأحماض الفينولية

تعد أحماض الفينول ثاني أكبر مجموعة في المركبات الفينولية الموزعة على نطاق واسع في الأغذية ذات الأصل النباتي ويمكن العثور عليها بكميات كبيرة في الفواكه مثل: الفراولة والتوت، كما أنها موجودة في الخضروات مثل: الملفوف الأحمر، الخيار، الجزر والشمندر. يتم تصنيفها إلى قسمين [10]:

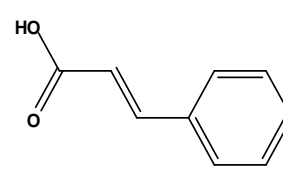
(أ) أحماض فينولية مشتقة من حمض السيناميك (cinnamic acid) وهي الأكثر انتشارا لتواجدها في أغلب أجزاء نبات الفواكه، إذ تتركز أكثر في قشوره وأوراقه.



ferulic acid



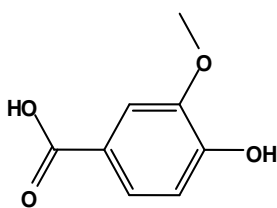
caffeic acid



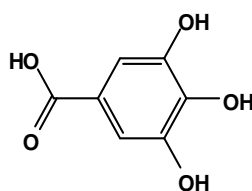
cinnamic acid

الشكل (3-II): بعض الأمثلة عن الأحماض الفينولية المشتقة من حمض السيناميك.

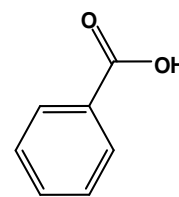
(ب) أحماض فينولية مشتقة من حمض البنزويك (benzoic acid) تعمل على تكوين بني معقدة مثل: العفصيات



vanillic acid



gallic acid



benzoic acid

الشكل (4-II): بعض الأمثلة عن الأحماض الفينولية المشتقة من حمض البنزويك.

2-3-II. العفصيات

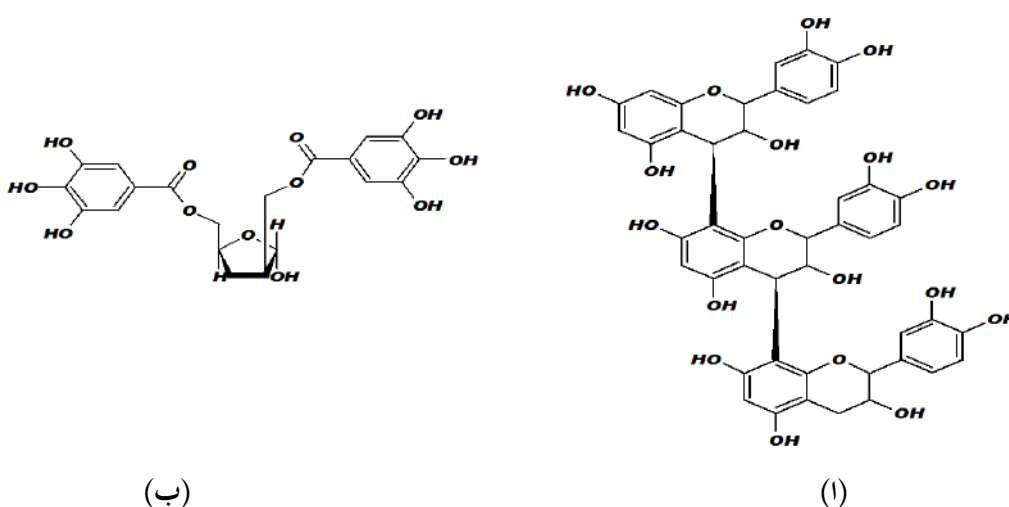
مصطلح "العفص" مشتق من الكلمة الفرنسية "tanin" أي المادة المستخدمة في دباغة الجلود. ويطلق هذا الاسم على أي مركب من عديدات الفينول له العديد من المجموعات الهيدروكسيلية ومجموعات وظيفية أخرى مثل: الكربوكسيلات ليشكل معقدات قوية مع البروتينات والجزينات الكبيرة. للعفصيات أوزان جزيئية تتراوح بين 500 و 3000 جزيئية، يتواجد تقريبا في كل النباتات في جميع أنحاء العالم ويكون بكميات كبيرة في لحاء الأشجار، حيث يعمل على حمايتها من هجمات الكائنات الحية الدقيقة، بغض النظر عن استخدامه في دباغة الجلود فهو يستخدم أيضا في الصباغة، التصوير الفوتوغرافي، تكرير النبيذ وكعقاقير في الطب وينقسم إلى قسمين مختلفين من حيث التركيب والأصل البيولوجي [11]:

(أ) العفصيات المتحللة

هي مستقبلات ثانوية، ينتج عن أكسدتها أو بلمرتها أسترات حمض الغاليك مع الجلوكوز، قابلة للذوبان في الماء ولها القدرة على ترسيب القلويدات والبروتينات، توجد عادة في: جذور، سيقان و ذور أشجار العنب [12،13].

(ب) العفصيات المكثفة

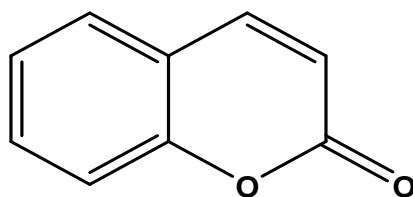
تعد الأكثر انتشارا في المملكة النباتية من العفصيات المتحللة وهي عبارة عن بوليميرات فلافونيد مرتبطة بروابط C-C وأحيانا C-O-C. تتواجد في بعض الأطعمة مثل: القهوة، الشاي، التوت البري، العنب... الخ [13].



الشكل (5-II): أمثلة عن الهياكل الكيميائية (أ) للعفصيات المكثفة و (ب) العفصيات المتحللة.

3-3-II. الكومارينات

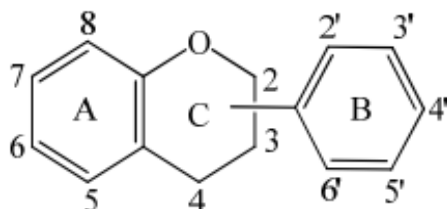
تم عزل أول جزئ من الكومارينات من قبل الباحث فوكل (Vogel) من حبوب التونكا. تنشأ الكومارينات من دمج حلقة بيرون مع حلقة بنزن، وهي موجودة في منتجات طبيعية مختلفة مثل: حبوب التونكا، الوارفارين وأوراق البرسيم. تم استخراج أكثر من 300 مركب كوماريني من مصادر طبيعية، تختلف هذه المركبات لها تطبيقات متنوعة، أما بالنسبة للخواص الفيزيائية فهي مركبات بلورية بيضاء ومتطايرة تنبعث منها رائحة الفانيليا ولها درجة انصهار تتراوح بين 341K و 344K [14].



الشكل (6-II): الوحدة الأساسية في تكوين المركبات الكومارينية.

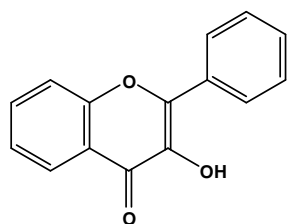
4-3-II. الفلافونيدات

هي من أهم المنتجات الطبيعية، فهي تنتمي إلى المستقلبات الثانوية النباتية ذات البنية الفينولية، التي توجد على نطاق واسع في: الفواكه، الخضروات وبعض المشروبات. فهي المسؤولة عن لون ورائحة الزهور في النباتات وفي الفواكه لجذب الملقحات، تعمل أيضا كمرشحات للأشعة فوق البنفسجية وتحمي النباتات من مختلف الضغوط الحيوية واللاحيوية [15]. الفلافونيدات هي مركبات ذات وزن جزيئي منخفض، تتكون من 15 ذرة كربون موزعة على الشكل C₆-C₃-C₆، المكون من حلقتين عطريتين مرتبطين بثلاث كربونات المشكلة للحلقة غير المتجانسة [16].

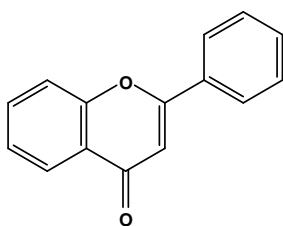


الشكل (7-II): الوحدة البنائية للفلافونيدات.

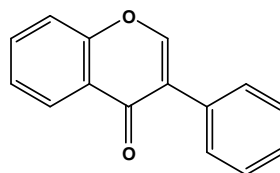
يمكن تقسيم الفلافونيدات إلى مجموعات فرعية مختلفة اعتمادًا على كربون الحلقة C المرتبطة بالحلقة B ودرجة عدم التشبع والأكسدة للحلقة C. تسمى الفلافونيدات التي توجد بها الحلقة B في الموضع 3 من الحلقة C بالايوزوفلافون (isoflavons). وتسمى تلك التي ترتبط فيها الحلقة B في الموضع 4 بالنيوفلافونيدات (neoflavonoids)، بينما تلك التي ترتبط فيها الحلقة B في الموضع 2 يمكن تقسيمها إلى عدة مجموعات فرعية بناءً على الخصائص الهيكلية للحلقة C وهي: الفلافون، الفلافونول، الفلافانول، الفلافانول، الفلافانول، الكاتشين، الأنتوسيانين والشالكون كما هو موضح في الشكل (8-II) [15].



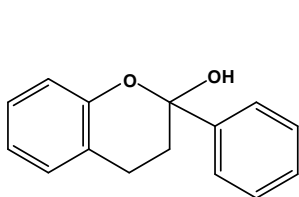
flavonol



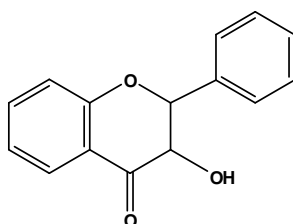
flavone



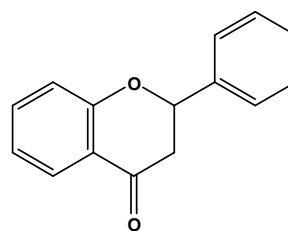
isoflavone



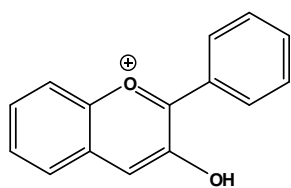
flavanol



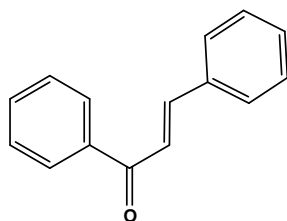
flavanone



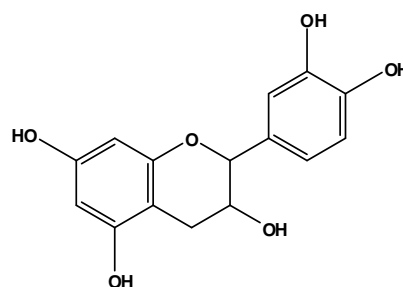
flavanone



anthocyanidin



chalcone

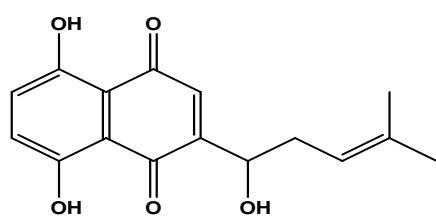


catechin

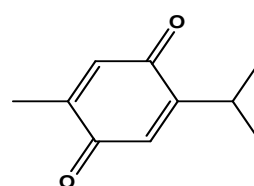
الشكل (8-II): صيغ الهياكل الأساسية للفلافونيدات.

5-3-II. الكينونات

هي منتجات طبيعية مثيرة للاهتمام منتشرة في الطبيعة، تتواجد في: النباتات، الفطريات، البكتيريا وفي المملكة الحيوانية أيضًا. 1،4-بنزوكينون أو بارا بنزوكينون هو الهيكل الأساسي للمركبات الكينونية. تلعب الكينونات دورًا محوريًا في الوظائف البيولوجية بما في ذلك الفسفرة التأكسدية ونقل الإلكترونات في عمليات التمثيل الغذائي الأولية مثل: التركيب الضوئي والتنفس [18،17].



Shikonin

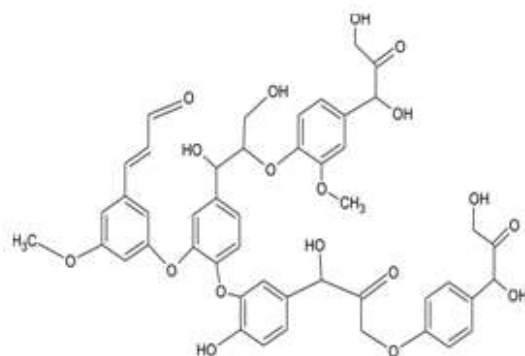


Thymoquinone

الشكل (9-II): بعض الأمثلة عن المركبات الكينونية.

6-3-II. اللجنينات

اللجنين هو أحد المكونات الرئيسية لجدار الخلية النباتية وهو بوليمار فينولي طبيعي ذو وزن جزيئي كبير، معقد التركيب والبنية، يستخدم في إنتاج مواد جديدة بسبب وجود مجموعات الهيدروكسيل الفينولية والأليفاتية في هيكلها وهذه الميزة تجعل منها مركبات قابلة للتعديل الكيميائي. يدخل في أنشطة بيولوجية مختلفة مثل: تقليل نسبة الكوليسترول في الدم عن طريق الارتباط بالأحماض الصفراوية في الأمعاء [20،19].



الشكل (10-II): الهيكل الكيميائي للجنين.

II-4. الخصائص البيولوجية للمركبات الفينولية

أكدت الأبحاث أن للمركبات الفينولية العديد من الخصائص الفسيولوجية، مثل: الفاعلية المضادة للحساسية والتهاب المفاصل ولالتهابات وللميكروبات وللتخثر، بالإضافة إلى ذلك، اثبت عدد كبير من الفينولات، وخاصة الأحماض الفينولية قدرتها المضادة لارتفاع ضغط الدم وتثبيط الإنزيم المحول للأنجيوتنسين (Angiotensin) بما في ذلك حمض الغاليك، حمض الكلوروجينيك وحمض الكافيك [21،16].

وأظهرت المركبات الفلافونيدية العديد من الأنشطة البيولوجية منها: الفاعلية المضادة للتهابات، المضادة للميكروبات، تثبيط الإنزيم، المضادة للأكسدة والمضادة للتسمم الخلوي، كما أنها يمكن أن تشترك مع العفصيات في القدرة على العمل كمضادات للأكسدة من خلال كبح الجذور الحرة [23،22].

اثبت يوكوزاوا (Yokozawa) وآخرون أن نشاط الكبح للعفصيات يزداد مع زيادة عدد مجموعات الغالويل (galloylgroup)، الوزن الجزيئي ووجود بنية اورثو-هيدروكسيل [24]. بالإضافة إلى ذلك وصفت الدراسات الحديثة قدرة العفصيات على تعزيز امتصاص الجلوكوز ومنع تكوين البروتينات الدهنية، وبالتالي فهي أدوية محتملة لعلاج داء السكري غير المعتمد على الأنسولين [26،25].

اشتهرت العديد من مركبات الكومارين و مشتقاتها بخصائصها المميزة في كسح أنواع الأكسجين التفاعلية، وقد وجد أنها تعمل كمثبطات لإنزيمات الأكسدة الحلقية وأكسدة الشحوم في مسار حمض الأراكيدونيك لإزالة الالتهاب [27]، كما اظهر مركب الديكومارول (dicoumarol) كأول مركب كوماريني نشاطه المثبط لتخثر الدم، والذي طور فيما بعد إلى عقار الوارفارين [28،25].

المراجع

- [1] Sytar O, Brestic M, Rai M, and al. (2012) Plant phenolic compounds for food, pharmaceutical and cosmetics production. *Journal of Medicinal Plants Research*. 6(13): 2526-2539.
- [2] María EC, Marta F, Pilar S. (2011) Phenolic Compounds in Brassica Vegetables. *Molecules*. 16: 251-280.
- [3] Monica G, Sandra VV, Patricia IO. (2010) Antioxidant actions of flavonoids: Thermodynamic and kinetic analysis. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 501: 23–30.
- [4] Rong T. (2010) Chemistry and Biochemistry of Dietary Polyphenols. *Nutrients*. 2: 1231-1246.
- [5] Jin D and Russell JM. (2010) Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties. *Molecules*. 15: 7313-7352.
- [6] Derong L, Mengshi X, Jingjing Zhao and al. (2016) An Overview of Plant Phenolic Compounds and Their Importance in Human Nutrition and Management of Type 2 Diabetes. *Molecules*. 21 (1374): 19.
- [7] Reena R, Yuan-Tong L and Kalidas S. (2004) Phenolics, their antioxidant and antimicrobial activity in dark germinated fenugreek sprouts in response to peptide and phytochemical elicitors. *Asia Pac J Clin Nutr*. 13 (3):295-307.
- [8] Chi TH, Chang YL and Mou TH. (1992) Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health I. American Chemical Society. Washington: 338.
- [9] DEY PM and HARBORNE JB. (1989) *Methods in plant biochemistry*. academic press limited. San Diego: 552.
- [10] Leo MLN. (2018) *Phenolic Compounds in Food* . Taylor & Francis Group. New York: 430.
- [11] Praveen KA, Kumud U. (2012) Tannins are Astringent. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*. 1(3): 45-50.
- [12] Pietro B, Panagiotis A, Marta G and al. (2008) Antimicrobial and Antiviral Activity of Hydrolysable Tannins. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 8: 1179-1187.
- [13] CHERYL AC. (2016) *Tannins*. Nova Science. New York: 190.
- [14] Santhosh P. (2016) *Advances in Structure and Activity Relationship of Coumarin Derivatives*. Elsevier: 182.

- [15] Panche AN, Diwan AD and Chandra SR. (2016) Flavonoids: an overview. *Journal of nutritional science*. 5 (47): 15.
- [16] TERESA GC, ANA GD AND EVA PP. (2017) Phenolic compounds. Nova Science Publishers. New York: 245.
- [17] Telma LGL, Francisco JQM, Allana KLS and al. (2007) Quinones from plants of northeastern Brazil: structural diversity, chemical transformations, NMR data and biological activities. *Natural Product Research*. 21 (6): 529–550.
- [18] Ignatious A, Rahul J, Pushpa P and Pardasani RT. (2011) Recent Advances in 1,4-Benzoquinone Chemistry. *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (3): 385-421.
- [19] Qingquan L, Le L and Luqing Z. (2018) Lignins: Biosynthesis and Biological Functions in Plants. *International Journal of molecular sciences*. 19 (335): 16.
- [20] Maria PV and Montserrat M. (2017) Lignins and Their Derivatives with Beneficial Effects on Human Health. *International Journal of molecular sciences*. 18 (1219): 15.
- [21] Riadh K, Wided M, Ahmed D and al. Salinity effects on polyphenol content and antioxidant activities in leaves of the halophyte *Cakile maritime*. *Plant Physiology and Biochemistry*. 45: 244-249.
- [22] Cushnie TPT and Andrew JL. (2005) Antimicrobial activity of flavonoids. *International Journal of Antimicrobial Agents*. 26: 343–356.
- [23] Lodovici M, Guglielmi F, Casalini C and al. (2001) Antioxidant and radical scavenging properties in vitro of polyphenolic extracts from red wine. *Eur J Nutr*. 40 (74): 74-77.
- [24] Takako Y, Cui PC, Erbo D and al. (1998) Study on the Inhibitory Effect of Tannins and Flavonoids against the 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl Radical. *Biochemical Pharmacology*. 56: 213–222.
- [25] David MP, Patrícia V, José AP and al. (2009) Phenolics: From Chemistry to Biology. *Molecules*. 14: 2202-2211.
- [26] Muthusamy VS, Anand S, Sangeetha KN and al. (2008) Tannins present in *Cichorium intybus* enhance glucose uptake and inhibit adipogenesis in 3T3-L1 adipocytes through PTP1B inhibition. *Chemico-Biological Interactions*. 174: 69–78.
- [27] Rajesh GK, Geeta MK, Chandrappa MK and al. (2008) Synthesis and biological activities of some new fluorinated coumarins and 1-aza coumarins. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 43: 2178-2188.
- [28] Paul MD, (2002) *Medicinal Natural Products*. John Wiley & Sons, Ltd. England: 486.

الفصل الثالث

دراسة الفعالية البيولوجية

III-1. الفعالية المضادة للأكسدة

III-1-1. الجذور الحرة

هي نتاج الأيض الخلوي الطبيعي ويمكن تعريفها بأنها ذرة أو جزيء يحتوي على إلكترون فردي واحد أو أكثر في المدار الخارجي، إن العدد الفردي للإلكترون (إلكترونات) الجذور الحرة يجعلها غير مستقرة، قصيرة العمر وشديدة التفاعل بحيث يمكنها تجريد الإلكترونات من مركبات أخرى، أو التقاط (قنص) ذرة الهيدروجين من جزيء آخر، أو الارتباط بجزيء آخر، أو التفاعل بطرق مختلفة مع الجذور الحرة الأخرى لتحقيق الاستقرار [2،1].

III-1-2. أنواع الجذور الحرة

تصنف الجذور الحرة المشتقة من الأكسجين، النيتروجين والكبريت إلى ثلاثة أنواع وهي [3] :

(أ) أنواع الأكسجين التفاعلية: وهي عبارة تستخدم لوصف عدد من الجزيئات التفاعلية والجذور الحرة المشتقة من الأكسجين الجزيئي. يتم إنتاج معظمها كمنتج ثانوي أثناء نقل الإلكترون الميتوكوندري للتنفس الهوائي. بالإضافة إلى ذلك يتم تشكيلها كوسيط ضروري لتفاعلات الأكسدة المحفزة بالمعادن.

يؤدي الاختزال المتتابع للأكسجين بإضافة الإلكترونات إلى تكوين عدد من أنواع الأكسجين التفاعلية بما في ذلك:

بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، جذر الهيدروكسيل ($OH\cdot$) وأيون الهيدروكسيل (OH^-) [4].

(ب) أنواع النيتروجين التفاعلية: هي مجموعة فرعية من أنواع الأكسجين التفاعلية مشتقة من النيتروجين وتشمل أنيون بيروكسيد النيتروجين، أيون النيتروكسيل وأكسيد النيتروجين. على الرغم من أهميتها لمختلف الوظائف الفسيولوجية تساهم أنواع النيتروجين التفاعلية بكميات زائدة في الإجهاد التأكسدي الذي يؤدي إلى تأثيرات مرضية على الجهاز التناسلي الذكري [5].

(ج) أنواع الكبريت التفاعلية: هي جزيئات تحتوي على الكبريت النشط في الأكسدة والاختزال والتي تكون قادرة في ظل الظروف الفسيولوجية على أكسدة أو إرجاع الجزيئات الحيوية. وتشمل أكاسيد الكبريت والأحماض الكبريتية [6].

III-1-3. مصادر الجذور الحرة

يتم إنتاج الجذور الحرة من مصادر داخلية وخارجية بشكل مستمر في الخلية والبيئة ومن أهمها [7-9]:

- ✓ الأشعة فوق البنفسجية، الأشعة السينية، أشعة غاما وإشعاع الميكروويف.
- ✓ الجذور الحرة للأكسجين في الغلاف الجوي.
- ✓ تتكون أنواع الأكسجين التفاعلية من عدة مصادر مثل بيروكسيدات الدهون وإنزيم أكسدة حويصلات الميتوكوندريا (cytochrom oxidase).
- ✓ أنواع الأكسجين المتولدة من استقلاب حمض الأراكيدونيك (arachidonic acid)، الصفائح الدموية، البلعميات وخلايا العضلات الملساء.
- ✓ التفاعل مع المواد الكيميائية، أبخرة عوادم السيارات وتدخين السجائر.
- ✓ حرق المواد العضوية أثناء الطهي، حرائق الغابات و الأنشطة البركانية.
- ✓ النفايات الصناعية، المواد الكيميائية، تناول الكحول، بعض الأدوية، بعض المبيدات الحشرية ومبيدات الأعشاب، بعض الأيونات المعدنية والسموم الفطرية.

III-1-4. أضرار الجذور الحرة و الأمراض الناجمة عنها

هناك توازن في الخلايا الطبيعية بين تشكيل الجذور الحرة وإزالتها، لكن هذا التوازن يمكن أن يتحول بتشكيل المزيد من الجذور الحرة أو بانخفاض مستويات مضادات الأكسدة إلى ما يسمى بالإجهاد التأكسدي، هذا الخلل يؤدي إلى تلف الجزيئات الحيوية الهامة والخلايا، مع التأثير المحتمل على الكائن الحي كله، ويؤدي تراكم الضرر التأكسدي خلال دورة الحياة إلى الوقوع في الأمراض المرتبطة بالشيخوخة والعديد من الأمراض المزمنة المرتبطة بالعمر، بما في ذلك تصلب الشرايين، السكري، التهاب المفاصل والأمراض العصبية [10-12].

III-2. مضادات الأكسدة

عرف جون جوتريدج (John Gutteridge) وهاليويل (Halliwell) مصطلح مضادات الأكسدة بأنه أي مادة تكون موجودة بتركيزات منخفضة مقارنة مع الركيزة المؤكسدة التي تؤخر أو تمنع تأكسدها بشكل ملحوظ، إذ تمثل خط الدفاع الأول ضد أضرار الجذور الحرة [14،13].

تعمل المكونات المضادة للأكسدة في المادة النباتية كمثبطات جذرية، وتساعد في تحويل الجذور إلى أنواع أقل نشاطية وتم العثور على مجموعة متنوعة من مضادات الأكسدة في المصادر الغذائية مثل الفواكه، الخضروات والشاي، ... إلخ [15]. يمكن تصنيفها إلى نوعين رئيسيين استنادًا إلى مصدرهما، طبيعية ومصنعة.

III-2-1. مضادات الأكسدة الطبيعية

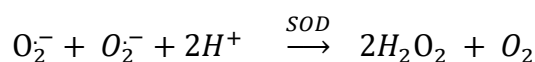
هي مركبات موجودة في الأطعمة المستهلكة دون الكثير من المعالجة مثل: الفواكه، الخضروات، المكسرات، الحبوب، البذور والأنسجة الحيوانية إلخ. وهي عبارة عن سلسلة من المركبات الكيميائية التي تتفاعل مع جذور الدهون لتحويلها إلى منتجات أكثر استقرارًا، يمكن تقسيمها أيضًا إلى فئتين، إنزيمية وغير إنزيمية [16].

III-1-2-1. مضادات الأكسدة الإنزيمية

من أهم هذه الإنزيمات:

(أ) إنزيم سوپر أكسيد الديسميتاز (Superoxide dismutase)

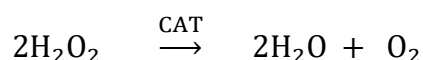
هو أول إنزيم لإزالة السموم وأقوى مضادات الأكسدة في الخلية، يعتبر مضاد أكسدة داخلي مهم يعمل كمكون في نظام الدفاع الأول ضد أنواع الأكسجين التفاعلية. ويحفز على تحويل جزيئين من جذر O_2^- إلى بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) والأكسجين الجزيئي (O_2) بمساعدة بعض المعادن، وبالتالي يجعل جذر O_2^- الضار أقل خطورة [17]. يستخدم الديسميتاز في مستحضرات التجميل ومنتجات العناية الشخصية كعنصر مضاد للشيخوخة وللأكسدة نظرًا لقدرته على الحد من أضرار الجذور الحرة للبشرة، كما أنه يساعد على التئام الجروح و يحمي من الأشعة فوق البنفسجية [18،19].



(ب) إنزيم الكاتالاز (Catalase)

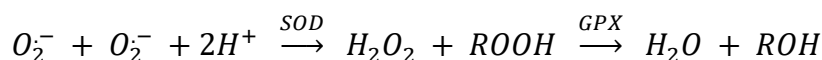
هو إنزيم مؤكسد مرجع يلعب دوراً حاسماً في إزالة أنواع الأكسجين التفاعلية مثل: بيروكسيد الهيدروجين، يتم إنتاجه غالباً كناتج ثانوي لعملية التنفس الهوائي. ونظراً لوجوده بشكل أساسي في جميع الكائنات الحية (الهوائية واللاهوائية) تم استغلاله في العديد من التطبيقات بما في ذلك: تصنيع الأغذية، النسيج، الورق، صناعة المستحضرات الصيدلانية وكذلك في مجال المعالجة الحيوية كأحد المجالات المستقبلية لتطبيقه [20].

يحفز الكاتالاز تحلل بيروكسيد الهيدروجين إلى ماء وأكسجين وفق التفاعل التالي [21]:



(ج) إنزيم جلوتاثيون بيروكسيداز (Glutathion peroxidase)

وهو إنزيم يعتمد على سيلينيوم (Se) المغذيات الدقيقة، يلعب دوراً هاماً في إرجاع بيروكسيدات الدهون والهيدروجين إلى ماء وكحول دهني كما هو موضح في التفاعل التالي [22]:



هناك أربعة أنواع فرعية لإنزيم جلوتاثيون بيروكسيداز. يتواجد النوع الأول في كل أجزاء الجسم وفي العصارة الخلوية لمعظم الخلايا، بما في ذلك خلايا الدم الحمراء، أما الثاني فهو عصاري خلوي أيضاً ولكن يقتصر تواجده في الجهاز الهضمي، ويتواجد الثالث في البلازما كبروتين سكري وبالنسبة للنوع الرابع فهو يتفاعل مع الدهون المعقدة مثل الكوليسترول والبروتينات الدهنية التي تضررت من الجذور الحرة، ويتواجد في الميتوكوندريا [23].

III-2-1-2. مضادات الأكسدة غير إنزيمية

وهي نوعان:

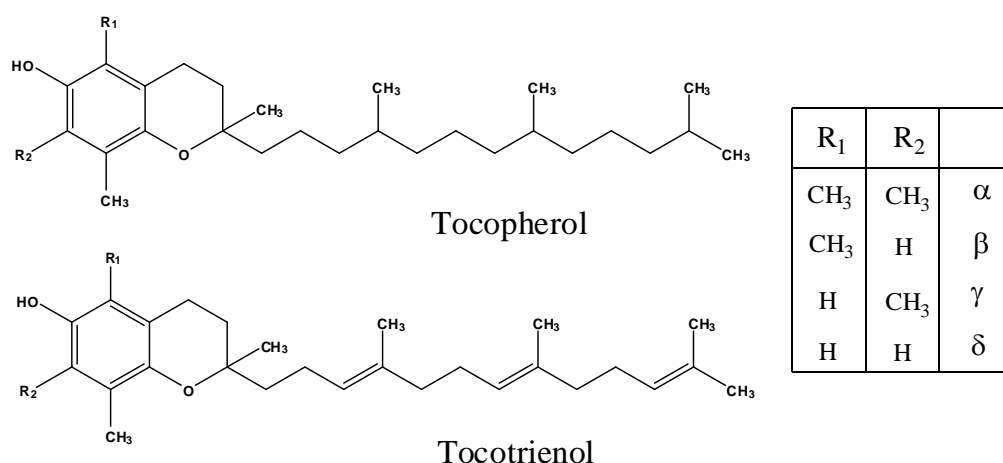
(أ) مضادات الأكسدة ذات التأثير المباشر: والتي تلعب دوراً مهماً للغاية في الدفاع ضد الإجهاد التأكسدي. معظمها

مشتقة من مصادر غذائية، بما في ذلك: حمض الأسكوربيك، حمض اللبويك، عديدات الفينول والكاروتينات.

(ب) مضادات أكسدة ذات التأثير غير المباشر: وتتمثل في عوامل الاستخلاص نذكر منها [24]:

✓ الفيتامين هـ (Vitamin E)

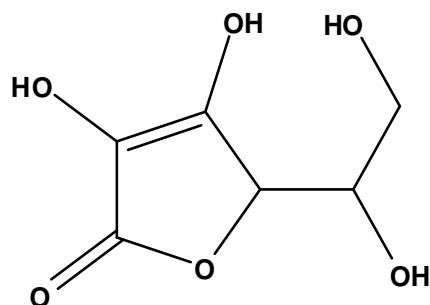
يشتمل المصطلح العام للفيتامين (هـ) على مجموعتين رئيسيتين من الجزيئات: توكوفيرول (Tocopherols) وتوتريينول (Tocotrienols)، يحتوي كل منهما على 4 أصناف α ، β ، γ و δ ، يصنع من قبل النباتات ويتم الحصول عليه من خلال مصادر غذائية، من أهمها: المكسرات، السبانخ، الحبوب، زيت الزيتون وزيت عباد الشمس، له العديد من الأدوار المهمة داخل الجسم بسبب نشاطه المضاد للأكسدة وقد اثبت فاعليته ضد العديد من الأمراض بما في ذلك السرطان، الشيخوخة، التهاب المفاصل وإعتام عدسة العين [25-28].



الشكل (1-III): هياكل مختلف أصناف الفيتامين هـ.

✓ الفيتامين ج (Vitamin C)

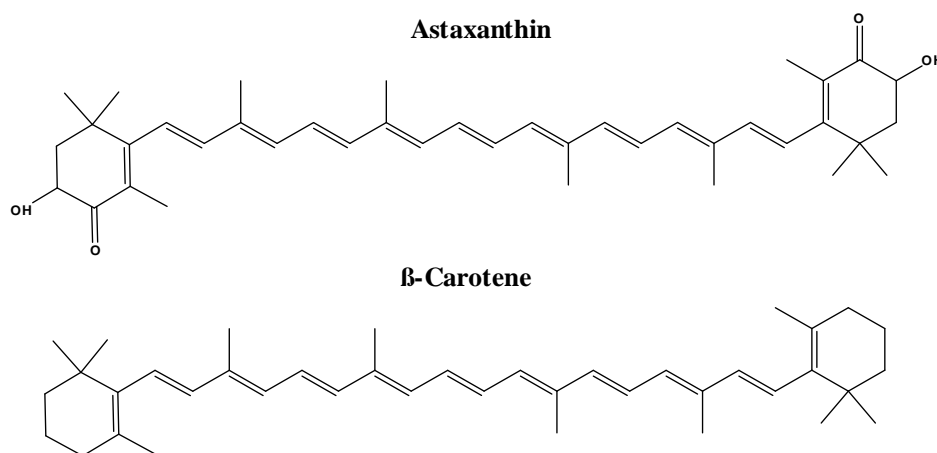
يعرف أيضا باسم حمض الأسكوربيك، وهو عبارة عن لاكتون بستة كربونات يتم تصنيعه من الجلوكوز لدى العديد من الحيوانات. قابل للذوبان في الماء، وهذا ما يمنحه القدرة على اقتناص الجذور الحرة الموجودة فيه، بسبب نقصه داء الإسقربوط للبشر ووجوده بكميات كبيرة يخفف من خطر الإصابة بسرطان المعدة، إذ يعمل كمانح إلكترون لـ 11 إنزيم ويلعب دورًا هامًا في إنتاج الكولاجين، ويتواجد بكميات كبيرة في الخضراوات والفواكه مثل: البروكلي، السبانخ، الطماطم، الثوم، البطاطس والحمضيات [29،30].



الشكل (2-III): البنية الكيميائية لحمض الأسكوربيك.

✓ الكاروتينات (Carotenoids)

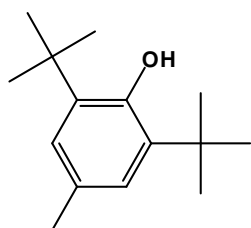
هي واحدة من أهم فئات الأصباغ النباتية ولها دوراً حاسماً في تحديد معايير الجودة للفواكه والخضروات، لها انتشار على نطاق واسع في النباتات، الطحالب والبكتيريا الضوئية، حيث تلعب دوراً مهماً في عملية التمثيل الضوئي. وهي المسؤولة عن العديد من درجات اللونية: الأحمر، البرتقالي والأصفر للأوراق النباتية، الفواكه والزهور، وكذلك ألوان بعض الطيور، الحشرات، الأسماك والقشريات، من الأمثلة المألوفة لصبغة الكاروتين ما يلي: البرتقالي للجزر والحمضيات، الأحمر للفلفل والطماطم، الوردي لطيور النحام والسلمون [31]. كما أشارت دراسات مختلفة إلى أن الكاروتينات قد ثبتت أنواعاً معينة من السرطان، تصلب الشرايين، الانتكاس العضلي المرتبط بالعمر وأمراض أخرى [32].



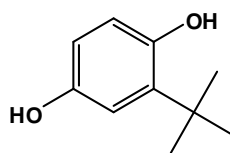
الشكل (3-III): أمثلة لبعض الكاروتينات.

III-2-2. مضادات الأكسدة المصنعة

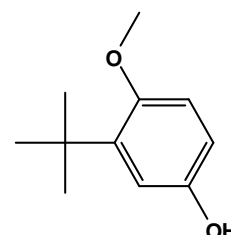
هي عبارة عن مركبات فينولية تؤدي وظيفة أسر الجذور الحرة وإيقاف سلسلة التفاعلات، تضاف إلى الأغذية المصنعة أو المعلبة لمنع التلف، سهولة الاستخدام ونشطة للغاية، تتمتع على سطح الطور الدهني أو الزيتي، مستقرة نسبيًا وقادرة على اختراق الخلايا، كما تستخدم في الزيوت النباتية، المخبوزات والحلويات، مستحضرات التجميل والسمن الصناعي، وأكثرها استخدامًا، الهياكل الموضحة في الشكل (III-4) [16] [33،34]:



butylated hydroxy toluene



tertiary butyl hydroquinone



butylated hydroxy anisole

الشكل (III-4): هياكل بعض مضادات الأكسدة المصنعة.

III-2-3. آلية عمل مضادات الأكسدة

تتمارس مضادات الأكسدة تأثيرها بعدة طرق نذكر منها [34]:

- ✓ تفاعل كسر السلسلة مثل: α -توكوفيرول الذي يعمل في الطور الدهني على اقتناص الجذور الحرة.
- ✓ الحد من تركيز أنواع الأكسجين التفاعلية مثل: جلوتاثيون.
- ✓ كسح الجذور الأولية مثل: إنزيم سوبر أوكسيد ديسميتاز الذي يعمل في الطور الدهني على اصطياد الجذور الحرة لأوكسيد الفوسفات.
- ✓ مخلبة محفز تحول المعادن: هي مجموعة من المركبات التي تعمل على عزل المعادن التي تمر بمرحلة انتقالية.

III-2-4. طرق تقييم الفعالية المضادة للأكسدة

هناك العديد من الطرق التحليلية لتقييم الفعالية المضادة للأكسدة، من بينها [35]:

(أ) الطرق الطيفية

تعتمد الطرق الطيفية على تفاعل جذر أو كاتيون جذري أو معقد مع جزيء مضاد للأكسدة قادر على منح ذرة هيدروجين و/أو إلكترون فهي طرق بسيطة، سريعة وغير مكلفة، مما يفسر استخدامها على نطاق واسع في الكشف عن مضادات الأكسدة وأكثرها استخداما في تحديد الفعالية المضادة للأكسدة في المخبر، الاختبارات التالية: اختبار DPPH، اختبار ABTS ، اختبار FRAP، اختبار الموليبيدات واختبار NBT [36،37].

(ب) الطرق الكهروكيميائية

في الآونة الأخيرة تم إيلاء اهتمام خاص لتطبيقات الطرق الكهروكيميائية في تحديد قدرة مضادات الأكسدة، لأنها تتمتع بمزايا عديدة منها: الحساسية، السرعة، الأدوات البسيطة، غير المكلفة نسبياً وكميات صغيرة من العينات، ومن بين هذه الطرق الفولتامترية الحلقي الذي لديه القدرة على مراقبة سلوك المؤكسد والمرجع بسرعة على مجال كموني واسع دون الحاجة إلى قياس قدرة مضادات الأكسدة النوعية لكل مكون بمفرده، ويمكن أن تكون أيضا بديل جيد للطرق الطيفية لتحديد الفينولات الكلية [38-41].

III-3. الفعالية المضادة للبكتيريا**III-3-1. تعريف البكتيريا**

هي كائنات وحيدة الخلية مجهرية تعيش بأعداد هائلة في كل بيئة تقريباً على سطح الأرض، من فتحات أعماق البحار إلى القنوات الهضمية للبشر. تتميز من الناحية المورفولوجية بعدم وجود نواة مرتبطة بالغشاء وغيرها من الهياكل الداخلية، وبالتالي يتم تصنيفها بين أشكال الحياة أحادية الخلية المسماة بدائيات النوى [42،43].

للبيكتيريا العديد من الفوائد فهي تعيش بشكل طبيعي في الأمعاء الغليظة للإنسان، لأنها تساعد على هضم الطعام وإنتاج الفيتامينات الأساسية، وفي نفس الوقت ليست كل البيكتيريا مفيدة، فبعضها يعرف باسم مسببات الأمراض، كالحناق الكزاز والسعال الديكي لدى البشر، وكذلك الجمرة الخبيثة في البشر والماشية [44].

III-3-2. تصنيف البكتيريا

يمكن تصنيف البكتيريا وفقا للمعايير التالية [45،46] :

- (أ) أشكالها المورفولوجية: الكروية، الأسطوانية (العصوية)، المنحنية والحلزونية.
 (ب) نمطها الغذائي وسلوكها تجاه الأكسجين الحر: البكتيريا الهوائية، اللاهوائية والاختيارية.
 (ج) ألقتها لصبغة غرام: موجبة الغرام، سالبة الغرام.

III-3-3. الأصناف البكتيرية المختبرة

✓ المكورات العنقودية الذهبية (*Staphylococcus aureus*):

هي بكتيريا موجبة الغرام، لها أقطار تتراوح بين 0.5 و 15µm، لاهوائية اختيارية، غير متحركة، تنمو عن طريق التنفس الهوائي أو عن طريق التخمر، وتنتشر بسهولة بين الحيوانات وتحت ظروف معينة بين البشر من خلال ملامسة الإفرازات مثل: اللعاب [47،48].

وتعتبر المكورات العنقودية الذهبية من أحد مسببات الأمراض البشرية الرئيسية التي تسبب مجموعة واسعة من الالتهابات السريرية كالتهاب: النسيج العظمي المفصلي، الجلد، الأنسجة الرخوة و الالتهاب الرئوي [49].

✓ الزائفة الزنجارية (*Pseudomonas aeruginosa*):

هي بكتيريا متحركة، لا تتخمر، سالبة الغرام، مسؤولة عن مجموعة متنوعة من الالتهابات الانتهازية في البشر والالتهابات المزمنة عند مرضى التليف الكيسي والتهاب القصبات، فهي تعيش بشكل طبيعي في التربة وعلى أسطح الأوساط المائية، ويمكن عزلها من مختلف المصادر الحية، بما في ذلك النباتات، الحيوانات والبشر [50-53].

✓ سالمونيلا التيفيموريوم (*salmonella typhimurium*):

السالمونيلا هي بكتيريا لاهوائية اختيارية، سالبة الغرام، تتواجد في شكل قضيب، تنمو معظم أنواعها في درجة حرارة تتراوح من 5 إلى 47°C وفي نطاق درجة حموضة من 4 إلى 9، ومن الأمراض التي تسببها للإنسان: الحمى المعوية، التهاب المعدة والأمعاء وتجرثم الدم [54،55].

✓ المكورات المعوية البرازية (*Enterococcus faecalis*):

المكورات المعوية هي بكتيريا موجبة الغرام، يمكن أن تتواجد بشكل منفرد أو أزواج أو كسلسلة قصيرة. فهي لاهوائية اختيارية ذات خلايا بيضاوية، قطرها يتراوح من 0.5 إلى 1 μm . لها القدرة على التكاثر في بيئات قاسية للغاية (درجة الحموضة 9.6 وتركيز الملح 6.9) وفي درجة حرارة تتراوح من 10 إلى 45°C، مسؤولة عن التهابات الجهاز الهضمي أو المسالك البولية، لكنها قادرة أيضًا على التسبب في تجرثم الدم عن طريق الانتقال عبر الأمعاء والوصول إلى اللمفاوية ومجرى الدم [56،57].

✓ العصوية الرقيقة (*Bacillus subtilis*):

هي بكتيريا موجبة الغرام، توجد عادة في التربة والنبات وتنمو بالهواء المضغوط عند درجات حرارة وحموضة متوسطة، لها القدرة على إفراز كميات كبيرة من البروتين، وخاصة الإنزيمات المائية مثل: الأميلاز والبروتياز وغالبًا ما يشار إلى البكتيريا العصوية الرقيقة على أنها بكتيريا غير مسببة للأمراض، و يستهلكها الإنسان بكميات كبيرة في طعام الناتو الياباني [58]. بالإضافة إلى ذلك، تم توثيق الآثار السريرية لها كعامل منبه للمناعة في مجموعة متنوعة من الأمراض وكعامل مسبب للتخثر في المخبر [59].

III-3-4. المضادات الحيوية

III-3-4.1. تعريف المضادات الحيوية

هي مركبات كيميائية تمنع نمو البكتيريا عن طريق منع الخلية البكتيرية من الانقسام (مثبط للجراثيم) أو عن طريق قتلها (مبيد للجراثيم)، فالمضادات الحيوية هي مواد طبيعية تنتجها الكائنات الحية الدقيقة أو المصنعة [60-62]. حتى الآن تم عزل ما لا يقل عن 4000 مضاد حيوي من زراعة الميكروبات، وتم تحضير 30000 من المواد شبه المصنعة. إضافة إلى مجال الطب، يتم استخدامها في: الزراعة، الكيمياء البيطرية والصناعة الغذائية [63].

III-3-2.4. تصنيف المضادات الحيوية

هناك عدة طرق لتصنيف المضادات الحيوية، لكن مخططات التصنيف الأكثر شيوعًا تعتمد على بنيتها الجزيئية، آلية عملها وطيف نشاطها، الموضحة كآتي:

أ) على حسب بنيتها الجزيئية [65،64]:

- ✓ البيتا لاکتام (β -lactams): مثل البنسلينات (penicillins) والسوفالوسبورينات (cephalosporins).
- ✓ الكينولونات (Quinolones): مثل سيبروكساسين (ciproxacin) ونورفلوكساسين (norfloxacin).
- ✓ الماكروليدات (Macrolides): مثل ايريثروميسين (erythromycin) وكلاريثروميسين (clarithromycin).
- ✓ الأمينوغليكوزيدات (Aminoglycosides): مثل الستربتوميسين (streptomycin) والجنتاميسين (gentamicin).
- ✓ مضادات حيوية أخرى: مثل التيتراسيكلينات (tetracyclines)، السيلفوناميدات (sulphonamides)، الأوكسازوليدونونات (oxazolidinones)، ... الخ.

ب) على حسب آلية عملها [66]:

- ✓ تثبيط تصنيع جدار الخلية: مثل البوليميسين (polymycin) والفانكوميسين (Vancomycin).
- ✓ تثبيط تصنيع البروتينات: مثل الماكروليدات (macrolides) والكلورامفونيكول (chloramphenicol).
- ✓ تثبيط تصنيع RNA: مثل الريفامبين (rifampin).
- ✓ تثبيط تصنيع DNA: مثل الميترونيدازول (metronidazole).

ج) على حسب طيف فعاليتها [65]:

- ✓ مضادات حيوية ضيقة الطيف: مثل: البنسلين ج (penicillin G)، ستربتوميسين، ايريثروميسين، حيث يؤثر البنسلين ج والاييريثروميسين على الجراثيم موجبة الغرام ويؤثر الستربتوميسين على الجراثيم سالبة الغرام.
- ✓ مضادات حيوية واسعة الطيف: لها تأثير على الجراثيم موجبة وسالبة الغرام مثل: الكلورامفونيكول، التيتراسيكلين.

III-3-5. طرق دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا

لتقييم النشاط المضاد للبكتيريا يتم استخدام طريقتين وهما [67] :

أ) طريقة الانتشار

تعمل هذه الطريقة على تحديد المادة التي تقضي على الكائنات الحية الدقيقة وكذا تحديد التركيز الأدنى المثبط المطلوب لهذه المادة. تودع المستخلصات على أقراص صغيرة ذات أبعاد محددة (الخزف أو الفولاذ المقاوم للصدأ أو الورق)، والتي يتم وضعها على جيلوز في أطباق بتري. بعد الحضانة لمدة 24 ساعة في فرن عند 37°C ، تظهر مناطق النشاط دائرية على سطح الجيلوز، حيث يتم قياس أقطار التثبيط.

ب) طريقة التخفيف

هذه الطريقة المرجعية تعتمد على حضن الوسط المزروع مع تمديد الجرعات المتزايدة للمحاليل المختبرة في أنابيب اختبار معقمة، تحتوي من ناحية على المحلول العياري الشاهد ومن ناحية أخرى المحلول المراد معايرته، ويضاف حجم ثابت من الوسط المغذي المصنف مع جرثومة معينة، وبعد مرور ثلاث إلى أربع ساعات من الحضن في حمام مائي عند درجة حرارة 37°C يلاحظ وجود أو عدم وجود استنبات في الأنبوب، حيث يعبر عن التثبيط بعدم وجود استنبات ظاهر في الأنبوب.

المراجع

باللغة العربية

[65] علي اسماعيل عبيد السناني. (2010) مضادات الجراثيم. جامعة ذي قار، العراق: 144.

باللغة الأجنبية

- [1] Alugoju P, Dinesh BJ and Latha P. (2015) Free Radicals: Properties, Sources, Targets, and Their Implication in Various Diseases. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*. 30 (1):11–26.
- [2] Defeng W and Arthur IC. (2003) Alcohol, Oxidative Stress, and Free Radical Damage. *Alcohol Research & Health*. 27 (4): 277-284.
- [3] Khanin P, Syed WR, and Sudhansu B. (2017) An Overview of Antioxidant and free Radicals. *Chemical Science Review and Letters*. 6 (21): 242-251.
- [4] Paul H. (2010) An Introduction to Reactive Oxygen Species. *BioTek*. 13.
- [5] Sejal BD, Karishma K, Rakesh KS and al. (2012) Role of reactive nitrogen species in male Infertility. *Reproductive Biology and Endocrinology*. 10 (109): 2-11.
- [6] Martin CHG and Alan JS. (2012) The biology of reactive sulfur species (RSS). *Plant Physiology and Biochemistry*. 59: 98-107.
- [7] Saikat S, Raja C, Sridhar C and al. (2010) free radicals, antioxidants, diseases and phytomedicines: current status and future prospect. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. 3 (1): 91-100.
- [8] Mustafa TM, Sura MK, Abdulkadir MNJ and al. (2015) Free radicals and human health. *International Journal of Innovation Sciences and Research*. 4 (6): 218-223.
- [9] Abheri DS, Anisur RM and Ghosh AK. (2010) Free Radicals and Their Role in Different Clinical Conditions: An Overview. *International Journal of Pharma Sciences and Research*. 1 (3): 185-192.
- [10] Ashok S, Jayashree G and Pankaja N. (2012) Effect of Free Radicals & Antioxidants on Oxidative Stress: A Review. *Journal of Dental & Allied Sciences*. 1 (2): 63-66.
- [11] Eboh AS. (2014) Biochemistry of Free Radicals and Antioxidants. *Scholars Academic Journal of Biosciences*. 2 (2): 110-118.
- [12] Ahmed RG. (2005) Oxidative stress and antioxidant during development. *Medical Journal of Islamic World Academy of Sciences*. 15 (2): 55-63.

- [13] John MCG. (1995) Lipid Peroxidation and Antioxidants as Biomarkers of Tissue Damage. Uropean Beckman Conference. 41 (12): 1819-1828.
- [14] Halliwell B. (2007) Biochemistry of oxidative stress. Biochemical Society Transactions. 35 (5): 1147-1150.
- [15] Anuj Y, Rewa K, Ashwani Y and al. (2016) Antioxidants and its functions in human body. Research in Environment and Life Sciences. 9 (11): 1328-1331.
- [16] Chika JM, Ifeoma O and Ndiamaka HO. (2019) Antioxidants Properties of Natural and Synthetic Chemical Compounds: Therapeutic Effects on Biological System. acta scientific pharmaceutical sciences. 3 (6): 28-42.
- [17] Ighodaro OM and Akinloye OA. (2017) First line defence antioxidants-superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT) and glutathione peroxidase (GPX): Their fundamental role in the entire antioxidant defence grid. Alexandria Journal of Medicine: 7.
- [18] Younus H. (2018) Therapeutic potentials of superoxide dismutase. International Journal of Health Sciences. 12 (3): 88-93.
- [19] Nandini Y and Samir S. (2016) Reactive Oxygen Species, Oxidative stress and ROS scavenging system in plants. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 8 (5): 595-604.
- [21] Jyoti K, Seema M, Gursharan S and al. (2018) Catalase enzyme: Application in bioremediation and food industry. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. 16: 192-199.
- [22] Sara EE, Hongfei G, Neal F and al. (2008) Glutathione Peroxidase Enzyme Activity in Aging. The Journals of Gerontology Series A Biological Sciences and Medical Sciences. 63 (5): 505-509.
- [23] Hirotaka I and Yasuhito N. (2003) biological significance of phospholipid hydroperoxide glutathione peroxidase (phgpx, gpx4) in mammalian cells. Free Radical Biology & Medicine. 34 (2): 145-169.
- [24] Yossi GS, Eldad M and Daniel O. (2001) Oxidative stress induced-neurodegenerative diseases: the need for antioxidants that penetrate the blood brain barrier. Neuropharmacology. 40: 959-975.
- [25] Cuvelier C, Dotreppe O and Istasse L. (2003) Chimie, sources alimentaires et dosage de la vitamine E. Annales de médecine vétérinaire. 147: 315-324.
- [26] Landrie JF. (2011) Vitamine E et physiologie du tissu adipeux. Oilseeds and fats,

- Crops and Lipids. 18 (2): 83-87.
- [27] Keen MA, Hassan I. (2016) Vitamin E in dermatology. *Indian Dermatology Online Journal*. 7 (4):311-314.
- [28] Saliha R, Syed TR, Faizal A and al. (2014) The Role of Vitamin E in Human Health and Some Diseases. *Sultan Qaboos University Medical Journal*. 14 (2): 157-165.
- [29] Emad MA, Nawal HM and Ahmed AMA. (2017) Antioxidants: an overview on the natural and synthetic types. *European Chemical Bulletin*. 6 (8): 365-375.
- [30] Balz F. (1994) Natural antioxidants in human health and disease. Academic press, INC. London: 592.
- [31] Eldahshan OA and Singa ANB. (2013) Carotenoids. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*. 2 (1): 225-234.
- [32] Parvaiz A, Cheruth AJ, Mohamed AS and al. (2010) Roles of enzymatic and nonenzymatic antioxidants in plants during abiotic stress. *Critical Reviews in Biotechnology*. 30 (3): 161-175.
- [33] Moharram HA and Youssef MM. (2014) Methods for Determining the Antioxidant Activity: A Review.
- [34] Shiv K. (2011) Free radicals and antioxidants: human and food system. *Advances in Applied Science Research*. 2 (1): 129-135.
- [35] Deepshikha G. (2015) Methods for determination of antioxidant capacity: a review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. 6 (2): 546-566.
- [36] Aurelia MP and Gheorghe PN. (2011) Methods for total antioxidant activity determination: a review. *Biochemistry and Analytical Biochemistry*. 1 (1): 2-10.
- [37] Magda MB, Gilvanda SN, Danilo BR and al. (2019) Determination of the Antioxidant Capacity of Red Fruits by Miniaturized Spectrophotometry Assays. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 30 (5): 1108-1114.
- [38] Aurelia MP, Carmen C and Gabriel P. (2015) Electrochemical methods for total antioxidant capacity and its main contributors determination: a review. *Open Chemistry*. 13: 824-856.
- [39] Jiri S, Jiri D, Olga K and al. (2013) Electrochemistry as a tool for studying antioxidant properties. *International Journal of Electrochemical Science*. 8: 8464 – 8489.
- [40] Aurelia MP. (2015) Biamperometric applications to antioxidant content and total

- antioxidant capacity assessment: an editorial. *Biochemistry and Analytical Biochemistry*. 4 (4): 2.
- [41] Jelena MB, Aleksandra NP, Snezana SM and al. (2013) Cyclic voltammetric determination of antioxidant capacity of cocoa powder, dark chocolate and milk chocolate samples: correlation with spectrophotometric assays and individual phenolic compounds. *Food Technology and Biotechnology*. 51 (4): 460–470.
- [42] Kara R. (2011) *Bacteria and viruses*. Britannica Educational Publishing. New York: 216.
- [43] Noor AM, Noorain AJ, Zaw ZH and al. (2014) Bacteria identification from microscopic morphology: a survey. *International Journal on Soft Computing, Artificial Intelligence and Applications*. 3 (2): 12.
- [44] McGraw-Hill/Glencoe. (2005) *From bacteria to plants*. The McGraw-Hill Companies Inc. California: 203.
- [45] Bouskraoui M, Zouhair S, Soraa N and al. (2017) *Guide pratique des bactéries pathogènes*. Société Marocaine d'infectiologie pédiatrique et de vaccinologie: 99.
- [46] Kadri H. (2017) *Etude phytochimique de quelques plantes de la Numidie Algérienne*. Thèse de doctorat. Université Baji Mukhtar Annaba: 130.
- [47] Harris LG, Foster SJ, and Richards RG. (2002) An introduction to staphylococcus aureus and techniques for identifying and quantifying s. aureus adhesins in relation to adhesion to biomaterials: review. *European cells and materials*. 4: 39-60.
- [48] Faiza H, Rehmatullah R, aeemullah D and al. (2015) Morphological and cultural characterization of staphylococcus aureus isolated from different animal species. *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*. 5 (2): 15-26.
- [49] Steven YCT, Joshua SD, Emily E and al. (2015) Staphylococcus aureus infections: epidemiology, pathophysiology, clinical manifestations, and management. *Clinical Microbiology Reviews*. 28 (3): 603-661.
- [50] Alaa A. (2015) *Pseudomonas aeruginosa – pathogenesis and pathogenic mechanisms*. *International Journal of Biology*. 7 (2): 44-67.
- [51] Nicholas MM, Brahmchetna B, Zhihong Y and al. (2019) *Pseudomonas aeruginosa induced host epithelial cell mitochondrial dysfunction*. *Scientific Reports*. 9: 1-15.
- [52] Shaan LG and Robert EWH. (2013) *Pseudomonas aeruginosa: new insights into pathogenesis and host defenses*. *Pathogens and Disease*. 67: 159-173.
- [53] Philip DL, Daniel JW, and Nancy DH. (2009) *Antibacterial-resistant Pseudomonas*

- aeruginosa: clinical impact and complex regulation of chromosomally encoded resistance mechanisms. *Clinical microbiology reviews*. 22 (4): 582–610.
- [54] Andino A and Hanning I. (2015) *Salmonella enterica*: survival, colonization, and virulence differences among serovars. *The Scientific World Journal*: 1-16.
- [55] Pui CF, Wong WC, Chai LC, and al. (2011) *Salmonella*: a foodborne pathogen. *International Food Research Journal*. 18: 465-473.
- [56] Suchitra U and Kundabala M. (2006) *Enterococcus faecalis*: an endodontic pathogen. *Endodontology*: 11-13.
- [57] Nuria FH, Laura EV. (2019) *Enterococcus faecalis* bacteremia. *Journal of the american college of cardiology*. 74 (2): 202-204.
- [58] Anne SB and Borge D. (1991) On the safety of *Bacillus subtilis* and *B. amyloliquefaciens*: a review. *Applied Microbiology Biotechnology*. 36: 1-4.
- [59] David HG, Phil RW, Anthony P and al. (1999) Characterization of two *Bacillus* probiotics. *Applied and environmental microbiology*. 65 (9): 4288–4291.
- [60] Jiregna D and Nesrie S. (2017) Review on antibiotic resistance and its mechanism of development. *Journal of Health, Health, Medicine and Nursing*. 3 (1): 1-17.
- [61] Christopher W. (2003) *Antibiotics: actions, origins, resistance*. ASM Press. Washington: 335.
- [62] Stephen TO and Kennedy KA. (2011) Bacteria resistance to antibiotics: recent trends and challenges. *International Journal of Biological & Medical Research*. 2 (4): 1204-1210.
- [63] Kourkouta L, Kotsifopoulos CH, Papageorgiou M and al. (2017) The rational use of antibiotics medicine. *Journal of Healthcare Communications*. 2 (3): 1-4.
- [64] Ebimiewei E and Ibemologi A. (2016) Antibiotics: classification and mechanisms of action with emphasis on molecular perspectives. *International Journal of Applied Microbiology Biotechnology Research*. 4: 9-101.
- [66] Firoz K. (2018) Antibiotics classification and visual target sites for bacterial inhibition. *Advances in Pharmacology and Clinical Trials*. 3 (3): 1-3.
- [67] Colette E. (2003) Etude phytochimique et pharmacologique de 5 recettes traditionnelles utilisées dans le traitement des infections urinaires et de la cystite. Thèse de doctorat. Université de Bamako: 158.

الفصل الرابع

دراسة بيولوجرافية حول

التآكل

1-IV. تعريف التآكل

أصل كلمة التآكل هو من الكلمة اللاتينية "corrodere"، بمعنى "النخر إلى أجزاء"، يعرف بأنه تفاعل كيميائي أو كهروكيميائي بين مادة ما عادةً ما تكون معدنية وبيئتها التي تنتج تدهورًا للمادة وخصائصها، أو هو التلف الناتج عن تفاعل مادتين أو أكثر أو مكوناتهما في وجود وسط مساعد مثل الحرارة والرطوبة أو الأملاح [1-5].

2-IV. أنواع التآكل

يحدث تآكل معدن أو سبيكة وفقًا لعمليات مختلفة يميز كل منها نوعًا من التآكل وهي ثلاثة أنواع:

1-2-IV. التآكل الكيميائي

يحدث هذا النوع من التآكل بفعل العوامل الجوية (الأكسجين، رطوبة ثاني أكسيد الكربون، ثاني أكسيد الكبريت ومنتجات صناعية أخرى)، ويتكون بشكل عام من تحويل المعادن إلى أكاسيد من خلال تكوين طبقات سطحية.

2-2-IV. التآكل الكهروكيميائي

يتميز بشكل خاص بتآكل المعادن والسبائك التي تكون على اتصال مع محلول الكتروليتي، ويظهر كلما كان هناك عدم تجانس في البنية الكيميائية للمعدن المغمور، الذي ينتج عنه تكوين خلايا دقيقة (أنودات وكاثودات). يرافق تآكل الجزء الأنودي مرور تيار من خلال الالكتروليت، الذي يتدفق من الأنود إلى الكاثود.

3-2-IV. التآكل البيوكيميائي

يمكن التعرف على هذا الشكل من الهجوم من خلال بعض الخصائص التي تعتمد على تأثير الكائنات الحية الدقيقة على عملية التآكل بطريقة أو أكثر من خلال:

- ✓ العمل المباشر على معدل التفاعل الأنودي أو الكاثودي.
- ✓ خلق أوساط أكالة.
- ✓ نمو و تكاثر الكائنات الحية الدقيقة، التي تعزز إنشاء الخلايا الإلكتروليتية على السطح [6].

3-IV. مظاهر التآكل

يعتمد تصنيف التآكل إلى عدة أشكال مختلفة على أساس البيئة المحيطة بالمواد، نوع المادة والتفاعل الكيميائي. وهي

موصوفة بإيجاز في الجدول (1-IV) [7،6].

الجدول (1-IV): مظاهر التآكل.

| نوع التآكل | تعريفه | صور توضيحية |
|---------------------|--|---|
| التآكل الموحد | تدهور سطح المعدن بأكمله مما يجعله رقيقاً. |  |
| التآكل الغلفاني | يحدث مع الالكتروليت ومع المعادن التي لها قيم مختلفة من الكمونات الكهربائية. |  |
| التآكل بالنقر | يحدث بسبب الهجمات العشوائية على أجزاء معينة من سطح المعدن لتشكل الحفر. تعمل الحفرة كأنود، بينما الجزء غير التالف من المعدن هو الكاثود. |  |
| التآكل الاجهادي | شكل معقد من التآكل والذي ينشأ بسبب الإجهاد والبيئة المسببة للتآكل. |  |
| التآكل بين الحبيبات | يحدث التآكل على أو بالقرب من حدود الحبيبات للمعدن. |  |

| | | |
|---|---|-------------------------|
|  | <p>تآكل خلايا التركيز بسبب حبس السائل الأكال بين فجوات المعدن.</p> | <p>التآكل التصديعي</p> |
|  | <p>نوع من التآكل يهاجم عنصرًا واحدًا في الشبكة ويذيبه منشأً بذلك بنية فولاذية مسامية.</p> | <p>التآكل الانتقائي</p> |
|  | <p>التآكل بمساعدة التدفق والذي يرجع إلى حركة السوائل المسببة للتآكل على سطح المعدن.</p> | <p>التآكل بالتعرية</p> |

4-IV. العوامل المؤثرة على التآكل

هناك العديد من العوامل التي لها تأثير على تآكل المواد ومن أهمها:

- ✓ العوامل المتعلقة بالمادة (الهيكلة المعدني، التركيب الكيميائي، التجانس، المعالجة الحرارية والميكانيكية، ... إلخ).
- ✓ العوامل البيئية (محتوى الأكسجين، درجة الحرارة، الضغط، وجود البكتيريا، الوسط، ... إلخ).
- ✓ العوامل التي تحدد طريقة الاستخدام (حالة السطح، شكل الأجزاء، استخدام المثبطات، الضغوط، الصدمات، الاحتكاك، ... إلخ).
- ✓ العوامل التي تعتمد على الوقت (التعمير، الضغوط الميكانيكية ودرجة الحرارة، ... إلخ) [6].

5-IV. تدابير الوقاية من التآكل

تهدف الوقاية من التآكل إلى إزالة أو انقاص شرط واحد أو أكثر من الشروط التي تؤدي إلى التآكل باستخدام التدابير

التالية [8]:

- (1) اختيار المواد المناسبة.

- (2) تغيير الوسط عن طريق إزالة الأكسجين أو إضافة المواد الكيميائية المضادة للتآكل (مثبطات).
- (3) استخدام التصميم الهندسي المناسب.
- (4) تغيير الجهد (الحماية الكهروكيميائية)، في أغلب الأحيان عن طريق جعل المعدن أكثر سلبية وبالتالي مواجهة الميل الطبيعي للأيونات المعدنية الموجبة التي تنقل من المعدن إلى البيئة.
- (5) تطبيق الطلاء على سطح المعدن من أجل جعل حاجز بين المعدن والبيئة المسببة للتآكل.

6-IV. مثبطات التآكل

1-6-IV. تعريف المثبطات

هي مواد كيميائية تستخدم لحماية أسطح المعادن المستخدمة في صناعات النفط والغاز لمنع التآكل، تضاف بتركيز صغيرة إلى الأوساط الأكلة للتقليل من معدل التآكل [10،9].

2-6-IV. تصنيف المثبطات

يمكن أن تكون مثبطات التآكل مواد كيميائية مصنعة أو طبيعية، يتم تصنيفها حسب ما يلي:

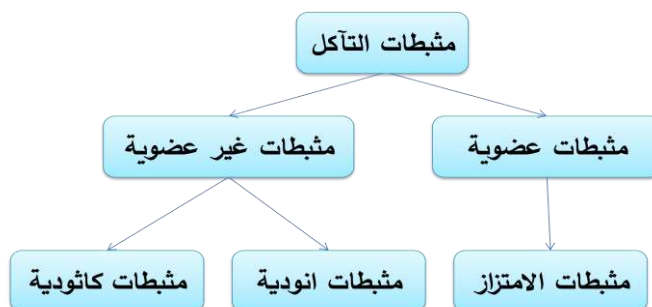
✓ الطبيعة الكيميائية: عضوية، غير عضوية.

✓ آلية العمل: مثبطات أنودية، كاثودية، مختلطة (أنودية-كاثودية) ومثبطات الامتزاز.

✓ الأكسدة: مؤكسدة، غير مؤكسدة.

وبشكل عام المثبطات الغير عضوية لها عمل كاثودي أو أنودي، بينما العضوية فتقوم بكل هذه الأعمال (الكاثودية،

الأنودية والحماية عن طريق الامتزاز) كما هو موضح في الشكل (1-IV) [12،11]



الشكل (1-IV): تصنيف مثبطات التآكل.

7-IV. طرق قياس و مراقبة التآكل

هناك العديد من الطرق التي تم تطويرها لدراسة ومراقبة التآكل في مخابر البحث والمنشآت الصناعية يمكن إجمالها فيما يأتي

[13]:

✓ الفحص البصري.

✓ طريقة الضياع في الكتلة.

✓ الطرق الكهروكيميائية.

✓ طرق القياس بلا هدم.

وفي دراستنا التجريبية، اخترنا التآكل باستخدام طريقة الضياع في الكتلة والطرق الكهروكيميائية.

1-7-IV. طريقة الضياع في الكتلة

رغم طول المدة التي تستغرقها طريقة تعيين الوزن المفقود لإيجاد معدل التآكل لمعدن في وسط ماء، فإنها من الطرق الفعالة والأكثر شيوعاً وذلك بسبب سهولتها وإعطائها نتائج واقعية يمكن الاعتماد عليها وعدم احتياجها إلى أجهزة معقدة يكون من الصعب تشغيلها وصيانتها، ويمكن بهذه الطريقة تعيين كمية الوزن المفقود وذلك تبعاً لمكونات الوسط المائع و درجة حرارته. ويعتمد مبدأها أساساً على قياس الفرق في الوزن (m) المفقود من العينة ذات المساحة (S) خلال زمن معين (t) لغمس العينة في محلول التآكل ومن خلال هذه يمكن تحديد سرعة التآكل وفاعلية المثبط [13،14].

2-7-IV. الطرق الكهروكيميائية

تنقسم الطرق الكهروكيميائية المستخدمة في ظاهرة التآكل إلى قسمين:

✓ الطرق المستقرة.

✓ الطرق غير المستقرة.

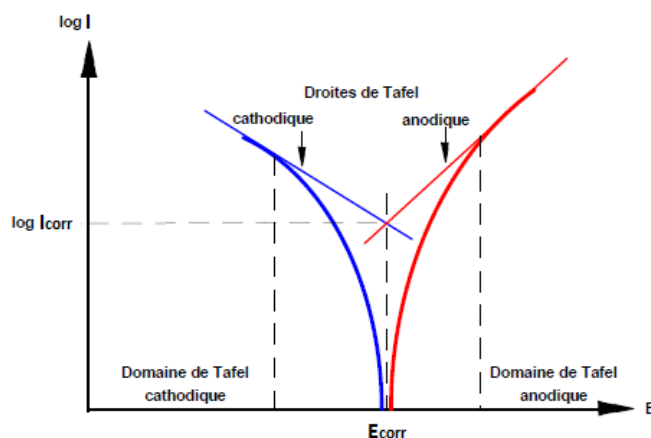
1-2-7-IV. الطريقة المستقرة

أ) مراقبة كمون التآكل

يعرف كمون الدائرة المفتوحة بالكمية الكهروكيميائية الأكثر قابلية للقياس على الفور. هذه التقنية البسيطة، التي تسمح بمراقبة الكمون كدالة لزمن الغمر في الوسط الأكال، هي القياس الوحيد الذي لا يسبب أي اضطراب لحالة النظام المدروس. يتم قياسه نسبة إلى جهد مرجعي، في دراستنا استخدمنا قطب الكالومال المشبع بكلور البوتاسيوم ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$) (يلزم وجود إلكتروليت فقط). توفر مراقبة كمون الدائرة المفتوحة معلومات أولية عن طبيعة العمليات التي تحدث على السطح معدن/الكتروليت (تآكل، تحميل، ... إلخ)، بالإضافة إلى معرفة مدة الغمر اللازمة للوصول إلى الحالة المستقرة ضروري قبل استخدام التقنيات الكهروكيميائية الأخرى (الاستقطاب الخطي و الممانعة الكهروكيميائية)، و التي تتحقق عندما يكون الكمون ثابت مع مرور الزمن.

ب) منحنيات الاستقطاب

إن منحنى الاستقطاب للسطح معدن/الكتروليت هو صفة أساسية للحركية الكهروكيميائية، ولكنه يمثل أبسط خطوة في العملية الكلية (نقل المادة، امتزاز الأنواع على القطب، ...) على السطح الكهروكيميائي. هذه الطريقة تمكننا من تحديد العوامل الكهروكيميائية لمعدن ملامس لمحلل الكتروليتي بدقة، وهي: كثافة التيار (I_{corr})، كمون التآكل (E_{corr})، أميال تافال الأنودية والكاثودية (b_a و b_c)، مقاومة الاستقطاب (R_p). ومن أجل تحديد العوامل السابقة تجريبياً، يفضل التمثيل اللوغاريتمي لكثافة التيار لأنه يسلط الضوء على العلاقة الخطية بين لوغاريتم كثافة التيار والكمون، كما هو موضح في الشكل (2-IV) [15].

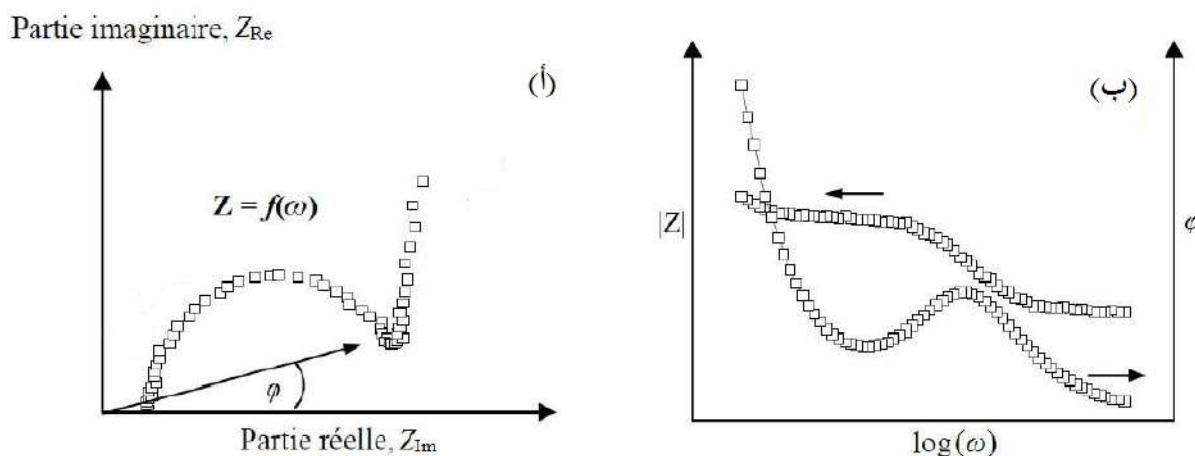


الشكل (2-IV): تحديد العوامل الكهروكيميائية انطلاقاً من مستقيمات تافال.

IV-2-7-2. الطريقة غير المستقرة (مطيافية الممانعة الكهروكيميائية)

يزداد استعمال طريقة الممانعة، في أبحاث هندسة التآكل سنة بعد أخرى، وذلك بسبب مقدرتها على توفير معلومات بخصوص ميكانيكية تآكل المعادن وكذلك استعمالها في مراقبة التآكل بالوحدات الصناعية نتيجة لتوفير نوعيات محمولة منها. ومن مميزات هذه الطريقة أنها تستعمل إشارات ضعيفة عند ذبذبة لا تؤثر في خواص القطب الذي يتم قياسه، التحديد الدقيق لمعدل التآكل حتى عندما يكون المعدن مغطى بطبقة واقية، تقييم معدل التثبيط، وصف ظواهر التآكل المختلفة (الانحلال، التخميل، ... إلخ) ودراسة آليات التفاعل للسطح معدن/الكتروليت.

هناك طريقتان للتمثيل البياني للممانعة الكهروكيميائية وهما تمثيلي بود (Bode) ونيكويست (Nyquist)، كما هو موضح في الشكل (3-IV). ومن خلال تمثيل نيكويست تتمكن من تحديد المقادير الكهروكيميائية التالية: مقاومة المحلول (R_s)، مقاومة الانتقال الشحني (R_{ct}) وسعة الطبقة المضاعفة (C_{dl}) [15،13].



الشكل (3-IV): تمثيلي (أ) نيكويست و(ب) بود للممانعة الكهروكيميائية.

المراجع

باللغة العربية

- [5] عوده محمد الأغا. (2006) التآكل في المنشآت وآثاره السلبية. جامعة الأقصى. 10: 122-144.
- [13] عيسى مسعود بغني. (2006) أساسيات هندسة التآكل. دار الكتب الوطنية. ليبيا: 212.
- [14] بلفار آسيا. (2018) دراسة القدرة المضادة للأكسدة وللبكتيريا وللتآكل للمستخلصات الفينولية لنبات *Limoniastrum guyonianum* (Dur.) رسالة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

باللغة الأجنبية

- [1] Adam W, Robert E and David JD. (2011) Preventing Corrosion from Wearing Our Future Away. *ADVANCED MATERIALS and PROCESSES*: 26-31.
- [2] Davis JR. (2000). *Corrosion*. ASM International. United States of America. 563.
- [3] Rani BEA and Bharathi BJB. (2012) Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. *International Journal of Corrosion*: 15.
- [4] Barbara AS and Robert GK. (2006) What is Corrosion?. *The Electrochemical Society Interface*: 24-26.
- [6] Daoud D. (2016) Étude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1.
- [7] Marko C and Fidelis C. (2016) Recent Natural Corrosion Inhibitors for Mild Steel: An Overview. *Journal of Chemistry*: 7.
- [8] Einar B. (2004) *Corrosion and Protection*. Springer. Verlag London Berlin Heidelberg: 315.
- [9] Lekan TP, Alhaji SG, Ganiyu KL and al. (2013) Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. *International Journal of Industrial Chemistry*. 4 (35): 15.
- [10] Pierre RR. (1999) *Handbook of Corrosion Engineering*. The McGraw-Hill Companies. United States of America. 1128.
- [11] Aliofkhaezai M. (2014) *Developments in Corrosion Protection*. Process Manager Technical. USA. 698.
- [12] Mona T, Naba KD and Namita RC. (2017) *Emerging Corrosion Inhibitors for*

Interfacial Coating. Coatings. 7 (217): 28.

- [15] Faustin M. (2013) Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées). Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane.

الجزء التجريبي

الفصل الأول

الطرق والمواد المستعملة

I. الطرق والمواد المستعملة

من أجل تثمين نبات *S. hoggariensis* سنقوم في هذا الفصل بتطبيق الطرق التالية عليها:

✓ الفحص الفيتوكيميائي (الاختبارات الأولية).

✓ الاستخلاص.

✓ تحديد التركيب الكيميائي بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية الموصولة بمطيفية الكتلة (GC-MS).

✓ تقدير المحتوى الفينولي والفلافونيدي الكلي.

✓ تقدير الفاعلية البيولوجية (الفاعلية المضادة للأوكسدة والمضادة للبكتيريا).

✓ تقدير الفاعلية المضادة للتآكل.

تم إجراء الاختبارات الفيتوكيميائية، عملية الاستخلاص وكذا اختبارات الفاعلية المضادة للأوكسدة والتآكل بالمخابر البيداغوجية لقسم الكيمياء بكلية الرياضيات وعلوم المادة بجامعة قاصدي مباح - ورقلة، كما أجريت الدراسة الكهروكيميائية للفاعلية المضادة للأوكسدة بمخبر ترقية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية بجامعة حمة لخضر-الوادي. في حين أن الفاعلية المضادة للبكتيريا و التحليل الكروماتوغرافي (GC-MS) أجريتا على التوالي: في المخبر المركزي بمستشفى محمد بوضياف-ورقلة ومخبر الكيمياء العضوية بمركز تونس الدولي لتكنولوجيا البيئة.

I-1. تحضير العينة النباتية

تم جني نبات *S. hoggariensis* في أواخر شهر ماي 2017 من ولاية تمنراست الواقعة على بعد 2000 كلم من الجزائر

العاصمة.

بعد عملية الجني، تم تجفيف الجزء الهوائي للنبات المدرس في الظل وفي مكان جيد التهوية وبعيد عن الرطوبة، ثم أجريت له عملية الطحن بواسطة آلة السحق الكهربائية المتواجدة بالمخبر البيداغوجي بكلية علوم الطبيعة والحياة، والخطوات العملية موضحة في الشكل (I-1) من الملحق (ص 142). وبعدها تم حفظ المسحوق النباتي في أكياس ورقية بعيدا عن الضوء والحرارة إلى حين استعماله.

2-I. الكشف الفيتوكيميائي الأولي

من أجل الكشف عن المجموعات الكيميائية الفعالة في نبات *S. hoggariensis* قمنا بإجراء مجموعة من الاختبارات الأولية لتحديدتها وفقا للطرق التجريبية التالية:

1-2-I. القلويدات

نقوم بأخذ وزن 5g من مسحوق النبتة الجافة، ونضيف إليها 10ml من حمض الكلوروهيدريك (HCl) المخفف (10%)، يترك لبضعة دقائق لينقع، ثم يرشح المحلول. نأخذ 1ml من الراشح المتحصل عليه ونضعه في أنبوب اختبار ونضيف إليه بعض قطرات من كاشف دراجندروف. ظهور الراسب البرتقالي دليل على وجود القلويدات [1].

2-2-I. الفلافونيدات

ننقع 10g من مسحوق النبتة الجافة في 150ml من حمض الكلوروهيدريك المخفف (1%) لمدة 48 ساعة، وبعد عملية الترشيح نجري الاختبارات التالية [1]:

(أ) الفلافونيدات العامة

نأخذ 10ml من الرشاحة المتحصل عليها، ونعايرها بواسطة محلول النشادر (2N) NH_4OH ، حيث يتم مراقبة عملية المعايرة بواسطة ورق pH. بعد قاعدية الوسط، نلاحظ ظهور اللون الأصفر الفاتح وهذا دليل على وجود الفلافونيدات العامة.

(ب) الفلافونيدات الحرة

نأخذ 5ml من الرشاحة المتحصل عليها ونضعها في أنبوب اختبار ونضيف له 2.5ml من الكحول الأميلي فنلاحظ بعد الرج والتوازن تلوين الطور الكحولي (الطبقة العلوية) باللون الأصفر وهذا دليل على وجود الفلافونيدات الحرة.

(ج) الفلافونيدات الغليكوزيدية

نأخذ الطور الكحولي المحصل عليه من اختبار الفلافونيدات الحرة وذلك بفصله عن الطور المائي ثم نقوم بتبخيره تحت الضغط والراسب الناتج نقوم بتدويبه في 3ml من حمض الكلوروهيدريك المخفف (1%) ثم يسخن المحلول في حمام مائي لمدة دقيقتين. بعد التبريد، نضيف له 2.5ml من الكحول الأميلي وبعد الرج والتوازن نلاحظ تلوين الطور الكحولي (العلوي) باللون الأصفر وهذا دليل على وجود الفلافونيدات الغليكوزيدية [1].

3-2-I. الستيرويدات غير المشبعة

نزن 5g من المسحوق النباتي، ينقع في 20ml من الكلوروفورم (CHCl_3) لمدة 30 دقيقة ثم يرشح، نضع الراشح المتحصل عليه في أنبوب اختبار و نضيف له 1ml من حمض الكبريتيك (H_2SO_4) المركز بحدز على جدار الأنبوب. ظهور اللون الأخضر الذي يتحول بعد مدة إلى اللون الأحمر في الطبقة الفاصلة بين الطورين دليل على وجود الستيرويدات غير المشبعة [1].

4-2-I. الصابونينات

نزن 2g من المسحوق النباتي، يوضع في 80ml من الماء المقطر ويسخن لمدة 15 دقيقة، بعدها يبرد ويرشح. يوضع الراشح الناتج في أنبوب اختبار ويرج جيدا، ثم يترك لمدة زمنية معينة. ظهور رغوة تبقى لمدة 15 دقيقة دليل على وجود الصابونينات [1].

5-2-I. الكاردينوليدات

نزن 1g من مسحوق النبتة ويتم نقعه في الماء المقطر لمدة من 20 إلى 30 دقيقة ثم يرشح، نقوم بعدها بعملية الاستخلاص سائل- سائل للراشح الناتج بواسطة 10ml من خليط مكون من ايثانول وكلوروفورم، الطور العضوي المتحصل عليه يختر والراسب الناتج يذوب في 3ml من حمض الخل الجليدي (Glacial acetic acid)، ثم نضيف له قطرات من كلوريد الحديد الثلاثي (1%)، ثم قطرات من حمض الكبريت المركز. تلون الطور الحمضي بلون أخضر مزرق دليل على ايجابية الفحص [1].

6-2-I. الستيرويدات

ننقع 5g من المسحوق النباتي في 20ml ايثانول (70%) لمدة 30 دقيقة ثم يرشح، يختر الراشح والراسب الناتج يذاب في 20ml من الكلوروفورم ثم يرشح مرة أخرى للتخلص من الشوائب، نقسم الراشح المتحصل عليه إلى قسمين [1]:

(أ) يوضع القسم الأول في أنبوب اختبار ويضاف له 1ml من حمض الخل المركز ثم 1ml من حمض الكبريت المركز بحدز على جدار الأنبوب. عدم ظهور اللون الأخضر دليل على وجود الستيرويدات غير المشبعة.

(ب) يوضع القسم الثاني في أنبوب اختبار ثم يضاف له حجم معادل من حمض الكبريت المركز على جدار الأنبوب. ظهور اللون الأصفر الذي يتحول إلى الأحمر دلالة على وجود مشتقات الستيرويدات.

7-2-I. العفصيات

نقع 10g من مسحوق النبتة في الايثانول (50%) لمدة 30 دقيقة ويرشح. الراشح المتحصل عليه نضيف له قطرة أو قطرتين من كلوريد الحديد الثلاثي، بعد مدة نلاحظ ظهور اللون الأخضر الداكن وهذا دليل على وجود العفصيات [2].

8-2-I. الراتينجات

نقع 10g من المسحوق النباتي في 50ml من الايثانول (95%) لدقيقتين في حمام مائي مغلي ويرشح. الراشح الناتج، يضاف له 100ml من الماء المحمض بحمض الكلوروهيدريك (4%). ظهور عكارة واضحة دلالة على ايجابية الفحص. من أجل الكشف عن الغليكوزيدات، الفينولات والتربينات، قمنا بوزن 25g من المسحوق النباتي وأضيف إليه 250ml من الماء المقطر في دورق، ثم وضع الأخير في الحاضنة الهزازة لمدة ستة ساعات أو أكثر، بعدها تم ترشيح المستخلص، حيث تحصلنا على مستخلص المائي تم استخدامه في الكشف عن المواد الفعالة المذكورة سابقا [2].

9-2-I. الغليكوزيدات

تم وضع 5ml من كاشف بندكت في أنبوب اختبار وأضيف إليه 2ml من المستخلص المائي، ثم وضع الأنبوب في حمام مائي مغلي لمدة 5 دقائق، ظهور راسب بني دلالة على ايجابية الفحص [2].

10-2-I. الفينولات

في هذا الاختبار، تم مزج 3ml من المستخلص المائي مع 2ml من كلوريد الحديد الثلاثي (1%). ظهور اللون الأخضر المزرق الداكن دلالة على ايجابية الفحص [2].

11-2-I. التربينات

في هذا الكشف، قمنا بمزج 1ml من المستخلص المائي مع 2ml من الكلوروفورم، و إضافة قطرة من حمض الأسيتيك وقطرة من حمض الكبريتيك المركز. ظهور حلقة ذات لون بني فاتح دلالة على وجود التربينات [3].

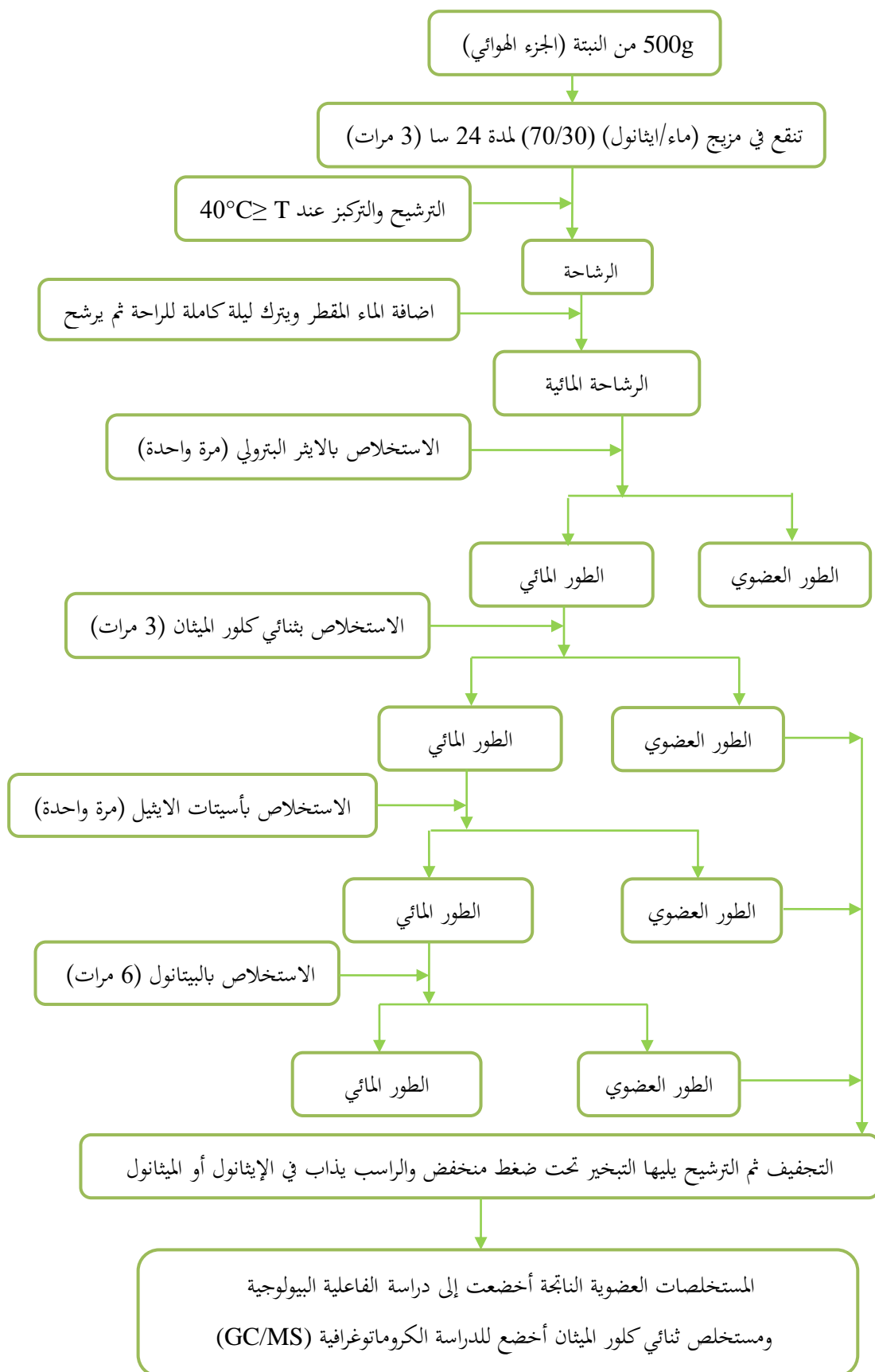
3-I. الاستخلاص**1-3-I. استخلاص صلب - سائل**

نزن 500g من مسحوق النبتة الجافة ونقعها في خليط هيدروكحولي (ايتانول/ماء (30/70)) لمدة يوم كامل، في درجة حرارة المخبر مع الرج، بعدها نقوم بعملية الترشيح، ونكرر هذه العملية ثلاث مرات مع تجديد المذيب كل 24 ساعة. بعد الترشيح والتركيز تحت الفراغ عند درجة حرارة لا تتجاوز 40°C ، نمدد المستخلص الهيدروكحولي بالماء المقطر الدافئ وذلك بإضافة حجم 50ml لكل 100g من المادة النباتية، ونتركه ليلة كاملة ثم يرشح، كما هو موضح في الشكل (2-I) من الملحق (ص 142).

2-3-I. استخلاص سائل - سائل

بعد عملية الترشيح، نخضع المستخلص المائي الناتج إلى عملية استخلاص انتقائي (سائل - سائل) متعاقب وفقا لزيادة قطبية المذيبات المستعملة وهي الايثر البترولي (مرة واحدة) ثم ثنائي كلور الميثان (3 مرات) فأسيئات الايثيل (مرة واحدة) وأخيرا البيتانول (5 مرات)، كما هو موضح في الشكل (3-I) من الملحق (ص 143).

تركز الأطوار العضوية الثلاث المتحصل عليها (مستخلص ثنائي كلور الميثان، مستخلص أسيئات الايثيل ومستخلص البيتانول) بالإضافة إلى الطور المائي المتبقي والمستخلص الهيدروكحولي تحت الفراغ حتى تجف، وبعد ذلك تحفظ في مكان بارد وعاتم إلى حين استعمالها. تلخص الخطوات التجريبية لعملية الاستخلاص في الشكل (4-I).



الشكل (4-I): مخطط يوضح طريقة الاستخلاص بواسطة الإيثانول والماء (30/70)

و لحساب مردود الاستخلاص نستخدم العلاقة التالية:

$$R\% = \left(\frac{m}{m_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

حيث أن:

m: كتلة المستخلص (g).

m₀: كتلة النبتة الجافة (g).

R: مردود الاستخلاص.

I-4. الفصل بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية الموصولة بمطيافية الكتلة (GC/MS)

الكروماتوغرافيا الغازية الموصولة بمطيافية الكتلة هي التقنية التحليلية الأكثر انتشارًا لتحديد وتقدير المواد العضوية الموجودة في خليط معقد فلا يمكن الاستغناء عنها في مجالات العلوم البيئية، الطب الشرعي، البحوث الطبية والبيولوجية للصحة والسلامة، صناعة الأغذية، صناعة مواد التجميل وغيرها.

كروماتوغرافيا الغاز الموصولة بمطيافية الكتلة هي دمج لتقنيتين تحليليتين دقيقتين، حيث يتم فصل مكونات الخليط باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا وبواسطة مطياف الكتلة يتم تحديد هوية كل مكون من خلال مقارنة النتائج الطيفية مع تلك المسجلة للمركبات المرجعية التي تنتمي إلى قاعدة البيانات [4،5].

I-4-1. مبدأ عمل جهاز كروماتوغرافيا الغاز الموصول بمطيافية الكتلة

يعتمد مبدأ عمل جهاز كروماتوغرافيا الغاز الموصول بمطيافية الكتلة على وجود طور ثابت في عمود شعري وآخر متحرك عبارة عن غاز حامل، الهيليوم (He) عادة أو النتروجين (N₂)، بحيث يمر الطور المتحرك حاملاً معه المزيج المراد فصله عبر العمود الشعري فيحدث خلال ذلك إمتزاز لمكونات المزيج، و لأن مكونات المزيج ذات معدل إمتزاز متباين ضمن الطور الثابت فان مكونات هذا المزيج ستجرف بسرعات مختلفة وذلك تبعاً لقوة التأثيرات المتبادلة بين المزيج من جهة والطور الثابت والمتحرك من جهة أخرى أي يخرج المركب الأقل إمتزازاً أولاً ثم المركب الثاني وهكذا تتمكن بهذه التقنية من فصل وتعريف المركبات الطيارة المحمولة بواسطة التيار الغازي لذا سميت هذه الطريقة بكروماتوغرافيا الغاز وهي تقنية فيزيوكيميائية ذات سرعة عالية ودقة مما يجعلها الأكثر شيوعاً واستعمالاً [6].

2-4-I. الشروط التجريبية لتحليل العينة

أجرينا تحليل مستخلص ثنائي كلور الميثان لنبات *S. hoggariensis* بجهاز كروماتوغرافيا الغاز من نوع (Clarus600T) الموصول بجهاز مطيافية الكتلة والمزود بعمود شعري (RTx-5ms) طوله 30m وذو قطر داخلي 0.25mm ومغطى بطلاء معدني رقيق بسمك $0.25\mu\text{m}$

- سرعة تدفق الغاز الحامل (الهيليوم) للعمود: 1ml/min
- الكمية المحقونة: 1 μl
- حقن العينة بالحاقن الجزئي (Split)
- درجة الحرارة عند الحقن: 300°C
- درجة حرارة الفرن مبرمجة من 45°C إلى 270°C
- نوع الكاشف: مطيافية الكتلة
- كمون التأين: 70eV
- درجة حرارة مصدر التأين: 280°C

5-I. تقدير المحتوى الفينولي الكلي (TPC)

تم تقدير المحتوى الفينولي الكلي لمستخلصات نبات *S. hoggariensis* بالاعتماد على طريقة Folin-Ciocalteu وفقا للمنحنى المرجعي لحمض الغاليك. وتم التعبير عن النتائج المتحصل عليها بالمليغرام من حمض الغاليك المكافئ لكل غرام من الوزن الجاف للمستخلص [7].

✓ طريقة العمل

تم تحضير محلول مرجعي من حمض الغاليك بتراكيز مختلفة تتراوح بين 0.03mg/ml و 3.0mg/ml أخذنا من كل تركيز 0.1ml وأضافنا له 0.5ml من كاشف (Folin-Ciocalteu) (الممدد 10 مرات). بعد مرور 5دقائق، نضيف للمزيج 2ml من كربونات الصوديوم (20%) ونتركه نصف ساعة في الظلام وفي درجة حرارة الغرفة. بعد مرور 30 دقيقة، نقيس الامتصاصية عند الطول الموجي 760nm بواسطة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية.

كما أخذنا لكل مستخلص تركيز معين وعاملناه بنفس الطريقة التي عومل بها حمض الغاليك مع تكرار التجربة ثلاث مرات لكل عينة [8].

ولحساب المحتوى الفينولي الكلي (C) نطبق العلاقة التالية:

$$C(\text{mg GAE/g Extract}) = \frac{A}{K_a} \times D \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

حيث أن:

A: الامتصاصية عند 760nm .

K_a: ميل المنحنى المرجعي لحمض الغاليك (mg/ml).

D: معامل التمديد.

m: كتلة المستخلص النباتي الجاف (g).

V: الحجم المذاب فيه المستخلص (ml).

6-I. تقدير المحتوى الفلافونيدي الكلي (TFC)

تم تقدير المحتوى الفلافونيدي لمستخلصات *S. hoggariensis* بالاعتماد على الطريقة اللونية لكلوريد الألومنيوم (AlCl₃) واستعمال الكيرسيتين (Quercetin) كفلافونيد مرجعي. وتم التعبير عن النتائج المتحصل عليها بالمليغرام من الكيرسيتين المكافئ لكل غرام من الوزن الجاف للمستخلص [9].

✓ طريقة العمل

تم تحضير محلول مرجعي من الكيرسيتين بتركيز مختلفة تتراوح بين 0.003mg/ml و 0.03mg/ml أخذنا من كل تركيز 1.5ml و أضفنا له 1.5ml من كلوريد الألومنيوم المذاب في الايثانول (2%). نحفظ المزيج السابق لمدة 30 دقيقة في الظلام وفي درجة حرارة الغرفة ثم نقيس الامتصاصية عند الطول الموجي 430nm بواسطة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية.

كما أخذنا لكل مستخلص تركيز معين وعاملناه بنفس الطريقة التي عومل بها الكيرسيتين مع تكرار التجربة ثلاث مرات لكل عينة [10].

ولحساب المحتوى الفلافونويدي الكلي (C') نطبق العلاقة التالية:

$$C'(mg QE/g extract) = \frac{A'}{K_q} \times D \times \frac{V}{m} \quad (3)$$

حيث أن:

A': الامتصاصية عند 430nm .

K_q: ميل المنحنى المرجعي للكيرسيتين (ml/mg).

7-I. دراسة الفاعلية المضادة للأكسدة

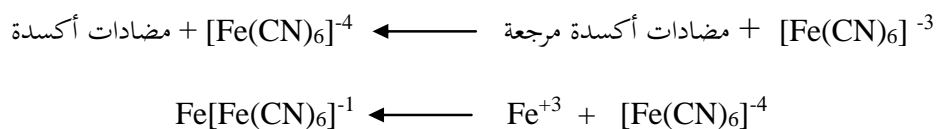
بعد عملية الاستخلاص التي أجريناها على النبات المدروس تحصلنا على ثلاث أطوار عضوية بالإضافة إلى الطور المائي المتبقي والطور الهيدروكولي، قمنا بتقدير فاعليتهم المضادة للأكسدة من خلال تطبيق أربع طرق كيميائية وهي: اختبار DPPH، اختبار ABTS، اختبار FRAP واختبار فوسفات الموليبدات (PM) وطريقة كهروكيميائية باستعمال الفولتامetri الحلقي.

حيث تمت مقارنة النتائج المتحصل عليها للأطوار الخمسة بمركبات مرجعية مثل VC و BHA.

1-7-I. الطرق الكيميائية

1-1-7-I. اختبار القدرة الارجاعية للحديد (FRAP)

يستخدم اختبار القدرة الارجاعية للحديد في قياس النشاط المضاد للأكسدة لمضادات الأكسدة المرجعة (المالحة لإلكترون) في العينة المختبرة باعتباره طريقة مباشرة وبسيطة وسريعة وغير مكلفة، حيث يعمل على إرجاع ايونات الحديد الثلاثي (Fe⁺³) إلى ايونات الحديد الثنائي (Fe⁺²) كما هو موضح في تفاعلين الشكل (5-I) ويتم الكشف عن هذا التفاعل عن طريق تغير لون المزيج من الأصفر إلى الأخضر ويتم قياس شدة هذا التلون عند الطول الموجي 700nm، حيث يدل التزايد في الامتصاصية على ازدياد النشاط المضاد للأكسدة للمستخلصات المدروسة [11-13].



الشكل (5-I): تفاعل إرجاع الحديد الثلاثي (Fe⁺³) إلى الحديد الثنائي (Fe⁺²).

✓ طريقة العمل

درسنا القدرة الارجاعية للحديد بواسطة مستخلصات نبات *S. hoggariensis* حسب طريقة كيشاو (Keshaw) وآخرون [14]. بعد تحضير سلسلة من التراكيز الممددة انطلاقاً من التركيز الأم لكل مستخلص، أخذنا 1ml من كل تركيز وأضفنا إليه 2.5ml من محلول منظم فوسفاتي (0.2 M، pH=6.6) و 2.5ml من محلول $K_3Fe(CN)_6$ (1%)، نضع المزيج الناتج في حمام مائي درجة حرارته $50^\circ C$ لمدة 20 دقيقة ومن أجل إيقاف التفاعل نضيف له 2.5ml من محلول TCA (10%) ثم نأخذ من المزيج الناتج 2.5ml ونضيف له 2.5ml من الماء المقطر و 0.5ml من محلول $FeCl_3$ (0.1%) وبعد ذلك نقرأ الامتصاصية بواسطة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية عند الطول الموجي 700nm مع تكرار جميع الاختبارات ثلاث مرات لكل عينة.

كما اختبرنا القدرة الارجاعية لمركب BHA كشاهد مرجعي بنفس الطريقة السابقة، حيث تم استخدام حمض الأسكوربيك (VC) المحضر بتراكيز مختلفة تتراوح بين 0.01ml و 0.1ml في تحضير المنحنى العياري.

تم التعبير عن القدرة الارجاعية للمستخلصات بحساب مقدار AEAC الذي يمثل القدرة المضادة للأوكسدة المكافئة

لحمض الأسكوربيك وفق العلاقة (4)

$$AEAC = \frac{K}{K'} \quad (4)$$

حيث أن:

K: ميل المنحنى الخاص بكل مستخلص.

K': ميل المنحنى العياري لحمض الأسكوربيك.

2-1-7-I. اختبار إرجاع موليبدات الفوسفات (PM)

يتم تحديد الفاعلية المضادة للأوكسدة باستعمال طريقة موليبدات الفوسفات (phosphomolybdenum)، حيث

يعتمد هذا الاختبار على إرجاع $Mo(VI)$ إلى $Mo(V)$ بواسطة المركبات المضادة للأوكسدة وتشكيل معقد

(Phosphate/Mo (V)) ذو اللون الأخضر في وسط حامضي [15،16].

✓ طريقة العمل

تم تقييم القدرة المضادة للأوكسدة للمستخلصات النباتية المدروسة حسب الطريقة المتبعة من طرف روهان (Rohan) وآخرون [17]. بعد تحضير سلسلة من التراكيز الممددة من التركيز الأم لكل مستخلص، أخذنا 0.3ml من كل تركيز وأضفنا إليه 3ml من كاشف الموليبيدات (0.6M من حمض الكبريت، 28mM من فوسفات الصوديوم و 4mM من موليبيدات الامونيوم) ثم نحضن المزيج الناتج في حمام مائي درجة حرارته 95°C لمدة 90 دقيقة. بعد انقضاء مدة الحضان، نبرد العينات المختبرة في درجة حرارة الغرفة ثم نقيس الامتصاصية بواسطة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية عند الطول الموجي 695nm مع تكرار جميع الاختبارات ثلاث مرات لكل عينة.

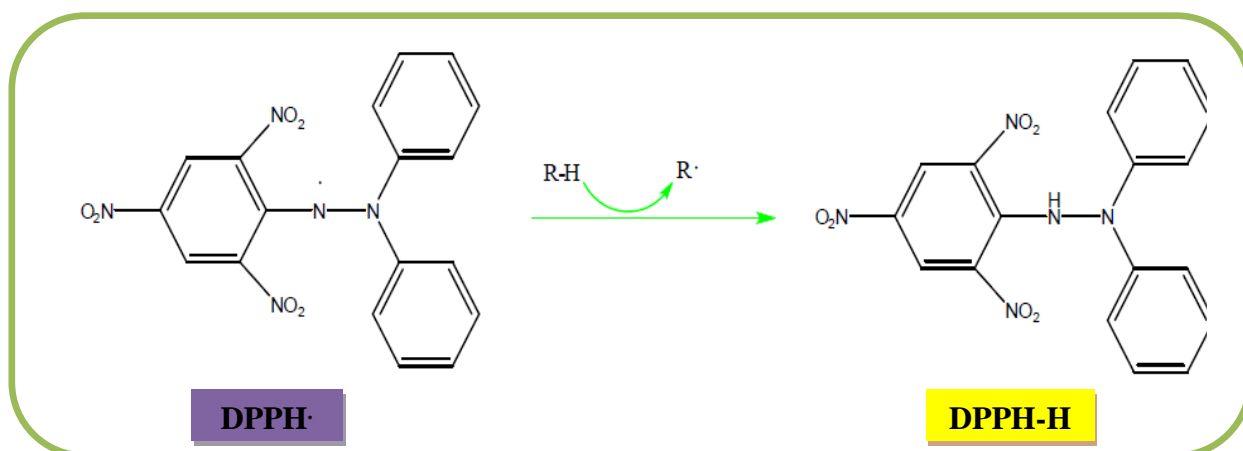
كما اختبرنا القدرة الارجاعية لمركب BHA كشاهد مرجعي بنفس الطريقة السابقة، حيث تم استخدام حمض الأسكوربيك المحضر بتراكيز مختلفة تتراوح بين 0.03ml و 0.3ml في تحضير المنحنى العياري.

تم تعيين القدرة الارجاعية للموليبيدات بواسطة المستخلصات النباتية بحساب قيمة AEAC حسب العلاقة (4).

3-1-7-I. اختبار DPPH

يستخدم اختبار DPPH على نطاق واسع لتقييم قدرة أسر الجذور الحرة بواسطة مضادات الأوكسدة الطبيعية.

2- diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)، هو جذر حر مستقر ذو لون بنفسجي يتغير إلى الأصفر بعد الإرجاع إما عن طريق اكتسابه هيدروجين أو إلكترون من مضادات الأوكسدة ليصبح جزيئا مستقرا كما هو موضح في الشكل (6-I) ويصاحب هذا التغير نقص في شدة الامتصاص عند الطول الموجي 517nm [18-20].



الشكل (6-I): تفاعل جذر DPPH مع مركب مضاد للأوكسدة لتشكيل DPPH-H

✓ طريقة العمل

اختبرنا قدرة المستخلصات المدروسة في أسر جذر DPPH بإتباع طريقة بن عيسى (Benaissa) وآخرون [21]، مع إضافة بعض التعديلات. قمنا بتحضير محلول أم من كل مستخلص بتركيز معين ثم حضرنا منه سلسلة من التراكيز المخففة. أخذنا 1.5ml من كل تركيز وأضفنا إليه 1.5ml من DPPH (0.003%) المذاب في الايثانول، نقوم برج كل مزيج ونحفظه في الظلام وفي درجة حرارة الغرفة لمدة نصف ساعة، ثم نقرأ الامتصاصية بواسطة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية عند الطول الموجي 517nm مع تكرار جميع الاختبارات ثلاث مرات لكل عينة.

كما قدرنا فاعلية حمض الأسكوربيك و BHA كشواهد مرجعية وذلك بتحضير سلسلة من التراكيز المختلفة انطلاقاً من التركيز الأم لكل منهما وهما 0.03mg/ml و 0.01mg/ml على التوالي وعاملناهم بنفس الطريقة التي عوملت بها المستخلصات.

ولحساب النسبة المئوية لتثبيط جذر DPPH نستخدم العلاقة التالية [22]:

$$I\% = \left(\frac{A_{control} - A_{sample}}{A_{control}} \right) \times 100 \quad (5)$$

حيث أن:

I%: النسبة المئوية لتثبيط جذر DPPH

A_{control}: الامتصاصية في غياب العينات المختبرة.

A_{sample}: الامتصاصية في وجود العينات المختبرة.

ومن خلال المنحنى البياني لنسبة تثبيط جذر DPPH بدلالة تركيز العينات المختبرة يمكننا حساب قيمة الفاعلية المضادة

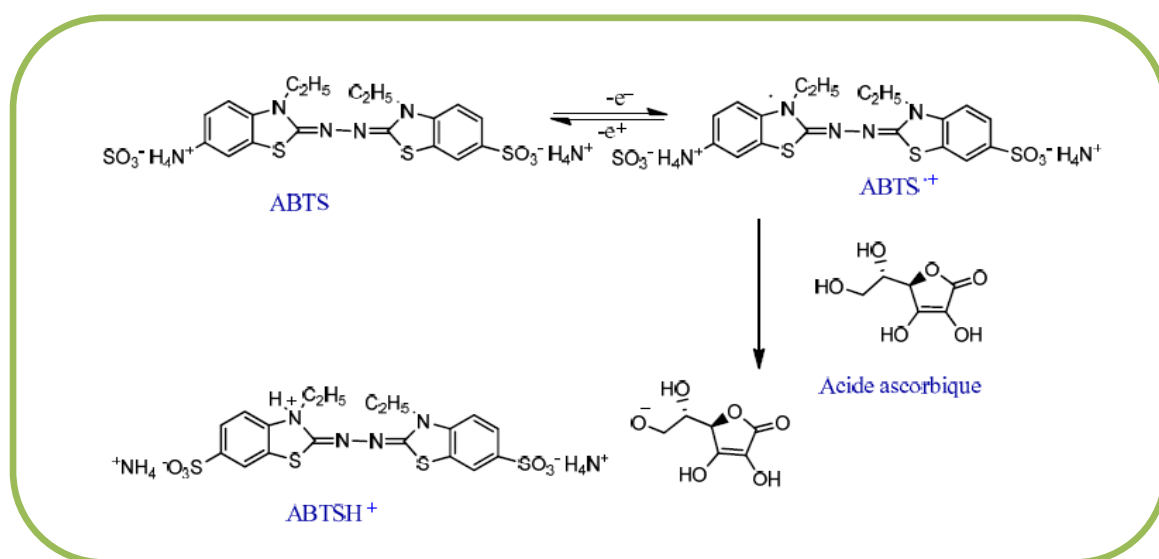
للأكسدة المتمثلة في IC₅₀ والتي تعبر عن كمية مضادات الأكسدة اللازمة لتثبيط 50% من نشاط الجذر الحر وفق العلاقة التالية:

$$IC_{50} = \frac{50}{K} \quad (6)$$

حيث K يمثل ميل منحنى العينات المختبرة.

4-1-7-I. اختبار ABTS

يعتمد هذا الاختبار على قدرة مضادات الأكسدة على تثبيط الجذر الكاتيوني $ABTS^+$ ذو اللون الأزرق المخضر الناتج عن أكسدة ABTS (2) -azinobis-3-ethyl-benzothiazoline-6-sulfonic acid مع مركبات أخرى مثل فوسفات البوتاسيوم (KH_2PO_4) و لهذا يحدث التفاعل على مرحلتين: الأولى يتشكل فيها الجذر الكاتيوني $ABTS^+$ وذلك باقتناص إلكترون من ذرة الأزوت ABTS والثانية يأخذ فيها جذر الأزوت المتشكل H^+ من مضادات الأكسدة ويتشكل $ABTSH^+$ وهذا ما يؤدي إلى إزالة لون المحلول كما هو موضح في الشكل (7-I) [23].



الشكل (7-I): تفاعل تشكيل $ABTS^+$ وتثبيطه بواسطة مضادات الأكسدة.

✓ طريقة العمل

تم تعيين القدرة التثبيطية للمستخلصات النباتية المراد اختبارها في كبح الجذر الكاتيوني $ABTS^+$ حسب الطريقة المتبعة من طرف فيديالاكشمي (Vidyalakshmi) وآخرون [24]. قمنا بتحضير الجذر الكاتيوني $ABTS^+$ أولاً وذلك بمزج 1mM من $(NH_4)_2S_2O_8$ مع 2.5mM من ABTS وإذابتهم بمحلول ملحي منظم فوسفاتي (100mM محلول منظم فوسفاتي، pH= 7.4، يحتوي على 150mM من NaCl). يوضع المزيج الناتج في حمام مائي درجة حرارته $68^\circ C$ لمدة نصف ساعة. بعد التسخين تحصلنا على محلول ذو لون أزرق مخضر مركز يحتوي على جذور ABTS يتم تخفيفه بالمحلول الملحي المنظم الفوسفاتي حتى الحصول على قراءة للامتصاص تقدر ب 0.65 ± 0.02 عند 734nm.

قمنا بتحضير محلول أم من كل مستخلص بتركيز معين ثم حضرنا منه سلسلة من التراكيز المخففة. أخذنا 20µl من كل تركيز وأضفنا إليه 980µl من المحلول الأزرق المخضر، نحفظ المزيج الناتج في الظلام وفي حمام مائي درجة حرارته 37°C لمدة 10 دقائق، ثم نقرأ الامتصاصية بواسطة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية عند الطول الموجي 734nm مع تكرار التجربة مرتين لكل عينة.

كما قدرنا فاعلية حمض الأسكوربيك و BHA كشواهد مرجعية وذلك بتحضير سلسلة من التراكيز المختلفة انطلاقاً من التركيز الأم لكل منهما وهو 0.3mg/ml وعاملناهم بنفس الطريقة التي عوملت بها المستخلصات.

يتم حساب النسبة المئوية لتثبيط جذر ABTS وقيمة IC₅₀ حسب العلاقتين (5) و (6) على التوالي.

2-7-I. دراسة الفاعلية المضادة للأكسدة باستعمال الطريقة الكهروكيميائية

تم تقييم الفاعلية المضادة للأكسدة للمستخلصات النباتية باستعمال الطريقة الكهروكيميائية المعتمدة على تقنية الفولتامترية الحلقي حسب الطريقة المتبعة من طرف كارين (Carine) وآخرون [25]، مع إضافة تغييرات بسيطة، حيث تعتمد هذه الأخيرة على دراسة حركية تفاعل المركبات المضادات الأكسدة مع جذر O_2^- الذي يتم توليده عن طريق استخدام تقنية الفولتامترية الحلقي من خلال إرجاع الأوكسجين الجزئي المذاب في وسط قطبي لا بروتوني (DMF) و يتم قياس فاعلية جذر O_2^- من خلال انخفاض التيار الأنودي لأكسدته في وجود مضادات الأكسدة (المستخلصات النباتية).

1-2-7-I. الأجهزة الكهروكيميائية المستعملة

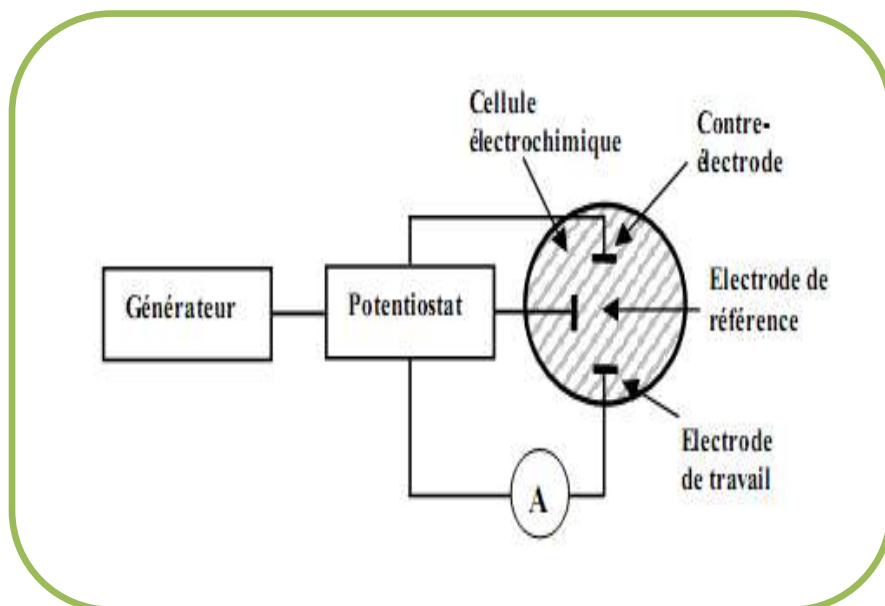
تم إجراء تجارب الفولتامترية الحلقي باستعمال جهاز (VoltaLab40 PGZ301) المكون من جهاز (Potentiostat) مع برنامج (Volta Master 4) وخلية كهروكيميائية تحتوي على ثلاثة أقطاب مغمورة في المحلول المراد دراسته:

✓ **قطب العمل** وهو عبارة عن أسطوانة من الكربون الزجاجي قطرها 3mm وبواسطته يتم دراسة مختلف العمليات الكهروكيميائية المكتشفة.

✓ **قطب مرجعي** ذو كمون ثابت ومعروف، يعمل على مراقبة كمون قطب العمل.

✓ **قطب مساعد** وهو عبارة عن سلك بلاتيني يسمح بقياس التيار المار في الخلية الكهروكيميائية.

والمخطط (8-I) يوضح التركيب التجريبي المستخدم في جميع الاختبارات الكهروكيميائية [26،27].



الشكل (8-I): رسم تخطيطي للتركيب التجريبي المستخدم في قياس الكمون المراقب.

2-2-7-I. طريقة العمل

(أ) دراسة السلوك الكهروكيميائي للأوكسجين

قبل الشروع في أي تجربة، يتم تنظيف قطب العمل عن طريق صقل سطحه على ورق أكسيد الألمنيوم ثم غسله بالماء

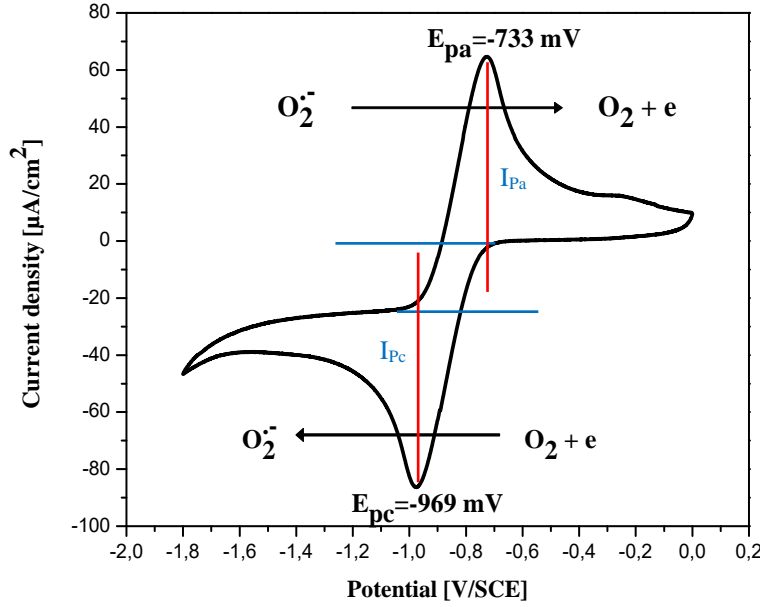
المقطر وبعدها تجفيفه لإزالة الشوائب المتراكمة على سطحه أثناء القياسات السابقة.

من أجل دراسة السلوك الكهروكيميائي للأوكسجين، قمنا بوضع 25ml من محلول DMF يحتوي على الكتروليت

مساعد (Bu₄NPF₆) بتركيز 0.05 M في الخلية الكهروكيميائية ولجانسة المحلول، قمنا برجه لبضع دقائق ثم شعبنا الخلية بالهواء

الجاف لمدة 10 دقائق. بعد ذلك، قمنا بتسجيل الفولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأوكسجين الموضح في الشكل (9-I) عند مجال

كموني محصور بين 0mV و -1600mV و بسرعة مسح ثابتة: 100mV/S في درجة حرارة الغرفة.



الشكل (9-I): الفولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأوكسجين الجزئي.

ب) دراسة السلوك الكهروكيميائي للأوكسجين في وجود مضادات الأكسدة

بهدف دراسة الفاعلية المضادة للأكسدة للمستخلصات المدروسة في تثبيط جذر O_2^- ، قمنا بتحضير محلول مرجعي لحمض الأسكوربيك بتركيز 0.3 g/l . وبعد تشبع الخلية الكهروكيميائية المحتواة على المحلول الالكتروليتي بالأوكسجين لمدة 10 دقائق أضفنا لها في كل مرة حجم 0.1 ml من المحلول المحضر سابقا لحمض الأسكوربيك بواسطة حقنة ذات حجم 1 ml وبعد كل إضافة، نرسم الفولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأوكسجين في وجود تركيز معين لحمض الأسكوربيك عند نفس الشروط التجريبية السابقة.

وبنفس الطريقة، نسجل الفولتاموغرام الحلقي للأوكسجين في وجود تراكيز مختلفة لحمض الغاليك كشاهد مرجعي وكذلك في وجود المستخلصات النباتية المختبرة بعد تحضير تركيز معين لكل مستخلص.

تم التعبير عن النتائج كنسب مئوية للتثبيط ($I\%$) والتي يتم حسابها وفق العلاقة التالية [28]:

$$I\% = \left(\frac{I_{pa}^0 - I_{pa}^s}{I_{pa}^0} \right) \times 100 \quad (7)$$

حيث أن:

I%: النسبة المئوية لتثبيط جذر O_2^-

I_{pa}^0 : كثافة التيار الأنودي لأكسدة جذر O_2^- في غياب العينة.

I_{pa}^s : كثافة التيار الأنودي لأكسدة جذر O_2^- في وجود العينة.

تم تعيين الفاعلية المضادة للأكسدة للمستخلصات النباتية بحساب قيمة IC_{50} من المنحنى البياني $I(\%) = f(C)$ والتي

تعبر عن كمية مضادات الأكسدة اللازمة لتثبيط 50% من نشاط الجذر الحر وفق العلاقة التالية:

$$IC_{50} = \frac{50}{K} \quad (8)$$

حيث K يمثل ميل منحنى العينات المختبرة.

8-I. دراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا

تم تقدير الفاعلية المضادة للبكتيريا لمستخلصات الجزء الهوائي لنبات *S. hoggariensis* حسب طريقة الانتشار في

وسط جيلوزي، الذي يستخدم في اختبار حساسية السلالة البكتيرية للمضادات الحيوية [29].

1-8-I. تحضير المستخلصات

تركز المستخلصات النباتية المراد دراستها تحت الفراغ إلى غاية جفافها، ثم تحضر سلسلة من التراكيز المخففة باستعمال

مذيب DMSO انطلاقاً من التركيز الأم لكل مستخلص وهو موحد لكل المستخلصات ويقدر بـ 200mg/ml ما عدا

مستخلص أسيتات الايثيل فكان التركيز الأم لديه يساوي 120mg/ml.

2-8-I. السلالات البكتيرية المختبرة

أجرينا دراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا للمستخلصات المختبرة على 5 سلالات بكتيرية مرجعية، تم الحصول عليها من

المخبر البيداغوجي لكلية علوم الطبيعة والحياة بجامعة قاصدي مرباح - ورقلة، كما هو موضح في الجدول (1-I).

الجدول (1-I): السلالات البكتيرية المختبرة.

| المرجع | نوع صبغة غرام | السلالات البكتيرية المدروسة |
|------------|---------------|-------------------------------|
| ATCC 43300 | موجبة الغرام | <i>Staphylococcus aureus</i> |
| ATCC 9027 | سالبة الغرام | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> |
| ATCC 14028 | سالبة الغرام | <i>Salmonella typhimurium</i> |
| WDCH 0009 | موجبة الغرام | <i>Enterococcus faecalis</i> |
| ATCC 6633 | موجبة الغرام | <i>Bacillus subtilis</i> |

3-8-I. طريقة العمل

✓ تحضير الوسط الزراعي

قمنا بتحضير وسط ملائم لنمو كل السلالات البكتيرية وذلك بإذابة وسط (Muller Hinton) بواسطة جهاز التعقيم وسكبه في أطباق بتري بسمك 3mm بالقرب من موقد بنزن لتجنب تلفه بالوسط المحيط به، نتركه حتى يتصلب وبعدها يحفظ في الفرن إلى حين استعماله.

✓ تحضير المعلق البكتيري

لتحضير المعلق، أخذنا مستعمرة أو مستعمرين من البكتيريا المفعلة لمدة 24 ساعة بواسطة ماصة باستور ووضعناها في أنبوب اختبار يحتوي على 10mL من الماء الفيزيولوجي المعقم، ثم نرج الأنبوب جيدا للحصول على معلق متجانس يستخدم بعد مرور 15 دقيقة من تحضيره في زراعة أطباق بتري.

✓ طريقة زرع الأوساط

بعد التأكد من جفاف أطباق بتري المحضرة سابقا، قمنا بغمس الماسح القطني المعقم في المعلق البكتيري ومسح السطح الجيلوزي بالكامل من الأعلى إلى الأسفل بشكل خطوط متلاصقة. نكرر العملية 3 مرات وذلك بتدوير طبق بتري 60° في كل مرة وننهي عملية الزرع بمسح كامل محيط الجيلوز.

✓ تحضير الأقراص

قمنا بقص أقراص صغيرة بقطر 6mm من ورق الترشيح (Whatman 3) ووضعها في الفرن عند درجة حرارة 120°C لمدة 20 دقيقة من أجل تعقيمها، بعد ذلك نشبع الأقراص ب 10µL من المحاليل ذات التركيز المتزايد لكل مستخلص قبل وضعها في الوسط الجيلوزي.

✓ وضع الأقراص والحضن

بعد زرع الوسط الجيلوزي بالمعلق البكتيري، نشفر أماكن وضع الأقراص في غطاء الأطباق وباستخدام ملقط معقم، نضع الأقراص المشبعة بمختلف التراكيز المحضرة لكل مستخلص على السطح الجيلوزي بشكل دائري مع الحفاظ على ترك مسافات منتظمة بين الأقراص وبعد ذلك، نوضع الأطباق بشكل مقلوب داخل الفرن عند درجة حرارة 37°C لمدة 24 ساعة. مع العلم أن كل الخطوات السابقة تكون بالقرب من موقد بنزن.

✓ قراءة النتائج

قراءة النتائج تكون من خلال قياس قطر دائرة التثبيط باستخدام القدمة القنوية مع تكرار جميع الاختبارات ثلاث مرات، حيث يتم تصنيف البكتيريا إلى مقاومة، حساسة، حساسة جدا، حساسة للغاية حسب قطر التثبيط، كما هو موضح في الجدول (2-I).

الجدول (2-I): حساسية البكتيريا ودرجة الفاعلية حسب قطر دائرة التثبيط [30].

| درجة الفاعلية | حساسية البكتيريا | قطر دائرة التثبيط (mm) |
|---------------|------------------|------------------------|
| (-) | مقاومة | اقل من 8mm |
| (+) | حساسة | بين 8mm و 14mm |
| (++) | حساسة جدا | بين 14mm و 20mm |
| (+++) | حساسة للغاية | أكبر أو تساوي 20mm |

9-I. دراسة الفاعلية المضادة للتآكل

تم تقييم القدرة التثبيطية للمستخلص الحمضي للجزء الهوائي لنبات *S. hoggariensis* على تآكل الفولاذ الكربوني X70 في وسط حمضي (HCl (1M)) بتطبيق الطرق الثلاثة التالية: الضياع في الكتلة، منحنيات الاستقطاب ومطيافية الممانعة الكهروكيميائية.

1-9-I. تحضير العينة المدروسة

أجرينا دراسة ظاهرة التآكل وتثبيطها باستخدام قطعة من الفولاذ الكربوني (X70) المأخوذة من أنابيب نقل البترول بمصنع الأنابيب - غرداية ذو التركيب الكيميائي المدون في الجدول (3-I).

الجدول (3-I): التركيب الكيميائي لقطعة الفولاذ الكربوني (X70).

| العناصر الكيميائية | C | P | S | Si | Mn | Cr | Ni | Cu | Al | Nb | V | Ti | Mo | Fe |
|---------------------------|----|---|---|-----|------|----|----|----|----|----|----|----|----|---------|
| الكتلة x 10 ⁻³ | 65 | 2 | 1 | 245 | 1685 | 42 | 26 | 10 | 42 | 67 | 14 | 19 | 5 | المتبقي |

تم تقطيع عينة الفولاذ الكربوني إلى شكلين، أحدهما متوازي مستطيلات بأبعاد 1.2cm x 1.1cm x 0.75cm، تم استخدامه في طريقة الضياع في الكتلة، والآخر أسطواني تم استخدامه كقطب عمل في الطرق الكهروكيميائية ومساحة سطحه المختبرة تقدر ب 1cm². قبل الشروع في أي تجربة، يتم صقل عينات الفولاذ ميكانيكياً ويدوياً تحت الماء بتمريرها على الأوراق الكاشطة بدرجات مختلفة تتراوح من 150 إلى 1200 من أجل الحصول على أسطح متجانسة ولامعة كالمرآة، بعد ذلك تغسل بالماء المقطر وتخفف جيداً لتفادي أكسدتها من جديد.

2-9-I. تحضير المثبط

لتحضير المثبط المراد استخدامه في هذه الدراسة، قمنا بنقع 100g من مسحوق النبتة الجاف في محلول حمض الكلوروهيدريك (1M) لمدة 24 ساعة. بعد عملية الترشيح، تحصلنا على مستخلص حمضي، تم حفظه في مكان بارد وعاتم إلى حين استعماله.

3-9-I. تحضير المحاليل

الالكتروليت أو ما يسمى بالوسط الأكال المستعمل في دراستنا هاته هو محلول حمض الكلوروهيدريك (1M) ويتم تحضيره عن طريق تخفيف المحلول التجاري لحمض الكلوروهيدريك المركز (37%) بالماء المقطر.

كما حضرنا محاليل مخففة بتركيزات مختلفة تتراوح من 0.25% (v/v) إلى 12.5% (v/v) انطلاقا من المستخلص الحمضي للنبات المدروس كمنشطات.

4-9-I. قياسات الضياع في الكتلة

بعد وزن العينة وقياس أبعادها باستخدام القدم القنوية، يتم غمسها في 100ml من المحلول الحمضي في غياب ووجود تراكيز مختلفة للمثبط لمدة 60 دقيقة. بعد انقضاء مدة الغمر، تغسل العينة الفولاذية بالماء المقطر وتجفف ويتم إعادة وزنها من جديد من أجل حساب مقدار الخسارة في الوزن.

ويتم حساب سرعة التآكل (Cr) بتطبيق العلاقة (9) [31].

$$Cr = \frac{m_1 - m_2}{St} \quad (9)$$

حيث أن:

m_1 و m_2 : وزن العينة قبل وبعد الغمر، على التوالي (mg).

S: المساحة الكلية للعينة (cm^2).

t: زمن الغمر (h).

كما تحدد نسبة تغطية السطح (θ) ومردود التثبيت (EI%) حسب العلاقتين (10) و (11) على التوالي [32]:

$$\theta = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (10)$$

$$EI\% = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (11)$$

و لتحويل سرعة التآكل من ($mg/cm^2.h$) إلى (mm/y) نطبق العلاقة (12).

$$Cr (mm/y) = \frac{87.6 \times \Delta m}{DSt} \quad (12)$$

حيث أن:

Δm : مقدار الضياع في الكتلة (mg).

D: الكتلة الحجمية للمعدن المدروس ($g.cm^{-3}$).

5-9-I. القياسات الكهروكيميائية

تم إجراء كل التجارب الكهروكيميائية باستخدام جهاز (VoltaLab40 PGZ301) المكون من جهاز (Potentiostat) مع برنامج (Volta Master 4) وخلية أسطوانية الشكل من نوع (Pyrex) ذات حجم 500 ml، مجهزة بتركيب به ثلاثة أقطاب:

- ✓ قطب بلاتيني يستخدم كقطب مساعد.
- ✓ قطب الكالومال المشبع بكلور البوتاسيوم يستخدم كقطب مرجعي.
- ✓ قطعة من الفولاذ الكربوني (X70) تستخدم كقطب عمل. هذا الأخير، أسطواني الشكل يتعرض منه $1cm^2$ فقط للوسط الأكال، والباقي مغطى بالراتنج.

1-5-9-I. منحنيات الاستقطاب

يتم الحصول على منحنيات الاستقطاب أو منحنيات $I = f(E)$ عند سرعة مسح تقدر ب $0.5mV.s^{-1}$ وكمون مطبق على العينة يتغير من $-750mV$ إلى $-200mV$ وقبل رسم هذه المنحنيات، يتم غمس قطب العمل في غياب وفي وجود تراكيز مختلفة للمنبط لمدة 40 دقيقة في دارة مفتوحة عند درجة حرارة الغرفة.

يتم حساب مردود التثبيط من خلال منحنيات تافال ($\log(I) = f(E)$) حسب العلاقة التالية:

$$EI\% = \left(1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr}^{\circ}}\right) \times 100 \quad (13)$$

حيث أن:

I_{corr} ، I_{corr}° : كثافة تيار التآكل في غياب وفي وجود المنبط، على الترتيب.

ولحساب نسبة تغطية السطح نطبق العلاقة (14)

$$\theta = \left(\frac{I_{corr}^{\circ} - I_{corr}}{I_{corr}^{\circ}} \right) \times 100 \quad (14)$$

2-5-9-I. مطيافية الممانعة الكهروكيميائية

تم إجراء هذه القياسات، بعد غمس الفولاذ الكربوني (X70) في الوسط الحمضي لمدة 30 دقيقة عند كمون تآكل (E_{corr}) ومجال تردد متغير من 100KHz إلى 10mHz وبتطبيق اضطراب جيبي بسعة صغيرة تقدر ب 10mV من قمة إلى قمة وفي درجة حرارة الغرفة.

يتم حساب مردود التثبيت باستخدام مقاومة الانتقال الشحني وفق العلاقة التالية:

$$EI\% = \left(1 - \frac{R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \right) \times 100 \quad (15)$$

حيث أن:

R_{ct} و R_{ct}° يمثلان قيم مقاومة الانتقال الشحني في غياب وفي وجود المثبط، على الترتيب. ولحساب سعة الطبقة المضاعفة نستخدم العلاقة (16).

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_{ct} f_{max}} \quad (16)$$

حيث أن:

f_{max} هو التردد الذي يكون فيه الجزء التخيلي للممانعة أعظمي.

6-9-I. ايزوتارم الامتزاز

يعد امتزاز المثبطات على الأسطح المعدنية من أهم المواضيع في دراسة التآكل لأنه يعطي معلومات حول الطبقة المضاعفة

الكهربائية بالإضافة إلى الطبيعة الترموديناميكية للتآكل المعدني [33].

ومن أجل توضيح طبيعة وقوة الامتزاز في دراستنا الحالية، تم اختبار ايزوتارم Langmuir، Temkin و Frumkin

المعبر عنهم من خلال العلاقات التالية:

Langmuir:
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + aC \quad \text{---> (17)}$$

Temkin:
$$\log \frac{\theta}{C} = \log K_{ads} - g\theta \quad \text{---> (18)}$$

Frumkin:
$$\log \left(\frac{\theta}{(1-\theta)C} \right) = \log K_{ads} + g\theta \quad \text{---> (19)}$$

حيث أن:

θ : نسبة تغطية السطح.

C: تركيز المثبط.

a و g: ثابت التفاعل بين الجزيئات الممتزة.

K_{ads} : ثابت التوازن لعملية الامتزاز.

المراجع

باللغة العربية

- [1] بن ساسي شيماء. (2018) تقييم الفعالية المضادة للأكسدة و المضادة للبكتيريا للمركبات الفينولية لبعض أصناف التمور من منطقة وادي ريغ بطرق مختلفة. رسالة دكتوراه، جامعة قاصدي مرياح ورقلة.
- [2] علاوي مسعودة، (2015) الدراسة الفيتوكيميائية والتقييم الميكروبيولوجي لنببتين من الفصيلة الرمامية تستعملان في الطب التقليدي الصحراوي: *Haloxylon scoparium* Pomel (Remth) و *Traganum nudatum* (Thamran). رسالة دكتوراه، جامعة قاصدي مرياح ورقلة.
- [6] بلقسام عبد الوهاب، (2017) دراسة الزيوت الأساسية، المركبات الفينولية وفعاليتها البيولوجية في بعض الأنواع التابعة للفصيلتين: السذبية Rutaceae والمركبة Compositae. رسالة دكتوراه، جامعة العربي بن مهيدي أم البواقي.

باللغة الأجنبية

- [3] Majid SJ, Aya AH and Nahi YY. (2016) Detection of Active Compounds in the Aqueous Extract of the Plant Leaves for *Eriobotrya Japonica* and Study the Effect of the Extract as an Antioxidant. *Journal d'ingérierie et de technologie*. 34 (6): 204-208.
- [4] Sparkman OD, Zelda EP and Fulton GK. (2011) Gas chromatography and mass spectrometry : a practical guide. Elsevier Inc. California: 611.
- [5] KADRI H. (2017) Etude phytochimique de quelques plantes de la Numidie Algérienne. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba.
- [7] Rajesh KS. (2015) Antioxidant activity and Estimation of Total Phenols and Flavonoids in Extracts of *Smilax ovalifolia* leaves. *International journal of pure & applied bioscience*. 3 (3): 174-177.
- [8] Mahdi B, Hocine D, Zaouia K and al. (2015) Antioxidant activities, phenolic, flavonoid and tannin contents of endemic *Zygophyllum Cornutum* Coss. from Algerian Sahara. *Der Pharma Chemica*. 7 (11): 312-317.
- [9] Mohammad SK, Samina KY, Mohd R and al. (2018) Determination of Total Phenolic Content, Total Flavonoid Content and Antioxidant Activity of Various Organic Crude Extracts of *Licuala Spinosa* Leaves from Sabah, Malaysia. *ASM Science Journal*. 11

- (3): 53-58.
- [10] Amina B, Mohamed H, Mesaouda D and al. (2019) Determination of phenolic content and antioxidant capacity of *Launaea resedifolia* from Algerian Sahara. *Journal of Applied Biology & Biotechnology*. 7(4): 63-69.
- [11] Resat A, Esra C and Fereidoon Shahidi. (2018) *Measurement of Antioxidant Activity & Capacity Recent Trends and Applications*. John Wiley & Sons Ltd. West Sussex: 337.
- [12] DAHMANI MM. (2019) Evaluation de l'activité biologique des polyphénols de *Carthamus caeruleus* L (Asteraceae). Thèse de doctorat, Université de M'hamed Bouguera-Boumerdes.
- [13] Zehour R, (2015) Etude de la relation structure-activité antioxydante et antihémolyse des érythrocytes humaines par quelques dithiolethiones et composés phénoliques. Thèse de doctorat, Université de Kasdi Merbah Ouargla.
- [14] Keshaw RA, Anand B, Sudha S and al. (2014) Free radical scavenging activity and reducing power of *Acacia nilotica* wood lignin. *International Journal of Biological Macromolecules*. 67: 220–227.
- [15] Mohammad ZI, Saleha A, Mazumder MEH and al. (2011) Antioxidant activities of different parts of *Musa sapientum* L. ssp. *sylvestris* fruit. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 1 (10): 68-72.
- [16] Hanane E, Nadya L, Katim A and al. (2010) Antioxidant Properties and Total Phenolic Content of Three Varieties of Carob Tree Leaves from Morocco. *Records of Natural Products*. 4 (4): 193-204.
- [17] Rohan SP and Anup SH. (2014) Total antioxidant capacity (TAC) of fresh leaves of *Kalanchoe pinnata*. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*. 2 (5): 32-35.
- [18] Jonathan PA and Prince A. (2015) Antioxidant and free radical scavenging activity of iron chelators. *Toxicology Reports*. 2: 721-728.
- [19] Serigne OS, Alioune DF, Rokhaya G and al. (2015) Etude de l'activité antioxydante des extraits des feuilles de *Vitex doniana* (Verbenaceae). *International Journal of Biological and Chemical Sciences*. 9 (3): 1263-1269.
- [20] Joon KM and Takayuki S. (2009) Antioxidant Assays for Plant and Food Components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 57: 1655–1666.
- [21] Benaissa O, Amrani A, Bicha S. (2013) Free radical scavenging action of phenolic compounds from *Limonium Bondueli* (Plumbaginaceae). *Der Pharmacia Lettre*. 5 (5):234-240.

- [22] Vivek KB, Pooja A, Byung HB and al. (2015) Phytochemical analysis, antioxidant and antilipid peroxidation effects of a medicinal plant, *Adhatoda vasica*. *Frontiers in Life Science*. 8 (3): 305-312.
- [23] Wafa G. (2015) Etude phytochimique des extraits de deux Euphorbiacées: *Ricinus communis* et *Jatropha curcas*. Evaluation de leur propriété anti-oxydante et de leur action inhibitrice sur l'activité de l'acetylcholinestérase. Thèse de doctorat, Université de Lorraine (France) et Université de Carthage (Tunisie).
- [24] Charles D, Hannah RV, Rajamanickam GV and al. (2006) Free Radical Scavenging Activity of *Mussaenda glabra*. *Journal of Applied Sciences*. 6 (10): 2251-2256.
- [25] Carine LB, Didier H, Andrée D and al. (2008) Validation of a new method using the reactivity of electrogenerated superoxide radical in the antioxidant capacity determination of flavonoids. *Talanta*. 75: 1098–1103.
- [26] Fatah K, Nasser B, Houria D and al. (2016) Total Antioxidant Capacity, Reducing Power and Cyclic Voltammetry of *Zilla macroptera* (Brassicaceae) Aqueous Extract. *Current Bioactive Compounds*. 12: 39-43.
- [27] Chérifa B. (2014) Etude de l'activité antioxydante des polyphénols extraits de *Solanum melongena* par des techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, Université de Mohamed Khider – Biskra.
- [28] Fatah K, Nasser B, Houria D and al. (2016) Determination of the antioxidant activity of *Limoniastrum feei* aqueous extract by chemical and electrochemical methods. *Cogent Chemistry*. 2 (1): 11.
- [29] Amina ST, Merghem R and Dehimat L. (2009) Etude phytochimique et evaluation de l'activite antibacterienne d'une labiee : *Thymus hirtus*. *Sciences& Technologie*. 29: 25-29.
- [30] Zine EA, Wahiba KA, Nacira A and al. (2014) Chemical Characterization and Biological Study of the Species *Senecio Cineraria*. *World Journal of Environmental Biosciences*. 7 (3): 112-121.
- [31] Nadia B, Fayçal D, Ilyes C and al. (2018) Study of anti-corrosion activity of Algerian *L. stoechas* oil on C38 carbon steel in 1 M HCl medium. *International Journal of Industrial Chemistry*. 9: 115–125.
- [32] Ambrish S, Singh VK and Quraishi MA. (2010) Effect of fruit extracts of some environmentally benign green corrosion inhibitors on corrosion of mild steel in

- hydrochloric acid solution. Journal of Materials and Environmental Science. 1 (3): 162-174.
- [33] Chandrabhan V, Quraishi MA and Neeraj KG. (2016) 2-(4-{[4-Methyl-6-(1-methyl-1H-1,3-benzodiazol-2-yl)-2-propyl-1H-1,3-benzodiazol-1-yl] methyl} phenyl) benzoic acid as green corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydrochloric acid. Ain Shams Engineering Journal. 9 (4): 9.

الفصل الثاني

النتائج والمناقشة

II. النتائج والمناقشة

1-II. الفحص الفيتوكيميائي

نلخص في الجدول التالي مجمل النتائج المحصل عليها من الاختبارات الأولية الكيميائية لمختلف المواد الفعالة التي أجريناها

على الجزء الهوائي لنبات *S. hoggariensis*.

الجدول (1-II): نتائج الفحص الفيتوكيميائي للجزء الهوائي لنبات *S. hoggariensis*

| النتيجة | الملاحظة | الاختبارات الفيتوكيميائية | |
|---------|----------------------------------|---------------------------|--------------|
| (+) | ظهور لون أصفر | الفلافونيدات العامة | الفلافونيدات |
| (+) | ظهور لون أصفر فاتح | الفلافونيدات الحرة | |
| (+) | ظهور اللون الأصفر | الفلافونيدات الغليكوزيدية | |
| (+) | ظهور راسب برتقالي | القلويدات | |
| (+) | ظهور لون أخضر داكن | الستيرويدات غير المشبعة | |
| (+) | تشكل الرغوة | الصابونينات | |
| (+) | ظهور لون أخضر | الكاردينوليدات | |
| (+) | غياب اللون الأخضر وتشكل راسب بني | الستيرويدات غير المشبعة | الستيرويدات |
| (+) | | مشتقات الستيرويدات | |
| (+) | ظهور لون أخضر داكن | العفصيات | |
| (+) | وجود عكارة | الراتينجات | |
| (+) | ظهور راسب بني | الغليكوزيدات | |
| (+) | ظهور لون أخضر | الفينولات | |
| (+) | ظهور لون بني فاتح | الترينينات | |

(+): تواجد المادة الفعالة

أظهرت نتائج الفحص الفيتوكيميائي المدونة في الجدول (1-II) والشكل (1-II) الموضح في الملحق (ص 144)، أن نبات *S. hoggariensis* يحتوي على جميع المركبات الفعالة المدروسة والمتمثلة في: الفلافونيدات، القلويدات، الستيرويدات غير المشبعة، التربينات، الفينولات، الغليكوزيدات الراتينجات، العفصيات، الستيرويدات، الكاردينوليدات والصابونينات.

و قد أثبتت دراسات سابقة لنباتات من نفس الجنس (*Senecio*) وجود أغلب المواد الفعالة المذكورة سابقا فيها، حيث أثبت الكشف الأولي لأوراق نبات *S. biafrae* عن وجود: الصابونينات، العفصيات، الفينولات، الفلافونيدات، الغليكوزيدات الستيرويدات، التربينات والكاردينوليدات [2،1].

وفي دراسة أخرى قام بها الباحث (Zellagui Amar) وآخرون، أظهرت نتائج الكشف الكيميائي للجزء الهوائي لنبات *S. delphinifoliosus* عن وجود بعض المجموعات الكيميائية مثل: الفلافونيدات، التربينات، القلويدات والصابونينات [3].

كما أظهرت نتائج الباحث (Mohammed Djellouli) وآخرون على نباتات من نفس العائلة أن الفحص الفيتوكيميائي للأجزاء الهوائية لنبتي *Anvillea Radiata* و *Cotula Cinerea* وجود: القلويدات، الصابونينات، التربينات، العفصيات الفلافونيدات، الفلافونيدات الحرة، الستيرويدات و الكاردينوليدات [4].

تلعب هذه المركبات الفعالة دورا حيويا في علاج أنواع مختلفة من الأمراض ولهذا السبب لا زالت النباتات تستخدم في الطب التقليدي والحديث، وبالتالي فوجود كل هذه المركبات الكيميائية في النبات المدروس يعطينا توقعات جيدة حول نشاطه البيولوجي كالنشاط المضاد للأوكسدة، المضاد للبكتيريا والفطريات، المضاد للفيروسات ... الخ [6،5].

2-II. مردود الاستخلاص

بعد تخفيف الأطوار العضوية الثلاث بالإضافة للطور المائي المتبقي و الطور الهيدروكولي ووزنهم، تم حساب مردود الاستخلاص بتطبيق العلاقة (1) والنتائج مدونة في الجدول (2-II).

الجدول (2-II) : نتائج مردود الاستخلاص لكل الأطوار.

| الأطوار المستخلصة | الكتلة الناتجة (g) | مردود الاستخلاص (%) |
|------------------------|--------------------|---------------------|
| الطور الهيدروكحولي | 4.3 | 21.5 |
| طور ثنائي كلور الميثان | 0.255 | 0.255 |
| طور أسيتات الايثيل | 0.096 | 0.096 |
| الطور البيتانولي | 2.512 | 2.512 |
| الطور المائي المتبقي | 22.12 | 22.12 |

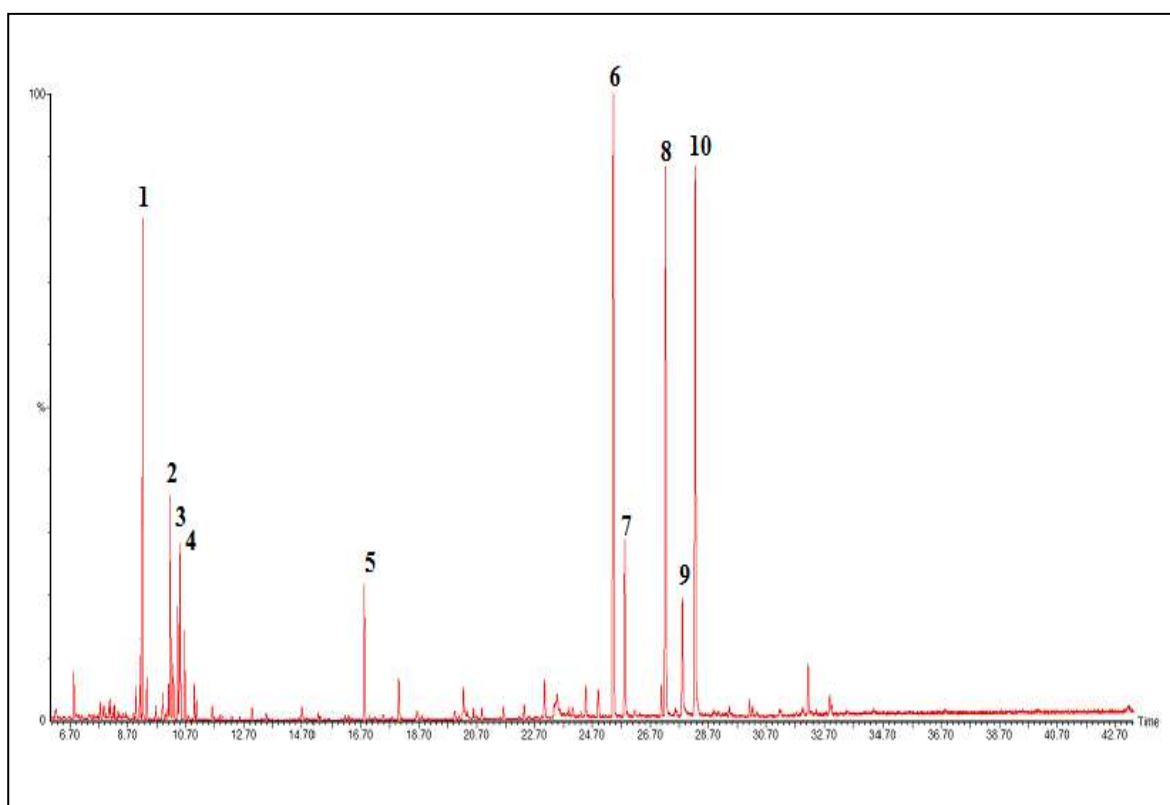
من خلال النتائج المسجلة في الجدول (2-II)، نلاحظ أن هناك تباين في قيم المردود للأطوار المستخلصة، حيث سجلت أكبر قيمة لمردود للاستخلاص في الطور المائي المتبقي وتقدر ب 22.12% ثم الطور الهيدروكحولي بمردود يساوي 21.5% ، يليه الطور البيتانولي ثم طور ثنائي كلور الميثان بنسب 2.512% و 0.255% على التوالي وتم تسجيل أقل مردود في طور أسيتات الايثيل ويقدر ب 0.096% .

وبناء على النتائج المتحصل عليها من دراسات سابقة على نباتات من نفس الجنس، كالدراية التي قام بها الباحث (Immacolata Faraone) وآخرون على الجزء الهوائي لنبات *S. clivicolus* وجدوا أن مردود الاستخلاص للطور البيتانولي، طور أسيتات الايثيل والطور المائي يقدر ب 13.53%، 6.87%، و 7.60% على الترتيب [7]. وأما الدراية التي أجريت من طرف الباحث (Landry Lienou Lienou) وآخرون على أوراق نبات *S. biafrae* كان مردود الاستخلاص للطور الهيدروكحولي بنسبة 5.6% [8]. كما بينت الدراية التي أجراها الباحث Raden Bayu Indradi وآخرون على نبات من نفس العائلة أن مردود الاستخلاص لطور أسيتات الايثيل للجزء الهوائي لنبات *Elephantopus scaber* قدر ب 3.11% [9]. وأظهرت نتائج دراسة (Hanane Elazzouzi) وآخرون على جذور نبات *Anacyclus pyrethrm* Link أن مردود الاستخلاص للطور الهيدروكحولي، طور أسيتات الايثيل، الطور البيتانولي والطور المائي يقدر ب 9.33%، 52.09%، و 24.65% و 11.78% على الترتيب [10].

و نفس الاختلاف في مردود الاستخلاص في الدراسات السابقة المذكورة أعلاه ودراستنا الحالية التي طبقت على نباتات نفس عائلة المركبة (*Asteraceae*) بسبب عدة عوامل أهمها: طريقة الاستخلاص، نوع العينة المدروسة، المذيبات المستعملة، درجة الحموضة، درجة الحرارة والزمن المستغرق خلال عملية الاستخلاص [12،11].

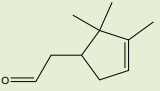
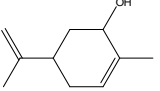
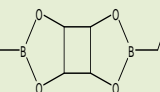
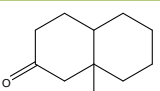
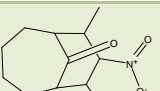
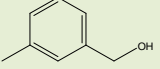
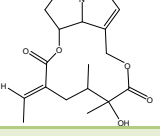
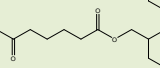
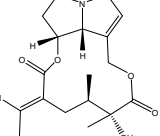
3-II. التحليل الفيزيوكيميائي لمستخلص ثنائي كلور الميثان بواسطة جهاز كروماتوغرافيا الغازية الموصول بمطيافية الكتلة (GC/MS)

استندنا في تحديد المركبات الموجودة في مستخلص ثنائي كلور الميثان للجزء الهوائي لنبات *S. hoggariensis* على المقارنة المباشرة لأزمة الاحتجاز والبيانات الطيفية الكتلية مع تلك الخاصة بالمركبات المرجعية، عن طريق مطابقة النتائج المسجلة في الحاسوب مع مكتبة NIST وكذلك من خلال مقارنة شظايا أطيف الكتلة للمركبات المتحصل عليها مع شظايا أطيف الكتلة للمركبات المرجعية [14،13]. نتائج التحليل للمستخلص المدروس موضحة في الشكل (2-II) والجدول (3-II).



الشكل (2-II): كروماتوغرام مستخلص ثنائي كلور الميثان لنبات *S. hoggariensis*

الجدول (3-II): نتائج الفصل الكروماتوغرافي (GC-MS) لمستخلص ثنائي كلور الميثان لنبات *S. hoggariensis*

| الصيغة الكيميائية المفصلة | الأسماء العلمية للمركبات الناتجة | طيف الكتلة للمركبات الناتجة | طيف الكتلة للمركبات المرجعية | زمن الاحتجاز (min) | الذروة |
|---|---|--|--|-----------------------|--------|
|  | 2-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)acetaldehyde | 111(Pb), 71, 126, 95, 93, 152(Pm) | 111(Pb), 71, 126, 95, 93, 152(Pm) | 9.219 | 1 |
|  | 2-methyl-5-prop-1-en-2-ylcyclohex-2-en-1-ol | 71(Pb), 111, 100, 119, 93, 91, 152(Pm) | 71(Pb), 111, 100, 119, 93, 91, 152(Pm) | 10.17 | 2 |
|  | 4,9-diethyl-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-diboratricyclo[5.3.0.0.2,6]decane | 98(Pb), 70, 69, 126, 111, 55, 168 | 98(Pb), 70, 69, 126, 111, 55, 168 | 10.43 | 3 |
|  | bicyclo[4,4,0]decan-1-ol-3-one | 98(Pb), 70, 69, 126, 111, 55, 168(Pm) | 98(Pb), 70, 69, 126, 111, 55, 168(Pm) | 10.51 | 4 |
|  | 7,9-dimethyl-8-nitrobicyclo[4,3,1]decan-10-one | 111(Pb), 178, 57, 109, 140, 107 | 111(Pb), 178, 81, 109, 140, 107 | 16.82 | 5 |
| | 3,5,1,7-[1,2,3,4]butanetetraylnaphtale-1,6(2h)-dicarboxylic acid | 231(Pb), 91, 246, 77, 213, 67 | 231(Pb), 91, 246, 77, 213, 67 | 25.42 | 6 |
|  | m-tolylmethanol | 69(Pb), 91, 107, 123, 185, 81, 122(Pm) | 69(Pb), 91, 107, 123, 185, 81, 122(Pm) | 25.81 | 7 |
|  | Sencionine | 136(Pb), 120, 94, 119, 138, 121, 80, 335(Pm) | 136(Pb), 120, 94, 119, 138, 121, 80, 335(Pm) | 27.21 | 8 |
|  | Mono(2-Ethylhexyl) Adipate | 129(Pb), 57, 56, 70, 71, 112 | 129(Pb), 57, 56, 70, 71, 112 | 27.80 | 9 |
|  | Intergerrimine | 119(Pb), 118, 93, 136, 94, 95, 121, 335(Pm) | 119(Pb), 118, 93, 136, 94, 95, 121, 335(Pm) | 28.24 | 10 |

من خلال نتائج الدراسة التحليلية بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية الموصولة بمطيافية الكتلة لمستخلص ثنائي كلور الميثان

المدونة في الجدول (3-II) تبين لنا وجود 10 مركبات كيميائية. ومن خلال تفسير أطياف الكتلة المحصل عليها ومقارنتها بأطياف

الكتلة للمواد المرجعية نقترح احتمال تواجد مركبات كيميائية مصنفة إلى 5 مجموعات والمتمثلة في الكيتونات، الكحولات،

الأسترات، الايثرات والاحماض الكربوكسيلية و اكثرها تواجدا(المثلة بأكبر النسب) هي:

3,5,1,7-[1,2,3,4]butanetetraylnaphtalene-1,6(2h)-dicarboxylic acid، Intergerrimine، Sencionine، 2-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)acetaldehyde.

وقد أظهرت دراسة أخرى على نبات من نفس الجنس وجود 8 مركبات في المستخلص المائي لأوراق نبات

S. brasiliensis تنتمي إلى مجموعتين كيميائيتين وهي القلويدات والكيثونات ومن أهمها [15]:

Intergerrimine، (4aR-8aS)-octahydroisoquinolin-3(2H)-one، Sencionine.

يعد المركبان (Senecionine Integerrimine)، من أهم قلويدات البيروليزيبدين في نباتات الجنس *Senecio*. وهي

مركبات عضوية حلقية غير متجانسة، تنتج في الغالب من النباتات كمواد كيميائية دفاعية ضد الحيوانات العاشبة [16]. هذه

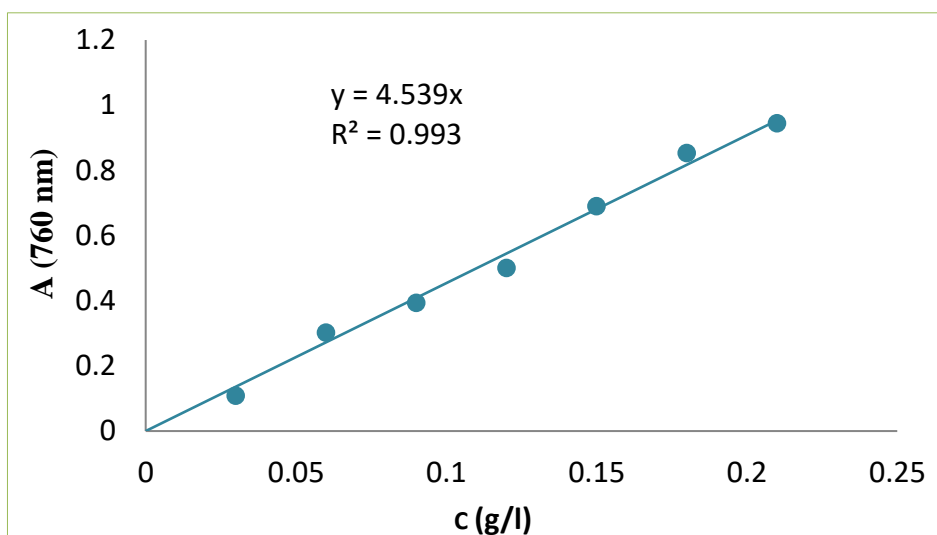
القلويدات تمتلك خصائص مطفرة، ماسخة، مسرطنة وسامة للأجنة، وبالتالي فهي تشكل تهديدا خطيرا لصحة البشر. وعلى

الرغم من كل هذا إلا أن بعض الأنواع النباتية للجنس *Senecio* لا تزال قيد الاستخدام في الطب التقليدي [17،18].

4-II. المحتوى الفينولي الكلي

من خلال رسم منحنى المعايرة لحمض الغاليك الشكل (3-II) وبناء على قيم الامتصاص للمستخلصات النباتية المحصل

عليها، تم حساب المحتوى الفينولي الكلي وفقا للعلاقة (2).



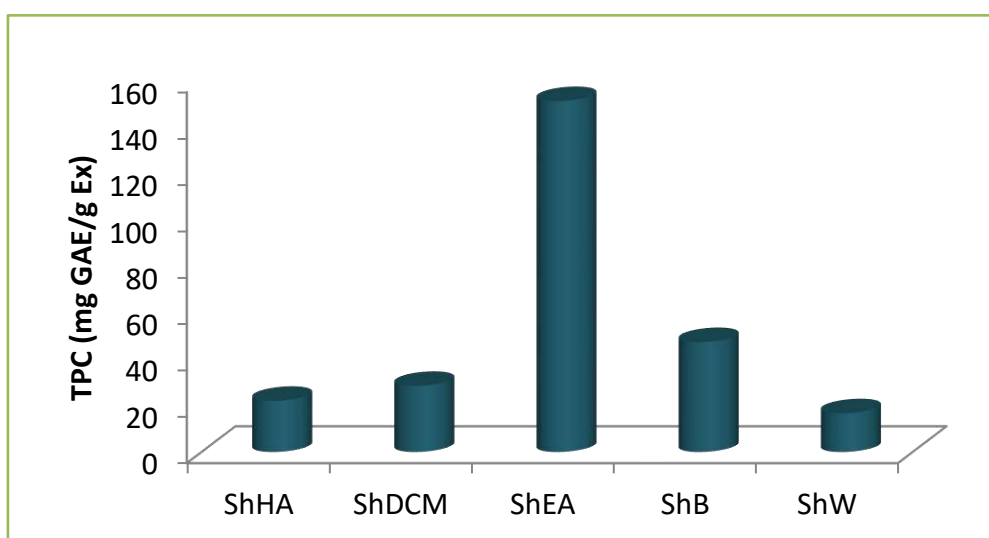
الشكل (3-II): المنحنى العياري لحمض الغاليك.

النتائج المحصل عليها في تقدير المحتوى الفينولي الكلي لمستخلصات نبات *S. hoggariensis* تم توضيحها في الجدول

(4-II) والشكل (4-II).

الجدول (4-II): المحتوى الفينولي الكلي لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*

| المحتوى الفينولي الكلي (mg GAE/g Ex) | المستخلصات النباتية |
|--------------------------------------|---------------------------|
| 21.97 ± 1.24 | الطور الهيدروكحولي |
| 28.40 ± 0.63 | مستخلص ثنائي كلور الميثان |
| 151.40 ± 8.83 | مستخلص أسيتات الايثيل |
| 47.25 ± 1.70 | مستخلص البيتانول |
| 16.63 ± 0.90 | الطور المائي المتبقي |



الشكل (4-II): المحتوى الفينولي الكلي لكل المستخلصات النباتية.

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (4-II) والشكل (4-II) تبين أن هناك اختلاف في المحتوى الفينولي الكلي بين المستخلصات الخمسة لنبات *S. hoggariensis*، حيث سجلت أكبر كمية للفينولات الكلية في مستخلص أسيتات الايثيل والتي قدرت ب (151.40mg GAE/g Ex)، يليه المستخلص البيتانولي بقيمة قدرها (47.25mg GAE/g Ex)، ثم مستخلص ثنائي كلور الميثان (28.40mg GAE/g Ex)، بعده الطور الهيدروكحولي بقيمة (21.97mg GAE/g Ex) وأخيرا الطور المائي بأقل قيمة (16.63mg GAE/g Ex).

وبالمقارنة مع دراسة سابقة قام بها الباحث (Durre Shahwar) وآخرون على نبات من نفس الجنس حيث وجدوا أن المحتوى الفينولي الكلي لمستخلصي أسيتات الايثيل والبيتانول لجذور نبات *S. chrysanthemoids* يقدر ب (911.7mg GAE/g Ex) و (879.3mg GAE/g Ex) على الترتيب، وهو أكبر بكثير من المتحصل عليه ب 6 مرات بالنسبة لطور أسيتات الايثيل و 18 مرة بالنسبة للمستخلص البيتانولي وكذلك الحال بالنسبة للمستخلص المائي فكان المتحصل عليه أقل ب 9 مرات مقارنة بنفس الطور لنبات *S. chrysanthemoids* [19].

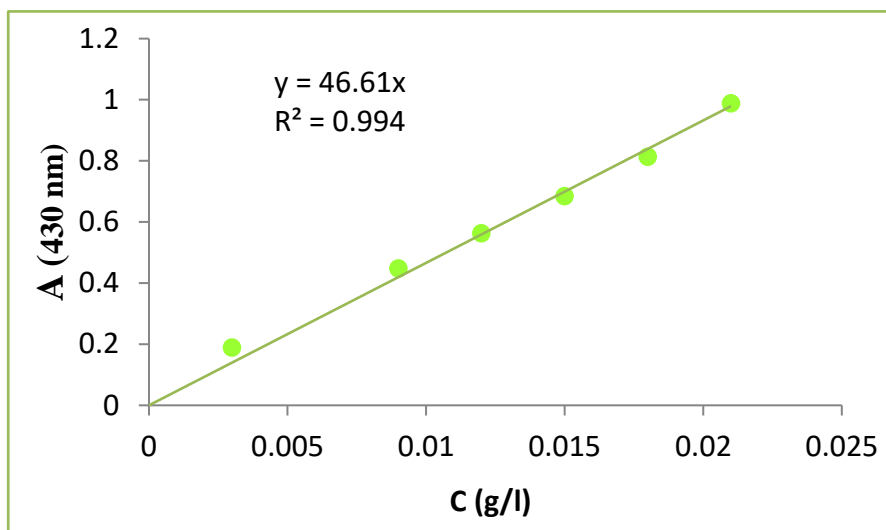
وفي دراسة أخرى قام بها (Shaza A. Mohamed) قدرت كمية الفينولات الكلية في المستخلص الهيدروكحولي لجذور نبات *Senecio glaucus* subsp. *Coronopifolius* ب (98.23mg GAE/g Ex)، وهي أكبر من الناتج في دراستنا الحالية بأربع مرات تقريبا [20].

وأظهرت نتائج الباحثة (Hanane Elazzouzi) وآخرون على نبات من نفس العائلة أن المحتوى الفينولي الكلي للمستخلص الهيدروكحولي، مستخلص أسيتات الايثيل، المستخلص البيتانولي و المستخلص المائي لجذور نبات *Anacyclus pyrethrm* Link قدر ب (4.86mg GAE/g Ex)، (12.82mg GAE/g Ex) و (6.54mg GAE/g Ex) و (1.44mg GAE/g Ex) على الترتيب، وهي أقل من المتحصل عليه ب 11 مرة تقريبا بالنسبة لمستخلص أسيتات الايثيل والمستخلص المائي وبأربع مرات بالنسبة للمستخلص الهيدروكحولي وبسبع مرات بالنسبة للمستخلص البيتانولي [10].

كما بين الباحث (N. Siddhu) وآخرون في دراسة مستخلص أسيتات الايثيل لأزهار نبات *Tagetes erecta* غناه بالمركبات الفينولية الكلية، حيث قدر المحتوى الفينولي الكلي ب (44.47mg GAE/g Ex)، وهو أقل من النتائج المتحصل عليه لنفس المستخلص بثلاث مرات تقريبا [21].

5-II. المحتوى الفلافونيدي الكلي

من خلال رسم منحني المعايرة للكيرسيتين الموضح في الشكل (5-II) وبناءا على قيم الامتصاص للمستخلصات النباتية المحصل عليها تم حساب المحتوى الفلافونيدي الكلي وفقا للعلاقة (3).



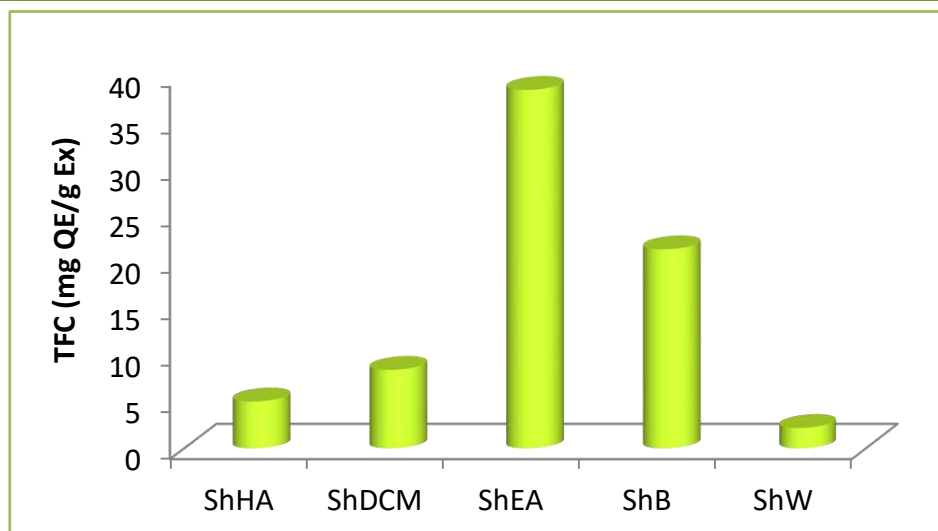
الشكل (5-II): المنحنى العياري للكيرسيتين.

النتائج المحصل عليها في تقدير المحتوى الفلافونويدي الكلي لمستخلصات نبات *S. hoggariensis* تم توضيحها في

الجدول (5-II). والشكل (6-II).

الجدول (5-II): المحتوى الفلافونويدي الكلي لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*

| المحتوى الفلافونويدي الكلي (mg QE/g Ex) | المستخلصات النباتية |
|---|---------------------------|
| 5.04 ± 0.06 | الطور الهيدروكحولي |
| 8.43 ± 0.06 | مستخلص ثنائي كلور الميثان |
| 38.52 ± 0.63 | مستخلص أسيتات الايثيل |
| 21.38 ± 0.30 | المستخلص البيتانولي |
| 2.20 ± 0.28 | الطور المائي المتبقي |



الشكل (6-II): المحتوى الفلافونيدي الكلي لكل المستخلصات النباتية.

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (5-II) والشكل (6-II) تبين أن هناك اختلاف في المحتوى الفلافونيدي الكلي بين مستخلصات نبات *S. hoggariensis*، حيث سجلت أكبر كمية للفلافونيدات الكلية في مستخلص أسيتات الايثيل بقيمة (38.50mg QE/g Ex)، يليه المستخلص البيتانولي بقيمة (21.38mg QE/g Ex)، ثم مستخلص ثنائي كلور الميثان بقيمة (8.43mg QE/g Ex)، بعده الطور الهيدروكولي بقيمة (5.04mg QE/g Ex) وآخرهم، الطور المائي بقيمة (2.20mg QE/g Ex).

و بالمقارنة مع دراسة قام بها الباحث (Zine El Abidine Ababsa) وآخرون على نبات من نفس الجنس، حيث وجدوا أن المحتوى الفلافونيدي الكلي للمستخلص الهيدروكولي للجزء الهوائي لنبات *S. cineraria* يقدر ب (60.16mg QE/g Ex)، وهو أكبر من المتحصل عليه ب 12 مرة تقريبا [22].

كما أظهرت نتائج (Hanane Elazzouzi) وآخرون على نبات من نفس العائلة أن المحتوى الفلافونيدي الكلي للمستخلص الهيدروكولي، مستخلص أسيتات الايثيل، المستخلص البيتانولي والمستخلص المائي لجذور نبات *Anacyclus pyrethrm* Link هي على التوالي: (7.23mg QE/g Ex ، 46.82mg QE/g Ex ، 15.66 mg QE/g Ex و 2.09 mg QE/g Ex) وهي مقارنة نسبيا للنتائج المتحصل عليها لنفس المستخلصات من النبات المدروس [10].

و في دراسة أخرى قام بها (N.Siddhu) قدرت كمية الفلافونويدات الكلية في مستخلص أسيتات الايثيل لأزهار نبات *Tagetes erecta* ب (13.28mg QE/g Ex)، وهي أقل من الناتج المتحصل عليه في دراستنا الحالية بثلاث مرات تقريبا [21].

في دراستنا الحالية كان المحتوى الفينولي الكلي لجميع المستخلصات أكبر بكثير من المحتوى الفلافونيدي الكلي وهذا منطقي لأن المركبات الفلافونيدية هي أحد أهم الفئات الرئيسية للمركبات الفينولية ويشير كذلك إلى أن المستخلصات تحتوي على مركبات فينولية أخرى ذات هياكل كيميائية مختلفة عن بنية الفلافونيدات مثل: الأحماض الفينولية، العفصيات، الكومارينات،... الخ [10].

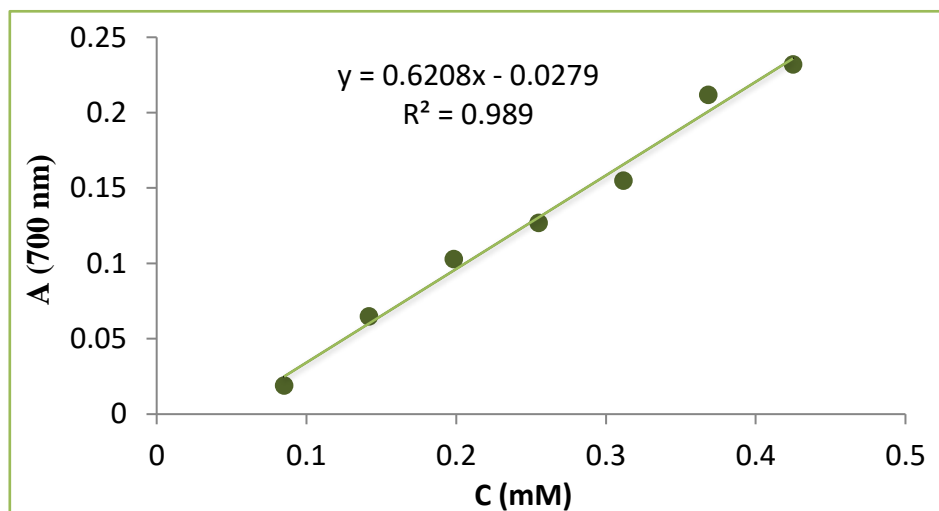
6-II. الفاعلية المضادة للأوكسدة

في دراستنا الحالية استخدمنا أربع طرق كيميائية وهي اختبار DPPH، اختبار ABTS، اختبار FRAP واختبار فوسفات الموليبدات (PM) وطريقة كهروكيميائية باستعمال الفولتامترى الحلقي لتقدير الفاعلية المضادة للأوكسدة لمستخلصات الجزء الهوائي لنبات *S. hoggariensis*

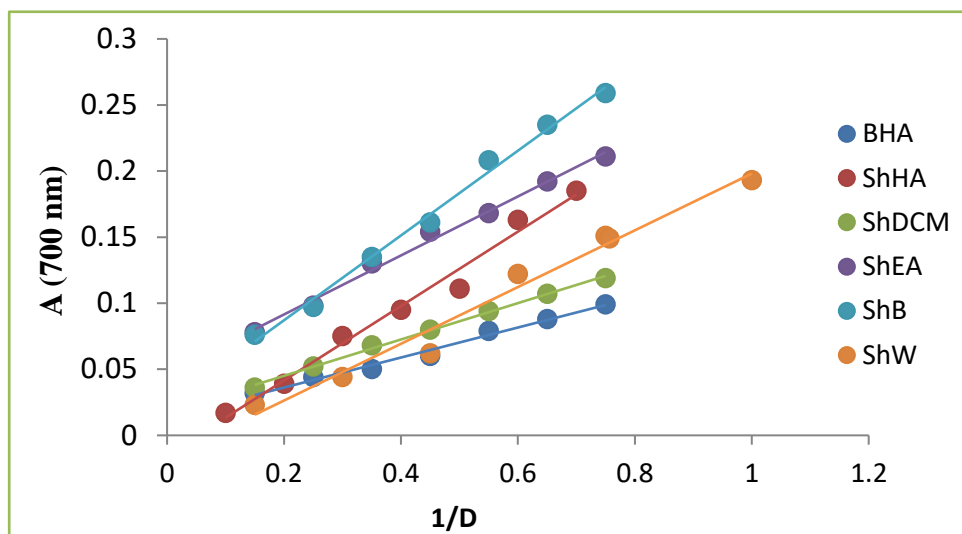
1-6-II. الطرق الكيميائية

1-1-6-II. اختبار القدرة الارجاعية للحديد

نتائج القدرة الارجاعية للحديد بواسطة حمض الأسكوربيك، BHA والمستخلصات النباتية المحصل عليها موضحة في الشكلين (7-II) و (8-II).



الشكل (7-II): المنحنى العياري لحمض الأسكوربيك لاختبار القدرة الارجاعية للحديد.



الشكل (8-II): منحنيات القدرة الارجاعية لمركب BHA والمستخلصات النباتية في اختبار إرجاع الحديد.

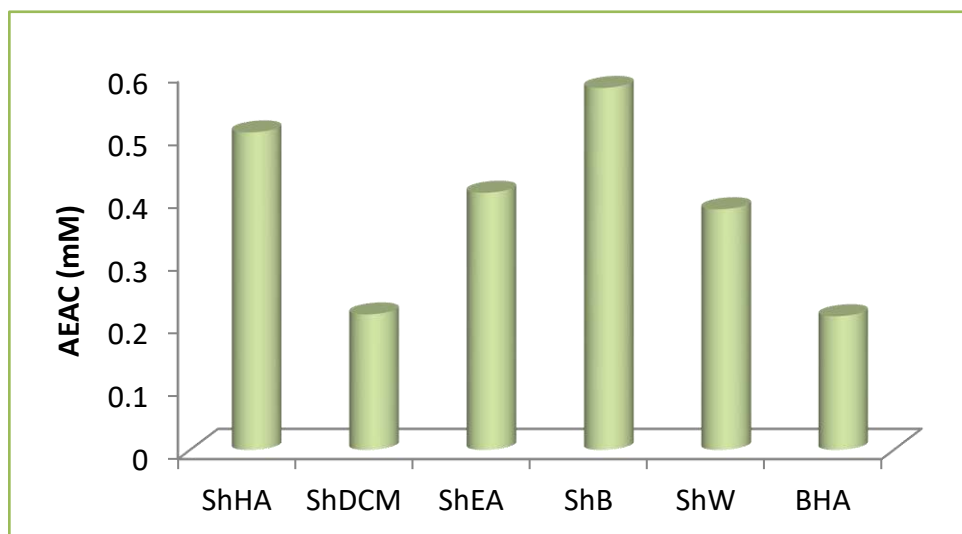
نلاحظ من خلال الشكل (8-II) أن القوة الاختزالية لكل من المستخلصات النباتية ومركب BHA تزداد بزيادة تراكيزها

ويعبر عنها بقيمة (AEAC) التي يتم حسابها باستخدام العلاقة (4) والنتائج المتحصل عليها تم تدوينها في الجدول (6-II)

وتمثيلها في الشكل (9-II).

الجدول (6-II): قيم AEAC لمستخلصات نبات *S. hoggariensis* في اختبار FRAP

| المستخلصات النباتية | AEAC (mM) |
|---------------------------|-------------------|
| الطور الهيدروكولي | 0.505 ± 0.367 |
| مستخلص ثنائي كلور الميثان | 0.216 ± 0.539 |
| مستخلص أسيتات الايثيل | 0.409 ± 1.841 |
| المستخلص البيتانولي | 0.576 ± 1.079 |
| الطور المائي المتبقي | 0.383 ± 0.752 |
| BHA | 0.213 ± 0.329 |



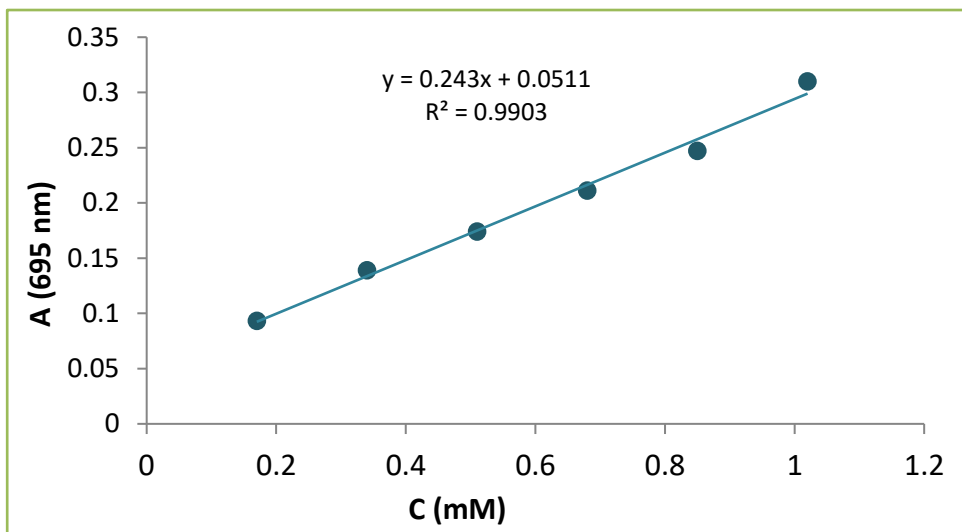
الشكل (9-II): قيم AEAC للمستخلصات النباتية في اختبار FRAP

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (6-II) والشكل (9-II) نلاحظ أن كل مستخلصات نبات *S. hoggariensis* كانت لها القدرة على اختزال شوارد الحديد الثلاثي إلى شوارد الحديد الثنائي ولكن بقيم متفاوتة في ما بينها؛ حيث سجل المستخلص البيتانولي أكبر قدرة ارجاعية بقيمة AEAC تقدر بـ 0.576mM يليه الطور الهيدروكولي بقيمة 0.505mM ثم مستخلص أسيتات الايثيل بقيمة 0.409mM بعدها الطور المائي المتبقي بقيمة 0.383mM وسجلت أقل قيمة في مستخلص ثنائي كلور الميثان بمقدار 0.216mM، كل المستخلصات النباتية المحصل عليها تملك قدرة ارجاعية كبيرة مقارنة بمركب BHA التي قدرت فيها قيمة AEAC بـ 0.213mM.

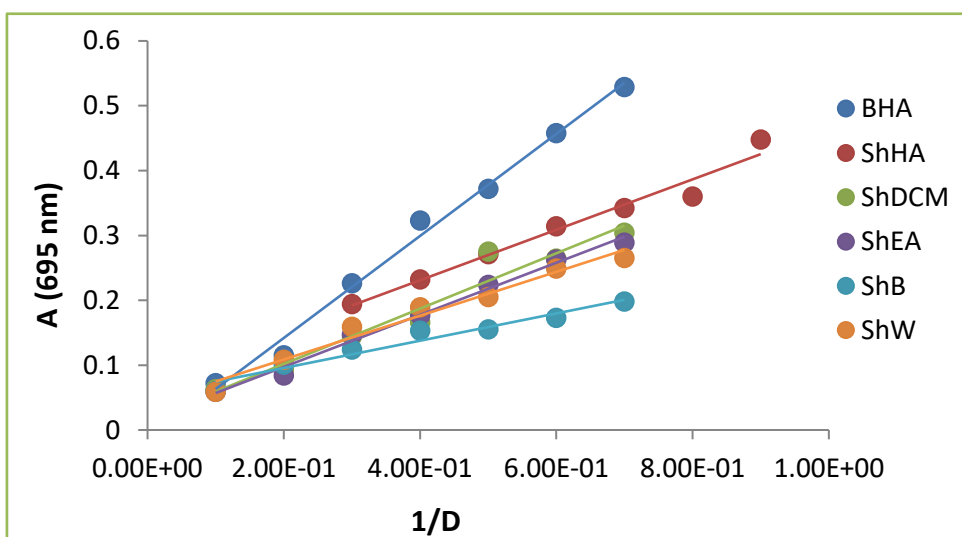
2.1-6-II. اختبار إرجاع الموليبيدات

نتائج القوة ارجاعية للموليبيدات بواسطة حمض الأسكوربيك، BHA والمستخلصات النباتية المحصل عليها موضحة في

الشكلين (10-II) و (11-II).



الشكل (10-II): المنحنى العياري لحمض الأسكوربيك في اختبار إرجاع الموليبدات.



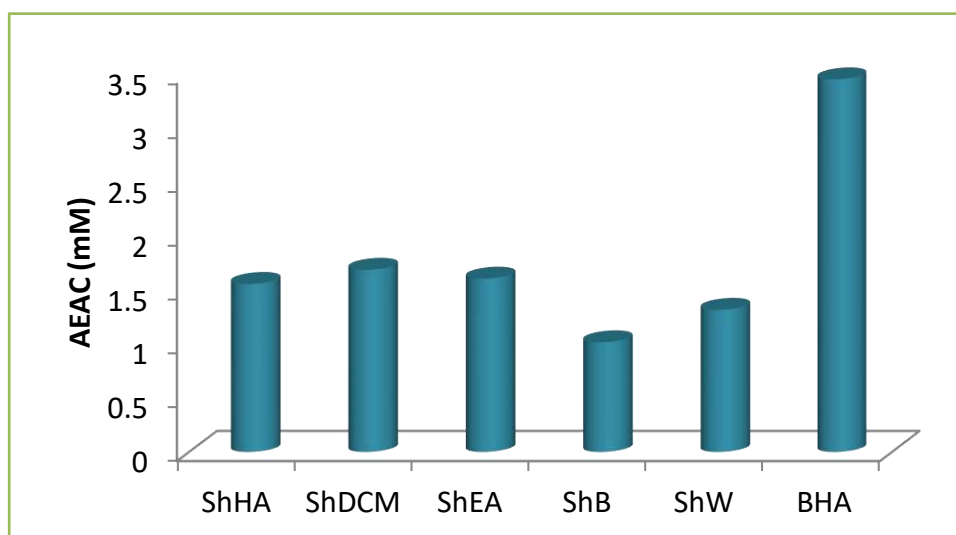
الشكل (11-II): منحنيات القدرة الارجاعية لمركب BHA والمستخلصات النباتية في اختبار إرجاع الموليبدات.

انطلاقاً من الشكلين (10-II) و (11-II) وبتطبيق العلاقة (4) نقوم بحساب قيمة AEAC للمستخلصات النباتية

المحصل عليها ومركب BHA والنتائج موضحة في الجدول (7-II) وممثلة في الشكل (12-II).

الجدول (7-II): قيم AEAC لمستخلصات نبات *S. hoggariensis* في اختبار إرجاع الموليبيدات.

| المستخلصات النباتية | AEAC (mM) |
|---------------------------|---------------|
| الطور الهيدروكحولي | 1.562 ± 3.878 |
| مستخلص ثنائي كلور الميثان | 1.693 ± 1.348 |
| مستخلص أسيتات الايثيل | 1.611 ± 0.762 |
| المستخلص البيتانولي | 1.021 ± 3.662 |
| الطور المائي المتبقي | 1.322 ± 0.00 |
| BHA | 3.458 ± 6.931 |



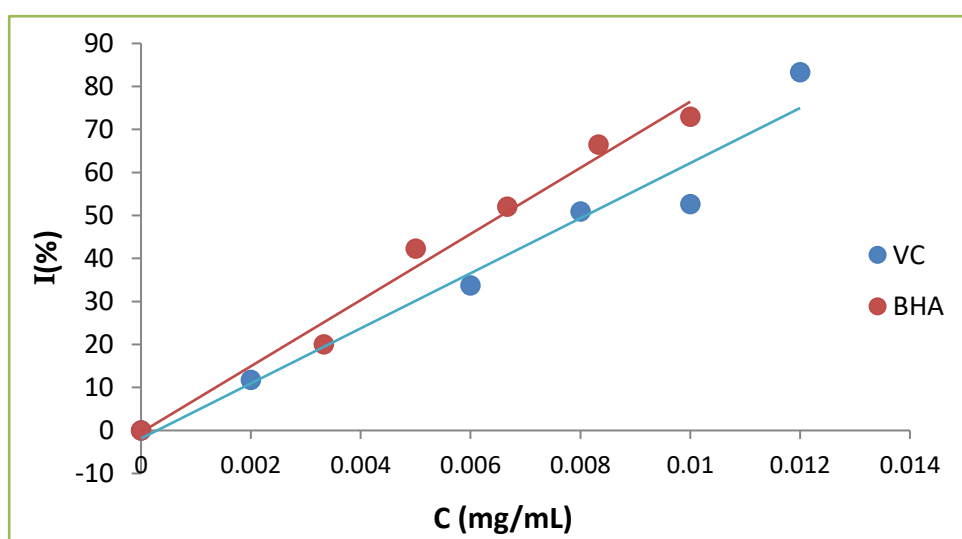
الشكل (12-II): قيم AEAC بالنسبة للمستخلصات النباتية و BHA في اختبار إرجاع الموليبيدات.

من خلال نتائج الجدول (7-II) والشكل (12-II) نلاحظ أن كل مستخلصات نبات *S. hoggariensis* لها القدرة على إرجاع Mo(VI) إلى Mo(V) ولكن بقيم متفاوتة فيما بينها واعتمادا على قيم AEAC التي تزداد بزيادة الفاعلية المضادة للأوكسدة، سجل مستخلص ثنائي كلور الميثان أكبر قدرة ارجاعية بقيمة AEAC تقدر ب 1.693mM، يليه مستخلص أسيتات الايثيل بقيمة 1.611mM، ثم الطور الهيدروكحولي بقيمة 1.562mM ثم الطور المائي المتبقي بقيمة 1.322mM

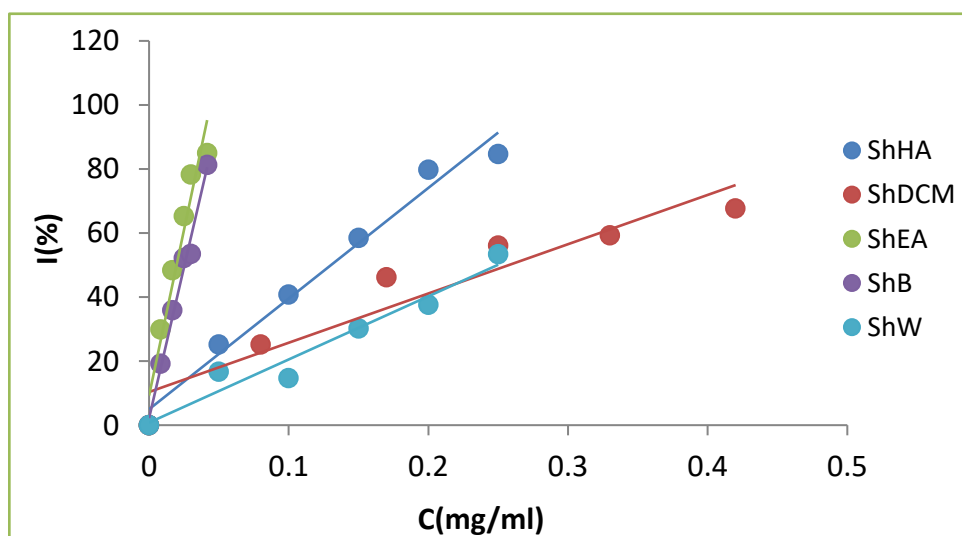
وسجلت أقل قيمة في المستخلص البيتانولي بمقدار 1.021mM. كل المستخلصات النباتية تملك قدرة ارجاعية أقل مقارنة بمركب BHA الذي قدرت له قيمة AEAC ب 3.458 mM.

3-1-6-II. اختبار DPPH

من خلال قيم الامتصاصية المتحصل عليها والتي تظهر زيادة القدرة التثبيطية للشواهد المستعملة والمستخلصات النباتية بزيادة التركيز، تم حساب نسبة تثبيط جذر DPPH وفق العلاقة (5) بالنسبة للمركبات المرجعية والمستخلصات النباتية والنتائج المتحصل عليها موضحة في الشكلين (13-II) و (14-II).



الشكل (13-II): نسب تثبيط جذر DPPH بواسطة الشواهد المرجعية VC و BHA

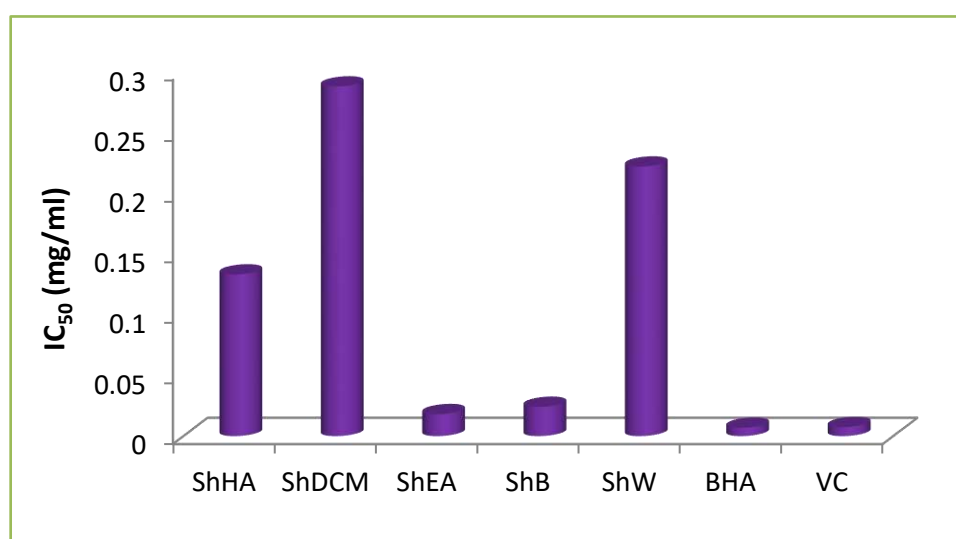


الشكل (14-II): نسب تثبيط جذر DPPH بواسطة المستخلصات النباتية.

ويتم تحديد قيمة الفاعلية المضادة للأوكسدة بحساب قيمة IC_{50} والتي هي عبارة عن تركيز مضادات الأوكسدة الموافقة لتثبيط 50% من الجذور الحرة وفق العلاقة (6)، حيث كلما كانت قيمة IC_{50} أقل كلما كانت الفاعلية المضادة للأوكسدة أكبر والنتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (8-II) والشكل (15-II).

الجدول (8-II): قيم IC_{50} للشواهد المرجعية ومستخلصات نبات *S. hoggariensis* في اختبار تثبيط جذر DPPH

| المستخلصات النباتية | IC_{50} (mg/ml) |
|---------------------------|---------------------|
| الطور الهيدروكحولي | 0.133 ± 0.005 |
| مستخلص ثنائي كلور الميثان | 0.288 ± 0.072 |
| مستخلص أسيتات الايثيل | 0.018 ± 0.0007 |
| المستخلص البيتانولي | 0.024 ± 0.001 |
| الطور المائي المتبقي | 0.222 ± 0.017 |
| BHA | 0.0068 ± 0.0004 |
| VC | 0.0074 ± 0.0001 |

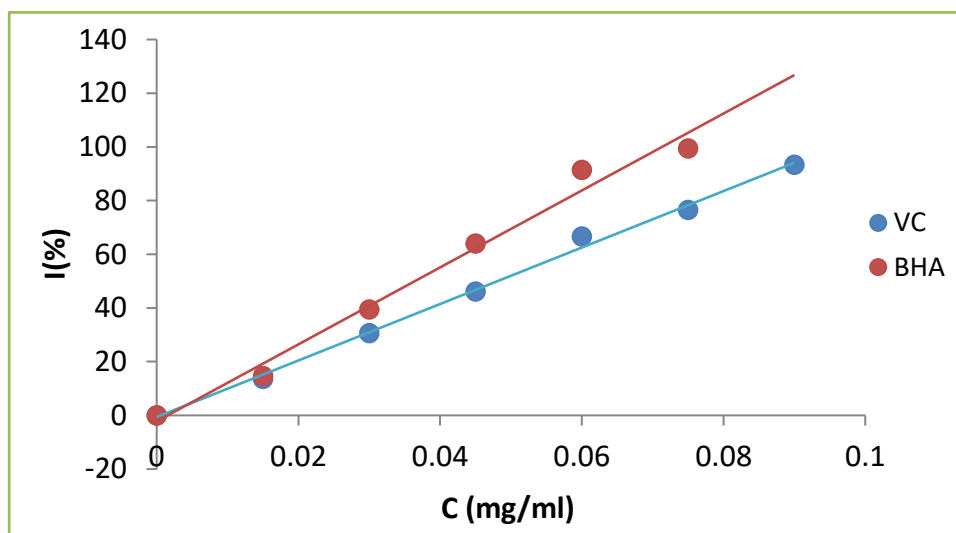


الشكل (15-II): قيم IC_{50} لكل من VC، BHA والمستخلصات النباتية في اختبار DPPH

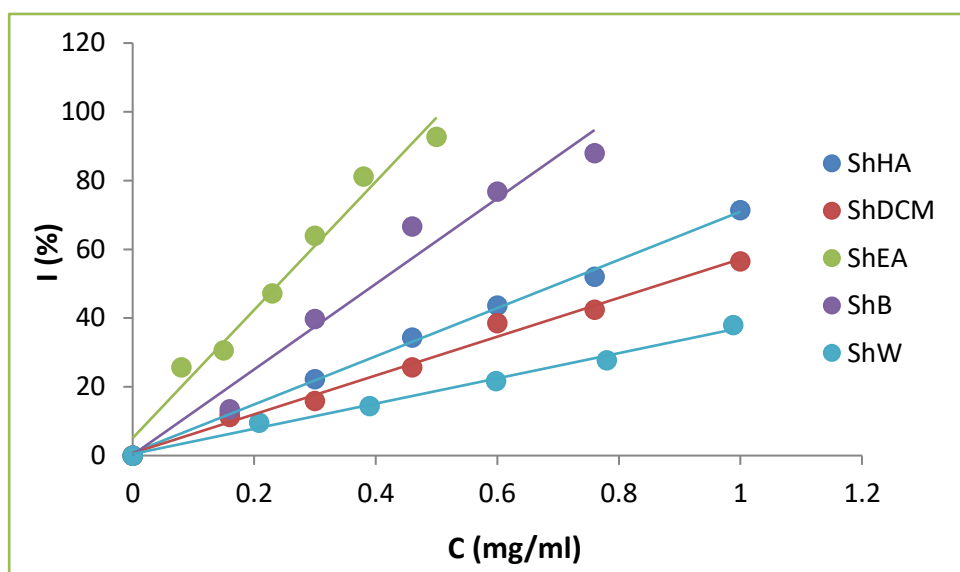
من خلال النتائج المدونة في الجدول (8-II) والشكل (15-II)، نلاحظ أن هناك اختلاف في قيم IC_{50} بين المستخلصات لنبات *S.hoggariensis*؛ حيث سجلت أكبر فاعلية مضادة للأوكسدة في مستخلص أسيتات الايثيل مقارنة بباقي المستخلصات والتي قدرت قيمتها ب 0.018mg/ml ، يليه المستخلص البيتانولي بقيمة 0.024mg/ml ، ثم الطور الهيدروكحولي بقيمة 0.133mg/ml ، بعدها الطور المائي المتبقي بقيمة 0.222mg/ml ، بينما سجلت أقل قدرة تثبيطية لجذر DPPH في مستخلص ثنائي كلور الميثان بقيمة IC_{50} تقدر ب 0.288mg/ml ، في حين أن الفاعلية المضادة للأوكسدة للشاهدين BHA و VC كانت أكبر بكثير من كل المستخلصات النباتية حيث قدرت قيمة IC_{50} لكل منهما ب 0.0068mg/ml و 0.0074mg/ml على الترتيب.

4-1-6-II. اختبار ABTS

من خلال قيم الامتصاصية المتحصل عليها والتي تظهر زيادة القدرة التثبيطية للمركبات المرجعية المستعملة ومستخلصات نبات *S. hoggariensis* بزيادة تركيزها، تم حساب نسبة تثبيط جذر $ABTS^{+}$ وفق العلاقة (5) بالنسبة للمركبات المرجعية والمستخلصات النباتية والنتائج المتحصل عليها موضحة في الشكلين (16-II) و (17-II).



الشكل (16-II): نسبة تثبيط الجذر الكاتيوني $ABTS^{+}$ بواسطة VC و BHA



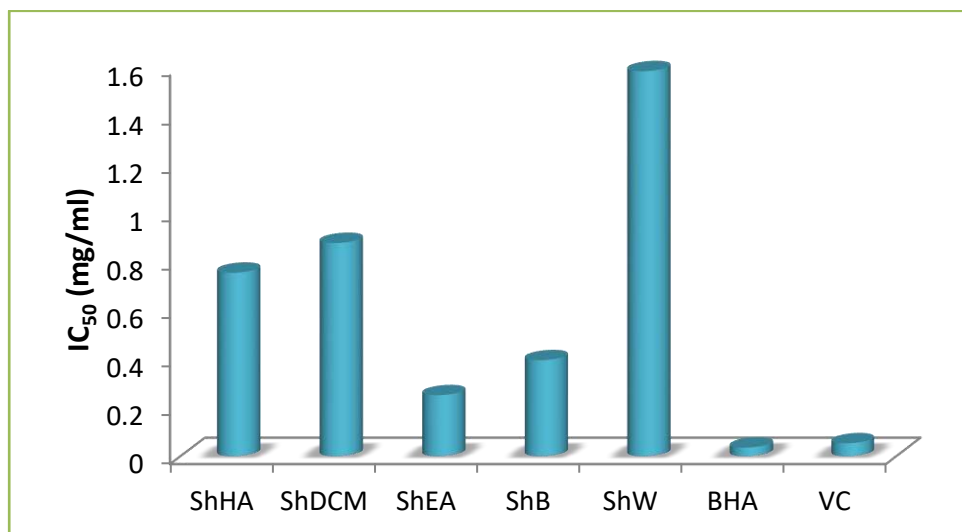
الشكل (17-II): نسبة تثبيط الجذر الكاتيون $ABTS^+$ بواسطة مستخلصات نبات *S. hoggariensis*

تم حساب قيمة IC_{50} وفق العلاقة رقم (6) انطلاقاً من الشكلين (15-II) و (16-II) والنتائج المتحصل عليها مدونة

في الجدول (9-II) وممثلة في الشكل (18-II).

الجدول (9-II): قيم IC_{50} للشواهد ومستخلصات نبات *S. hoggariensis* في اختبار تثبيط جذر $ABTS^+$

| المستخلصات النباتية | IC_{50} (mg/ml) |
|---------------------------|--------------------|
| الطور الهيدروكولي | 0.757 ± 0.079 |
| مستخلص ثنائي كلور الميثان | 0.879 ± 0.014 |
| مستخلص أسيتات الأيثيل | 0.252 ± 0.005 |
| المستخلص البيتانولي | 0.397 ± 0.004 |
| الطور المائي المتبقي | 1.584 ± 0.345 |
| BHA | 0.035 ± 0.0006 |
| VC | 0.053 ± 0.007 |

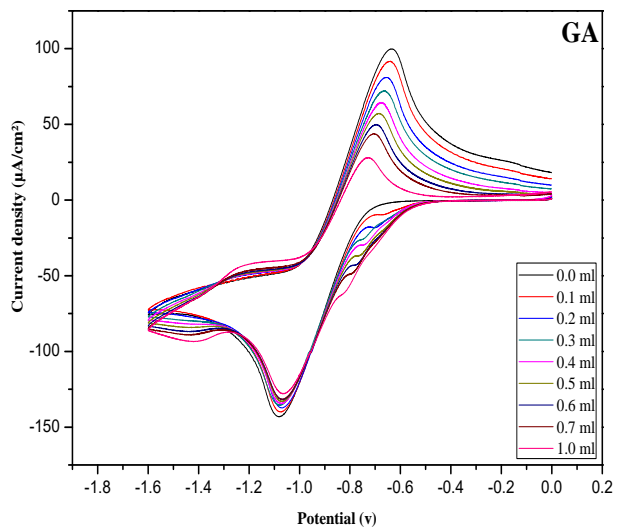
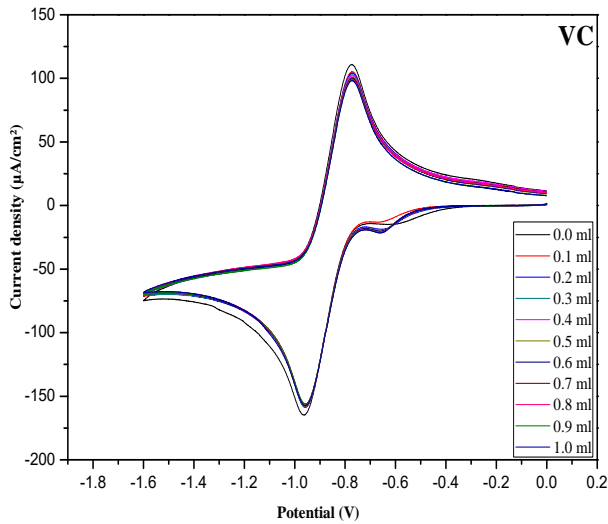


الشكل (18-II): قيم IC₅₀ لكل من VC، BHA والمستخلصات النباتية في اختبار ABTS^{•+}

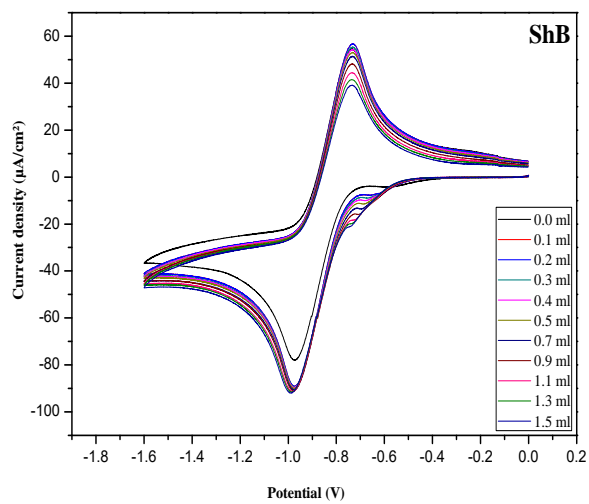
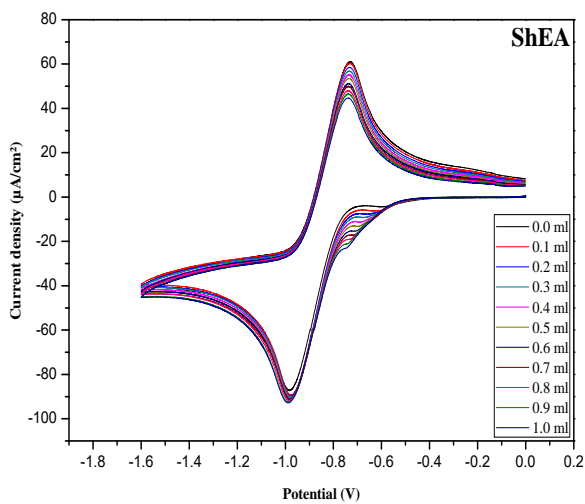
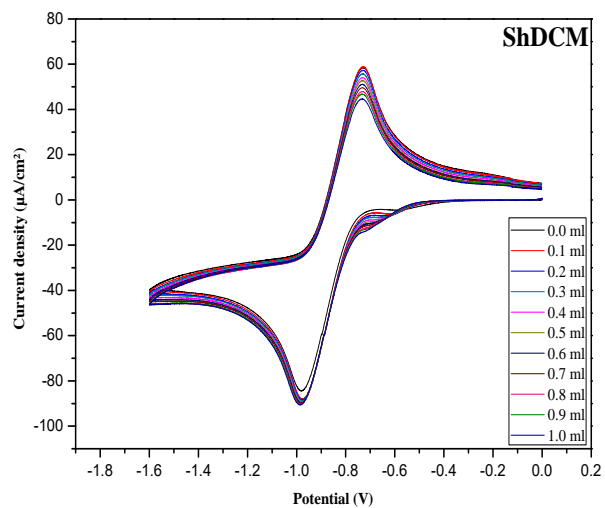
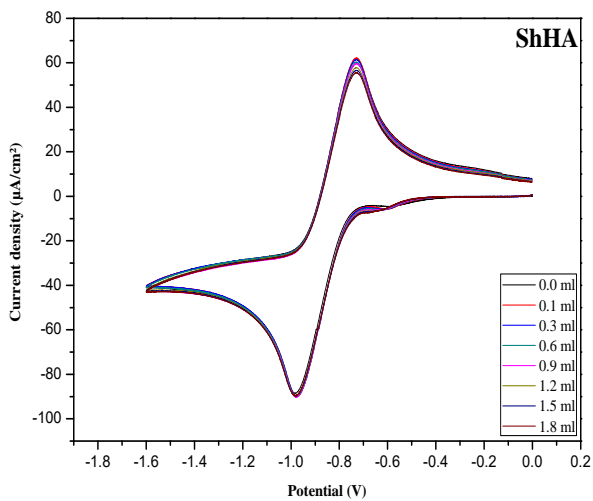
من خلال النتائج المدونة في الجدول (9-II) والشكل (18-II)، نلاحظ أن هناك اختلاف في قيم IC₅₀ بين مستخلصات نبات *S.hoggariensis*؛ حيث سجلت أكبر فاعلية مضادة للأوكسدة في مستخلص أسيتات الايثيل مقارنة بباقي المستخلصات والذي قدرت قيمة IC₅₀ له ب 0.252mg/ml، يليه المستخلص البيتانولي بقيمة 0.397mg/ml، ثم الطور الهيدروكحولي بقيمة 0.757mg/ml، بعدها مستخلص ثنائي كلور الميثان بقيمة 0.879mg/ml، بينما سجلت أقل قدرة تثبيطية لجذر DPPH في الطور المائي المتبقي بقيمة IC₅₀ تقدر ب 1.584mg/ml، في حين أن الفاعلية المضادة للأوكسدة للشاهدين BHA و VC كانت أكبر بكثير من كل المستخلصات و قدرت قيمة IC₅₀ لكل منهما ب 0.035mg/ml و 0.053mg/ml على الترتيب.

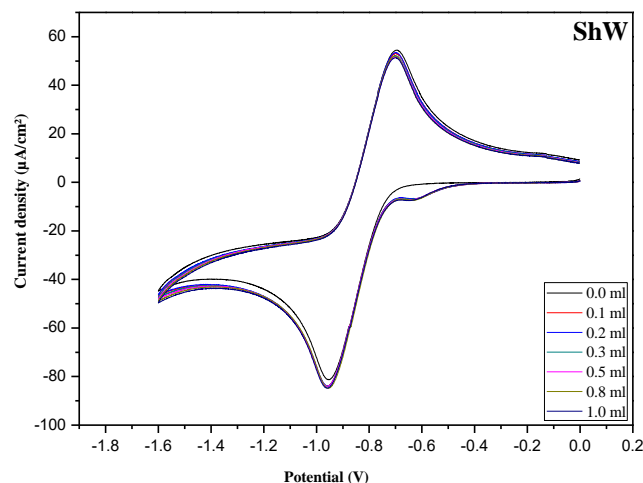
2-6-II. الطريقة الكهروكيميائية

بعد ضبط الشروط التجريبية تحصلنا على الفولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأوكسجين الجزيئي بواسطة حمض الأسكوربيك، حمض الغاليك و المستخلصات النباتية ما عدا الطور المائي المتبقي لم نسجل له فولتاموغرام لعدم قدرته على تثبيط جذر O₂^{•-}، النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكلين (19-II) و (20-II).



الشكل (19-II): الفولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأكسجين في وجود حمض الاسكوربيك و حمض الغاليك.

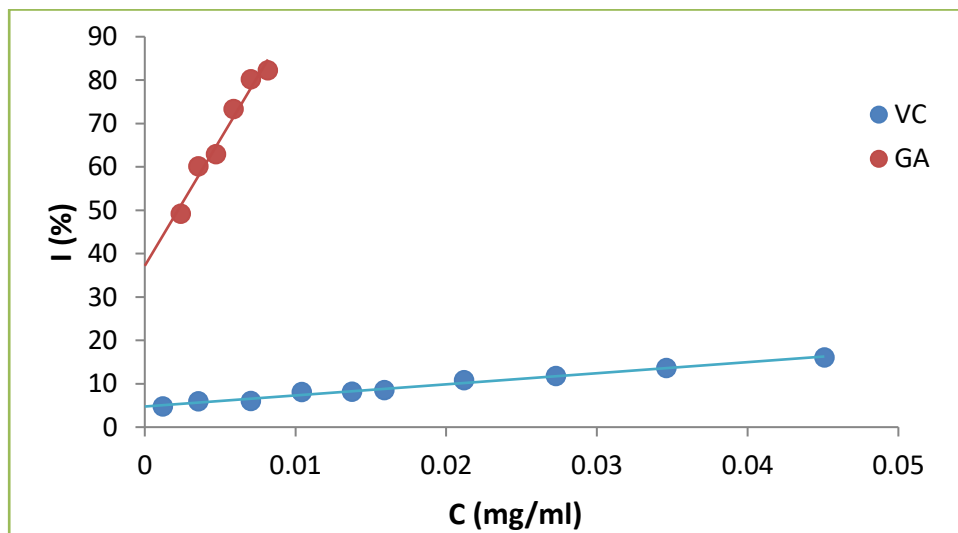




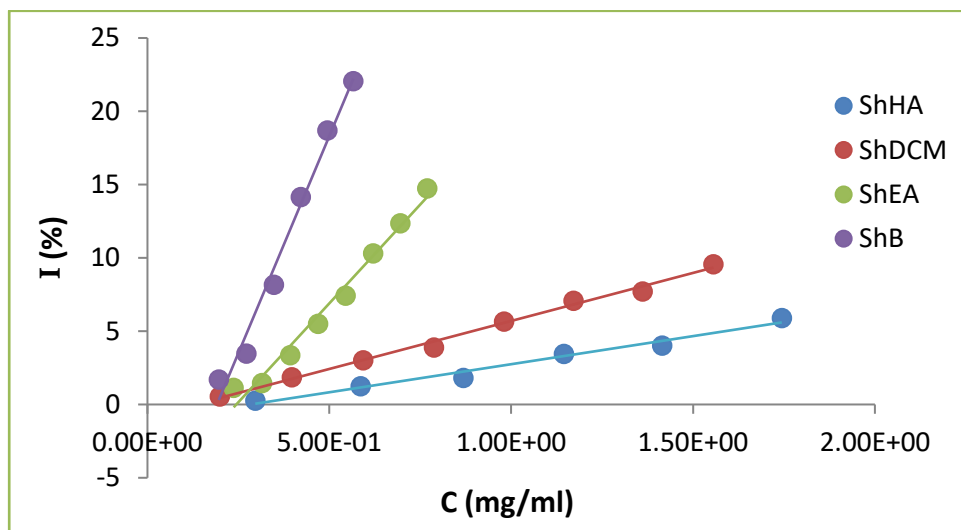
الشكل (20-II): الفولتاموغرام الحلقي لإرجاع الأوكسجين في وجود مستخلصات نبات *S. hoggariensis*

من خلال المنحنيات الموضحة في الشكلين (19-II) و (20-II) وبتطبيق العلاقة (7) نرسم المنحنيات الموضحة في

الشكلين (21-II) و (22-II).



الشكل (21-II): نسبة تثبيط جذر $O_2^{\bullet-}$ بواسطة حمض الأسكوربيك وحمض الغاليك.



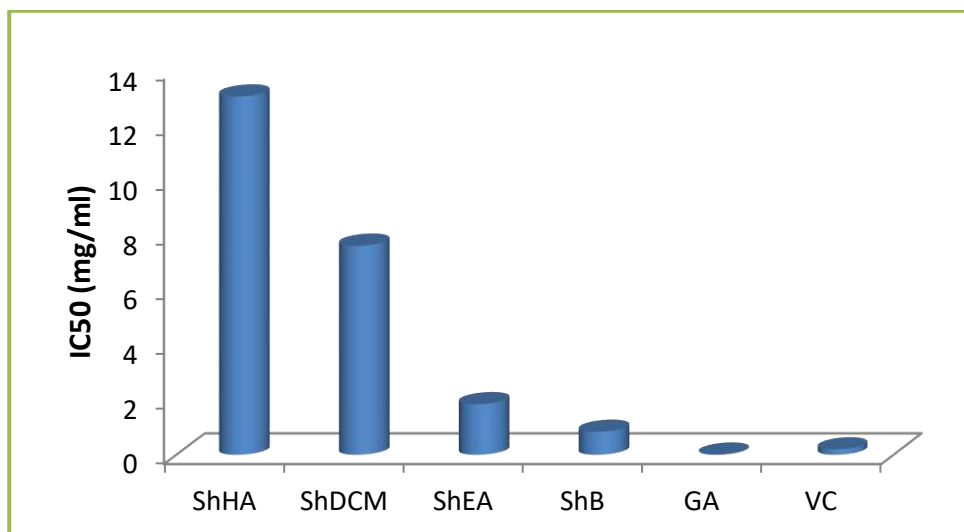
الشكل (22-II): نسبة تثبيط جذر $O_2^{\bullet-}$ بواسطة مستخلصات نبات *S. hoggariensis*

ومن أجل تعيين القدرة المضادة للأكسدة للمستخلصات على أسر جذر $O_2^{\bullet-}$ نقوم بحساب قيمة IC_{50} وفق

العلاقة (8) والنتائج موضحة في الجدول (10-II) وممثلة في الشكل (23-II).

الجدول (10-II): قيم IC_{50} للشواهد ومستخلصات نبات *S. hoggariensis* في اختبار تثبيط جذر $O_2^{\bullet-}$

| المستخلصات النباتية | IC_{50} (mg/ml) |
|---------------------------|-------------------|
| الطور الهيدروكولي | 13.05 |
| مستخلص ثنائي كلور الميثان | 7.631 |
| مستخلص أسيتات الايثيل | 1.854 |
| المستخلص البيتانولي | 0.844 |
| GA | 0.008 |
| VC | 0.199 |



الشكل (23-II): قيم IC₅₀ لكل من VC، GA والمستخلصات النباتية في اختبار تثبيط نشاط جذر O₂⁻

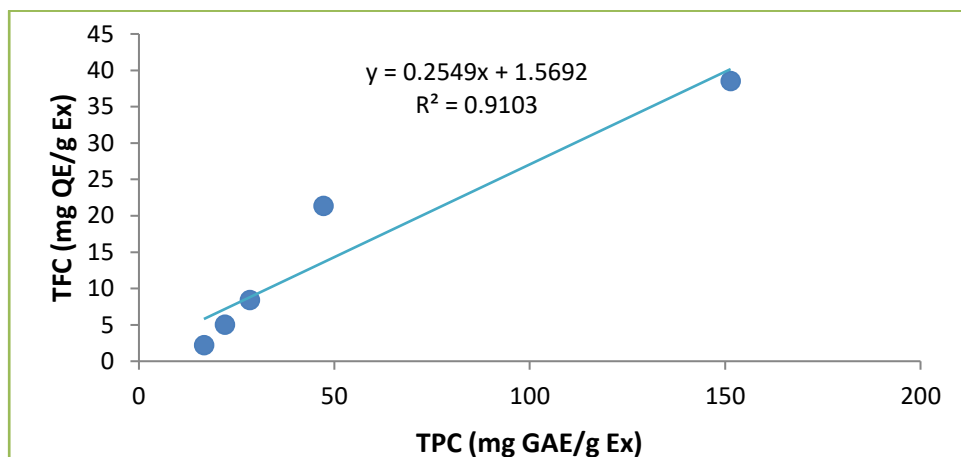
من خلال النتائج المدونة في الجدول (10-II) والشكل (23-II) تبين بأن كل المستخلصات النباتية لها القدرة على تثبيط جذر O₂⁻، حيث سجلت أكبر فاعلية مضادة للأوكسدة في المستخلص البيتانولي مقارنة بباقي المستخلصات والذي قدرت قيمة IC₅₀ له ب 0.844mg/ml، يليه مستخلص أسيتات الايثيل بقيمة 1.854mg/ml، ثم مستخلص ثنائي كلور الميثان بقيمة 7.631mg/ml وأقلهم قدرة على أسر جذر O₂⁻ الطور الهيدروكولي بقيمة IC₅₀ تقدر ب 13.05mg/ml كل المستخلصات تملك فاعلية ضعيفة لأسر جذر O₂⁻ مقارنة بمضادات الأوكسدة المصنعة والتي كانت قيمة IC₅₀ لها تقدر ب 0.008mg/ml و 0.199mg/ml لكل من حمض الغاليك وحمض الأسكوربيك على الترتيب.

7-II. علاقة الارتباط

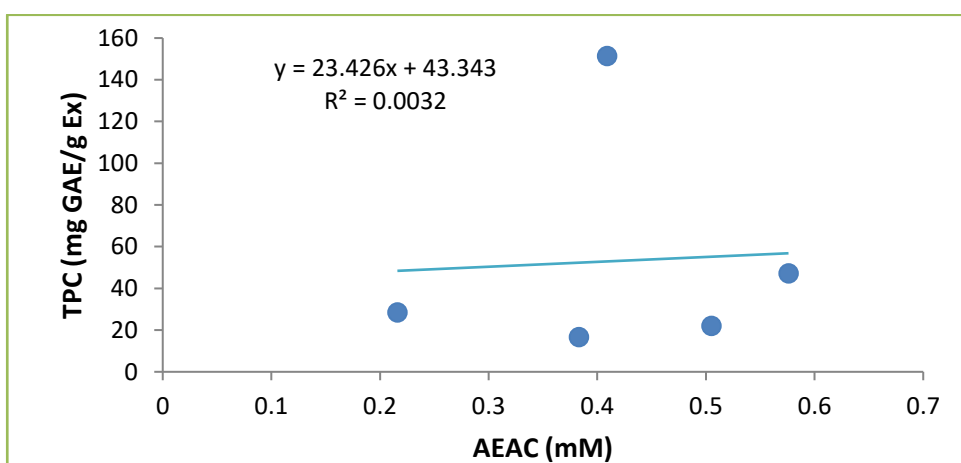
بعد دراسة الفاعلية المضادة للأوكسدة للمستخلصات النباتية بعدة طرق كيميائية وكهروكيميائية، لاحظنا أنها تملك فاعلية مضادة للأوكسدة ومن أجل تحديد هوية المركبات المسؤولة عن هذه الفاعلية، ارتأينا أن ندرس علاقة الارتباط بين الفينولات والفلافونيدات، وهاته المركبات واختبارات الفاعلية المضادة للأوكسدة الكيميائية والكهروكيميائية كل على حدة، ويتجسد هذا الارتباط من خلال معامل الارتباط (R²)، حيث نفسر القيم الموجبة بوجود علاقة ارتباط تناسبية و القيم السالبة بوجود علاقة ارتباط عكسية.

إذا كانت قيم معامل الارتباط محصورة بين 0.01 و 0.49 تكون علاقة الارتباط ضعيفة والقيم المحصورة بين 0.50 و 0.69 تكون علاقة الارتباط متوسطة وفي حين ما إذا كانت قيم R^2 محصورة بين 0.70 و 0.99 تكون علاقة الارتباط قوية.

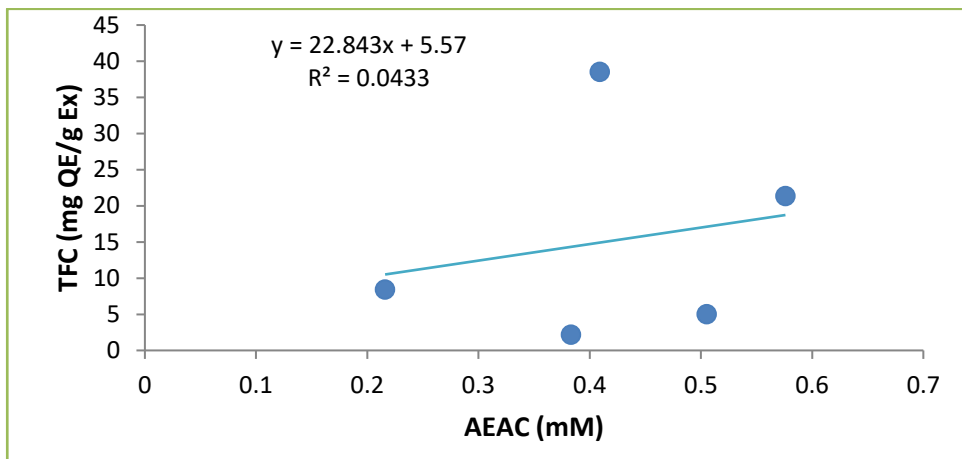
النتائج المتحصل عليها في دراستنا الحالية، ممثلة في الأشكال التالية:



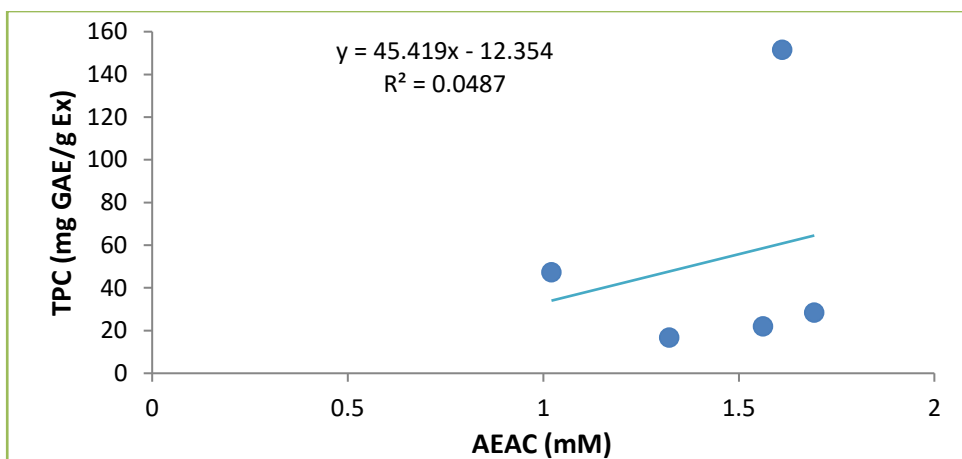
الشكل (24-II): علاقة الارتباط بين TPC و TFC لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*



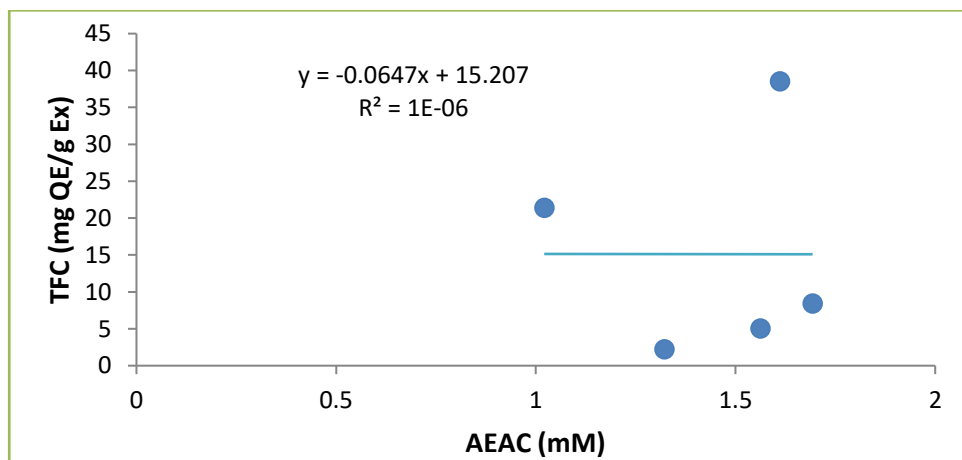
الشكل (25-II): علاقة الارتباط بين TPC واختبار FRAP لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*



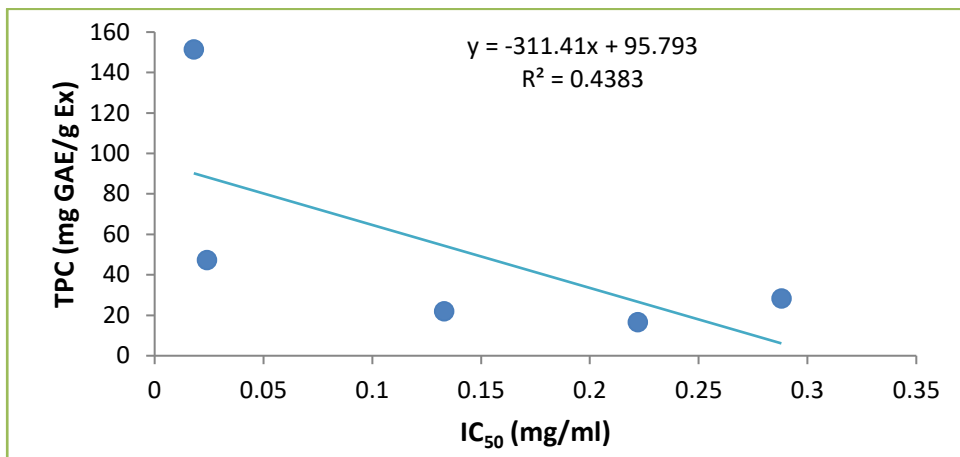
الشكل (26-II): علاقة الارتباط بين TFC واختبار FRAP لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*



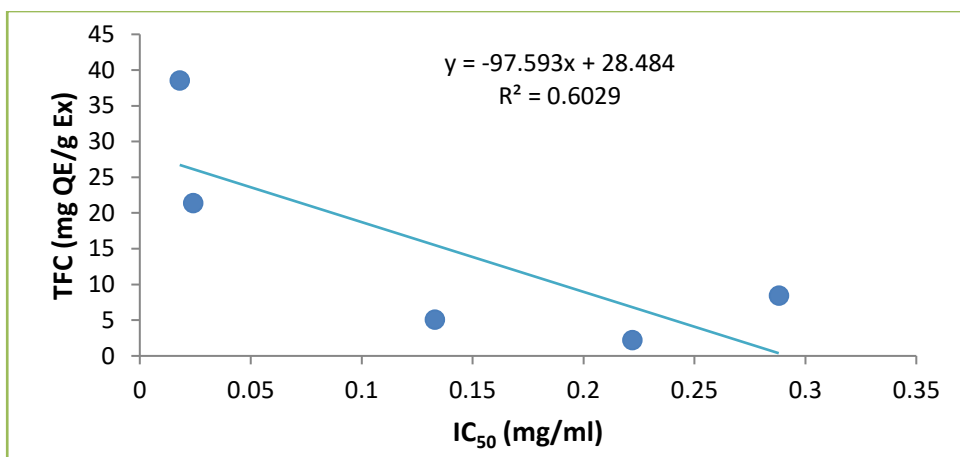
الشكل (27-II): علاقة الارتباط بين TPC واختبار PM لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*



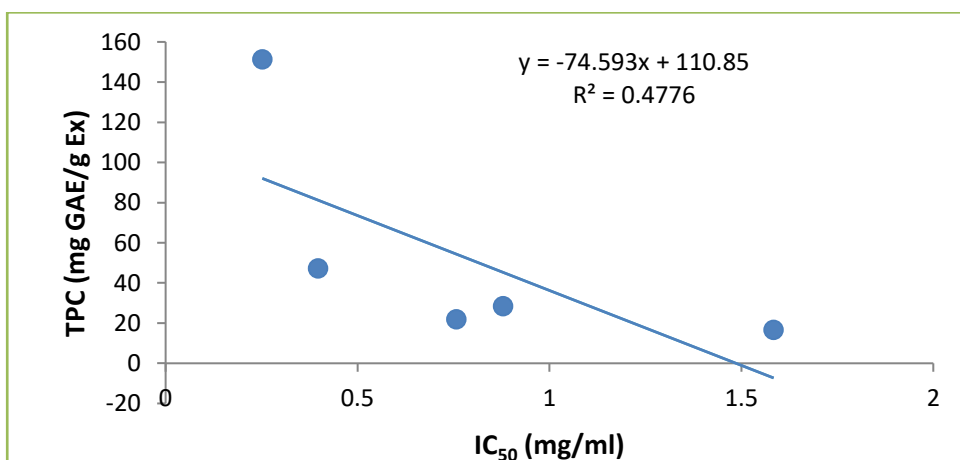
الشكل (28-II): علاقة الارتباط بين TFC واختبار PM لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*



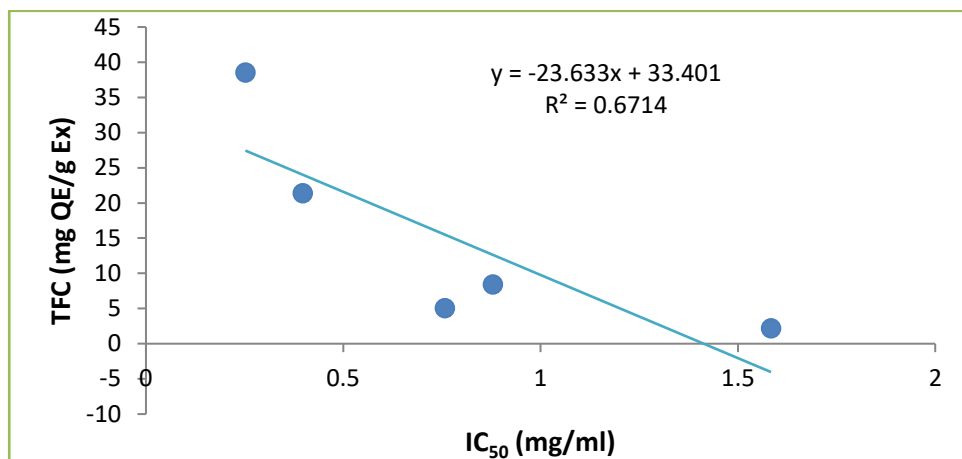
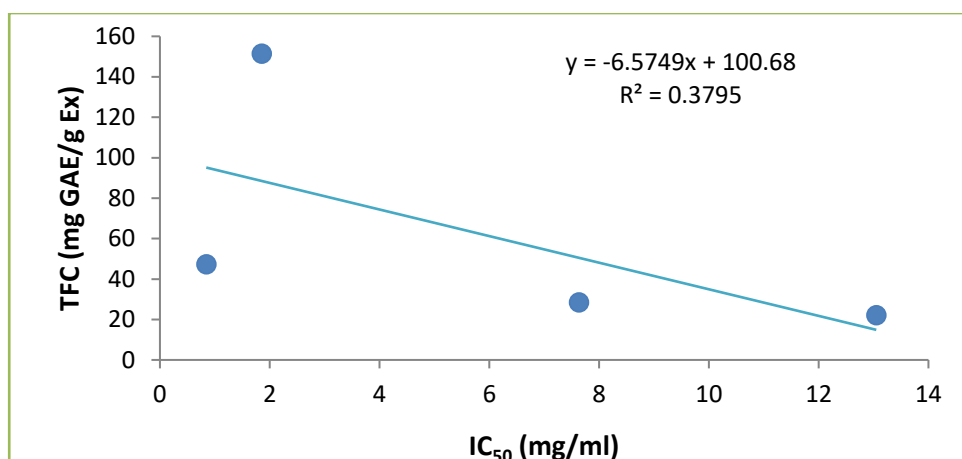
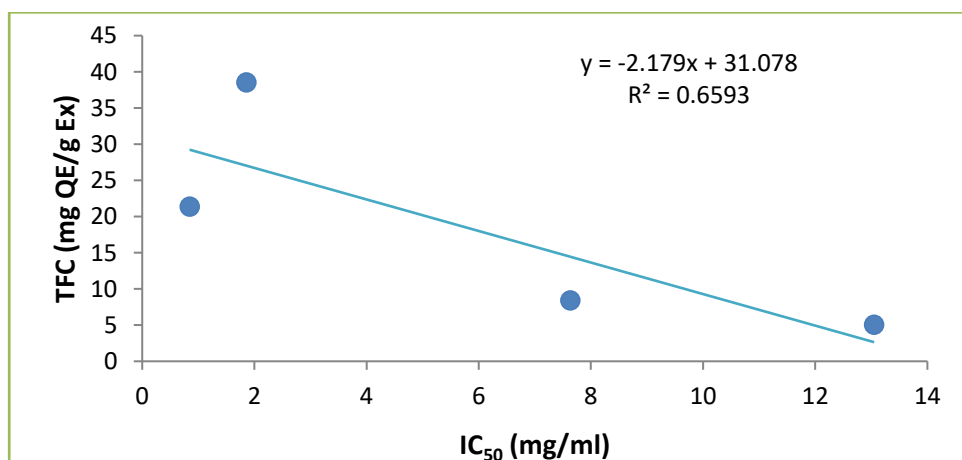
الشكل (29-II): علاقة الارتباط بين TPC واختبار DPPH لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*



الشكل (30-II): علاقة الارتباط بين TFC واختبار DPPH لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*



الشكل (31-II): علاقة الارتباط بين TPC واختبار ABTS لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*

الشكل (32-II): علاقة الارتباط بين TFC واختبار ABTS لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*الشكل (33-II): علاقة الارتباط بين TPC واختبار تثبيط جذر O₂⁻ لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*الشكل (34-II): علاقة الارتباط بين TFC واختبار تثبيط جذر O₂⁻ لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*

من خلال الشكل (24-II) نلاحظ هناك علاقة ارتباط تناسبية قوية بين المحتوى الفينولي والمحتوى الفلافونيدي ($R^2 = 0.910$) ، وهذا منطقي لأن المركبات الفلافونيدية تعتبر أهم فئات المركبات الفينولية.

كما تبين من خلال الشكلين (25-II) و (27-II) أنه توجد علاقة ارتباط تناسبية ضعيفة جدا بين المركبات الفينولية والقدرة الارجاعية للحديد لمستخلصات نبات *S. hoggariensis* ($R^2 = 0.003$) ، وكذلك بينها وبين القدرة الارجاعية للمستخلصات النباتية لفوسفات الموليبدات ($R^2 = 0.048$) ، وهذا يدل على أنه توجد مركبات أخرى غير المركبات الفينولية هي المسؤولة عن إرجاع شوارد الحديد الثلاثي إلى شوارد الحديد الثنائي وإرجاع Mo(VI) إلى Mo(V).

ونفس الشيء بالنسبة للعلاقة بين المركبات الفلافونيدية و الفاعلية المضادة للأكسدة للمستخلصات في اختبار FRAP ($R^2 = 0.043$) وبينها وبين القدرة الارجاعية للمستخلصات في اختبار PM ($R^2 = 10^{-6}$) ، وهذا أيضا يفسر أنه توجد مركبات نباتية أخرى تختلف عن المركبات الفلافونيدية هي المسؤولة عن تفاعلات الإرجاع في كلا الاختبارين.

أما بالنسبة للعلاقة التي تربط كمية الفينولات بالقدرة التثبيطية لجذر DPPH ، الجذر الكاتيوني $ABTS^{+}$ وجذر O_2^{-} لمستخلصات نبات *S. hoggariensis* فهي أيضا علاقة ارتباط تناسبية ضعيفة ($R^2 = 0.438$ ، $R^2 = 0.477$ و $R^2 = 0.397$) ، في حين كانت العلاقة بين نفس الاختبارات وكمية الفلافونيدات متوسطة ($R^2 = 0.602$ ، $R^2 = 0.671$ و $R^2 = 0.659$) وهذا يدل على أنه توجد مركبات أخرى إلى جانب المركبات الفلافونيدية هي المسؤولة عن تثبيط الجذور الحرة في كلا من اختبارات الطرق الكيميائية (اختبار DPPH و ABTS) والكهروكيميائية المعتمدة في هذه الدراسة.

8-II. الفاعلية المضادة للبكتيريا

نتائج قياس الفاعلية المضادة للبكتيريا للأطوار المستخلصة لنبات *S. hoggariensis* والمضادات الحيوية (سيبروفلوكساسين (CIP)، كلورامفونيكول (CH)، أميكاسين (AN) وجنتاميسين (GM)) ضد خمس سلالات بكتيرية موضحة في الجداول التالية :

الجدول (11-II): نتائج اختبارات الفاعلية المضادة للبكتيريا للطور الهيدروكولي لنبات *S. hoggariensis*

| قطر دائرة التثبيط (mm) | | | | | السلالات البكتيرية |
|------------------------|---------|---------|---------------|---------------|----------------------|
| 12.5mg/ml | 25mg/ml | 50mg/ml | 100mg/ml | 200mg/ml | |
| - | - | - | 7 ± 0 | 8 ± 0 | <i>En.faecalis</i> |
| - | - | - | 9.333 ± 0.381 | 15 ± 0 | <i>P.aeruginosa</i> |
| - | - | 8 ± 0 | 9 ± 0 | 10 ± 0 | <i>S.aureus</i> |
| - | - | - | - | 7.333 ± 0.381 | <i>S.typhimurium</i> |
| - | - | - | - | - | <i>B.subtilis</i> |

الجدول (12-II): نتائج اختبارات الفاعلية المضادة للبكتيريا لمستخلص ثنائي كلور الميثان لنبات *S. hoggariensis*

| قطر دائرة التثبيط (mm) | | | | | السلالات البكتيرية |
|------------------------|---------|---------|--------------|---------------|----------------------|
| 12.5mg/ml | 25mg/ml | 50mg/ml | 100mg/ml | 200mg/ml | |
| - | - | 7 ± 0 | 7 ± 0 | 7 ± 0 | <i>En.faecalis</i> |
| - | - | - | - | - | <i>P.aeruginosa</i> |
| - | - | - | - | 7.166 ± 0.288 | <i>S.aureus</i> |
| - | - | - | - | 7 ± 0.5 | <i>S.typhimurium</i> |
| - | - | - | 8.25 ± 4.168 | 8.833 ± 0.288 | <i>B.subtilis</i> |

الجدول (13-II): نتائج اختبارات الفاعلية المضادة للبكتيريا لمستخلص أسيتات الايثيل لنبات *S. hoggariensis*

| قطر دائرة التثبيط (mm) | | | | | السلالات البكتيرية |
|------------------------|---------|---------|----------|----------|----------------------|
| 12.5mg/ml | 25mg/ml | 50mg/ml | 100mg/ml | 200mg/ml | |
| 7 ± 0 | 7 ± 0 | 7 ± 0 | 7 ± 0 | 7 ± 0 | <i>En.faecalis</i> |
| - | - | - | - | 8 ± 0 | <i>P.aeruginosa</i> |
| - | - | - | 7 ± 0 | 7 ± 0 | <i>S.aureus</i> |
| - | - | - | - | 7 ± 0 | <i>S.typhimurium</i> |
| - | - | - | - | 7 ± 0 | <i>B.subtilis</i> |

الجدول (14-II): نتائج اختبارات الفاعلية المضادة للبكتيريا للمستخلص البيتانولي لنبات *S. hoggariensis*

| قطر دائرة التثبيط (mm) | | | | | السلالات البكتيرية |
|------------------------|---------|---------|--------------|---------------|----------------------|
| 12.5mg/ml | 25mg/ml | 50mg/ml | 100mg/ml | 200mg/ml | |
| - | - | - | - | 9 ± 0 | <i>En.faecalis</i> |
| - | - | - | 7.25 ± 0.433 | 7.916 ± 0.144 | <i>P.aeruginosa</i> |
| - | 7 ± 0 | 8 ± 0 | 8 ± 0 | 8 ± 0 | <i>S.aureus</i> |
| 7 ± 0 | 7 ± 0 | 7 ± 0 | 7 ± 0 | 8.916 ± 0.144 | <i>S.typhimurium</i> |
| - | - | - | - | - | <i>B.subtilis</i> |

الجدول (15-II): نتائج اختبارات الفاعلية المضادة للبكتيريا للطور المائي المتبقي لنبات *S. hoggariensis*

| قطر دائرة التثبيط (mm) | | | | | السلالات البكتيرية |
|------------------------|---------|---------|----------|----------|----------------------|
| 12.5mg/ml | 25mg/ml | 50mg/ml | 100mg/ml | 200mg/ml | |
| - | - | - | - | - | <i>En.faecalis</i> |
| - | - | - | - | - | <i>P.aeruginosa</i> |
| - | - | - | - | - | <i>S.aureus</i> |
| - | - | - | - | - | <i>S.typhimurium</i> |
| - | - | - | - | - | <i>B.subtilis</i> |

الجدول (16-II): اختبارات الفاعلية المضادة للبكتيريا لبعض المضادات الحيوية ضد السلالات البكتيرية المختبرة.

| السلالات البكتيرية | المضادات الحيوية | التركيز (µg/ml) | قطر دائرة التثبيط (mm) |
|-----------------------|------------------|-----------------|------------------------|
| <i>B. subtilis</i> | CIP | 5 | 34 |
| | GM | 10 | 25 |
| | AN | 30 | 27 |
| | CH | 30 | 25 |
| <i>S. typhimurium</i> | CIP | 5 | 36 |
| | GM | 10 | 10 |
| | AN | 30 | 26 |
| | CH | 30 | 18 |
| <i>P. aeruginosa</i> | CIP | 5 | 32 |
| | GM | 10 | 23 |
| | AN | 30 | 27 |
| <i>S. aureus</i> | GM | 10 | 22 |
| | AN | 30 | 21 |
| | CH | 30 | 24 |

✓ الطور الهيدروكولي

من خلال النتائج المدونة في الجدول (11-II) نلاحظ أن الطور الهيدروكولي أظهر فاعلية اتجاه السلالات البكتيرية المختبرة بدرجات متفاوتة، حيث كانت حساسية السلالة البكتيرية *P. aeruginosa* متوسطة وبلغ قطر دائرة التثبيط 15mm عند أعلى تركيز (200mg/ml) وتناقصت الى 9.33mm عند تركيز 100mg/ml وفي باقي التراكيز لم تظهر أي حساسية للسلالة البكتيرية، أما السلالة *S. aureus* فكانت لها حساسية ضعيفة في التراكيز 200mg/ml، 100mg/ml و 50mg/ml ولم تظهر أي حساسية في باقي التراكيز، كما أبدت السلالة البكتيرية *En. Faecalis* حساسية ضعيفة في التراكيز 200mg/ml و 100mg/ml، في حين لم تظهر أي حساسية في باقي التراكيز وكذلك بالنسبة للسلالة *S. typhimurium* فقد كانت لها حساسية ضعيفة عند التركيز 200mg/ml ولم تبدي أي حساسية في باقي التراكيز، أما السلالة البكتيرية *B. subtilis* لم تظهر أي حساسية اتجاه الطور الهيدروكولي.

✓ مستخلص ثنائي كلور الميثان

من خلال النتائج المدونة في الجدول (12-II) نلاحظ أن فاعلية مستخلص ثنائي كلور الميثان كانت واضحة على السلالة البكتيرية *B. subtilis*، حيث كانت حساسيتها ضعيفة وبلغ قطر دائرة التثبيط 8.833mm و 8.25mm عند التركيزين 200mg/ml و 100mg/ml على الترتيب، في حين لم تظهر أي حساسية اتجاه باقي التراكيز، أما بالنسبة للأربع السلالات الأخرى وهي: *En. Faecalis*، *S. aureus* و *S. typhimurium* فلم تبدي أي حساسية اتجاه مستخلص ثنائي كلور الميثان.

✓ مستخلص أسيتات الايثيل

من خلال الجدول (13-II) نلاحظ أن السلالة البكتيرية *P. aeruginosa* أظهرت حساسية ضعيفة اتجاه مستخلص أسيتات الايثيل وبلغ قطر دائرة التثبيط 8mm عند التركيز 200mg/ml ولم تظهر أي حساسية مع باقي التراكيز، أما بالنسبة لباقي السلالات البكتيرية المختبرة فلم تظهر أي حساسية مع مختلف التراكيز لمستخلص أسيتات الايثيل.

✓ المستخلص البيتانولي

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (14-II) نلاحظ أن للمستخلص البيتانولي حساسية ضعيفة اتجاه السلالتين البكتيريتين *En. Faecalis* و *S. typhimurium*، حيث بلغ قطر دائر التثبيط 9mm و 8.916mm، على الترتيب عند أكبر تركيز (200mg/ml)، بينما كانت الحساسية منعدمة في باقي التراكيز، أما بالنسبة للسلالة *S. aureus* فهي أيضا أبدت حساسية ضعيفة حيث بلغ قطر دائرة التثبيط 8mm عند التراكيز: 200mg/ml، 100mg/ml و 50mg/ml ولم تبدي أي حساسية في باقي التراكيز، بينما لم تظهر كلا من *P. aeruginosa* و *B. subtilis* أي حساسية اتجاه المستخلص البيتانولي.

✓ الطور المائي المتبقي

لم تظهر كل السلالات البكتيرية المختبرة أي حساسية اتجاه الطور المائي.

جميع مستخلصات الجزء الهوائي لنبات *S. hoggariensis* أبدت فاعلية أقل بكثير من فاعلية المضادات الحيوية (CIP، AN، GM و CH) والتي أظهرت حساسية عالية اتجاه السلالات البكتيرية المختبرة عند تراكيز ضئيلة جدا، كما هو موضح في الجدول (16-II).

9-II. الفاعلية المضادة للتآكل

1-9-II. قياسات الضياع في الكتلة

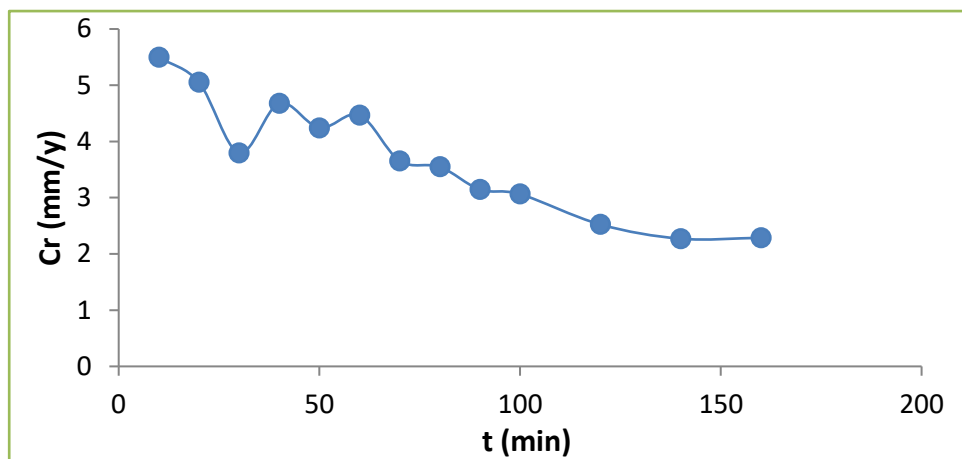
1-1-9-II. تحديد زمن الاستقرار

بعد غمس قطعة الفولاذ الكربوني (X70) في الوسط الحمضي (1M,HCl) في أزمنة مختلفة تتغير من 10 min إلى غاية

160 min، تحصلنا على النتائج الموضحة في الجدول (17-II) والشكل (35-II).

الجدول (17-II): قيم سرعة تآكل الفولاذ الكربوني (X70) في أزمنة مختلفة.

| Cr (mm/y) | Cr (mg/cm ² .h) | S (cm ²) | Δm (g) | t (min) |
|-----------|----------------------------|----------------------|--------|---------|
| 5.496 | 0.493 | 17.03 | 0.0014 | 10 |
| 5.049 | 0.453 | 17.87 | 0.0027 | 20 |
| 3.795 | 0.340 | 17.03 | 0.0029 | 30 |
| 4.678 | 0.419 | 17.86 | 0.005 | 40 |
| 4.240 | 0.380 | 17.03 | 0.0054 | 50 |
| 4.467 | 0.400 | 17.96 | 0.0072 | 60 |
| 3.654 | 0.327 | 16.99 | 0.0065 | 70 |
| 3.548 | 0.318 | 17.90 | 0.0076 | 80 |
| 3.143 | 0.282 | 17.01 | 0.0072 | 90 |
| 3.062 | 0.274 | 17.03 | 0.0078 | 100 |
| 2.523 | 0.226 | 17.88 | 0.0081 | 120 |
| 2.270 | 0.203 | 17.87 | 0.0085 | 140 |
| 2.286 | 0.205 | 16.99 | 0.0093 | 160 |



الشكل (35-II): تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن في وسط حمضي (1M,HCl).

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (17-II) والشكل (35-II)، نلاحظ أن هناك تذبذب في تغير سرعة التآكل مع زيادة زمن الغمس حتى الوصول إلى 60 min والتي بلغت عندها سرعة التآكل 4.467 mm/y ثم تنخفض، وبناءً على هذه النتائج تم تحديد زمن الاستقرار لتآكل الفولاذ (X70) في وسط HCl (1M) بـ 60 min.

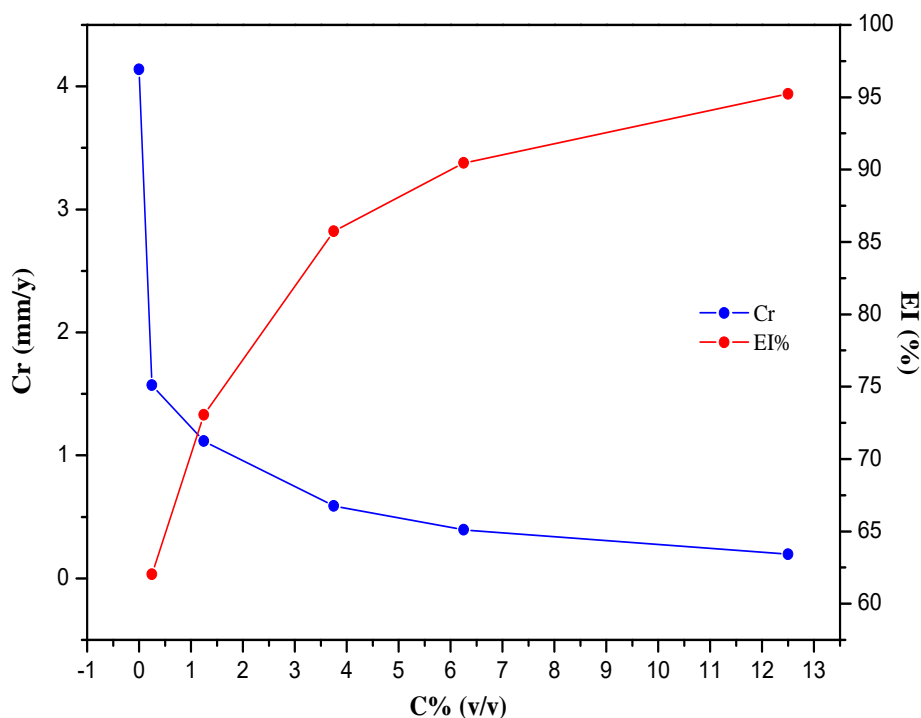
2-1-9-II. دراسة تأثير تركيز المستخلص الحمضي لنبات *S. hoggariensis* على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ (X70) في

وسط HCl (1M)

بعد تحضير تراكيز مختلفة من المثبط، غمست القطعة الفولاذية في الوسط الأكال مع غياب ووجود المثبط لمدة 60 min، فتحصلنا على النتائج الموضحة في الجدول (18-II) والشكل (36-II).

الجدول (18-II): نتائج طريقة الضياع في الكتلة لتآكل الفولاذ (X70) في وسط حمض الكلوروهيدريك (1M) في غياب ووجود تراكيز مختلفة للمثبط.

| θ | EI (%) | Cr (mm/y) | Cr (mg/cm ² .h) | S (cm ²) | Δm (g) | C% (v/v) |
|----------|--------|-----------|----------------------------|----------------------|----------------|----------|
| / | / | 4.137 | 0.371 | 18.04 | 0.0067 | 0 |
| 0.620 | 62.02 | 1.571 | 0.140 | 17.02 | 0.0024 | 0.25 |
| 0.730 | 73.04 | 1.115 | 0.100 | 16.99 | 0.0017 | 1.25 |
| 0.857 | 85.73 | 0.590 | 0.052 | 16.99 | 0.0009 | 3.75 |
| 0.904 | 90.46 | 0.394 | 0.035 | 16.95 | 0.0006 | 6.25 |
| 0.952 | 95.23 | 0.197 | 0.017 | 16.95 | 0.0003 | 12.5 |



الشكل (36-II): تغيرات سرعة التآكل ومردود التثبيت لتآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمض الكلوروهيدريك (1M) مع

مختلف تراكيز المثبط

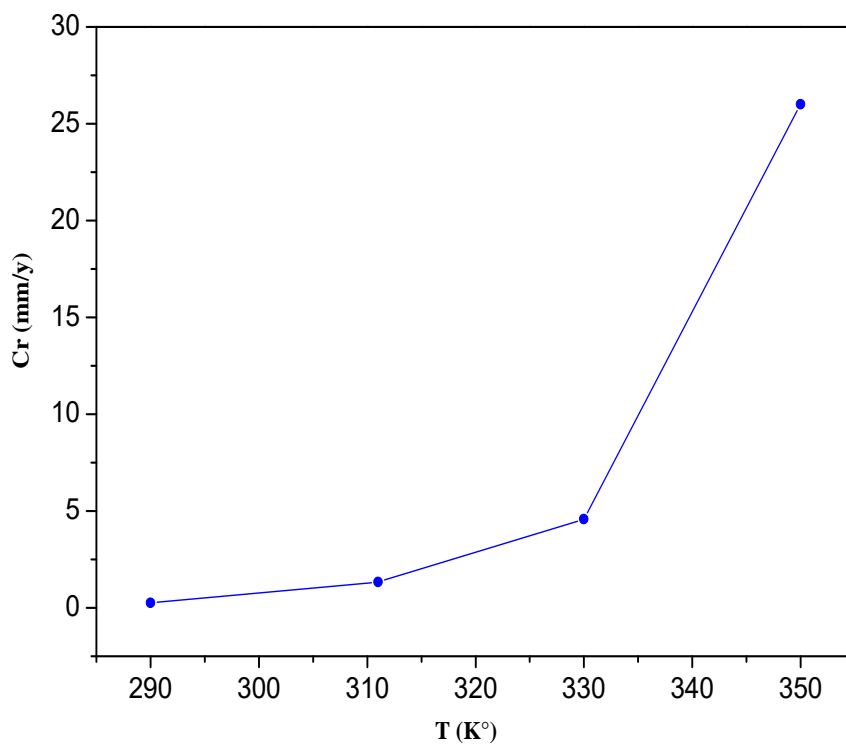
من خلال النتائج الموضحة في الجدول (18-II) والشكل (36-II)، نلاحظ أنه كلما زاد تركيز المستخلص الحمضي المستعمل كمثبط لتآكل الفولاذ (X70) كلما قلت سرعة التآكل وفي المقابل يزداد مردود التثبيت ونسبة تغطية السطح، حيث بلغت نسبة التثبيت قيمتها العظمى التي قدرت بـ 95.23% عند التركيز (v/v) 12.5%. ويفسر الانخفاض في سرعة التآكل بامتزاز المركبات الكيميائية للمثبط المستعمل على سطح المعدن وتشكيل طبقة حاجزة بين المعدن والوسط الأكال [23].

3-1-9-II. دراسة تأثير درجة الحرارة على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ (X70) في وسط HCl (1M)

لدراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة التآكل ومردود التثبيت للمستخلص الحمضي للنبات، أجرينا قياسات الضياع في الكتلة في درجات حرارة تتراوح بين 290K و 350K في غياب ووجود المثبط عند التركيز (V/V) 12.5% الذي أعطى أحسن تثبيط والنتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (19-II) والشكلين (37-II) و (38-II).

الجدول (19-II): تأثير درجة الحرارة على سرعة التآكل ومردود التثبيت لتآكل الفولاذ (X70) في وسط حمض الكلوروهيدريك (1M) في غياب ووجود تركيز 12.5%(v/v) للمثبط.

| T (K) | C% (v/v) | Δm (g) | S (cm ²) | Cr (mg/cm ² .h) | Cr (mm/y) | EI (%) |
|-------|----------|----------------|----------------------|----------------------------|-----------|--------|
| 290 | 0 | 0.0081 | 17.77 | 0.455 | 5.078 | / |
| | 12.5 | 0.0004 | 16.96 | 0.023 | 0.262 | 94.82 |
| 311 | 0 | 0.022 | 16.44 | 1.337 | 14.91 | / |
| | 12.5 | 0.002 | 16.82 | 0.118 | 1.325 | 91.11 |
| 330 | 0 | 0.1108 | 16.31 | 6.789 | 75.67 | / |
| | 12.5 | 0.0067 | 16.30 | 0.4108 | 4.579 | 93.94 |
| 350 | 0 | 0.523 | 17.64 | 29.63 | 330.2 | / |
| | 12.5 | 0.038 | 16.28 | 2.333 | 26.00 | 92.12 |



الشكل (37-II): تغيرات سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة عند تركيز 12.5% (v/v) للمثبط.

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (19-II) والشكل (37-II) نلاحظ أن سرعة التآكل تزداد بزيادة درجة الحرارة، في حين أن نسبة التثبيط تنخفض، حيث سجلت أقل قيمة للسرعة عند درجة الحرارة 17°C والتي بلغت عندها نسبة التثبيط 94.82%، ويمكننا تفسير هذا الانخفاض في مردود التثبيط مع ارتفاع درجة الحرارة بأنه راجع إلى نقصان امتزاز مكونات المتبسط على سطح الفولاذ الكربوني [24].

4-1-9-II. العوامل الحركية والترموديناميكية لعملية التثبيط

تم حساب طاقات التنشيط لعملية التآكل في غياب وجود المستخلص الحمضي للنبات محل الدراسة بالاعتماد على

معادلة (Arrhenius):

$$Cr = A \exp^{-Ea/RT} \quad (1)$$

حيث أن:

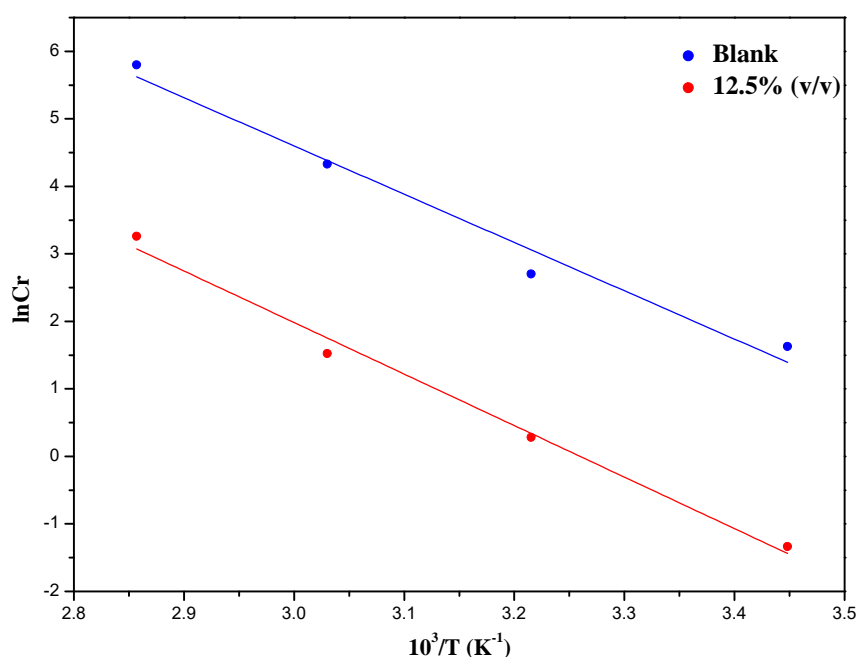
Ea: طاقة التنشيط (kJ/mol).

A: معامل (Arrhenius).

R: ثابت الغازات المثالية (J/mol.K).

T: درجة الحرارة (K).

وبإدخال اللوغاريتم النيبيري على المعادلة (1)، تتمكن من حساب طاقات التنشيط والنتائج مدونة في الشكل (39-II) والجدول (20-II).



الشكل (38-II): منحنيات (Arrhenius) لسرعة تآكل الفولاذ الكربوني (X70) في غياب ووجود المثبط.

الجدول (20-II): العوامل الحركية والترموديناميكية لانحلال الفولاذ (X70) في غياب ووجود أعلى تركيز للمثبط.

| C% (v/v) | Ea (kJ/mol) | ΔH^* (kJ/mol) | ΔS^* (J/mol.k) |
|----------|-------------|-----------------------|------------------------|
| 0 | 59.49 | 56.81 | -37.16 |
| 12.5 | 63.44 | 60.80 | -46.30 |

من خلال النتائج الموضحة في الشكل (38-II) والجدول (20-II) نلاحظ أن طاقة التنشيط سجلت ارتفاع في القيمة في وجود المثبط مقارنة بالوسط الأكال (1M,HCl)، حيث بلغت قيمتها 63.44 kJ/mol وهذه الزيادة يمكن أن تعزى إلى ادمصاص المثبط على سطح الفولاذ الكربوني [25].

اقترح الباحثين (Dakeshwar Kumar Verma) و(Fahmida Khan)، أن قيم طاقة التنشيط عندما تكون محصورة بين 40kJ/mol و 80kJ/mol فان امتزاز الجزيئات العضوية للمثبط على السطح المعدني يكون عن طريق الامتزاز الفيزيائي وبناء على هذا الاقتراح، يمكننا أن نفسر امتزاز جزيئات المستخلص الحمضي لنبات *S. hoggariensis* على سطح الفولاذ الكربوني (X70) بتشكيل روابط ذات طبيعة كهروستاتيكية (روابط ضعيفة) أي امتزاز فيزيائي [26].

ومن أجل تعيين قيم أنثالبية (ΔH^*) وأنتروبي (ΔS^*) التنشيط في غياب ووجود المستخلص الحمضي، نرسم المنحنى البياني

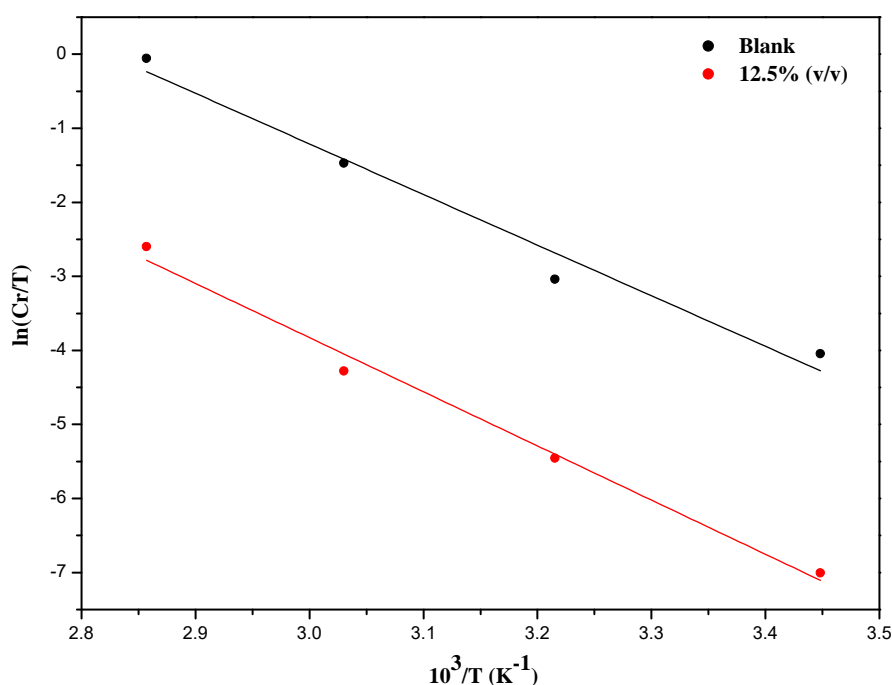
بالاعتماد على العلاقة التالية: $\ln(Cr/T) = f(1000/T)$

$$\ln(Cr) = \ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (2)$$

حيث أن:

h: ثابت Plank ($m^2.kg/s$).

N: عدد أفوقادرو (mol^{-1}).



الشكل (39-II): تغيرات $\ln(Cr/T)$ بدلالة $1000/T$ في غياب ووجود المثبط.

تعكس القيم الموحبة للأنتالبية بأن عملية انحلال المعادن ذات طبيعة ماصة للحرارة وهي تشير أيضا إلى بطيء هذه العملية

في وجود المثبطات، وعادة ما تكون قيم ΔH^* لعملية الامتزاز الفيزيائي أقل من 80 kJ/mol ، في حين أن أنثالبية الامتزاز

الكيميائي تقدر ب 100 kJ/mol تقريبا [29-27].

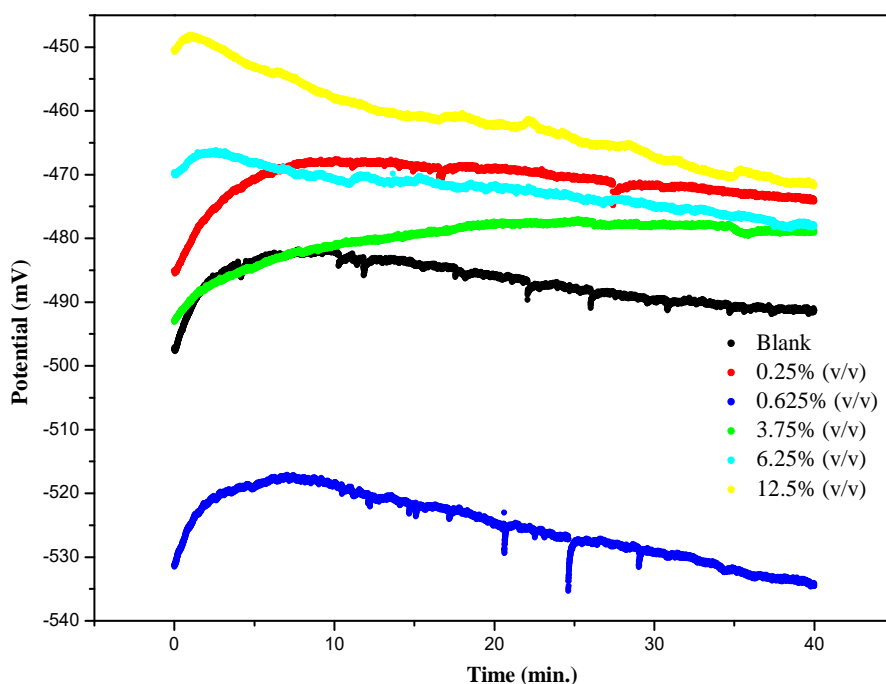
من خلال النتائج الموضحة في الشكل (II-39) والجدول (II-20) تبين بأن قيمة الأنتالبية تزداد في وجود 12.5% (v/v) من المثبط، مما يشير إلى ارتفاع قيمة الطاقة لتفاعل التآكل في وجود المثبط وهذا يعني أن تفاعل تآكل الفولاذ الكربوني أكثر صعوبة وبالتالي سيتم صدّه أكثر فأكثر عن طريق سد مواقع السطح المعدني.

تشير القيم السالبة للأنتروبي في وجود المستخلص الحمضي للنبات إلى أن هذه العملية تفسر بالارتباط بدلا من التفكك، مما يعني حدوث زيادة في الفوضى بين مرحلة التفاعلات الأولية إلى غاية تشكل المعقد النشط.

II-9-2. القياسات الكهروكيميائية

II-9-2-1. كمون الدارة المفتوحة

إن مراقبة الكمون أثناء الدارة المفتوحة يسمح لنا بتسجيل التغييرات التي تحدث على مستوى السطح بين قطب العمل والوسط الأكال. يوضح الشكل أدناه تطور الكمون بدلالة الزمن لتآكل الفولاذ في وسط حمضي (1M,HCl) في غياب ووجود المثبط.



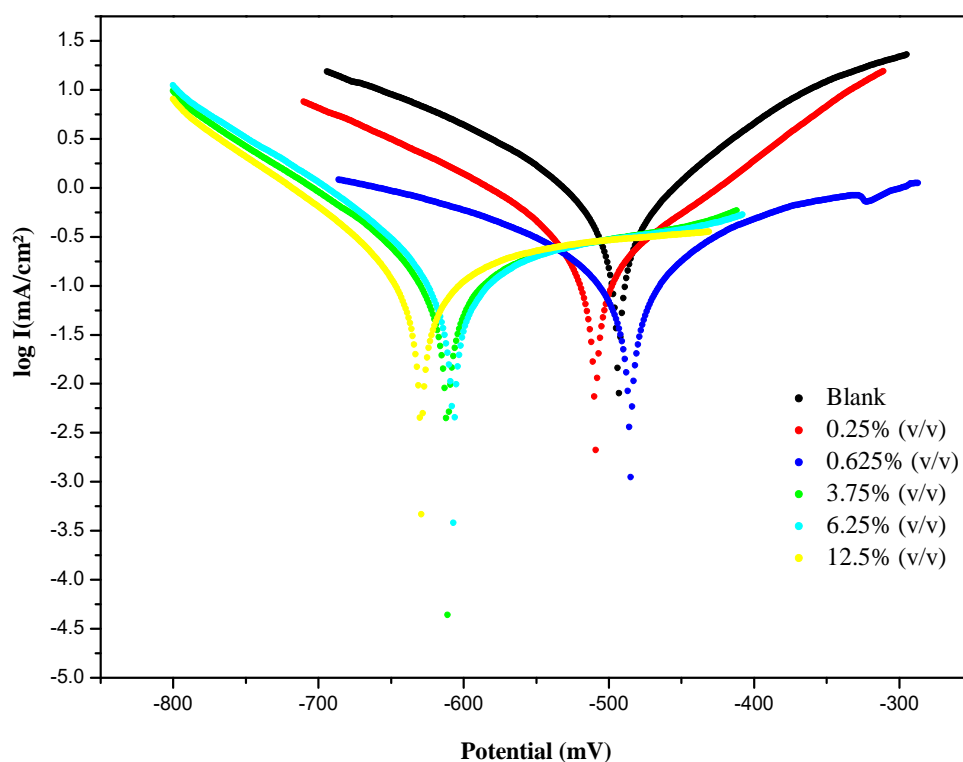
الشكل (II-40): تغيرات كمون الدارة المفتوحة بدلالة الزمن للفولاذ المغموس في وسط حمضي (1M,HCl)

في غياب ووجود المثبط.

من خلال النتائج المدونة في الشكل (II-40)، نلاحظ أن قيم الحالة المستقرة لكمون الدارة المفتوحة في غياب المثبط كانت أقل سلبية من كمون الغمس ($E_{ocp,t=0}$)، وهذا يشير إلى أنه قبل تحقيق الحالة المستقرة، يجب أن تذوب الأكاسيد المتكونة من الهواء على القطب قبل الغمس، ومع إضافة المثبط بتركيز مختلفة، يتم تحويل كمون الحالة المستقرة لأقطاب العمل المختبرة إلى قيم أكثر إيجابية، وهذا دليل على تحميل السبائك الفولاذية [30،31].

II-2-2-9. منحنيات الاستقطاب

منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكربوني (X70) في وسط حمض الكلوروهيدريك (1M)، في غياب ووجود المثبط بتركيز مختلفة ممثلة في الشكل (II-41)، كما دونت النتائج المتحصل عليها من هذه المنحنيات مثل: كمون التآكل، كثافة التيار، مقاومة الاستقطاب، أميال (Tafel) الأنودية والكاثودية في الجدول (II-21).



الشكل (II-41): منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكربوني (X70) في وسط حمضي (1M,HCl)

في غياب ووجود تراكيز مختلفة للمثبط.

الجدول (21-II): العوامل الكهروكيميائية والفاعلية التثبيطية لتآكل الفولاذ (X70) في وسط حمضي (1M,HCl) في

غياب ووجود تراكيز مختلفة للمثبط.

| θ | IE (%) | b_c (mV) | b_a (mV) | I_{corr} (mA/cm ²) | E_{corr} (mV) | R_p (ohm.cm ²) | C% (v/v) |
|----------|--------|------------|------------|-------------------------------------|--------------------|---------------------------------|----------|
| / | / | -163 | 131.7 | 1.005 | -493.4 | 43.75 | 0 |
| 0.723 | 72.37 | -130 | 113 | 0.277 | -509.2 | 108.9 | 0.25 |
| 0.810 | 81.05 | -232.8 | 208 | 0.190 | -485.2 | 209.7 | 0.62 |
| 0.899 | 89.91 | -98.7 | 275.7 | 0.101 | -611.1 | 211.8 | 3.75 |
| 0.963 | 96.39 | -78.2 | 170.2 | 0.036 | -607 | 202.1 | 6.25 |
| 0.974 | 97.40 | -69.2 | 170.9 | 0.026 | -629 | 213.5 | 12.5 |

أظهرت منحنيات الاستقطاب الممثلة في الشكل (42-II) أن التفاعلات الأنودية والكاثودية الناتجة عن تآكل الفولاذ في

وسط حمض الكلوروهيدريك (1M) قد تم تثبيطها بإضافة تراكيز مختلفة من المستخلص الحمضي لنبات *S.hoggariensis*.

ومن خلال النتائج المدونة في الجدول (21-II)، نلاحظ أن كثافة التيار تتناقص مع التركيز المتزايد للمثبط، في حين أن

نسبة التثبيط ونسبة تغطية السطح تزداد، مما يشير إلى امتزاز المكونات العضوية للمثبط النباتي على سطح الفولاذ الكربوني، حيث

بلغت نسبة التثبيط 97.40% عند أكبر تركيز ((12.5% (v/v))، كما نلاحظ بأن إضافة المثبط النباتي قد غير قيم كمون التآكل

في الاتجاه الكاثودي والأنودي أيضا، ولكن كان التغيير واضح في الاتجاه الكاثودي، وهذا يدل على أن آلية التثبيط كاثودية، لأنه

يتم تصنيف المثبط إما كاثودي أو أنودي إذا كانت الإزاحة في كمون التآكل أكبر من $\pm 85\text{mV}$ مقارنة بكمون التآكل للوسط

الأكال في غياب المثبط بالإضافة إلى اتجاه تغيير الكمون ؛ فيكون المثبط:

✓ مثبت كاثودي إذا كانت الإزاحة في كمون التآكل أكبر من $\pm 85\text{mV}$ وقيم كمون التآكل تتغير في الاتجاه السالب في

وجود المثبط بتراكيز متزايدة.

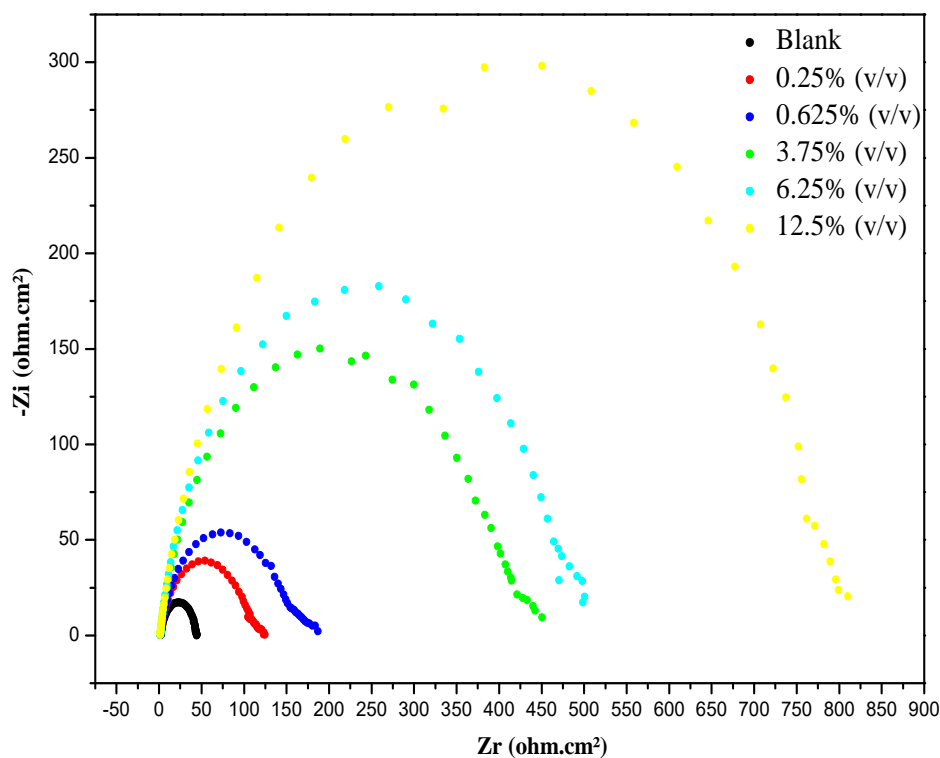
✓ مثبت أنودي إذا كانت الإزاحة في كمون التآكل أكبر من $\pm 85\text{mV}$ وقيم كمون التآكل تتغير في الاتجاه الموجب في

وجود المثبط بتراكيز متزايدة [32].

في دراستنا الحالية قدرت الإزاحة في كمون التآكل ب $\pm 135.6\text{mV}$ عند أكبر تركيز، وقيم كمون التآكل تتغير في الاتجاه السالب في وجود المثبط بتركيز متزايدة وهذا يؤكد بأن المستخلص الحمضي لنبات *S. hoggariensis* يعمل كمثبط كاثودي.

3-2-9-II. مطيافية الممانعة الكهروكيميائية

منحنيات (Nyquist) للفولاذ الكربوني (X70) في وسط حمض الكلوروهيدريك (1M)، في غياب ووجود المثبط بتركيز مختلفة ممثلة في الشكل (42-II) والمقادير الكهروكيميائية لمطيافية الممانعة المتحصل عليها من هذه المنحنيات والمتمثلة في: مقاومة الانتقال الشحني، سعة الطبقة المضاعفة والتردد الاعظمي، مدونة في الجدول (22-II).



الشكل (42-II): منحنيات (Nyquist) للفولاذ الكربوني (X70) في وسط حمض الكلوروهيدريك (1M)، في غياب ووجود المثبط بتركيز مختلفة.

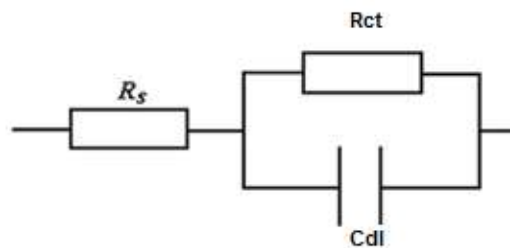
الجدول (22-II): المقادير الكهروكيميائية لمطيافية الممانعة لتآكل الفولاذ (X70) في وسط حمضي (1M,HCl) في غياب ووجود تراكيز مختلفة للمثبط.

| IE (%) | f _{max} (Hz) | C _{dl} (μF/cm ²) | R _{ct} (ohm.cm ²) | C% (v/v) |
|--------|-----------------------|---------------------------------------|--|----------|
| / | 44.66 | 85.18 | 41.85 | 0 |
| 64.10 | 20.01 | 68.22 | 116.6 | 0.25 |
| 76.22 | 15.83 | 57.13 | 176 | 0.62 |
| 90.33 | 7.941 | 46.33 | 432.8 | 3.75 |
| 91.51 | 7.941 | 40.63 | 493.5 | 6.25 |
| 94.76 | 4.002 | 49.75 | 799.7 | 12.5 |

من خلال منحنيات (Nyquist) الممثلة في الشكل (42-II)، نلاحظ أن أنصاف أقطار الدوائر تزداد بزيادة تركيز المثبط و يفسر هذا بتشكيل طبقة واقية على سطح الفولاذ. هذه المنحنيات لها شكل متشابه في جميع التراكيز المختبرة، مما يشير من الناحية العملية لعدم وجود تغيير في آلية التآكل.

من خلال نتائج الجدول (22-II) نلاحظ بأن مقاومة الانتقال الشحني تزداد من 41.85ohm.cm² إلى 799.7ohm.cm² عند أعلى تركيز للمثبط، بينما تنخفض سعة الطبقة المضاعفة من 85.18μF.cm⁻² إلى 40.63μF.cm⁻² عند إضافة 12.5%(v/v) من المستخلص الحمضي لنبات *S. hoggariensis*، ويعود هذا الانخفاض في قيم السعة إلى الاستبدال التدريجي لجزيئات الماء عن طريق امتزاز جزيئات المثبط على سطح قطب العمل، والذي بدوره يؤدي إلى زيادة سماكة الطبقة المضاعفة [34،33].

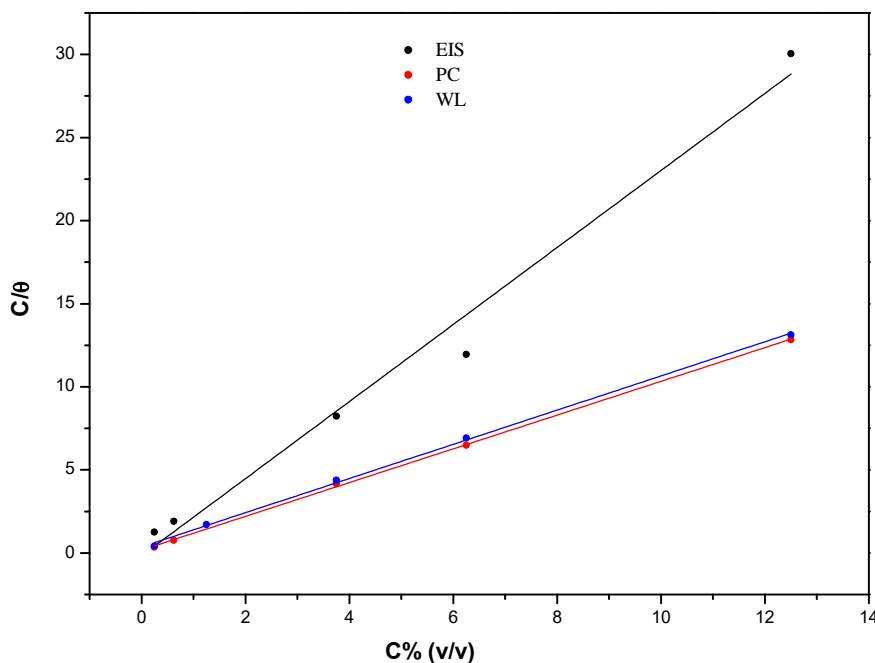
تم تحليل أطيايف الممانعة التي تم الحصول عليها لإنشاء دارة مكافئة تتكيف مع بيانات التآكل والشكل (43-II) يوضح الدارة المكافئة المختارة لنمذجة السطح، الفولاذ (X70) / حمض الكلوروهيدريك (1M) + المستخلص الحمضي لنبات *S. hoggariensis*.



الشكل (43-II): الدارة الكهربائية المكافئة للسطح الفولاذي (X70)/ (HCl) في غياب ووجود المثبط.

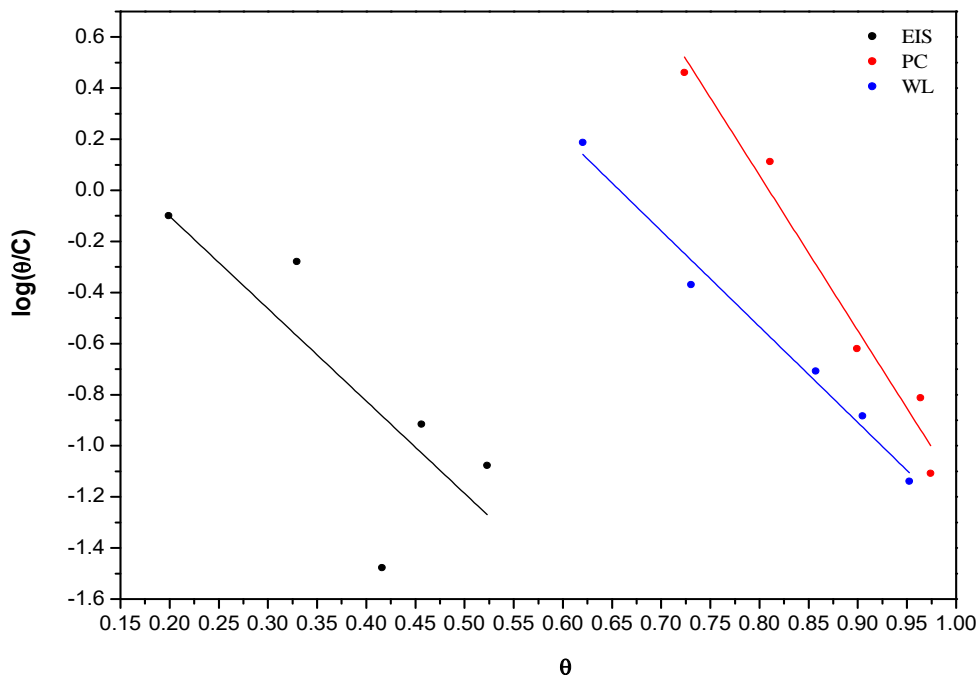
II-9-3. ايزوتارم الامتزاز:

بهدف معرفة طبيعة امتزاز المستخلص الحمضي لنبات *S. hoggariensis* على سطح الفولاذ الكربوني (X70)، تم اختبار النتائج التجريبية لقياسات الضياع في الكتلة والقياسات الكهروكيميائية باستخدام ايزوتارم Langmuir، Temkin و Frumkin والنتائج المتحصل عليها بعد تطبيق العلاقات (17)، (18) و (19) على الترتيب، موضحة في الأشكال (44-II) و (45-II)، (46-II) والجدول (23-II). تعتمد هذه الدراسة على معامل الارتباط (R^2) الناتج عن رسم التغطية السطحية مقابل تركيز المثبط لمعرفة طبيعة النموذج المتبع في الامتزاز.



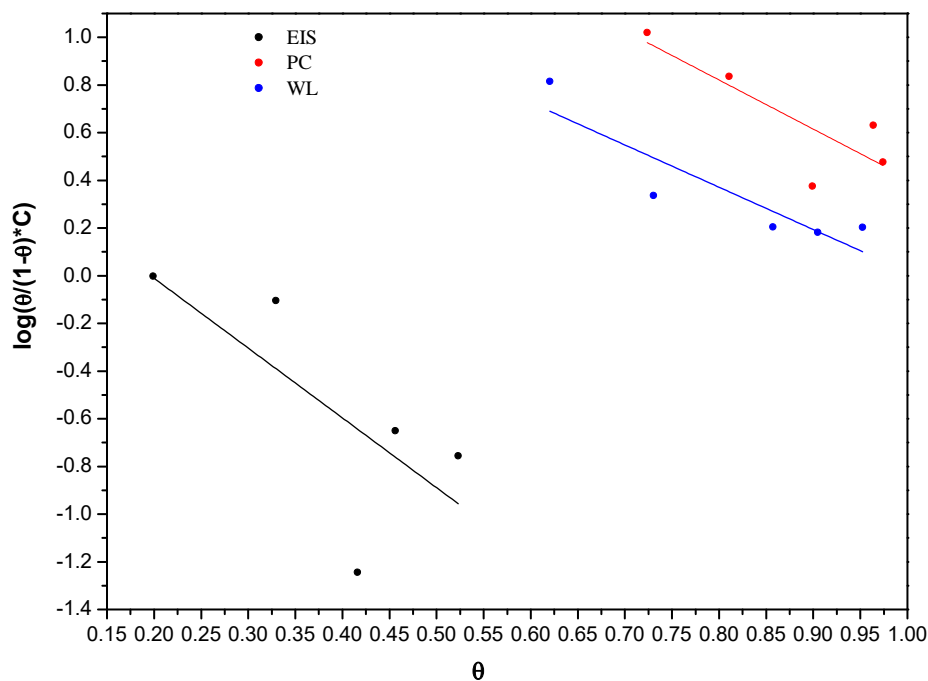
الشكل (44-II): ايزوتارم (Langmuir) لامتزاز المثبط على سطح الفولاذ (X70) في وسط حمضي (1M,HCl)

بالطرق الثلاثة (WL,PC ,EIS).



الشكل (45-II): ايزوتارم (Temkin) لامتماز المثبط على سطح الفولاذ (X70) في وسط حمضي (1M,HCl) بالطرق

التجريبية الثلاثة (WL,PC ,EIS).



الشكل (46-II): ايزوتارم (Frumkin) لامتماز المثبط على سطح الفولاذ (X70) في وسط حمضي (1M,HCl) بالطرق

بالتجريبية الثلاثة (WL,PC ,EIS).

الجدول (23-II): عوامل الايزوتارم لامتماز المستخلص الحمضي لنبات *S. hoggariensis* على سطح الفولاذ X70 في وسط حمضي (1M,HCl) بالطرق الثلاثة (WL,PC,EIS).

| R ² | المعادلات | الايوتارم | الطريقة |
|----------------|---|-----------|--------------------------------|
| 0.998 | $c/\theta = 1.029c + 0.365$ | Langmuir | قياسات الضياع في الكتلة |
| 0.979 | $\text{Log}(\theta/c) = 3.750\theta + 2.466$ | Temkin | |
| 0.742 | $\text{Log}(\theta/(1-\theta)c) = -1.773\theta + 1.790$ | Frumkin | |
| 0.999 | $c/\theta = 1.015c + 0.172$ | Langmuir | منحنيات الاستقطاب |
| 0.960 | $\text{Log}(\theta/c) = 6.077\theta + 4.919$ | Temkin | |
| 0.598 | $\text{Log}(\theta/(1-\theta)c) = -2.059\theta + 2.468$ | Frumkin | |
| 0.999 | $c/\theta = 1.045c + 0.190$ | Langmuir | مطابقة الممانعة الكهروكيميائية |
| 0.936 | $\text{Log}(\theta/c) = 4.847\theta + 3.626$ | Temkin | |
| 0.923 | $\text{Log}(\theta/(1-\theta)c) = -2.255\theta + 2.352$ | Frumkin | |

من خلال الأشكال (44-II)، (45-II) و (46-II) والنتائج المدونة في الجدول (23-II) نلاحظ أن منحنى C/θ بدلالة التركيز، هو الوحيد الذي كان خطياً في الطرق التجريبية الثلاثة: قياسات الضياع في الكتلة (WL)، منحنيات الاستقطاب (PC) ومطابقة الممانعة الكهروكيميائية (EIS) وله معامل ارتباط خطي قريب من الوحدة (0.998، 0.999، 0.999) على الترتيب، وهذا دليل على أن امتزاز المستخلص الحمضي لنبات *S. hoggariensis* على سطح الفولاذ (X70) في وسط حمضي (1M,HCl) يخضع لنموذج الامتزاز (Langmuir) وذلك من خلال تشكل طبقة وحيدة على سطح المعدن وحجزها على أغلب المراكز الفعالة.

المراجع

- [1] AJIBOYE BO, IBUKUN EO, EDOBOR G and al. (2013) qualitative and quantitative analysis of phytochemicals in *senecio bialfrae* leaf. International journal of inventions in pharmaceutical sciences. 1 (5): 428-432.
- [2] Olasupo AD, Olagoke OV and Aborisade AB. (2017) Qualitative Phytochemical Screening of Bologi (*Senecio bialfrae*) and Bitter Leaf (*Vernonia amygdalina*) Leaves. Chemical Science International Journal. 20 (3): 6.
- [3] Zellagui A, Tijani S, Gherraf N and al. (2012) Phytochemical Screening and Evaluation of Antibacterial Activity of Alkaloids Extract of *Senecio delphinifolius* Vahl. Der Pharma Chemica. 4 (5):2080-2084.
- [4] Mohammed D, Abdellah M, Houcine B and al. (2013) Ethnopharmacological study and phytochemical screening of three plants (Asteraceae family) from the region of south west Algeria. Asian journal of natural & applied sciences. 2 (2): 59-65.
- [5] Kardong D, Verma AK, Upadhyaya S and al. (2013) phytochemical and cytotoxic properties of wild sarchoclamys pulcherrima goud from assam, north eastern India. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 5 (4): 394-397.
- [6] Kardong D, Upadhyaya S and Saikia LR. (2013) Screening of phytochemicals, antioxidant and antibacterial activity of crude extract of *Pteridium aquilinum* Kuhn. journal of pharmacy research. 179-182.
- [7] Immacolata F, Dilip KR, Lucia C and al. (2018) Antioxidant Activity and Phytochemical Characterization of *Senecio clivicolus* Wedd. Molecules. 23(2497): 3-17.
- [8] Landry LL, Phelix BT, Bale B and al. (2010) Effect of ethanolic extract of *Senecio bialfrae* on puberty onset and fertility in immature female rat. Cameroon Journal of Experimental Biology. 6 (2): 101-109.
- [9] Raden BI, Irda F, Komar RW. (2017) DPPH Scavenging Activities and Phytochemical Content of Four Asteraceae Plants. International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research. 9(6): 755-759.
- [10] Hanane E, Nadia Z and Touriya Z. (2019) Total phenolic and flavonoid contents of *Anacyclus pyrethrum* Link plant extracts and their Antioxidant activity. Karbala International Journal of Modern Science. 5 (4): 280-287.
- [11] Abdulhalim M and Dhuha A. (2003) Factors affecting the extraction process. Iraqi

- journal of chemical and petroleum engineering. 4: 5-13.
- [12] John MMK, Vijayan D, Kumar RR and al. (2006) Factors influencing the efficiency of extraction of polyphenols from Young Tea leaves. Asian journal of plant sciences. 5 (1): 123-126.
- [13] Ehsan N, Abbas D, Ali M and al. (2008) GC-MS Analysis of the Dichloromethane Extract of the Bulbs of *Ornithogalum cuspidatum* Bert. (Family: Liliaceae) from Iran. Records of Natural Products. 2 (3): 94-99.
- [14] Shaheen F, Saima S, Muhammed AV and al. (2014) GC/GCMS analysis of the petroleum ether and dichloromethane extracts of *Moringa oleifera* roots. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine. 4 (8): 650-654.
- [15] Suelen MS, Robert D, Emanuelle BG and al. (2019) In vitro ovicidal effect of a *Senecio brasiliensis* extract and its fractions on *Haemonchus contortus*. BMC Veterinary Research. 15 (99): 2-9.
- [16] Sebastian S, Nikolai K and Wilfried R. (2019) Pyrrolizidine Alkaloids: Biosynthesis, Biological Activities and Occurrence in Crop Plants. Molecules. 24 (498): 2-44.
- [17] Roeder E and Wiedenfeld H. (2013) Plants containing pyrrolizidine alkaloids used in the Traditional Indian Medicine – including Ayurveda. Pharmazie. 68: 83-92.
- [18] Roeder E and Wiedenfeld H. (2011) Pyrrolizidine alkaloids in plants used in the traditional medicine of Madagascar and the Mascarene islands. Pharmazie. 66: 637-647.
- [19] Durre Sh, Muhammad AR, Afifa S and al. (2012) Antioxidant potential of the extracts of *Putranjiva roxburghii*, *Conyza bonariensis*, *Woodfordia fruticosa* and *Senecio chrysanthemoids*. African Journal of Biotechnology. 11 (18): 4288-4295.
- [20] Shaza AM. (2015) Phytochemical and biological study of (*Senecio glaucus* subsp. *coronopifolius*) (Maire) C. Alexander growing in Egypt. Al-Azhar Journal of Pharmaceutical Sciences. 52: 283-298.
- [21] Siddhu N and Saxena J. (2017) Quantification of total phenolic and total flavonoid content of extracts of *Tagetes erecta* flowers. Asian Journal of Pharmaceutical Clinical Research. 10 (6): 328-330.
- [22] Zine El Abidine A, Wahiba KA, Nacira A and al. (2014) Chemical Characterization

- and Biological Study of the Species *Senecio Cineraria*. World Journal of Environmental Biosciences. 7 (3): 112-121.
- [23] Benahmed M, Selatnia I, Achouri A and al. (2015) Steel corrosion inhibition by *Bupleurum lancifolium* (Apiaceae) extract in acid solution. Transactions of the Indian Institute of Metals. 68 (3): 393-401
- [24] Manssouri M, El Ouadi Y, Znini M and al. (2015) Adsorption proprieties and inhibition of mild steel corrosion in HCl solution by the essential oil from fruit of Moroccan *Ammodaucus leucotrichus*. Materials and Environmental Science. 6 (3): 631-646.
- [25] Lebrini M, Robert F, Roos C. (2013) Adsorption properties and inhibition of C38 steel corrosion in hydrochloric solution by some indole derivates: temperature effect, activation energies, and thermodynamics of adsorption. International Journal of Corrosion. 1-14.
- [26] Dakeshwar KV and Fahmida K. (2015) Corrosion inhibition of mild steel by extract of *Bryophyllum pinnatum* leaves in acidic solution. Chemistry and Materials Research 7 (5): 69-76.
- [27] Guan NM, Xueming L and Fei L. (2004) Synergistic inhibition between o-phenanthroline and chloride ion on cold rolled steel corrosion in phosphoric acid. Materials Chemistry and Physics. 86: 59-68.
- [28] Singh A, Singh VK and Quraishi MA. (2010) Aqueous extract of kalmegh (*Andrographis paniculata*) leaves as green inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. International Journal of Corrosion. 1-11.
- [29] Sanja M and Ivica S. (2002) Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. Applied Surface Science. 199: 83-89.
- [30] Xihua X, Ambrish S, Zhipeng S and al. (2017) Theoretical, thermodynamic and electrochemical analysis of biotin drug as an impending corrosion inhibitor for mild steel in 15% hydrochloric acid. Royal Society open science. 4: 1-19.
- [31] Migahed MA. (2005) Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide. Progress in Organic Coatings. 54: 91-98.
- [32] Dakeshwar KV and Fahmida K. (2016) Electrochemical study of corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Cuscuta reflexa*. Chemistry

and Materials Research. 8 (4): 1-7.

- [33] Garima S, Chandra BV, Ebenso EE and al. (2015) Thermodynamic and electrochemical investigation of (9-[(R) 2[[bis [[(isopropoxycarbonyl)oxy] methoxy] phosphinyl] methoxy] propyl] adenine fumarate) as green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl. International Journal of Electrochemical Science. 10: 1102-1116.
- [34] Serrar H, Larouj M, Gaz HL. (2018) Experimental and theoretical studies of the corrosion inhibition of 4-amino-2-(4- chlorophenyl)-8-(2, 3-dimethoxyphenyl)-6-oxo-2, 6-dihydropyrimido [2, 1-b][1, 3] thiazine-3,7- dicarbonitrile on carbon steel in a 1.0 M HCl solution. Portugaliae Electrochimica Acta. 36 (1): 35- 52.

خاتمة

- تهدف هذه الدراسة إلى مساهمة في الدراسة الفيتوكيميائية وتقييم الفاعلية الميكروبيولوجية والفاعلية المضادة لتآكل الفولاذ الكربوني (X70) لمستخلصات نبات *S. hoggariensis*، وعلى ضوء النتائج المحصل عليها يمكننا أن نستنبط النقاط التالية :
- بين الفحص الفيتوكيميائي للنبات المدروس احتوائه على جميع المركبات الفعالة المدروسة والمتمثلة في: الفلافونيدات، القلويدات، الستيرويدات غير المشبعة، التربينات، الفينولات، الغليكوزيدات، الراتينجات، العفصيات، الستيرويدات، الكاردينوليدات والصايونينات.
 - ونظرا لخصائص المركبات الفينولية وأهميتها ارتأينا أن نقوم بدراستها كيميائيا حيث استخلصت هذه المركبات من الجزء الهوائي للنبات بتطبيق طريقة الاستخلاص (إيثانول/ماء (30/70))، سجل المستخلص البيتانولي المردود الأكبر مقارنة بباقي المستخلصات.
 - المستخلصات النباتية المحصل عليها أخضعت للدراسة البيولوجية، أما مستخلص ثنائي كلور الميثان طبقنا عليه التحليل الكروماتوغرافي (GC/MS) وفي حدود الظروف التجريبية المطبقة ومن خلال تفسير أطيف الكتلة المحصل عليها ومقارنتها بأطيف الكتلة للمواد المرجعية اقتراحنا عشر صيغ لمركبات كيميائية مختلفة منها: الكحولات، الكيتونات، الأسترات، الايثرات والاحماض الكربوكسيلية.
 - نتائج تقدير المحتوى الفينولي الكلي باستعمال طريقة Folin-ciocalteu بينت أن مستخلص أسيتات الايثيل يملك أكبر كمية من المركبات الفينولية مقارنة بباقي المستخلصات وتم الحصول على نفس النتيجة بالنسبة للمحتوى الفلافونيدي الكلي المقدر بطريقة $AlCl_3$.
 - دراسة الفاعلية المضادة للأكسدة للمستخلصات النباتية تمت بعدة طرق لمعرفة مختلف الآليات المستخدمة في هذا التأثير؛ ففي اختبار القدرة الرجعية للحديد أظهر المستخلص البيتانولي أكبر قدرة رجعية لشوارد الحديد الثلاثي مقارنة بباقي المستخلصات، في حين سجلت أكبر قدرة رجعية في مستخلص ثنائي كلور الميثان بالنسبة لاختبار إرجاع الموليبيدات. أما بالنسبة لاختبار DPPH و ABTS، فقد سجلت أكبر قدرة تثبيطية لمستخلص أسيتات الايثيل، بينما أظهر المستخلص البيتانولي أكبر قدرة تثبيطية لجذر $O_2^{\bullet-}$ مقارنة بباقي المستخلصات النباتية في الدراسة الكهروكيميائية

للفاعلية المضادة للأكسدة باستخدام الفولتامترى الحلقي، ويعود هذا الاختلاف في الفعالية إلى طبيعة المركبات الفينولية و الفلافونيدية التي تحتويها هذه المستخلصات.

- أما فيما يخص الفاعلية المضادة للبكتيريا؛ فقد اختبرنا حساسية خمس سلالات بكتيرية (*En. Faecalis* ، *P. aeruginosa* ، *S. aureus* ، *S. typhimurium* و *B. subtilis*) اتجاه المستخلصات النباتية، حيث أظهرت النتائج المحصل عليها بأن أغلب هذه المستخلصات سجلت تأثيرات مثبطة ضعيفة اتجاه بعض الأنواع البكتيرية، ماعدا الطور الهيدروكولي الذي أبدى حساسية متوسطة اتجاه النوع البكتيري (*P. aeruginosa*).
- نتائج دراسة الفاعلية التثبيطية للمستخلص الحمضي للنبات المدروس لتآكل الفولاذ الكربوني X70 في وسط HCl (1M) بالطرق الثلاثة، المتمثلة في قياسات الضياع في الكتلة والقياسات الكهروكيميائية (منحنيات الاستقطاب ومطيافية الممانعة)، بينت بأن سرعة التآكل تتناسب عكسيا مع زيادة التركيز، نقصان سرعة التآكل و زيادة نسبة تثبيط التآكل دليل على امتزاز مكونات المثبط على سطح المعدن وهذا ما أثبتته ايزوتارم (Langmuir)، الذي سجل أقوى ارتباط خطي ($R^2 = 0.999$) بالنسبة للطرق الثلاثة مقارنة بايزوتارم (Frumkin و Temkin)، وهذا من خلال تشكل طبقة واقية وحيدة على سطح المعدن وحجزها أغلب المراكز الفعالة، وكشفت منحنيات Tafel بأن إضافة المثبط بتركيز متزايدة، يؤدي إلى انخفاض في كثافة التيارات في الاتجاهين الكاثودي والآنودي ولكن كان التغيير واضح في الاتجاه الكاثودي، وهذا يدل على أن المثبط يعمل كمثبط كاثودي.

وأخيرا نوجه الدراسة لتعميم الفاعلية البيولوجية ودراسة فاعلية المركبات المفصولة في مجالات مختلفة والتي تعتبر الخطوة

المالية في مشوار عملنا إنشاء الله .

الملح ————— ق



طحن النبتة



تجفيف النبتة

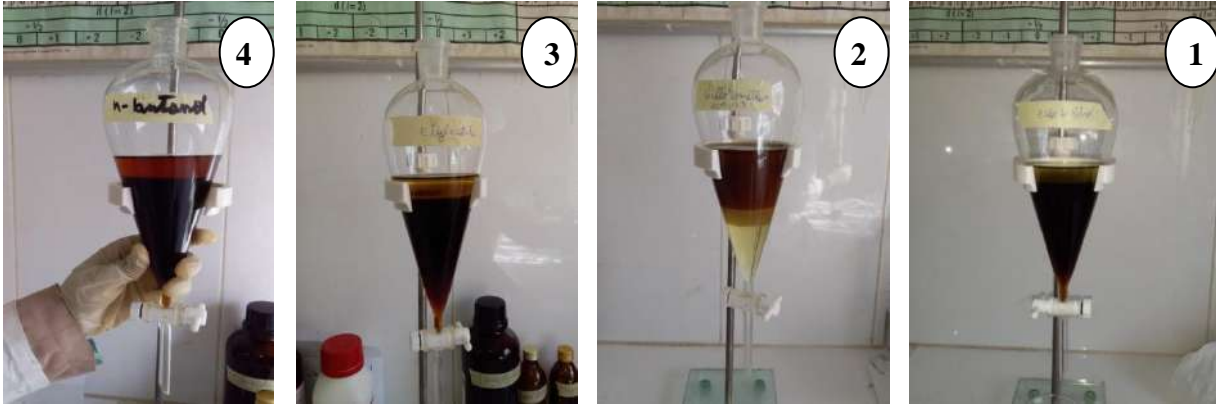


النبتة

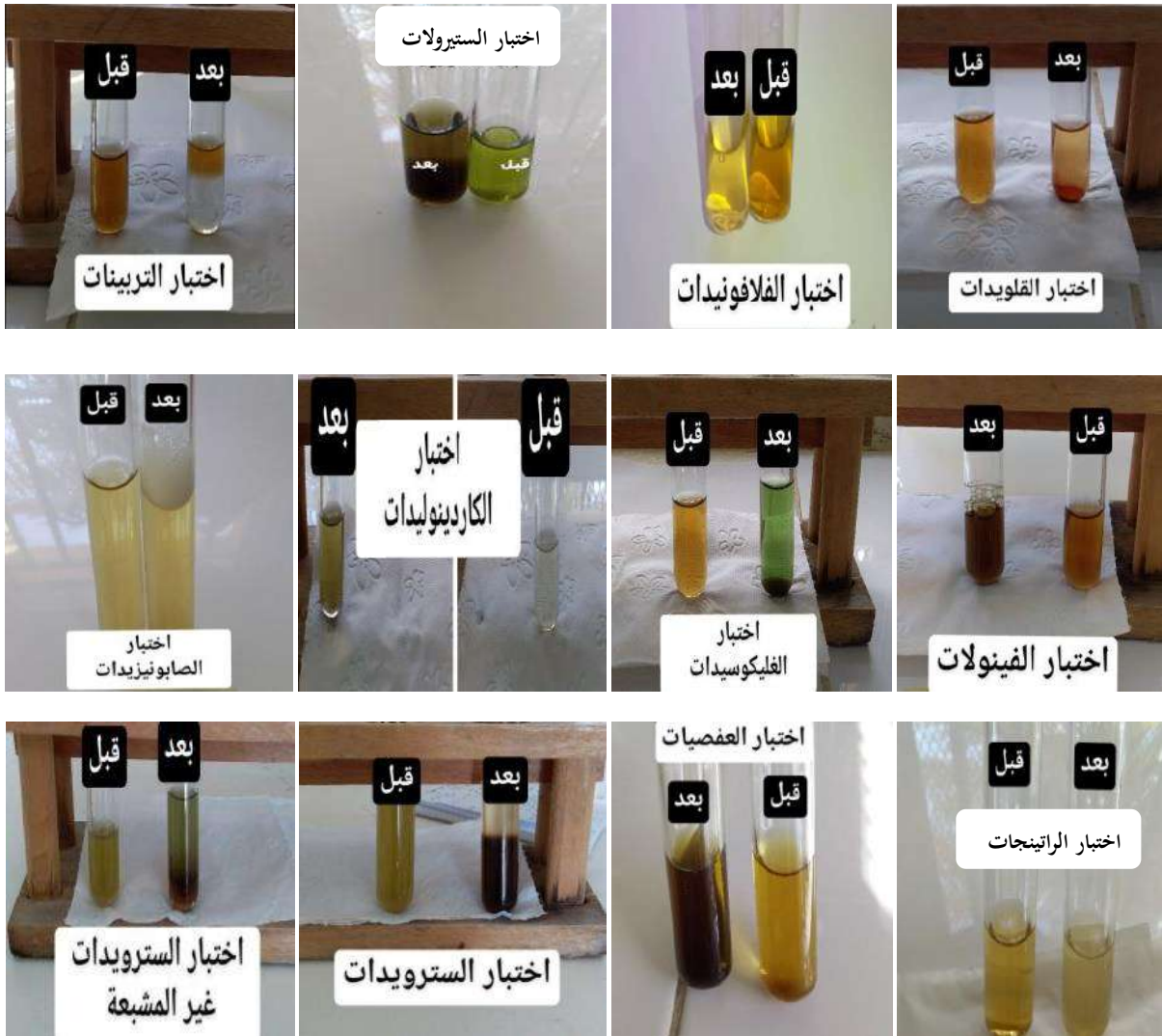
الشكل (1-I): خطوات تحضير العينة النباتية.



الشكل (2-I): صور توضح عملية الاستخلاص صلب - سائل.



الشكل (I-3): صور توضح عملية الاستخلاص سائل - سائل.



الشكل (II-1): صور توضيحية لنتائج الكشف عن المواد الفعالة في الجزء الهوائي لنبات *S. hoggariensis*

المقال



Kinetic and Electrochemical Corrosion Inspection of Carbon Steel X70 in 1M HCl Solution by *Senecio hoggariensis* Extract as an Eco-Friendly Inhibitor

Ibtissem Bellaoueur^{a*}, Messaouda Allaoui^b, Ali Lounas^a, Oumelkheir Rahim^b, Noureddine Gherraf^c and Ibrahim Alabid^d

^{a*}University Kasdi Merbah, Faculty of mathematics and Matter sciences, Chemistry Department, Laboratory of Valuation and Promotion for Saharan Resources, Ghardaia Road, Ouargla, Algeria, ^bUniversity Kasdi Merbah, Faculty of mathematics and Matter sciences, Chemistry Department, Electrochemical Laboratory, Ghardaia Road, Ouargla, Algeria, ^cLaboratory of Natural Resources and Management of Sensitive Environments, Larbi ben M'hidi university, Oum El Bouaghi, 04000, Algeria and ^dSuperior Normal School, Ouargla, Algeria

Abstract

The inhibitory capacity of the *Senecio hoggariensis* extract was studied on the corrosion of carbon steel X70 in 1M hydrochloric acid medium through weight loss and electrochemical ways. The results obtained from the weight loss method clarified that the increased concentration of the plant extract improved the inhibitory action up to a maximum rate of 95.23% at 12.5% (v/v) of the inhibitor. We also studied the impact of temperature on the corrosion with non-attendance and attendance of the optimum concentration in temperature range from 290 to 350K and computed the activation energy, enthalpy, and entropy. The study of the Tafel curves showed that our green inhibitor bottled-up the corrosion processes of steel X70 in hydrochloric acid and acted as a cathodic type inhibitor. Impedance data also indicated that adsorption of the extract on the metal surface afforded protection from corrosion in the acidic solution. The adsorption isotherm was found to follow the Langmuir model.

Keywords: *Senecio hoggariensis*; Carbon steel; Corrosion inhibitor; Tafel; Impedance

Full length article *Corresponding Author, e-mail: ibtissem.bellaoueur@yahoo.com

1. Introduction

Iron and its alloys are used in many industrial applications of acids, such as oil extraction, crude oil refining, and petrochemical fittings. These industries require different processes, such as acid pickling, industrial cleaning, acid expansion, and regular intervals that improve the productivity of industrial processes and stronger solutions using hydrochloric acid [1-2].

Corrosion destroys alloy and metal components, resulting in many structural losses such as tides and repairs [3]. To minimize corrosion losses, many different methods are used, such as material recovery, mixing of production fluids and control of chemical inhibition [3-4]. To avoid damaging metal surfaces in corrosive environments, inhibitors have been used as the best way to lower corrosion [5].

To protect metals from corrosion, many organic and inorganic compounds have been used owing to the presence of π electrons, polar functions with their S, O or N

atoms and heterocyclic compounds. The adsorption of these compounds in the area of the metal causes the closure of its active sites and thus reduces the rate of corrosion. Most inhibitors are highly active against corrosion, but they affect humans and environment since they are not biodegradable and expensive [6].

Currently, plant extracts are used as alternative inhibitors of synthetic compounds containing many oxygen-containing compounds in addition to sulfur and nitrogen. They are of ecological nature, non-hazardous, inexpensive and renewable [7]. Various plant extracts have demonstrated their inhibitory ability against metals and alloys corrosion such as *Parthenium hystophrous* L [8], *Zygophyllum album* [9], Henna leaves (*Lawsonia inermis* L) [10], *Kopsta singaporensis* [11], *Nypa fruticans wurmb* [12] and *Opuntia ficus indica* [13]. The objective of this study is to estimate the effect of *Senecio hoggariensis* extract on the corrosion of X70 carbon steel in a 1M HCl solution by weight loss and electrochemical studies.

2. Experimental

2.1. Sample Preparation

The sample used in this study is X70 carbon steel and its chemical ingredients are noted in Table 1.

The carbon steel sample was cut into two shapes, one which parallels of rectangles with a size of 1.2×1.1×0.75cm and was used in the weight loss method and the other was used as a working electrode in the electrochemical methods and it is surface roof tested 1 cm². Before each corrosion test, the samples are mechanically polished with an emery paper of different grades (150, 320, 400, 600, 800 and 1200), then washed with distilled water then dehydrated at room temperature of 15°C.

2.2. Inhibitor Making

Senecio hoggariensis (SH) plant was collected in February 2017 in the region of Tamanrasset (Algeria). The aerial part of the plant was dried in shade and stored in paper bags away from light and moisture. 100 g of dry powder was steeped in a 1M hydrochloric acid solution for 24 hours. After a full day, the acid solution was filtered, the filtrate collected and maintained until used.

2.3. Phytochemical Screening

To determine and limit the different active substances present in SH extract, we performed many preliminary phytochemical tests [14, 15].

2.4. Solutions Preparation

The electrolyte of corrosive medium (1M HCl) was prepared by dilution of analytical reagent grade 37% HCl with distilled water. The stock solution of SH extract was used to prepare different concentrations that changed as follows: 0.25%, 0.62%, 1.25%, 3.75%, 6.25% and 12.5% (v/v).

2.5. Weight Loss Study

In weight loss studies, steel X70 specimens with dimensions 1.2×1.1×0.75cm were tested in non-attendance and attendance of different concentrations prepared from plant extracts in 1M HCl. The volume of the solution used for every test was 100ml and the required immersion time was 60 minutes. The sample is weighed by an electronic balance before and after immersion. Then, it is washed with distilled water and dried before being re-weighed.

The surface coverage (θ), inhibition efficiency (IE %) and corrosion rate (Cr) were calculated from the following equations [16]:

$$\theta = \frac{(W_0 - W_i)}{W_0} \dots (1)$$

$$IE\% = \frac{(W_0 - W_i)}{W_0} \cdot 100 \dots (2)$$

W_i and W_0 are the weight loss values in non-attendance and attendance of inhibitor, respectively.

$$Cr \text{ (mm/y)} = \frac{87.6 \times W}{S \times t \times D} \dots (3)$$

Where, W is a weight loss of carbon steel (mg), S the size of the piece (cm²), t is the exposition time (h) and D the density of steel (g.cm⁻³).

2.6. Electrochemical Tests

Electrochemical measurements were performed using a personal computer-driven Volta lab 40 model PGZ301 Potentiostat/Galvano station equipped with VoltaMaster 4 software. A typical three electrodes cell with a working electrode made of carbon steel X70. The auxiliary electrode was a platinum plate (1cm²) and the reference electrode was represented by a saturated calomel electrode (SCE). Polarization curves were taken with the scan speed of 0.5mV.s⁻¹, in the potential range of -750mV to -200 mV. The immersion time of the X70 plates in the blank as well as in the existence of various concentrations of SH extract was 40 minutes in open circuit at room temperature of 26°C.

We obtained the inhibition efficiency (IE %) through the Tafel curves according to the following equation:

$$IE\% = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^0}\right) \cdot 100 \dots (4)$$

Where i_{corr}^0 , i_{corr} is the corrosion current density in non-attendance and attendance of the inhibitor, respectively.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were taken after 30 minutes of immersion time of the carbon steel plates in corrosive media, at the corrosion potential of -493mV (E_{corr}), in a frequency range from 100KHz to 10mHz by a parturition signal of 10mV amplitude peak to peak, at room temperature 26°C [17, 18].

R_{ct} was used to calculate the $IE\%$, according to the equation:

$$IERct\% = 1 - \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}} \cdot 100 \dots (5)$$

R_{ct}^0 , R_{ct} is the charge transfer resistances of metal in non-attendance and attendance of plant extract, respectively.

3. Results and Discussion

3.1. Characteristics of inhibitors and their effect on inhibition of corrosion

The role of inhibitors is to form a single layer or several molecular layers against the aggression of the acidic solution. This depends on the phytochemical compounds that are present at different rates from one organ to another at the plant level as well as its geographical position [19]. The inhibitory characteristics of these compounds are derived from the adsorption capacity of their molecules, where the polar group acts as a reaction center for the adsorption operation [20]. The photochemical screening studies of SH extract are shown in Table 2. The results obtained showed that the SH extract contains alkaloids, tannins, flavonoids, terpenoids, saponosides, resins, glycosides, and phenols. This confirms that the efficiency of inhibition is due to the existence of metabolites that have many functional groups.

3.2. Weight loss method

3.2.1. Effect of concentration

The method of weight loss found wide practical applications. The main feature of this way is its relative

simplicity [21,22]. The weight loss measurements for the corrosion of carbon steel in the solution of HCl including various concentrations of SH extract were shown in Fig. 1 and Table 3.

The results in Table 3 showed that the inhibitor reduced the corrosion rate of carbon steel. It was remarked that by raising the concentration of the plant extract, the corrosion rate decreased, while the inhibition efficiency (*IE* %) and surface coverage (*θ*) increased. The inhibition efficiency reached a maximum value of 95.23 % at 12.5% (v/v) of plant extract. The addition of plant extracts in the acid medium raises the performance of inhibition. This proves that the chemical constituent of these extract was adsorbed on the surface of the metal, resulting in the covering the reaction sites [22].

3.2.2. Effect of Temperature

To study of the impact of temperature on the corrosion speed and the inhibition efficiency of SH extract was conducted. The weight loss measurements were made at a temperature between 290 and 350 K in non-attendance and attendance of the inhibitor at 12.5% (V/V) for one hour. The results are exposed in Fig. 2 and Table 4.

The results in Table 4 showed that the higher the temperature, the higher the corrosion speed and the lower the inhibition efficiency. It can be said that the reduction in the inhibition efficiency with high temperature is due to increased adsorption of inhibitor particles in the surface of the steel [23].

3.2.3. Kinetic and thermodynamic parameters for the inhibition operation

Activation energies of corrosion operation in non-attendance and attendance of the green eco-friendly were computed depending on the Arrhenius equation:

$$Cr = A \exp^{-Ea/RT} \dots (6)$$

Where *A* is Arrhenius Pre-exponential factor, *R* is a universal gas constant and *T* is absolute temperature. Linearization of equation (6) gives an equation (7) [24].

$$\ln Cr = \ln A - \frac{Ea}{RT} \dots (7)$$

A plot of $\ln Cr$ against $\frac{1}{T}$ gives a slope of $-\frac{Ea}{R}$, where activation energy (*Ea*) values are presented in Table 5. Arrhenius diagrams for the corrosion speed of carbon steel in 1M HCl in non-attendance and attendance inhibitor are shown in Fig. 3. The calculated activation energy rises with the addition of SH extract compared to a blank (Table 5). This marked rise in activation energy with a increase in temperature may be attributed to the observed reduction in adsorption of the inhibitor on the surface of steel [25]. Furthermore, it was suggested that *Ea* values between 40 to 80kJ.mol⁻¹ would be obedient to physical adsorption [26].

Enthalpy of activation (ΔH^*) and entropy of activation (ΔS^*) values were obtained through the linearized transition state theory equation [24]

$$\ln \left(\frac{Cr}{T} \right) = \ln \left(\frac{R}{Nh} \right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \dots (8)$$

Where *h* is Planck's constant and *N* is Avogadro's number. A plot of $\ln \left(\frac{Cr}{T} \right)$ versus $\frac{1}{T}$ will give a straight line and the slope is equal to $-\frac{\Delta H^*}{R}$ and the intercept is $\ln \left(\frac{R}{Nh} \right) + \frac{\Delta S^*}{R}$, from where values of ΔH^* and ΔS^* were calculated and are presented in Fig. 4 and Table 5.

Table 5 shows that enthalpy values in the absence of the inhibitor were lower than those in its presence. The positive values of ΔH^* account for the endothermic nature of the steel degeneracy process, indicating that this process is slow in the existence of inhibitors [27, 28]. Enthalpy of the physical adsorption process is typically less than 80KJ.mol⁻¹ while enthalpy of the chemical absorption process is approximate 100KJ.mol⁻¹ [29]. The negative value of ΔS^* in existence of the inhibitor shows that the activation complex in the rate-determining step is an association rather than dissociation step, meaning that a diminution in the chaos when moving from the reactant to the activated complex [30].

Also, free energy (ΔG^*) was calculated at different temperatures according to equation (9) and the results recorded in Table 5.

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \dots (9)$$

Free energy is a measure of the stability of the activated complex. Therefore, as shown in Table 5, this stability diminished with a rising temperature [31].

3.3. Electrochemical Methods

3.3.1. Open circuit Potential

Open circuit changes in terms of the time of 1M HCl working electrode with the non-attendance and attendance of inhibitor as plotted in Fig. 5. In the case of the blank solution, the steady-state values of OCP were more negative than the immersion potential (*Eocp* at *t* = 0). This suggests that before the steady-state condition is achieved, the oxide film formed from the air must dissolve on the electrode before immersion [32]. With the addition of the inhibitor at different concentrations, the steady-state potential of the test electrodes has been converted to more positive values. This denotes the passivation of the alloy [33].

3.3.2. Potentiodynamic Polarization

Potentiodynamic polarization curves for carbon steel in 1M HCl including various concentrations of SH extract are shown in Fig. 6. The electrochemical kinetic factors such as corrosion potential (*E_{corr}*), corrosion current density (*i_{corr}*), cathodic Tafel slope (*b_c*) and anodic Tafel slope (*b_a*) are presented in Table 6.

The polarization Tafel curves showed that the anodic and cathodic reactions resulting from the corrosion of the metal in 1M HCl solution were inhibited by adding various concentrations of the plant extract. We observed from Table 6 that the current density diminished with a rising concentration of the SH extract, which proves that the

inhibitor molecules were absorbed in the surface of the carbon steel sample. The highest percentage of inhibition was 97.40% at the highest concentration of green inhibitor. We also noticed that the addition of the plant extract changed the values E_{corr} in the cathodic and anodic direction as well, but the change is clear in the cathodic direction. This denotes that the inhibition mechanism was following a cathodic type. An inhibitor can be categorized as either anodic or cathodic if the displacement in the E_{corr} is greater than ± 85 mV compared to the corrosion of the blank solution [34]. Besides, the displacement of the E_{corr} with more than -85 mV at 12.5% (v/v) of plant extract confirms that SH extract acts as a cathodic type inhibitor.

3.3.3. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Nyquist diagrams for carbon steel in 1M HCl solutions in non-attendance and attendance at different concentrations of SH extract is presented in Fig. 7. The impedance parameters for carbon steel in 1M HCl solutions in non-attendance and attendance of the inhibitor obtained from the Nyquist plots are listed in Table 7.

The double-layer capacitance (C_{dl}) and the frequency at which the imaginary component of the impedance is maximal $-Z_{im(max)}$ is found and represented using the following equation:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_{ct} f_{max}} \dots (10)$$

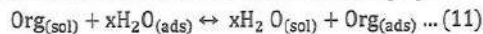
We observed through the Nyquist curves (Fig. 7) that the half-circle depressant equal to one and the diameter increases with the increased concentration of the inhibitor. This explains that the corrosion of steel is verified by the charge transfer process as well as the surface of the heterogeneous metal due to the roughness of the electrode surface or interfacial effect [35]. Table 7 shows that the charge transfer resistance (R_{ct}) increased from 41.85 to 799.7ohm.cm² at the optimum concentration of the inhibitor while the capacitance decreased from 85.18 to 40.63μF.cm⁻² at the addition of 12.5% (v/v) of plant extract. A decrease in capacitance resulted when adding the SH extract. This may be assigned to the growing thickness of the double layer and/or augmentation of the local dielectric constant [36]. This indicates that the inhibitor works by adsorption at the interface of the metal/solution and that the decrease in C_{dl} values is due to the gradual replacement of the water molecules by adsorbing the inhibitor molecules on the electrode surface, thereby reducing the extent of the metal degradation [37]. The impedance data were analyzed by an electrical equivalent circuit consisting of the solution resistance (R_s), R_{ct} , and C_{dl} as illustrated in Fig. 8.

Bode and phase angle plots of carbon steel in 1M HCl in non-attendance and attendance at different concentrations of SH extract are shown in Fig. 9. These plots show that $\log |Z|$ and the phase angle increases in the high-frequency region, and this increase was associated with the increased concentration of plant extract. However, in the

presence of the blank, the phase angle is small due to the corrosion of the surface of the working electrode by hydrochloric acid which makes it irregular. The single narrow peaks in the phase-angle diagrams (Fig. 9b) indicate a one-time stability of the corrosion process in the metal-solution interface in both cases [38]. Raising the roughness of the metal roof in the existence of the inhibitor diminished the phase angle in the corrosion process. While the addition of the SH extract resulted from the homogeneity of the surface and this led to an increase in the phase angle [34].

3.4. Adsorption Isotherm

The adsorption inhibitor process depends on its electronic properties, the nature of the metal surface, the temperature, the steric effects and varying degrees of movement of the roof sites. The water molecules could also be adsorbed at the metal/solution interface. In the aqueous solution, the inhibitor molecules act as an alternative to the H₂O molecules on the surface of the electrode [39].



X is the size ratio, that is, the number of water molecules replaced by one organic inhibitor.

The preceding equation explained that the power of the interaction among the metal and the inhibitor should be greater than the strength of the interaction between the metal and water molecules. To understand adsorption processes using adsorption temperature. Langmuir adsorption isotherm explains whether the adsorption phenomenon is physical or chemical, while Temkin adsorption isotherm explains the heterogeneity formed on the surface of the metal. The chemical adsorption is attributed to Temkin isotherm [40]. To identify the method of adsorption of chemical constituents of plant extract on the surface of steel X70, experimental data were tested with several isothermal adsorptions, including Langmuir, Frumkin, and Temkin.

$$\text{Langmuir: } \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + aC \dots (12)$$

$$\text{Temkin: } \log \frac{\theta}{C} = \log K - g\theta \dots (13)$$

$$\text{Frumkin: } \log \left[\frac{\theta}{(1-\theta)C} \right] = \log K + g\theta \dots (14)$$

Where θ the surface coverage, k is the adsorption equilibrium constant, C is the concentration of inhibitor, "a" and "g" are the adsorbate factors.

The data obtained in the Langmuir, Temkin and Frumkin isotherms of three methods, which are based on the correlation coefficient R² resulting from the plot of the surface coverage against the concentration of the adsorbate, are shown in Figures 10, 11, 12 and Table 8.

The linear relationship between (C/θ) and (C) is represented in Figures 10a, 11a, and 12a. The factors of Langmuir isotherm are shown in Table 8. The ideal Langmuir isotherm plot should have a slope equal to the unit and the intercept is close to zero [41]. The tendencies of Langmuir curves here was close to the unit and the intercepts were zero, and correlation coefficients (0.998, 0.999 and 0.999) were close to 1, which confirms that the

Langmuir isotherm was appropriate for the adsorption behavior of SH extract [42].

Temkin isotherm is considered to be one of the properties of the chemical adsorption and monolayer, in addition to its reference to the interaction of uncharged particles on a heterogeneous roof [43]. Fig. 10b, Fig. 11b, and Fig. 12b shows the linear relationship between $\log(\theta/C)$ and (θ) for Temkin adsorption isotherm, where the adsorption factors are taken are shown in Table 8, which indicates the positive values of "g". This shows that there is an act of attraction in the adsorbent layer. However, in the current study, we found that this adsorption property of physical adsorption and this is confirmed by a decrease in IE% despite the increase in temperature [42].

Frumkin isotherm is expanded to Langmuir isotherm [46]. It takes into account the possibility of interaction between the adsorbent species and the range of minerals, by attraction or repulsion [44]. Figure 10c, Figure 11c, and Figure 12c show the linear relationship between $\log(\theta/(1-\theta)C)$ and (θ) for Frumkin adsorption isotherm and the adsorption parameters obtained are recorded in Table 8. The value of the adsorption factor "g" is positive and it explains the attractive action of the inhibitor on the surface of the electrode [45]. However, in this adsorption, the parameter "g" was negative, indicating the repulsion behavior of inhibitor on the roof of carbon steel.

Table 1. Table of chemical elements of carbon steel X70.

| Element | C | P | S | Si | Mn | Cr | Ni | Cu | Al | Nb | V | Ti | Mo | Fe |
|---------------------|----|---|---|-----|------|----|----|----|----|----|----|----|----|----------|
| wt.10 ⁻³ | 65 | 2 | 1 | 245 | 1685 | 42 | 26 | 10 | 42 | 67 | 14 | 19 | 5 | Residual |

Table 2. The phytochemical checking studies of SH extract.

| Tests | Alkaloids | Tannins | Flavonoids | Terpenoids | Saponosides | Resins | Phenols | Glycosides |
|---------|-----------|---------|------------|------------|-------------|--------|---------|------------|
| Results | (+) | (+) | (+) | (+) | (+) | (+) | (+) | (+) |

Table 3. Corrosion factors for the steel in 1M HCl containing various concentrations of SH extract.

| C% (v/v) | Cr (mm/y) | EI % | θ |
|----------|-----------|-------|----------|
| Blank | 4.137 | ---- | ---- |
| 0.25 | 1.571 | 62.02 | 0.620 |
| 1.25 | 1.115 | 73.04 | 0.730 |
| 3.75 | 0.590 | 85.73 | 0.857 |
| 6.25 | 0.394 | 90.46 | 0.904 |
| 12.5 | 0.197 | 95.23 | 0.952 |

Table 4. The action of temperature on corrosion speed and the inhibition efficacy of carbon steel in 1M HCl in non-attendance and attendance of 12.5% (v/v) of inhibitor.

| T (K) | Cr ₀ (mm/y) | Cr _{inh} (mm/y) | EI % |
|-------|------------------------|--------------------------|-------|
| 290 | 5.078 | 0.262 | 94.82 |
| 311 | 14.91 | 1.325 | 91.11 |
| 330 | 75.67 | 4.579 | 93.94 |
| 350 | 330.2 | 26.00 | 92.12 |

Table 5. Activation parameters of the dissolution of carbon steel in 1M HCl in non-attendance and attendance optimum concentration inhibitor.

| | Ea(kJ.mol ⁻¹) | $\Delta H^*(kJ.mol^{-1})$ | $\Delta S^*(J.mol^{-1}.K^{-1})$ | $\Delta G^*(KJ.mol^{-1})$ | | | |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|
| | | | | 290 | 311 | 330 | 350 |
| Blank | 59.45 | 56.81 | -37.16 | 67.59 | 68.37 | 69.08 | 69.82 |
| 12.5% (v/v) of SH extract | 63.44 | 60.80 | -46.93 | 74.42 | 75.40 | 76.29 | 77.23 |

Table 6. Potentiodynamic polarization factors for the corrosion of carbon steel in 1M HCl solution including various concentrations of inhibitor.

| C%(V/V) | R_p (ohm.cm ²) | E_{corr} (mV) | i_{corr} (mA/cm ²) | β_a (mV) | β_c (mV) | IE% |
|---------|---------------------------------|-----------------|-------------------------------------|----------------|----------------|-------|
| Blank | 43.75 | -493.4 | 1.005 | 131.7 | -163 | ---- |
| 0.25 | 108.9 | -509.2 | 0.277 | 113 | -130 | 72.37 |
| 0.62 | 209.7 | -485.2 | 0.190 | 208 | -232.8 | 81.05 |
| 3.75 | 211.8 | -611.1 | 0.101 | 275.7 | -98.7 | 89.91 |
| 6.25 | 202.1 | -607 | 0.036 | 170.2 | -78.2 | 96.39 |
| 12.5 | 213.5 | -629 | 0.026 | 170.9 | -69.2 | 97.40 |

Table 7. The impedance parameters for carbon steel in 1M HCl solutions in non-attendance and attendance of the inhibitor.

| C%(V/V) | R_{ct} (ohm.cm ²) | C_{dl} (μ F/cm ²) | f_{max} (Hz) | $IE_{R_{ct}}$ % |
|---------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------|-----------------|
| Blank | 41.85 | 85.18 | 44.66 | |
| 0.25 | 116.6 | 68.22 | 20.01 | 64.10 |
| 0.62 | 176 | 57.13 | 15.83 | 76.22 |
| 3.75 | 432.8 | 46.33 | 7.941 | 90.33 |
| 6.25 | 493.5 | 40.63 | 7.941 | 91.51 |
| 12.5 | 799.7 | 49.75 | 4.002 | 94.76 |

Table 8. Isotherms parameters for Adsorption of SH extract on steel X70 surface in HCl solution by weight loss, polarization, and EIS methods.

| Methods | Isotherm | Equation | R ² | "a" or "g" |
|--------------|----------|---|----------------|------------|
| Weight loss | Langmuir | $c/\theta = 1.029c + 0.365$ | 0.998 | 1.029 |
| | Temkin | $\text{Log}(\theta/c) = 3.750\theta + 2.466$ | 0.979 | 3.750 |
| | Frumkin | $\text{Log}(\theta/(1-\theta)c) = -1.773\theta + 1.790$ | 0.742 | -1.773 |
| Polarization | Langmuir | $c/\theta = 1.015c + 0.172$ | 0.999 | 1.015 |
| | Temkin | $\text{Log}(\theta/c) = 6.077\theta + 4.919$ | 0.960 | 6.077 |
| | Frumkin | $\text{Log}(\theta/(1-\theta)c) = -2.059\theta + 2.468$ | 0.598 | -2.059 |
| EIS | Langmuir | $c/\theta = 1.045c + 0.190$ | 0.999 | 1.045 |
| | Temkin | $\text{Log}(\theta/c) = 4.847\theta + 3.626$ | 0.936 | 4.847 |
| | Frumkin | $\text{Log}(\theta/(1-\theta)c) = -2.255\theta + 2.352$ | 0.923 | -2.255 |

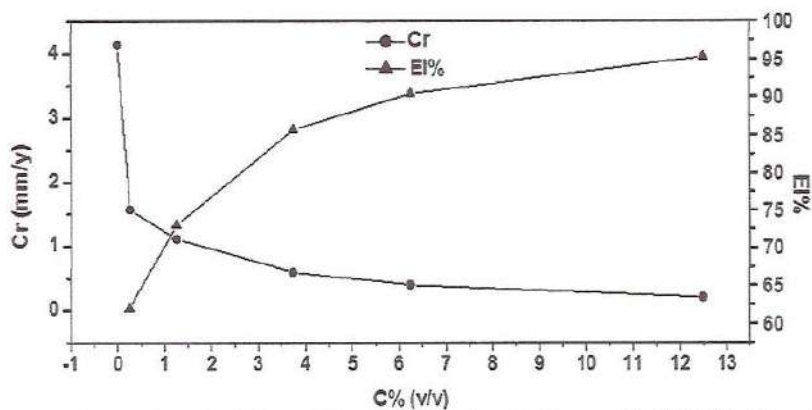


Fig. 1. Variations of corrosion speed and inhibition efficiency of corrosion of carbon steel in 1M HCl with various concentrations of SH extract

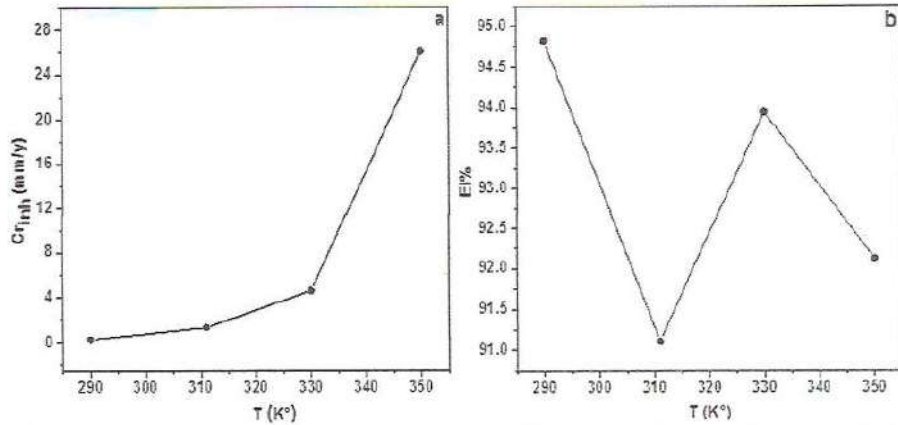


Fig. 2. Effect of various temperatures on (a) the corrosion speed and (b) inhibition efficiency of carbon steel in 1M HCl in the existence 12.5% (v/v) of inhibitor

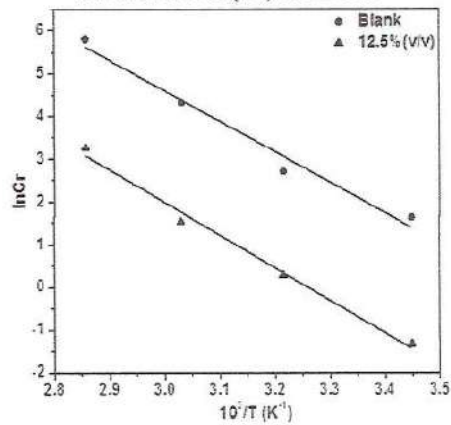


Fig. 3. Arrhenius plots for the corrosion speed of carbon steel in 1M HCl in non-attendance and attendance of inhibitor

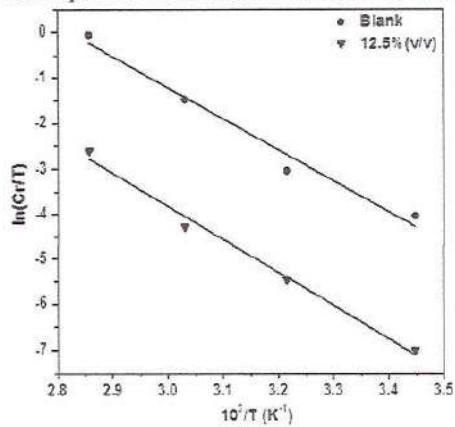


Fig. 4. Transition state plot for the corrosion rate of carbon steel in 1M HCl in non-attendance and attendance of inhibitor

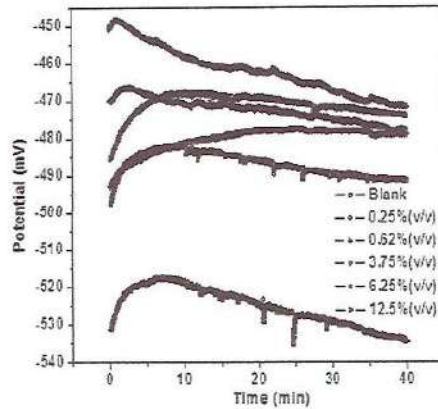


Fig. 5. Variation of OCP with a time of carbon steel in non-attendance and attendance of various concentrations of inhibitor in 1M HCl solution.

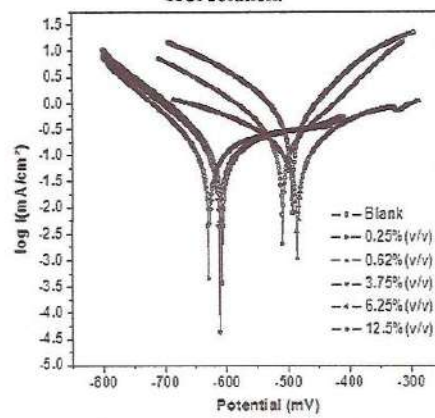


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves for carbon steel in 1M HCl including various concentrations of SH extract.

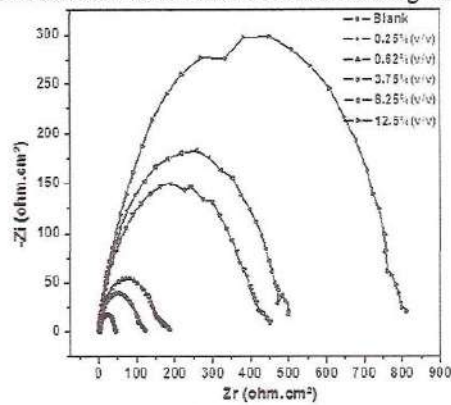


Fig. 7. Nyquist diagrams for carbon steel in 1M HCl solutions in non-attendance and attendance various concentrations of SH extract.

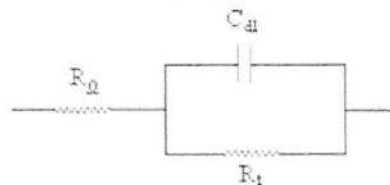


Fig. 8. The electrical equivalent circuit model used to fit the EIS spectra

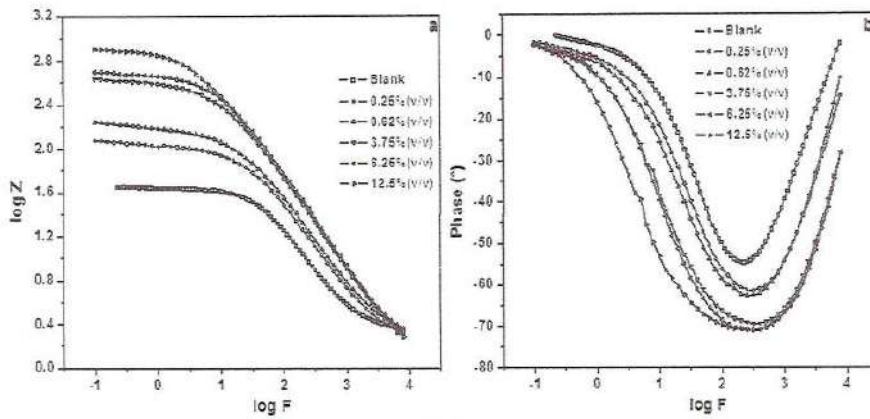


Fig. 9. (a) Bode and (b) phase angle plots of carbon steel in 1M HCl in non-attendance and attendance various concentrations of SH extract.

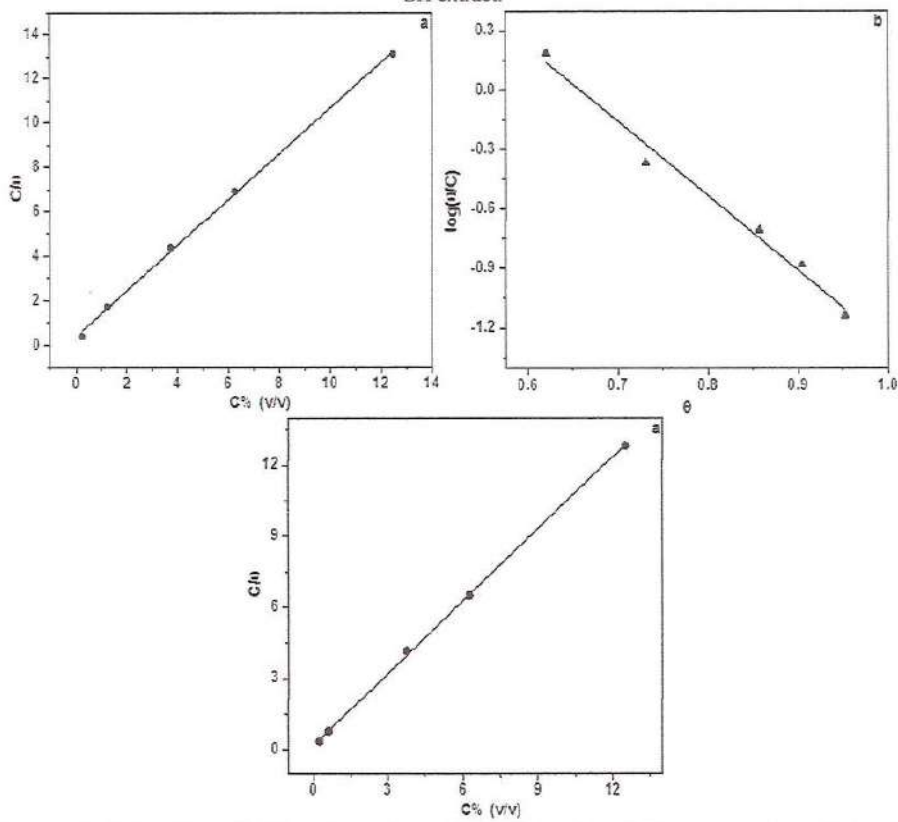


Fig. 10. (a) Langmuir, (b) Temkin and (c) Frumkin isotherms for the adsorption of SH extract on the roof of steel X70 in HCl solution by weight loss method

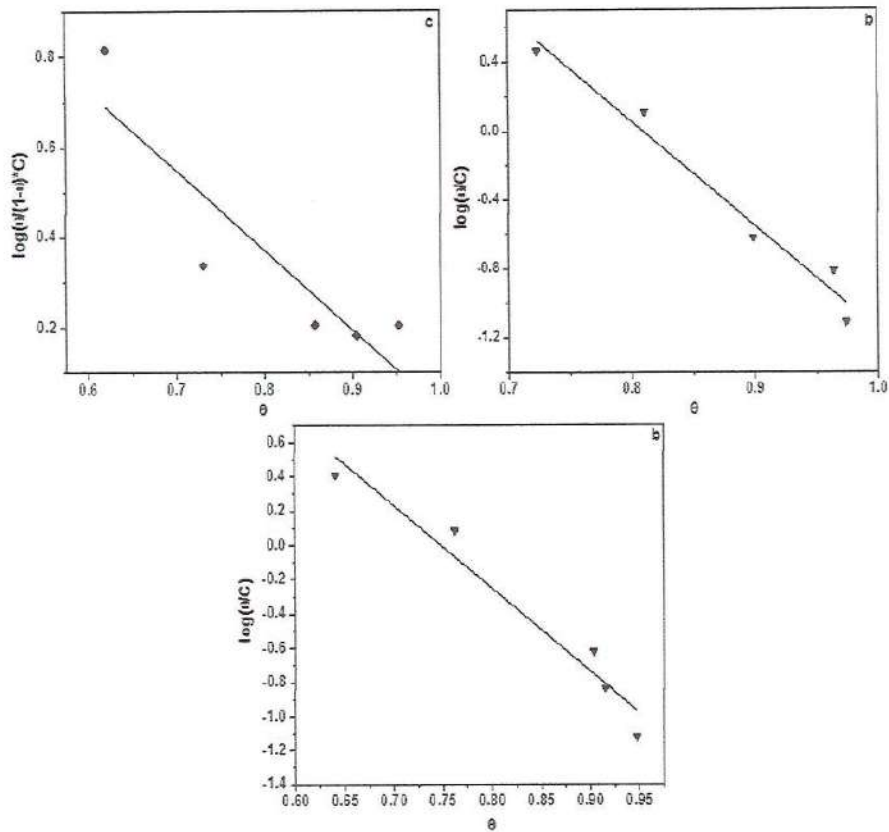
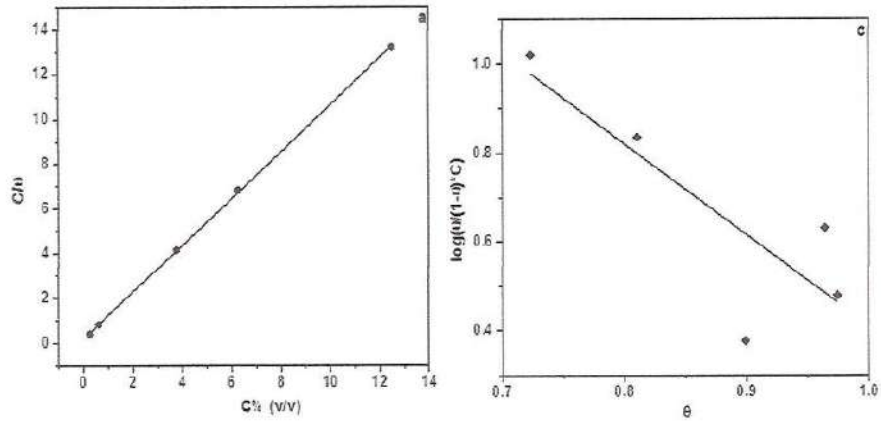


Fig. 11. (a) Langmuir, (b) Temkin and (c) Frumkin isotherms for the adsorption of SH extract on the roof of steel X70 in HCl solution by polarization method



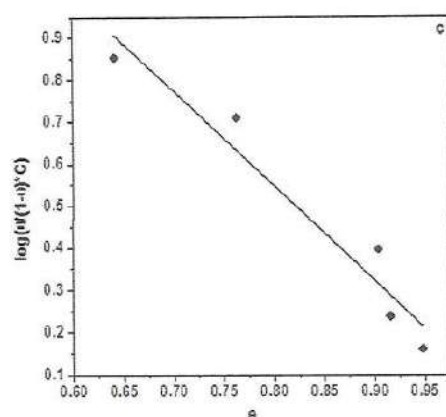


Fig. 12. (a) Langmuir, (b) Temkin and (c) Frumkin isotherms for the adsorption of SH extract on the roof of steel X70 in HCl solution by EIS method

Note: All Curves were drawn by OriginPro 8

Conclusion

- 1) The weight loss, polarization, and EIS tests indicate that SH extract acts as a good protector of carbon steel from corrosion in 1M HCl solution. This can be imputed to the fact that it contains chemical compounds that are adsorbed on the area of the metal.
- 2) The inhibition efficacy rises with the increased concentration of the inhibitor while it records a decrease with increasing temperature.
- 3) The thermodynamic results confirmed that the process of adsorption of the plant extract particles on the surface of steel was of the physical type and endothermic.
- 4) Adsorption of green inhibitor on the surface of the metal obeys Langmuir adsorption isotherm.

References

- [1] A.I. Ali, Y.S. Mahrous.(2017). Corrosion inhibition of c-steel in acidic media from fruiting bodies of *Melia azedarach L* extract and a synergistic Ni^{2+} additive. RSC Adv 7. 23687-23698.
- [2] A.S. Fouda, H. Ibrahim, M. Atef.(2017). Adsorption and inhibitive properties of sildenafil (Viagra) for zinc in hydrochloric acid solution. Results in Physics 7. 3408-3418.
- [3] D. Tahar, H. Hanane, D. Djamel.(2017). Effect of temperature and hydrodynamic conditions on corrosion inhibition of an azomethine compounds for mild steel in 1 M HCl solution. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 71. 388-404.
- [4] M.S. Al-Otaibi, A.M. Al-Mayouf, M. Khan.(2014). Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. Arabian Journal of Chemistry 7. 340-346.
- [5] B. Evrim, C. Ahmet, Y. Birgul.(2016). Inhibitory effect of *Gentiana olivieri* extracts on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl: electrochemical and phytochemical evaluation. Arabian Journal of Chemistry: 1-17.
- [6] C.D.R. Janaina, A.D.C.P.G. José, D.E. Eliane.(2010). Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. Corrosion Science .52. 2341-2348.
- [7] K.V. Dakeshwar, K. Fahmida.(2016). Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid medium using extract of spirogyra algae. Green Chemistry Letters and Reviews 9. 52-60.
- [8] B.M.A. Muhamath, K. Kulanthai. (2009). Inhibition effect of *Parthenium hysterophorus l* extracts on the corrosion of mild steel in sulphuric acid. J Appl Sci Environ Manage. 13. 27-36.
- [9] N. Gherraf, Y.N. Tidjani, L. Segni.(2009). Aqueous extract of *Zygophyllum album* as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium. Am Eurasian J Sustain Agric. 3. 781-783.
- [10] S. Rajendran, M. Agasta, R.B. Devi. (2009). Corrosion inhibition by an aqueous extract of Henna leaves (*Lawsonia Inermis L*).Journal Materials Protection Numbers 50. 77-84.
- [11] P.B. Raja, A.A. Rahim, H. Osman. (2010). Inhibitory effect of *Kopsia singaporensis* extract on the corrosion behavior of mild steel in acid media. Acta Phys Chim Sin. 26. 2171-2176.
- [12] K.O. Orubite, N.C. Oforka.(2004). Corrosion inhibition of zinc on HCl using *Nypa fruticans wurmb* extract and 1,5 diphenyl carbazone. J Appl Sci Environ Mgt. 8. 57-61.
- [13] Z. Ghazi, H. ELmssellem, M. Ramdani.(2014). Corrosion inhibition by naturally occurring substance containing *Opuntia ficus indica* extract on the corrosion of steel in hydrochloric acid.

- Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 6. 1417-1425.
- [14] F. Haddouchi, T.M. Chaouche, N. Halla.(2016). Screening phytochimique, activités antioxydantes et pouvoir hémolytique de quatre plantes sahariennes d'Algérie. *Phytothérapie*. 1-9.
- [15] S.J. Majid, A.H. Aya, Y.Y. Nahi.(2016). Detection of active compounds in the aqueous extract of the plant leaves for *Eriobotrya japonica* and study the effect of the extract as an antioxidant. *Journal of Engineering and Technology* 6. 204-208.
- [16] S. Ambrish, V.K. Singh, M.A. Quraishi.(2010). Effect of fruit extracts of some environmentally benign green corrosion inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Mater Environ Sci* 3. 162-174.
- [17] M. Allaoui, O. Rahim, L. Sekhri. (2017). Electrochemical study on corrosion inhibition of iron in acidic medium by *Moringa oleifera* extract. *Orient J Chem* 33. 637-646.
- [18] M. Allaoui, N. Gherraf, O. Rahim. (2017). Corrosion inhibition of carbon steel in 1M HCl medium using butanol extract of *Traganum nudatum* del.. *International Journal of Applied Engineering Research* 12. 6769-6777.
- [19] A.I. Caroline, A.S. Abdulrahman, I.H. Kobe.(2015). Inhibitive performance of bitter leaf root extract on mild steel corrosion in sulfuric acid solution. *American Journal of Materials Engineering and Technology*. 3. 35-45.
- [20] B.E.A. Rani, B.B.J. Basu.(2012). Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview. *International Journal of Corrosion*. 1-15.
- [21] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon.(2016) Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques. *Arabian Journal of Chemistry* 9. 209-224.
- [22] M. Benahmed, I. Selatnia, A. Achouri.(2015). Steel corrosion inhibition by *Bupleurum lancifolium* (Apiaceae) extract in acid solution. *Trans Indian Inst Met*. 68: 393-401.
- [23] M. Manssouri, Y. El Ouadi, M. Znini. (2015). Adsorption proprieties and inhibition of mild steel corrosion in HCl solution by the essential oil from fruit of Moroccan *Ammodaucus leucotrichus*. *Mater Environ Sci* 6. 631-646.
- [24] S.O. Adejo, S.G. Yiase, U.J. Ahile. (2013). Inhibitory effect and adsorption parameters of extract of leaves of *Portulaca oleracea* of corrosion of aluminium in H₂SO₄ solution. *Arch Appl Sci Res*. 5. 25-32.
- [25] M. Lebrini, F. Robert, C. Roos. (2013). Adsorption properties and inhibition of C38 steel corrosion in hydrochloric solution by some indole derivates: temperature effect, activation energies, and thermodynamics of adsorption. *International Journal of Corrosion*. 1-14.
- [26] K.V. Dakeshwar, K. Fahmida. (2015). Corrosion inhibition of mild steel by extract of *Bryophyllum pinnatum* leaves in acidic solution. *Chemistry and Materials Research* 7. 69-76.
- [27] N.M. Guan, L. Xueming, L. Fei. (2004). Synergistic inhibition between *o*-phenanthroline and chloride ion on cold rolled steel corrosion in phosphoric acid. *Materials Chemistry and Physics*. 86. 59-68.
- [28] A. Singh, V.K. Singh, M.A. Quraishi. (2010). Aqueous extract of kalmegh (*Andrographis paniculata*) leaves as green inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *International Journal of Corrosion*. 1-11.
- [29] M. Sanja, S. Ivica.(2002). Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. *Applied Surface Science*. 199. 83-89.
- [30] A. Hamdy, N.S. El-Gendy. (2013). Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium. *Egyptian Journal of Petroleum*. 22. 17-25.
- [31] A.A. Ganash. (2018). Theoretical and experimental studies of dried marjoram leaves extract as green inhibitor for corrosion protection of steel substrate in acidic solution. *Chemical Engineering Communications*. 205. 1-46.
- [32] X. Xihua, S. Ambrish, S. Zhipeng. (2017). Theoretical, thermodynamic and electrochemical analysis of biotin drug as an impending corrosion inhibitor for mild steel in 15% hydrochloric acid. *R Soc open sci*. 4. 1-19.
- [33] M.A. Migahed.(2005). Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide. *Progress in Organic Coatings*. 54. 91-98.
- [34] K.V. Dakeshwar, K. Fahmida. (2016). Electrochemical study of corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Cuscuta reflexa*. *Chemistry and Materials Research*. 8. 1-7.
- [35] Z. Yang, G. Lei, Z. Shengtao. (2017) Corrosion control of mild steel in 0.1 M H₂SO₄ solution by benzimidazole and its derivatives: an experimental and theoretical study. *RSC Adv*. 7. 23961-23969.

- [36] S. Garima, B.V. Chandra, E.E. Ebenso. (2015). Thermodynamic and electrochemical investigation of 9-[(R)-2[[bis[[isopropoxycarbonyloxy]methoxy] phosphinyl] methoxy] propyl] adenine fumarate as green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl. *Int J Electrochem Sci.* 10.1102-1116.
- [37] H. Serrar, M. Larouj, H.L. Gaz. (2018). Experimental and theoretical studies of the corrosion inhibition of 4-amino-2-(4-chlorophenyl)-8-(2, 3-dimethoxyphenyl)-6-oxo-2, 6-dihydropyrimido [2, 1-b][1, 3] thiazine-3,7-dicarbonitrile on carbon steel in a 1.0 M HCl solution. *Portugaliae Electrochimica Acta.* 36. 35-52.
- [38] M. Punita, B. Sitashree, M.M. Singh. (2014). Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. *Corrosion Science.* 85. 352-363.
- [39] S. Andreani, M. Znini, J. Paolini. (2016). Study of corrosion inhibition for mild steel in hydrochloric acid solution by *Limbaria crithmoides* (L.) essential oil of corsica. *J Mater Environ Sci.* 7. 187-195.
- [40] M.H. Hussin, M.J. Kassim. (2011). The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1M HCl. *Materials Chemistry and Physics.* 125. 461-468.
- [41] M.M. Ihebrodike, A.U. Anthony, B.O. Kelechukwu. (2010). The inhibitive effect of *Solanum melongena* L. leaf extract on the corrosion of aluminium in tetraoxosulphate (VI) acid. *African Journal of Pure and Applied Chemistry.* 4. 158-165.
- [42] S.O. Adejo, M.M. Ekwonchi, J.U. Ahile. (2014). Resolution of adsorption characterisation ambiguity through the adejo-ekwonchi adsorption isotherm: a case study of leaf extract of *hyptis suaveolens* as green corrosion inhibitor of corrosion of mild steel in 2M HCL. *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences.* 5. 201-205.
- [43] S.O. Adejo, M.M. Ekwonchi, J.A. Gbertyoa. (2014). Determination of adsorption isotherm model best fit for methanol leaf extract of *Securinega virosa* as corrosion inhibitor for corrosion of mild steel in HCl. *Journal of Advances in Chemistry.* 10. 2737-2742.
- [44] H. Mirghasem, F.L.M. Stijn, R.A. Mohammed. (2003). Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine. *Corrosion Science.* 45. 1473-1489.
- [45] E. Hassan, I. Khadija, S. Mostapha. (2015). Adsorption and inhibitive properties of tetradecyltrimethylammonium chloride for the corrosion of carbon steel in acid sulfuric. *International Journal of Latest Trends in Engineering and Technology.* 6. 423-434.