الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح -ورقلة-

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

الميدان: علوم المادة

التخصص: كيمياء المنتجات الطبيعية

من إعداد: رميصاء باديجة، اسمهان بالهاني

بعنوان:

تحسين مردود استخلاص الزيت العطري ودراسة الفاعلية المضادة للأكسدة لنبتة *Anacyclus clavatus*

نوقشت علنا يوم: 2021/6/13

أمام لجنة المناقشة:

زاوي منال	أستاذ محاضر أ	رئيسا
بن الشيخ صلاح الدين	أستاذ محاضر ب	مناقشا
حمادة جميلة	أستاذ محاضر أ	مؤطرا
سعيدات مصطفى	أستاذ محاضر أ	مساعد مؤطر

السنة الجامعية: 2021/2020

الإهداء:

أولا الحمد لله والشكر لله الذي أعاننا في الوصول الى هذه المرتبة

أهدي ثمرة هذا العمل:

الى من كلله الله بالهيبة والوقار... الى من علمني العطاء بدون انتظار...الى الذي أحمل أسمه بكل افتخار، الذرع الواقي أبي الغالي (عثمان) حفظه الله لي وأطال في عمره.

الى رمز العطاء وصدق الإباء، ذروة العطف والوفاء، لك يا أجمل حواء، أنت أمي الغالية (نادية) تمنيت لو كنت معي رحمك الله.

الى أروع من جسد الحب بكل معانيه... فكان السند والعطاء... قدم لي الكثير في صور من صبر... وأمل... ومحبة... لن أقول شكرا ... بل سأعيش الشكر معك دائما خطيبي الغالي (محمد الساسي).

الى المحبة التي لا تنضب... والخير بلا حدود ... الى من شاركتهم كل حياتي ...أنتم جوهرتي الثمينة وكنزي الغالي: الى سندي اخي (عبد الحق) وزوجته (مبروكة) وأخي الصغير(محمد).

الى أخواتي: (وهيبة، مونية، ألاء) وأزواجهم (عبد الجليل، إسماعيل).

و الى كل صغار العائلة (زيد، جواد، عبد الهادي، آدم، أريج، رانيا، جوري).

الى عائلتي الثانية (عائلة خطيبي) ...التي انتظرت نجاحي بكل صبر... وكان أملها وثقتها كبيرين حملني المسؤولية:

الى روح أبي (إسماعيل) رحمه الله.

الى أمي (لطيفة) حفظها الله.

الى أخي وأخواتي (الحاج، سعدية، هاجر، راوية، سوسن).

الى كل عائلتي أحبتي وأصدقائي وزملائي في الكلية شكرا على كل شيء في السنين الصعاب بحلوها ومرّها التي أمضيناها معًا.

رميصاء باديجة.

الإهداء:

بفضل الله عز وجل وصلت إلى هذا فالحمد والشكر لله.

أهدي هذا العمل الى أمي وأبي حفظهما الله ورعاهما وأطال في عمرهما.

الى زوجي "اسماعيل" أدامه الله فوق رؤوسنا وابني "موسى" وأولادي الذين لم أرهم بعد.

الى من اعتنت بابني خالتي وجميع عائلة "أهل زوجي" لولاهم لواجهت الصعاب.

الى القلعة الحصينة التي ألجأ اليها عند شدتي أخواتي "دلال" "فائزة" «وزوجها "فؤاد" وأولادها "ملاك" "مهدي" و"بهاء"» "مبروكة" "سمية" واخواني وزوجاتهم وأولادهم.

الى من أعطاني من علمه وأكمل فرحتي كل أساتذتي.

الى أصدق الأصحاب الكل باسمه خاصة "سارة".

الى كل من ساعدني من قريب أو بعيد حتى لو بابتسامة أو لمسة.

أهدي إهداءًا حارًا لابنة عمي "سناء" عوضها الله عن كل ما مر من حياتها.

اسمهان بالهاني.

شكر وعرفان

الحمد لله السميع العليم ذي العزة والفضل العظيم والصلاة والسلام على المصطفى الهادي الكريم وعلى آله وصحبه أجمعين. وبعد نشكر الله العلي القدير الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة واعاننا على إتمام هذا العمل.

من قوله صلى الله عليه وسلم "من لا يشكر الناس لا يشكر الله " فإننا نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان بالجميل للأستاذة حمادة جميلة لقبولها الإشراف على هذه الدراسة وكانت لملاحظاتها القيمة وتوجيهاتها السديدة وأخلاقها الطيبة ومعاملتها الكريمة الأثر الكبير في وصول البحث الى هذه الصورة فجزاها الله عنا بكل خير وجعله في ميزان حسناتها، كما نشكر مساعد المؤطر الأستاذ سعيدات مصطفى.

كما نتقدم بالشكر والامتنان الى أعضاء لجنة المناقشة الأستاذة زاوي منال والأستاذ بن الشيخ صلاح الدين الذين بذلا الوقت والجهد في تدقيق واثراء هذه الدراسة البحثية شكلا ومضمونا.

كما نوجه خالص الشكر والامتنان لمدير مخبر " هندسة الطرائق".

ولا يفوتنا أن نتقدم بالشكر الى كل من ساعدنا في انجاز هذا العمل سواء من قريب أو بعيد ونخص بالذكر لكل الأساتذة الذين ساهموا في تكويننا طيلة مشوارنا الدراسي، وكذا طلبة دفعة ماستر كيمياء 2020-2021 بالأخص طلبة ماستر كيمياء المنتجات الطبيعية.

قائمة الجداول

جدول 1: التصنيف العلمي لنبات*Anacyclus clavatus*.....27

جدول 2: المركبات الرئيسية الموجودة في الزيت العطري للأزهار *Anacyclus clavatus* المستخرجة بواسطة (MAHD) و (HD) 29

جدول 3: التركيب الكيميائي للمستخلصات المتطايرة من أوراق وسيقان *Anacyclus clavatus* التي تم الحصول عليها بواسطة (MAHD) و (HD).....30

جدول 4: مصادر الجذور الحرة 34

جدول 5:نشاط مضادات الأكسدة و مردود المستخلصات الخام من أوراق و سيقان وأزهار A.clavatus. 42

جدول 6: مردود الاستخلا ص ونشاط مضادات الأكسدة (DPPH. FRAP. TAC. ß-carotene) لمختلف طرق استخلاص من أزهار*A.Clavatus*. 43

جدول 7: مستويات التصميم التجريبي لمختلف المتغيرات المؤثرة. 54

جدول 8:مصفوفة التصميم Box Behnken. 55

جدول 9: نتائج المردود لتصميم Box Behnken. 58

جدول 10: نتائج الخصائص الفيزيوكيميائية للزيت العطري. 60

جدول 11: نتائج اختبار الرطوبة لنبتة *Anacyclus clavatus*. 59

جدول 12: تحليل التباين في نموذج سطح الاستجابة التربيعية للمردود الاستخلاص. 61

جدول 13: الشروط المثالية، قيمة المردود المتوقعة و التجريبية للاستخلاص 67

قائمة الأشكال

الشكل 1: وحدة ايزوبريين. 7

الشكل 2: أمثلة عن التركيب الكيميائي للزيوت الأساسية. 9

الشكل 3: رسم تخطيطي لتقنية التقطير المائي. 10

الشكل 4: رسم تخطيطي لتقنية الجرف البخاري..... 11

الشكل 5: رسم تخطيطي لجهاز soxchlet. 13

الشكل 6: رسم تخطيطي لتقنية الاستخلاص بالضغط البارد..... 14

الشكل 7: رسم تخطيطي لعملية الاستخلاص ب CO_2. 15

الشكل 8:رسم تخطيطي ل GC. 17

الشكل 9: رسم توضيحي لجهاز HPLC. 18

الشكل 10: رسم تخطيطي للنبتة *Anacylus clavatus*. 24

الشكل 11: نبتة Anacyclus clavatus. الشكل 12: زهرة النبتة *Anacylus clavatus* [8]..... 25

الشكل 13: ورقة النبتة *Anacyclus clavatus*. 26

الشكل 14: معادلة تثبيط جذر DPPH في وجود مضادات الجذور الحرة. 37

الشكل 15: تكوين ABTS+ انطلاقا من ABTS.+ في وجود مضادات الأكسدة. 39

الشكل 16: معادلة ارجاع شوارد الحديد الثلاثية Fe^{+3} بواسطة مركب TPTZ. 40

الشكل 17: صورة لنبتة Anacyclus clavatus من منطقة القطف(ولاية تبسة)..... 46

الشكل 18: موقع ولاية تبسة على خريطة الجزائر 47

الشكل 19:عملية الاستخلاص بواسطة جهاز التقطير المائي من نوع كليفنجر. 48

الشكل 20: رسم تخطيطي عام لطريقة لتحسين المردود باستعمال مخطط التجارب. 51

الشكل 21:الرسم البياني لتصميمBox-Behnken 53

الشكل 22: مستوى الرطوبة للمواد النباتية. 59

الشكل 23: مخطط Pareto للتأثيرات الطبيعية. 62

الشكل 24: منحنى التأثيرات الرئيسية على مردود استخلاص نبتة A.clavatus. 63

الشكل 25: مخطط سطح الاستجابة يوضح تأثير مدة الاستخلاص ومدة التجفيف بتثبيت حجم الماء وذلك في آنٍ واحد. 65

الشكل 26: مخطط سطح الاستجابة يوضح تأثير مدة الاستخلاص والحجم بتثبيت مدة التجفيف في آن واحد. 65

الشكل 27: مخطط سطح الاستجابة يوضح تأثير الحجم ومدة التجفيف وتثبيت مدة الاستخلاص في آن واحد. 66

الشكل 28: منحنى التأثيرات الرئيسية في ظل الشروط المثالية للاستخلاص. 67

قائمة المختصرات:

%: نسبة مئوية.

HD: التقطير المائي.

MAHD: تقنية التقطير المائي عن طريق تسخين الميكروويف.

CO_2: ثاني أكسيد الكربون.

CPG: كروماتوغرافيا الغاز.

GC-MS: كروماتوغرافيا الغاز ومطيافية الكتلة.

°C: درجة مئوية.

HPLC: كروماتوغرافيا السائلة العالية الآداء.

O_2: جزيء الأكسجين.

DPPH: 2.2-diphènyl-1-picrylhydrazyl

H: الهيدروجين.

N: نيتروجين.

F: الفلور.

Cl: الكلور.

H_2O_2: الماء الأكسجيني.

$OH^{\cdot-}$: أنيون فوق الأكسيد.

BHT: butyl hedroxy toluene.

PG: proply gallate.

TBHQ: Buthyl hudroquinone

DG: Dodecyl gallate

FRAP: تقدير القدرة الارجاعية للحديد.

$ABTS^+$: 2.2`-azino-bis(3-ethylbenzothiazotine-6-sulphonic) acide

IC_{50}: كمية مضادات الأكسدة لتثبيط 50% من الجذر الحر DPPH.

I%: نسبة التثبيط.

mM: ميلي مولاري.

µM: ميكرو مولاري.

µg: ميكرو غرام.

ml: ميليلتر.

µg/ml: ميكروغرام على الميليلتر.

µl: ميكرو لتر.

nm: نانو متر.

pH: درجة الحموضة.

$K_3F(CN)_6$: potassim ferricyanid.

CSE: استخلاص سوكسلي.

MHE: استخلاص التسخين بالميكروويف.

HRE: استخلاص ارتداد بالحرارة.

CME: استخلاص بالنقع التقليدي.

DOE: تصميم التجارب.

RSM: منهجية سطح الاستجابة.

Temps SE: مدة التجفيف.

Temps EX: مدة الاستخلاص.

Volume: حجم الماء.

TAC: القدرة الإجمالية المضادة للأكسدة.

P_F: وزن العينة طازجة.

P_S: وزن النبتة جافة.

TAC: القدرة الكلية المضادة للأكسدة.

BBD: Box-Behnken.

الفهرس

قائمة الجداول IV
قائمة الأشكال V
قائمة المختصرات: VII
الفهرس X
مقدمة عامة: 1

الجزء النظري

الفصل الأول: الزيوت الأساسية

I.1 تعريف النبات العطري: 4
I.2 الزيوت الأساسية: 4
I.3 توزيع الزيوت العطرية في النبات: 5
I.4 كيفية تكون الزيوت الأساسية في النبات: 5
I.5 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيوت الأساسية: 5
I.6 التركيب الكيميائي للزيوت الأساسية: 6
I.6.1 التربينات: 6
I.6.1.1 التربينات الأحادية: 7
I.6.2.1 السيسكوتربينات: 8
I.6.2 المركبات العطرية المشتقة من فينيل بروبان: 8
I.7 طرق الاستخلاص: 10
I.7.1 التقطير المائي: 10
I.7.2 التقطير البخاري: 11
I.7.3 الاستخلاص بواسطة المذيبات العضوية: 12
I.7.4 الاستخلاص بالضغط البارد: 13
I.7.5 الاستخلاص بثاني أكسيد الكربون فوق الحرج: 14

6.7.I الاستخلاص بواسطة الأمواج فوق الصوتية: 15
8.I طرق تحليل الزيوت العطرية:..... 16
1.8.I الطرق الفيزيوكيميائية:..... 16
2.8.I الطرق الكيميائية: 16
1.2.8.I كروماتوغرافيا الغاز ومطيافية الكتلة GC -MS: 16
2.2.8.I كروماتوغرافيا السائلة العالية الأداء HPLC:..... 17
9.I سمية الزيوت الأساسية:..... 18
10.I استخدامات وأهمية الزيوت الطيارة: 19

الفصل الثاني: عموميات حول النباتات

1.II النباتات الطبية 21
1.1.II تعريف النباتات الطبية: 21
2.1.II دراسة النباتات الطبية: 21
2.II العائلة المركبة:..... 22
1.2.II الوصف النباتي: 22
2.2.II وصف جنس (*Anacyclus*):..... 24
3.2.II وصف نبات *Anacyclus clavatus*:..... 24
3.II تسمية النبات: 26
4.II التصنيف النظامي لنبات *Anacyclus clavatus*..... 26
5.II الخصائص العلاجية للنبات (الاستخدام التقليدي): 27
6.II التركيب الكيميائي: 28

الفصل الثالث: الفاعلية المضادة للأكسدة

1.III الجذور الحرة: 33
1.1.III تعريف الجذور الحرة: 33
2.1.III تصنيف الجذور الحرة 33

3.1.III مصادر الجذور الحرة: 34
2.III الفاعلية المضادة للأكسدة: 35
1.2.III تعريفها: 35
2.2.III تصنيف مضادات الأكسدة:..... 35
3.III طرق تقدير الفاعلية المضادة للأكسدة:..... 36
4.III دراسات سابقة للفاعلية المضادة للأكسدة:..... 41

الجزء العملي

الفصل الرابع: طرق ووسائل العمل

1.IV المادة النباتية:..... 46
1.1.IV الدراسة الجغرافية لمنطقة القطف:..... 46
2.1.IV طريقة الاستخلاص: 47
3.1.IV مردود الاستخلاص: 48
4.1.IV الخصائص الفيزيوكيميائية للزيت العطري: 49
2.IV طريقة تحسين مردود الاستخلاص باستعمال مخطط التجارب:..... 50
1.2.IV تصميم التجارب(DOE):..... 52
1.1.2.IV منهجية سطح الاستجابة(RSM): 52
1.1.1.2.IV تصميمBox-Behnken (BBD):..... 52
3.2.IV النموذج الرياضي المفترض: 53
4.2.IV تحسين معاملات استخلاص الزيوت الطيارة:..... 54
5.2.IV مصطلحات الإحصاء لتحليل تباين النموذج:..... 56

الفصل الخامس: النتائج والمناقشة

1.V نتائج المردود: 58
جدول 9: نتائج المردود لتصميم Box Behnken. 58
2.V نتائج الخصائص الفيزيوكيميائية للزيت العطري: 60

3.V تحسين مردود المستخلص: 60
1.3.V تحليل تباين النموذج في إنتاجية المستخلصات: 60
2.3.V المعادلة الرياضية للنموذج: 63
3.3.V منحنى التأثيرات الرئيسية على المردود: 63
4.3.V تحليل سطح استجابة المستخلص الخام: 64
5.3.V التحقق من النموذج إنتاجية المستخلص: 66
4.V مناقشة نتائج الفاعلية المضادة للأكسدة: 68
الخلاصة العامة: 70
قائمة المراجع العربية: 73
قائمة المراجع الأجنبية: 77

المقدمة العامة

مقدمة عامة:

جعل الله سبحانه وتعالى النبات غذاء أساسياً لا تستغني عنه في الحياة، فقد أوجد منه الداء والدواء وأعطى الحيوان الذي لا يعقل ولا يفكر غريزة الاهتداء إلى نوع النبات الذي يشفيه من مرضه وترك للإنسان العاقل أن يهتدي إلى النباتات الشافية بالدراسة والتجارب والاستنتاج.

تعتبر النباتات الطبية والعطرية من المحاصيل غير التقليدية استخدمها الإنسان على مر العصور في أغراض شتى فتارة كتوابل عند طهي الأطعمة وأخرى كدواء.

وفي العصور الوسطى والحديثة ظهر جلياً مدى أهمية النباتات الطبية والعطرية في علاج الكثير من الأمراض التي تصيب الإنسان كما تدخل في كثير من الصناعات الغذائية كمواد حافظة ومكسبات للطعم وفاتحة للشهية وكذا يتم استهلاكها على هيئة مشروبات منشطة او ملطفة [1].

وكذلك استخدام الأعشاب والنباتات في صناعة الأغذية له تاريخ طويل حتى اليوم يستخدم غالبية سكان العالم هذه المصادر في العديد من التطبيقات، فالجزائر تملك ثروة من النباتات تصنف في عائلات من بينها العائلة المركبة *Astraseae* التي هي محل دراستنا، حيث سنقوم بتحسين مردود استخلاص الزيت الأساسي من نبتة *Anacyclus clavatus* وذلك بحساب المردود ثم إستعمال برنامج minitab و design Expert للتحسين، والهدف منه هو الحصول على مردود مثالي للزيت العطري من خلال تصميم BBD ودراسة نظرية للفاعلية المضادة للأكسدة للنبتة. حيث أنه لم يتم دراسة هذا العمل من قبل خاصة على هذه النبتة.

شملت هذه المذكرة جزأين جزء نظري وجزء عملي، يحتوي الجزء النظري على ثلاثة فصول وهي كالتالي:

الفصل الأول: الزيوت الأساسية.

الفصل الثاني: عموميات حول النبتة.

الفصل الثالث: الفاعلية المضادة للأكسدة.

أما الجزء العملي يحوي فصلين فالأول يدرس طرق ووسائل العمل والثاني النتائج والمناقشة. ننهي عملنا بخلاصة عامة، وبهذا نكون قد أجبنا عن السؤال المطروح:

كيف يتم تحسين مردود استخلاص الزيت العطري ودراسة الفاعلية المضادة للأكسدة لنبتة *Anacyclus clavatus*؟

الجزء النظري

الفصل الأول:

الزيوت الأساسية

1.I تعريف النبات العطري:

هو النبات الذي يحتوي عضوا أو أكثر من أعضاءه النباتية على زيوت عطرية طيارة سواء كانت في ذات صورتها الحرة أو في صورة أخرى، تتحول أو تتحلل مائيا إلى زيوت طيارة ذات عبير مقبول ويمكن استخلاصها بالطرق المتعارف عليها.

ليس هناك حدود فاصلة يمكن استخدامها للتفرقة بين كل من النباتات الطبية والعطرية، فبعض الزيوت العطرية لها استعمالات طبية مثل القرفة وبعضها يصنف على أنها من النباتات العطرية تحتوي على مواد كيميائية طبية بالإضافة إلى الزيوت الطيارة كما هو الحال في نبات الورد[2] .

2.I الزيوت الأساسية:

مستخلص نقي وطبيعي من النباتات العطرية وهو جوهر النبات أو المواد العطرية المتطايرة الزيتية المركزة للغاية تقدم تركيزا عاليا من المكونات النشطة.

تتطاير عند درجات الحرارة العادية دون أن تتحلل على العكس الزيوت الثابتة التي لا تتطاير ولكنها تتحلل إذا عرضت للتبخير أو التسخين. تسمى الزيوت الطيارة بعدة أسماء منها:

- الزيوت العطرية.
- الزيوت الإثيرية.
- الزيوت الأساسية.

يتطلب الأمر كمية كبيرة جدا من النباتات الطازجة للحصول على بضعة مليلترات من الزيوت الأساسية [3].

بشكل عام هو منتج عطري من تركيبة معقدة. يتم الحصول عليها من مادة خام محددة نباتيا إما عن طريق التحويط ببخار الماء أو بالتقطير الجاف أو عن طريق عملية ميكانيكية مناسبة بدون التسخين[4] .

3.I توزيع الزيوت العطرية في النبات:

تنجم من عملية التحول الأيض في النبات وتتجمع داخل تراكيب خاصة مثل الشعيرات الغذائية Glandular hairs في العائلة الشفوية أو القنوات الزيتية Oil vittae في العائلة الخيمية أو الغدد الزيتية Oil glands في العائلة السذبية.

تعد النباتات المصدر الأساسي للزيوت الطيارة والثابتة اذ تتواجد في أكثر من 300 نبتة وفي حوالي 60 عائلة أهمها الأسية والصنوبرية [5]، وتتواجد كذلك في جميع أجزاء النبات كما تتركز في بعض أجزائه كأوراق نبات النعناع، فلق القرفة، أزهار الورد الياسمين، ثمار العائلة الخيمية وقشر ثمار الليمون والبرتقال، تتفاوت نسبة الزيوت الطيارة من نبات لأخر اذ تصل من 16- 18% أو تتضاءل إلى 0.02% [6].

4.I كيفية تكون الزيوت الأساسية في النبات:

- يتكون مباشرة من المادة الحية (البروتوبلازم).
- يتكون من تحطيم المادة الراتينجية الموجودة في الجدار الخلوي.
- تحلل بعض الجليكوسيدات مثل Sinigrin [6] .

5.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيوت الأساسية:

سائل شفاف يميل للاصفرار ذو رائحة قوية مميزة جدا إنها متطايرة بطبيعتها، كارهة للماء قابلة للذوبان تماما في الكحولات والإثير، الزيوت النباتية والمعدنية يمكن سحبها بالبخار كثافتها هي بشكل عام

أقل من الماء، معظمها يحرف الضوء المستقطب حساسة للأكسدة تتميز بالدوران و اللزوجة و نقطة غليان وتجمد[7] .

الزيوت الأساسية قليلة الذوبان في الماء لكنها بنسبة كافية تكسب الماء رائحتها المميزة والواضحة وهذا ما يسمى بماء زهري مقطر [8].

I.6 التركيب الكيميائي للزيوت الأساسية:

في بعض الأحيان نفس النوع النباتي المصنف يستطيع أن ينتج مركبات مختلفة حسب المنطقة التي ينمو فيها ومرحلة نمو النبات أثناء الجمع.

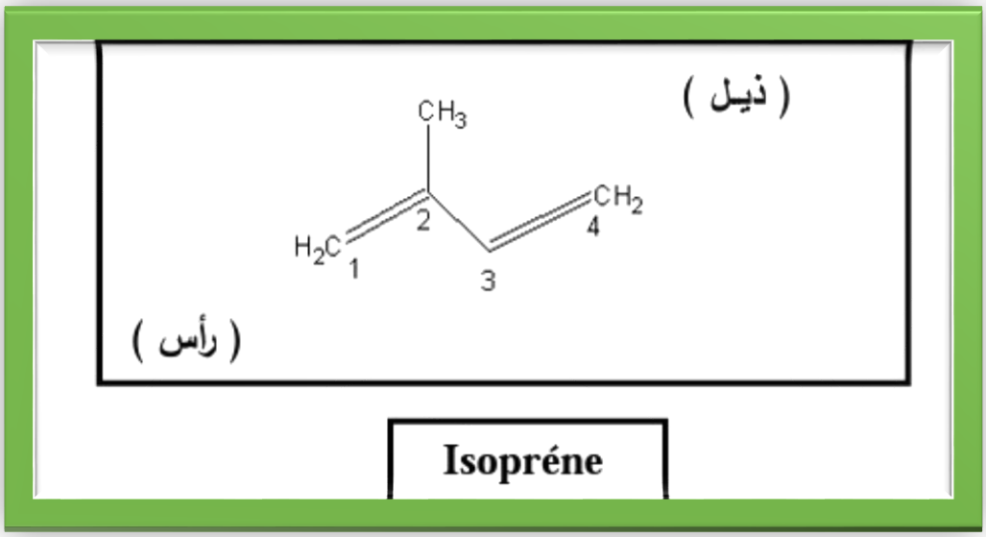
وقد أشير أنه إذا كانت كل الأعضاء في نفس النوع النباتي تحتوي على الزيوت الأساسية فإن هذه الأخيرة يمكن أن يكون متغيرا حسب موضع تمركزه مثل برتقال المر citrus aurantium L.ssp [9].

الزيوت الأساسية عبارة عن خليط معقد ومتنوع من المكونات التي تنتمي حصريا إلى مجموعتين تتميزان بأصول بيولوجية وراثية مميزة ويوجد أكثر من ألف مكون كيميائي موجود فيها وهي:

التربينات والمركبات العطرية المشتقة من فينيل بروبان [10].

I.6.1 التربينات:

تتشكل من مزيج من 5 ذرات كربون (C_5) تسمى الإيزوبرين.



الشكل 1: وحدة ايزوبرين.

وهي مصنفة على حسب:

- وظائفها: الكحولات، الأسترات، الألدهيدات، الكيتونات، أكاسيد الإيثر.
- هيكلها الخطي أو الدوري أحادي الحلقة أو ثنائي أو ثلاثي الحلقات.
- التربينات ذات الوزن الجزيئي المنخفض (أحادي أو سيسكوتربين) توجد فقط في الزيوت الأساسية، مما يمنحها طابعا متطايرا و خصائص سمية [10].

1.1.6.I التربينات الأحادية:

تتكون من اقتران وحدتين متماثلتين (C_{10}) وتشكل 90% من الزيوت الأساسية مع تنوع كبير في الهياكل. ولها عدة وظائف:

الكربيدات (يمكن أن تكون ذات بنية لا حلقية أو أحادية أو ثنائية الحلقة), كحولات (لا حلقية, أحادية أو ثنائية الحلقة)، ألدهيدات (لا حلقية)، سيتونات، أسترات، إيثيرات، بيروكسيدات وفينولات [10].

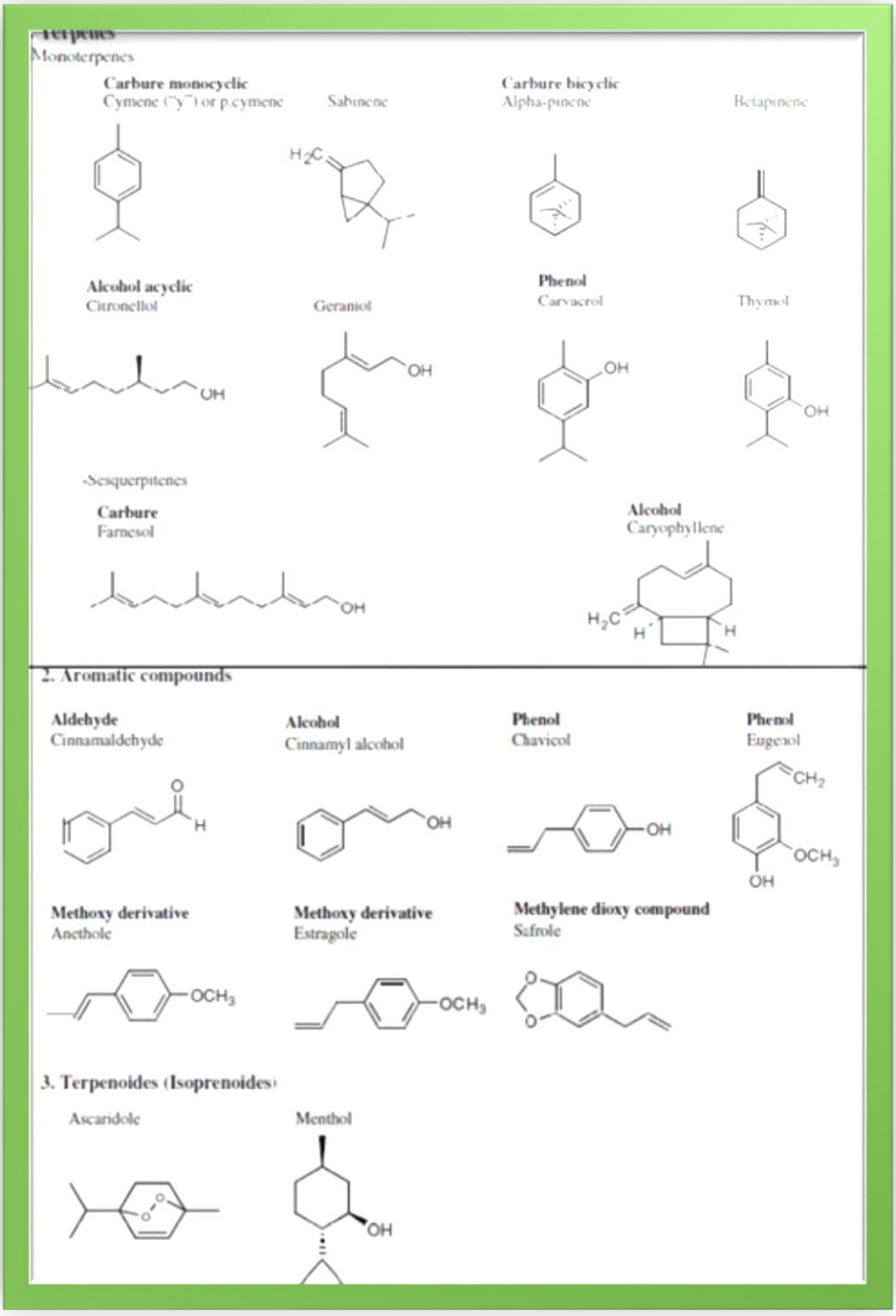
2.1.6.I السيسكوتربينات:

تتشكل من تجميع 3 وحدات ايزوتربينية (C_{15}) ومع ذلك فإن هيكلها ووظائفها تظل مماثلة لتلك الموجودة في الأحادية [10].

2.6.I المركبات العطرية المشتقة من فينيل بروبان:

وهي أقل شيوعا في الزيوت الأساسية من مركبات التربين وتشمل:

الألدهيدات، الفينولات، مركبات ثنائية الميثيلين، الكحولات، مشتقات الميثوكسي [10].

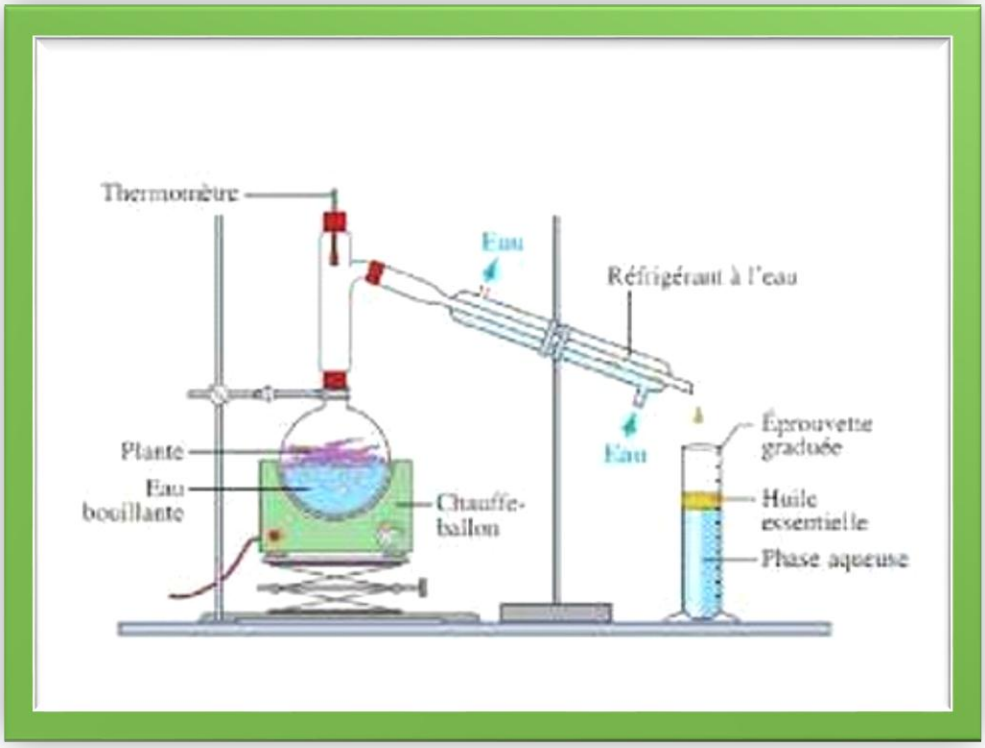


الشكل 2: أمثلة عن التركيب الكيميائي للزيوت الأساسية.

I.7 طرق الاستخلاص:

I.7.1 التقطير المائي:

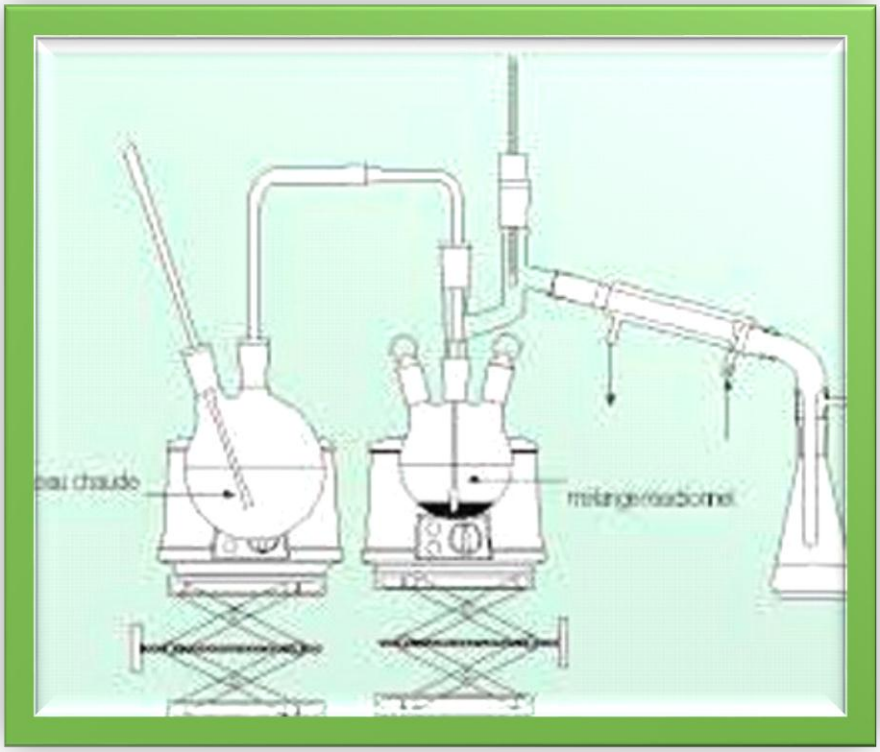
طريقة لاستخلاص الزيوت الأساسية حيث يتم غمس المادة النباتية المراد استخلاصها في الماء واخضاع الكل للحرارة حتى الغليان. تسمح الحرارة المرتفعة بانفجار الخلايا النباتية وتحرير الجزيئات العطرية، تتصاعد هذه الجزيئات مع بخار الماء مشكلة خليط إيزوتروبي، يتم تكثيف الزيت عن طريق خفض درجة الحرارة في المكثف ليتحول إلى سائل بعدها يتم فصله عن الماء[11] .



الشكل 3: رسم تخطيطي لتقنية التقطير المائي.

2.7.I التقطير البخاري:

هي احدى الطرق الأساسية للحصول على الزيت الأساسي وفي هذه التقنية توضع المادة النباتية في أوعية شبكية في معزل عن الماء، بطريقة تسمح لبخار الماء أن يتخللها خلال مرور البخار على المادة النباتية، بحيث تتفجر الخلايا و تطلق الزيت العطري الذي يتبخر تحت تأثير الحرارة ويتصاعد الزيت العطري مع بخار الماء ليتكاثف في المكثفة ويتحول إلى الحالة السائلة، في الأخير يتم الحصول على طورين طور مائي وطور عضوي الذي يمثل الزيت الأساسي [12].

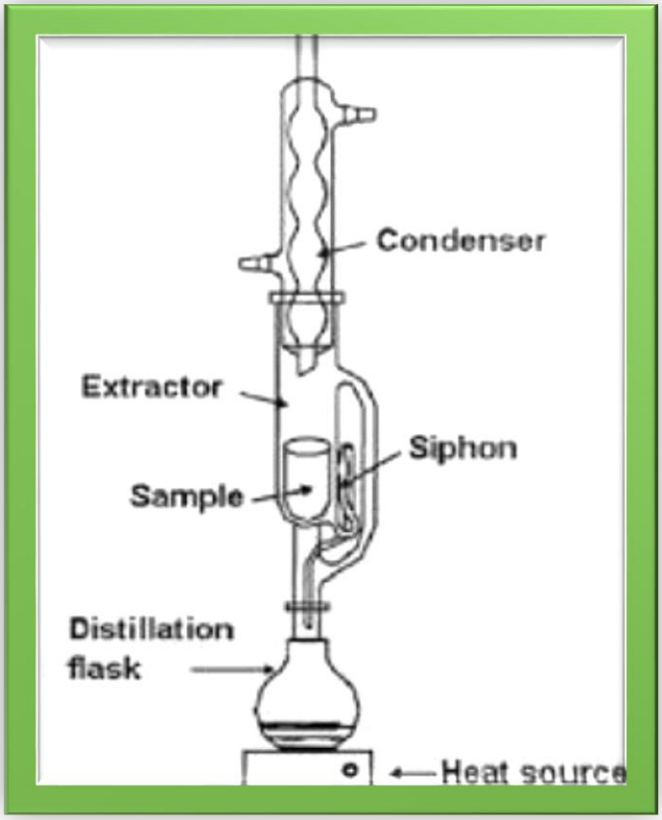


الشكل 4: رسم تخطيطي لتقنية الجرف البخاري.

3.7.I الاستخلاص بواسطة المذيبات العضوية:

نستخدم هذه الطريقة لاستخلاص الزيوت الطيارة الحساسة والتي تتأثر بالحرارة أو تلك التي تتواجد بكميات ضئيلة في أجزاء النبات، كما تعتمد هذه الطريقة على وجود تماس بين المادة النباتية والمذيب العضوي باستخدام جهاز خاص مثل soxhelet [13].

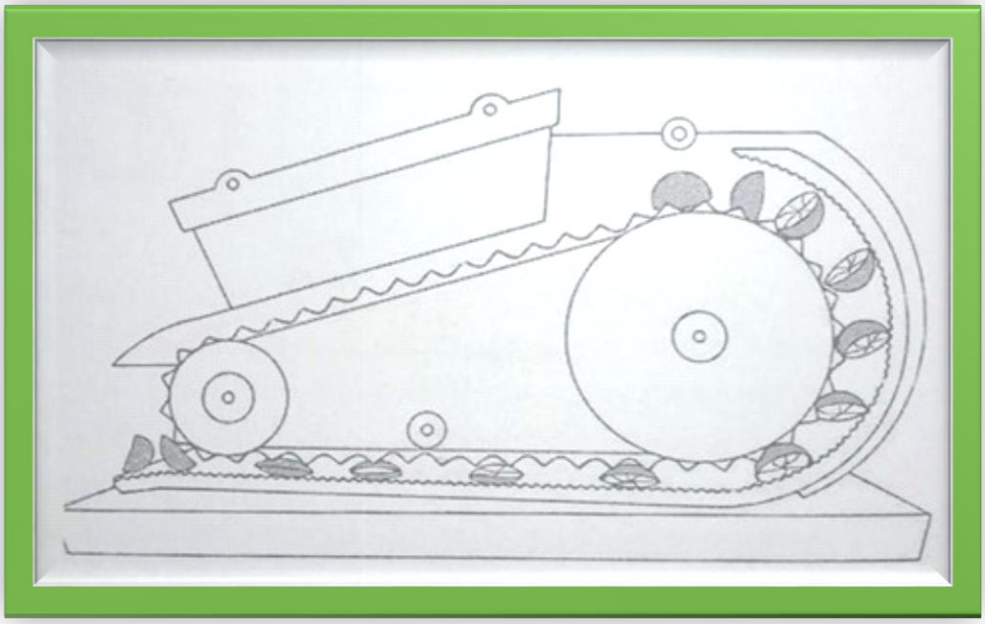
يجب أن يكون للمذيب المختار استقرار معين ضد الحرارة والضوء والأكسجين ويفضل أن تكون درجة حرارته منخفضة من أجل تسهيل عملية التخلص منه، كما يجب ألا يتفاعل كيميائيا مع المستخلص عادة ما يستعمل الميثانول، الايثانول، ايثر البترولي والهكسان [14].



الشكل 5: رسم تخطيطي لجهاز soxchlet.

4.7.I الاستخلاص بالضغط البارد:

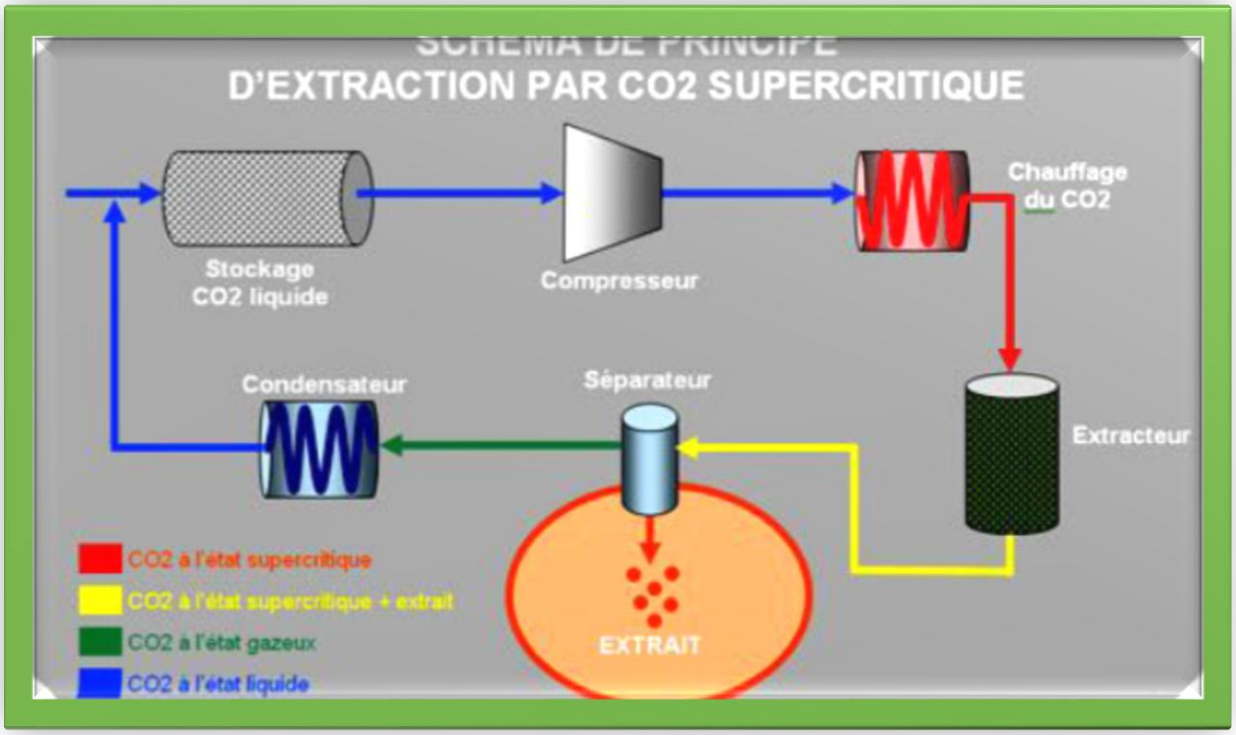
تستخدم عادة لاستخلاص الزيوت الموجودة في قشور الحمضيات التي تتميز بكونها منتجات هشة بسبب تركيبتها التي تحوي تربينات وألدهيدات، هذا هو السبب الذي يجعلها تستخلص بالضغط البارد بحيث يعتمد مبدأ هذه التقنية على كسر جدران أكياس الزيت الموجودة في قشور الثمار عن طريق كبس المادة النباتية الموضوعة في أكياس خاصة ويمرر عبرها تيار من الماء البارد، الذي يحمل معه الزيت الطيار بعدها يتم عزل الزيت [15].



الشكل 6: رسم تخطيطي لتقنية الاستخلاص بالضغط البارد.

I.5.7 الاستخلاص بثاني أكسيد الكربون فوق الحرج:

يتم فيها استخدام CO_2 بشكل أساسي لأنه مذيب صحي وغير قابل الاحتراق وغير سام ومتوفر. يتم التأثير على CO_2 بدرجة الحرارة والضغط للوصول إلى حالته الحرجة (31°c – 72.9 جوي) يتسرب المركب إلى المادة النباتية ويتشبع بالزيت وبعدها يتم التأثير عليه مرة ثانية بالضغط ودرجة الحرارة للرجوع للحالة السائلة أين يتم فصل الزيت عنه [11].



الشكل 7: رسم تخطيطي لعملية الاستخلاص ب CO_2.

6.7.I الاستخلاص بواسطة الأمواج فوق الصوتية:

إن استخلاص المركبات الفعالة بواسطة هذه التقنية يوفر كفاءة عالية في مدة زمنية قصيرة وانخفاض استهلاك المذيبات والحرارة، يتم وضع المادة النباتية في غرفة الاستخلاص وهي عبارة عن اسطوانة مغلفة من الفولاذ المقاوم للصدأ مع أغطية مدمجة مع نظام ديناميكي ومليئة بالمذيبات، ويتم التأثير عليها بواسطة الموجات فوق الصوتية (موجات ذات ترددات صوتية تفوق 20 كيلوهرتز) وكذا بتأثيرات ميكانيكية فتحدث خللا في جدران الخلايا مما يسمح بتغلغل المذيب داخل المادة النباتية ويسمح باستخلاص المنتج [16].

I.8 طرق تحليل الزيوت العطرية:

I.8.1 الطرق الفيزيوكيميائية:

تحليل الزيوت الأساسية يتعلق أساسا بعدة معايير فيزيوكيميائية وهي معامل الانكسار، القدرة الدورانية، مؤثر الحموضة والأس الهيدروجيني، كما يمكن أيضا تعريفها من خلال خصائص حسية كاللون والرائحة والمظهر [17].

I.8.2 الطرق الكيميائية:

تعتمد على تحديد نوعي وكمي نستخدم الطرق التالية: CPG، GC-MS ، HPLC الرنين النووي المغناطيسي، الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية ....الخ [17].

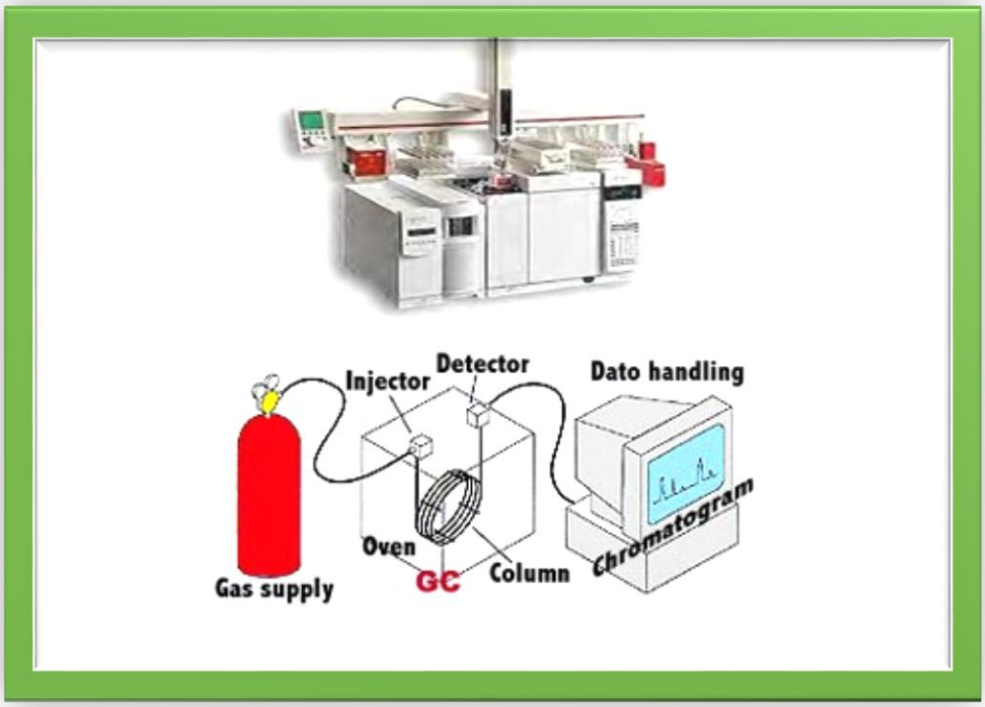
I.8.2.1 كروماتوغرافيا الغاز ومطيافية الكتلة GC -MS:

هذه الطرق المزدوجة تسمح بالحصول على معلومتين مستقلتين زمن الاحتفاظ و الطيف، وبهذا يمكننا تحديد وبدقة تركيب المزيج المعقد المراد تحليله أو تركيز بعض المركبات انطلاقا من كمية لا تتجاوز بعض النانوغرامات [18].

مبدأها، هو تحويل المركبات التي تم فصلها بواسطة الكروماتوغرافيا، وبواسطة الغاز الناقل تهاجر الى جهاز مطياف الكتلة، حيث تجزأ الى أيونات مختلفة الكتل، ويتم فصلها بحسب كتلها. ويتم التعرف على المكونات تبعا لمقارنة أطيافها مع أخرى موجودة في بنوك معطيات أعدت لهذا الغرض.

يستخدم جهاز مطياف الكتلة لتحليل المواد التي لها خاصية التطاير أي لها ثبات كيميائي لا تتحلل أو تتكسر عند تحويلها إلى الحالة الغازية بواسطة التسخين، يعتبر مطياف الكتلة الأعلى حساسية بالمقارنة

مع الكواشف الأخرى لكروماتوغرافيا الغاز، علاوة على ذلك يمتاز بالتعرف على الوزن الجزئي والارتباط بالذرات [19].



الشكل 8: رسم تخطيطي ل GC.

2.2.8.I كروماتوغرافيا السائلة العالية الأداء HPLC:

تعتمد في عملها على طور حامل سائل لهذا تسمى بكروماتوغرافيا السائلة العالية الدقة. تستخدم لتحديد هوية المركبات والسوائل ذات درجات الغليان المرتفعة لها وزن جزيئي مرتفع نسبيا، تعتمد آلية الفصل على درجة التوزع للمحلول الحاوي على المركب المدروس بين الطور الحامل (سائل) والطور الثابت الموجود ضمن العمود، تحتاج HPLC ضغط عاليا (5000 – 6000) 1pis وقد تصل حتى (18000) [20] .pis

الشكل 9: رسم توضيحي لجهاز HPLC.

9.I سمية الزيوت الأساسية:

السمية المزمنة toxicitè chronique للزيوت الأساسية ليست معروفة جيدا، كما تفتقر للبيانات المتعلقة باحتمالية وجود خصائص لهذه الزيوت تسبب الطفرات propriètès mutagène، أو تسبب السرطانcancérogènes، و لكن خطر السمية الحاد toxicité aigue معروف جيدا و خاصة عند ابتلاع كميات كبيرة من الزيوت الأساسية، التي تسبب مثلا في تسمم الأعصاب la neurotoxicité وهذا لإحتوئها على(thuya absinthe tanaisie sauge officinale) thuyone ، (hysope) pinocomphone: هذه الكيتونات تسبب أزمات تشبه الصرع épileptiformes و tétaniformes، تسبب اضطرابات نفسية وحسية والتي تتطلب العلاج بالمستشفيات. وهناك تربينات أحادية هي الأخرى سامة عند ابتلاعها بجرعات عالية مثل: camphre، menthol (خطر تشنج في لسان المزمار glotte عند الأطفال الصغار)، E- cineole

anéthole. هذه السمية التي لا يمكن تجاهلها تجعلنا نتخذ موقفا حذرا عند استخدامنا للزيوت الأساسية وخاصة في تناولها عن طريق الفم وفي صفتها النقية وبتراكيز عالية[21] .

10.I استخدامات وأهمية الزيوت الطيارة:

- تستخدم كمطهرات ومضادات للفطريات والطفيليات والبكتيريا.
- كمحسنات للطعم والنكهة والرائحة للأطعمة والمستحضرات الطبية [3].
- تدخل في مستحضرات التجميل ومواد الزينة [22].
- جذب الحشرات لاتمام عملية التلقيح في النبات وزيادة الانتاج والمحافظة على النوع.
- تساعد على التئام الجروح النباتية بعد ذوبان الراتينج منها.
- التخلص من بعض نواتج العمليات الحيوية خارج أنسجة النبات.
- تعمل كعامل دفاعي للنبات ضد الحشرات وبعض الحيوانات.
- لها دور في تنبيه وتنظيم نمو النبات [3].

الفصل الثاني:

عموميات حول النبتة

II.1النباتات الطبية

II.1.1 تعريف النباتات الطبية:

يعرف النبات الطبي على أنه النبات الذي يحوي في عضو أو أكثر من أعضائه المختلفة أو تحوراتها على مواد كيميائية فعالة بتراكيز مختلفة، ولها القدرة الفيزيولوجية على معالجة مرض معين أو على الأقل تقلل أعراض الاصابة بهذا المرض إذا أعطيت للمريض، اما في صورتها النقية بعد استخلاصها من المادة النباتية أو إذا ما تم استخدامها وهي لازالت على صورتها الأولى أي نبات طازج أو مجفف أو مستخلص جزئيا [2].

ليست هناك حدود فاصلة يمكن استخدامها كأساس للتفرقة بين النباتات الطبية والعطرية، بينما العالم Dragendroff عرّف النبات الطبي بأنه هو كل شيء من أصل نباتي ويستعمل طبيا فهو يشمل المملكة النباتية، اما النبات العطري فيمكن أن يعرف على أنه النبات الذي يحوي في جزء أو أكثر من أجزائه النباتية أو تحوراتها على زيوت عطرية طيارة سواء كانت في صورتها الحرة أو في صور أخرى [2].

II.1.2 دراسة النباتات الطبية:

يعتبر الاستعمال التقليدي هو الأساس الذي تنطلق منه دراسات النشاطات الفيزيولوجية أو الطبية لأي دواء نباتي، وذلك من خلال استخدامه بوصفة تقليدية محددة فان أول عمل يقوم به الباحث، هو استخلاص وتنقية جميع المكونات الفعالة المعروفة من النباتات المختلفة ثم تتبع بدراسة خواص المادة وصفاتها الكيميائية وتعيين التركيب البنائي، ودراسة التأثيرات السمية والعلاجية، لذا فالدراسة الدقيقة للنباتات الطبية يجب أن تكون وفق منهجية مدروسة، ويجب اتباعها خطوة بخطوة للوصول الى الهدف [23].

II.2 العائلة المركبة:

العائلة المركبة (*composées*) أو النجمية (*Astéracées*) وهي من أكثر النباتات رقيا في المملكة النباتية. تعتبر هذه العائلة من أهم عائلات ثنائية الفلقة وهي فصيلة واسعة الانتشار على مستوى العالم، بحيث تنتشر في المناطق الاستوائية والدافئة لجنوب وجنوب شرق وشرق آسيا وإفريقيا، وكذلك وسط أمريكا و جنوبها، وتعد من أكبر الفصائل النباتية عددا إذ تشمل نحو 1100 جنس و25000 نوع موزعة في مناطق العالم أما في الجزائر تضم حوالي 109 جنس و408 نوع.

تتواجد الفصيلة النجمية أغلبها على شكل نباتات عشبية معمرة في حين أن الأشجار أو الشجيرات تمثل نسبة قليلة نحو (2%)، بحيث تتكون هذه نباتات من أوراق متبادلة وقد تكون متقابلة بسيطة وعديمة الاذنيات، وقد تتحور إلى أشواك في النباتات الجافة ذات تعرق ريشي وقد يكون متوازي [24].

تتميز هذه العائلة إضافة إلى تنوعها الكمي بأهميتها الاقتصادية مثل جنس *Cynara* و *Cartamus*، وأيضا الطبية مثل جنس *Artemisia* و *Inula*، وخاصة الغذائية مثل جنس *Helianthus*، كما نجد بعضها يستخدم كنبات زينة مثل جنس *Chrysanthemum* و *Aster* [25].

II.2.1 الوصف النباتي:

تختلف أجزاء نبات هذه الفصيلة حسب ما يلي:

الأوراق: متبادلة والنصل بسيط أو مفصص.

الأزهار: مرتبة في نورات هامية، تحيطها مجموعة من القنابات الخضراء تكون القلافة، وهي تحل محل الكأس في الزهرة الواحدة، ووحدة تكوين النورة هي الزهيرات [26].

في معظم أفراد هذه الفصيلة فإن النورات الهامية ذات القرص المقعر أو المحدب أو المخروطي تحمل نوعين من الزهيرات شعاعية وقرصية، الأزهار القرصية منتظمة عادة بينما الشعاعية غير منتظمة وذات تويج شريطي، وأحياناً يختفي أحد النوعين من الزهيرات من النورة؛ فتصبح النورة كلها أزهار قرصية أو أنبوبية أو كلها زهيرات شعاعية أو شريطية، وتوصف النورة حينئذٍ بأنها قرصية أو شعاعية. تكون الأزهار في هذه الفصيلة منتظمة أو وحيدة التناظر أو خنثى أو احادية الجنس [27].

الكأس: مختزل أشد الاختزال، وممثل بشعيرات أو حراشيف.

التويج: يتباين شكل التويج تبايناً جوهرياً، ويتخذ أشكالاً ثلاثة رئيسية:

- أنبوبي أو قرصي وله خمسة فصوص ومنتظم.
- شريطي أو شعاعي على شكل شريط ضيق، وقاعدته أنبوبية قصيرة.
- شفوى له شفتين واضحتين، تتكون الشفة العليا غالباً من ثلاثة فصوص بينما للسفلى فصين ولذا فهي وحيدة التناظر.

الطلع: عادة من خمس أسدية فوق بتلية تلتحم متوكها فقط؛ لتكون أنبوبة حول القلم.

المتاع: من كربلتين ملتحمين المبيض سفلي له غرفة واحدة، وبويضة واحدة قاعدية [26].

الثمرة: تختلف شكل الثمرة كثيرا باختلاف الأجناس والثمار مهيأة للانتثار بواسطة الحشرات والرياح، وبوسائل مختلفة كالأشواك والزغب [28].

ومن نباتات هذه الفصيلة النجمية نبات *Anacyclus clavatus*.

الشكل 10: رسم تخطيطي للنبتة *Anacylus clavatus*.

II.2.2 وصف جنس (Anacyclus):

إن الجنس *Anacyclus* يتكون من أنواع ذات أزهار مركبة: خارجيا أزهار شعاعية وداخليا أزهار أنبوبية، يتميز هذا الجنس بوجود البتلات متناظرة على شكل أذينات، نباتات هذا الجنس سنوية، الأوراق متعاقبة وضيقة، وأيضا الساق يحمل البتلات[29] .

II.2.3 وصف نبات *Anacyclus clavatus*:

وهو نبات سنوي ينتمي إلى العائلة النجمية (المركبة)، ذو ساق طولها من 20 إلى 40 سم ذات زغبات أو شعيرات كثيفة، وأوراق ثنائية الحواف ذات قطاعات ضيقة جداً تحوي أزهار مركبة بحيث أن الأزهار في الوسط أنبوبية الشكل وصفراء اللون بينما المحيطية بيضاء اللون، وقت الازهار يكون من أفريل

إلى جوان؛ لهذه النبتة فعالية بيولوجية، فعالة ضد بكتيريا سالبة الغرام وكذلك موجبة الغرام، وأيضا فعالة ضد الفطريات [30].

يستعمل من طرف الإنسان كغذاء كما يستعمل كدواء تقليدي لمعالجة الاضطرابات الهضمية ولمعالجة القرحة الهضمية الخارجية [31].

ينمو نبات *Anacyclus clavatus* على جوانب الطرق وفي الحقول، مكان تواجدها في أوروبا والبحر الأبيض المتوسط [32].

الشكل11 : نبتة *Anacyclus clavatus*.

الشكل 12: زهرة النبتة *Anacylus clavatus* [29].

الشكل 13: ورقة النبتة *Anacyclus clavatus*.

II.3 تسمية النبات:

الاسم العلمي: *Anacyclus clavatus*.

الاسم الشائع:

اسم بالاتيني: *Anacyclus clavatus* .

اسم بالفرنسي: Anacycle en massue .

اسم بالعربي: lobaïbicha .

اسم بالمحلي: Boubicha, byobicha, babounj [33] .

II.4 التصنيف النظامي لنبات *Anacyclus clavatus*.

تم تصنيفها كالتالي [29] [30]:

جدول 1:التصنيف النظامي لنبات *Anacyclus clavatus*.

Classification	Nom Spécifique
Règne	***Plantae***
Sous-règne	***Tracheobionta***
Division	***Magnoliophyta***
Classe	***Magnoliopsida***
Sous-classe	***Asteridae***
Ordre	***Asterales***
Famille	***Asteraceae***
Genre	***Anacyclus***
Espèce	***Anacyclus clavatus***

II.5 الخصائص العلاجية للنبات (الاستخدام التقليدي):

هناك عدة أنواع للجنس (*Anacyclus*) استعملت في الطب التقليدي على سبيل المثال:

(*Anacyclus clavatus*. *Anacyclus valentinus*. *Anacyclus radiatus*.*Anacyclus pyrethrum*).

النوع *A. clavatus* المعروفة بخصاصها طبية بحيث يستخدم أوراقها وسيقانها في الطعام مثل السلطات أو كشاي للأعشاب وأيضا ضد قرحة المعدة، كما أنها تستخدم في شكل جص مضاد للالتهابات[35] [34] .

تستخدم الجذور في علاج الأمراض المختلفة وهي فعالة ضد الالتهابات الجلدية وخاصة الأمراض الفطرية [35].

في بعض مناطق الجزائر يعرف هذا النبات بعدة تسميات خاصة في منطقة القبائل يعرف ب "والمام"، وفي منطقة البويرة "شب الحارت"، كما أنه يوصى باستخدام عقار من أجل علاج مشاكل معدة وكذلك علاج البواسير ويستخدم كنبات صالح للأكل في تحضير الكسكس، أما في أم البواقي والجلفة يعرف باسم "كراع الدجاجة"، ينصح باستخدام أزهارها من أجل علاج القلق في حين أن السيقان تهدف الى تهدئة نوبات قرحة المعدة.

6.II التركيب الكيميائي:

سمحت تحليلات الزيوت الطيارة لنبتة *Anacuclus clavatus* التي تم قطفها من منطقة قورصو (شرق *الجزائر)* بتحديد 80 مركب تمثل 91.6% و77 مركب تمثل 91.6% من الجزء المتطاير من الزهور (الجدول2) من خلال التقنيتينMAHD و HD على التوالي[37] [36] . ومن الجزء المتطاير من الأوراق+ السيقان تم تحديد 132 مركب تمثل 89.4% و108 مركب تمثل 92% (الجدول3)، وذلك باستخدام كلا التقنيتينMAHD و HD على التوالي. لوحظ اختلاف في التركيب الكيميائي على الرغم من الأسرة الرئيسية المشتركة والمكونات الأساسية الموجودة الزيت العطري للزهور والأوراق+السيقان موضحة في الجداول على التوالي:

جدول 2: المركبات الرئيسية الموجودة في الزيت العطري للأزهار **Anacyclus clavatus** المستخرجة بواسطة (MAHD) و (HD) .

Compounds	RI[a]	RI[b]	RI[c]	MAHD[d] (%)	HD[d] (%)
β-Pinene	980	971	1102	5.8 ± 0.5	6.1 ± 0.9
1,8-Cineole	1033	1027	1202	2.4 ± 0.6	2.7 ± 0.6
Artemisia ketone	1062	1061	1342	10.0 ± 0.8	6.5 ± 0.5
α-Thujone	1102	1106	1427	11.9 ± 1.1	10.6 ± 1.0
Pinocarvone	1162	1153	1545	4.1 ± 0.4	1.1 ± 0.1
Myrtenal	1195	1187	1634	3.8 ± 0.7	5.1 ± 0.4
Myrtenol	1195	1192	1780	0.4 ± 0.1	3.1 ± 0.5
Cyclosativene	1371	1363	1485	2.0 ± 0.2	2.9 ± 0.5
α-Caryophyllene	1408	1406	1597	4.2 ± 0.5	0.7 ± 0.1
τ-Elemene	1478	1470	1687	0.4 ± 0.0	4.0 ± 0.7
Caryophyllene oxide	1581	1575	1994	2.5 ± 0.6	1.3 ± 0.3
α-Cadinol	1654	1649	2232	2.6 ± 0.4	1.7 ± 0.8
2-Methyl butyl isobutyrate		1011	1189	3.6 ± 0.7	0.2 ± 0.0
cis-Verbenyl acetate	1257	1254	1573	3.3 ± 0.4	3.1 ± 0.6
Trans-Chrysanthenyl acetate	1238	1262		0.5 ± 0.1	3.6 ± 0.8

جدول 3 التركيب الكيميائي للمستخلصات المتطايرة من أوراق وسيقان Anacyclus clavatus التي تم الحصول عليها بواسطة (MAHD) و (HD).

No.	Compounds[a]	RI[b]	RI[c]	RI[d]	MAHD (%)[e]	HD (%)[e]
	Monoterpene hydrocarbons				**3.7**	**12.4**
1	α-Pinene	939	934	1018	0.1 ± 0.0	3.8 ± 0.4
2	Camphene	953	949	1056	tr	0.7 ± 0.2
3	β-Pinene	976	969	1101	tr	2.0 ± 0.2
4	β-Myrcene	991	992	1154	0.4 ± 0.2	2.1 ± 0.8
5	α-Phellandrene	1005	998	1156	tr	1.4 ± 0.4
6	α-Terpinene	1018	1012	1171	0.6 ± 0.2	0.4 ± 0.2
7	Limonene	1029	1022	1192	0.5 ± 0.2	0.3 ± 0.1
8	*cis*-β-Ocimene	1037	1030	1225	–	0.1 ± 0.0
9	*trans*-β-Ocimene	1040	1040	1241	tr	0.5 ± 0.2
10	γ-Terpinene	1062	1052	1236	2.1 ± 0.3	1.1 ± 0.2
	Oxygenated monoterpenes				**6.4**	**14.2**
11	1,8-Cineole	1033	1024	1202	0.3 ± 0.2	5.5 ± 1.0
12	Artemisia ketone	1062	1057	1339	–	0.4 ± 0.3
13	*cis*-Thujone	1102	1097	1442	0.9 ± 0.4	1.3 ± 0.5
14	Solusterol	1103	1104	1412	–	0.4 ± 0.3
15	4-Isopropyl-1-methyl-2-cyclohexen-1-ol	1121	1110	1560	0.2 ± 0.1	0.4 ± 0.3
16	Chrysanthenone	1127	1118	1511	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1
17	*trans*-Pinocarveol	1139	1124	1651	0.6 ± 0.2	2.0 ± 0.5
18	Camphor	1143	1138	1520	0.7 ± 0.3	0.2 ± 0.0
19	Verbenol	1145	1141	1675	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.2
20	Pinocarvone	1162	1151	1545	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1
21	Isoborneol	1155	1155	1652	0.2 ± 0.0	tr
22	Pinocamphone	1162	1158	1551	0.2 ± 0.1	0.4 ± 0.1
23	4-Terpineol	1177	1174	1606	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.4
24	α-Thujenal	1182	1174	1791	tr	0.8 ± 0.2
25	Myrtenol	1195	1184	1780	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1
26	Myrtenal	1195	1182	1630	0.6 ± 0.1	0.2 ± 0.0
27	*cis*-Piperitol	1196	1192	1740	0.8 ± 0.1	0.4 ± 0.1
	Sesquiterpene hydrocarbons				**42.2**	**41.7**
28	δ-Elemene	1330	1335	1468	10.4 ±1.3	9.1 ± 1.1
29	α-Longipinene	1352	1346	1638	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
30	Cyclosativene	1371	1359	1480	tr	1.4 ± 0.3
31	β-Elemene	1385	1376	1590	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.2
32	α-Cedrene	1410	1397	1562	0.9 ± 0.5	tr
33	Caryophyllene	1419	1408	1598	2.3 ± 0.5	1.5 ± 0.4
34	α-Caryophyllene	1422	1415	1667	5.0 ± 0.6	5.9 ± 0.8
35	α-Elemene	1445	1453		1.0 ± 0.4	tr
36	Germacrene D	1473	1464	1713	12.3 ± 1.6	16.1 ± 1.4
37	Bicyclogermacrene	1476	1466	1733	1.1 ± 0.3	3.6 ± 0.9
38	Aromadendrene	1474	1469	1652	1.4 ± 0.3	tr
39	*Allo*-Aromadendrene	1478	1478	1652	tr	0.6 ± 0.3
40	*(Z, E)*-α-Farnesene	1491	1475	1643	0.2 ± 0.1	tr
41	γ-Muurolene	1478	1477	1687	1.3 ± 0.2	tr
42	α-Farnesene	1492	1489	1744	0.4 ± 0.3	2.7 ± 0.7
43	δ-Cadinene	1503	1498	1754	1.6 ± 0.1	tr
44	α-Muurolene	1505	1502	1714	–	0.2 ± 0.1
45	β-Sesquiphellandrene	1521	1508	1786	3.5 ± 0.9	tr
	Oxygenated sesquiterpenes				**22.4**	**15.3**
46	Elemol	1549	1539	2077	0.5 ± 0.0	0.2 ± 0.1
47	Germacrene D-4-ol	1558	1547	2050	2.3 ± 0.2	1.4 ± 0.1
48	Isoaromadendrene epoxide	1572	1559	1949	0.9 ± 0.3	tr
49	Caryophyllene oxide	1581	1569	1994	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.2
50	β-copaen 4-α-ol	1590	1578		0.8 ± 0.1	–
51	Salvial-4(14) en-1-one	1585	1581	2019	1.3 ± 0.2	0.6 ± 0.2
52	Palustrol	1571	1582	1928	tr	0.6 ± 0.1
53	Viridiflorol	1587	1584	2032	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1
54	Spathulenol	1576	1587	2122	0.7 ± 0.1	1.1 ± 0.3

No.	Compounds[a]	RI[b]	RI[c]	RI[d]	MAHD (%)[e]	HD (%)[e]
55	*cis*-α-Copaen-8-ol	1595	1589		0.2 ± 0.1	–
56	Guaiol	1590	1596	2178	0.4 ± 0.1	–
57	Humulane-1,6-dien-3-ol	1609	1605	1994	0.8 ± 0.1	1.6 ± 0.3
58	Cubenol	1619	1615	2147	–	0.4 ± 0.1
59	Junenol	1617	1612		1.2 ± 0.2	–
60	Cedr-8-en-13-ol	1612	1614	2027	4.5 ± 0.3	3.5 ± 0.4
61	Torreyol	1646	1641	2197	tr	0.8 ± 0.1
62	*tau*-Muurolol	1642	1642	2233	tr	1.4 ± 0.8
63	α-Cadinol	1654	1644	2187	0.3 ± 0.1	1.7 ± 0.5
64	Caryophylla3, 8(13)-dien-5-beta-ol	1649	1648	2380	1.3 ± 0.5	tr
65	Isospathulenol	1660	1655	2248	0.4 ± 0.2	–
66	Bulnesol	1671	1664	2202	3.3 ± 0.5	0.6 ± 0.1
67	*cis*-Z-α-Bisabolene epoxide	1680[f]	1671	2205	0.8 ± 0.2	–
68	Aromadendrene oxide	1672	1677	2003	0.9 ± 0.2	0.7 ± 0.1
69	*trans*-Longipinocarveol	1679[g]	1705	2243	1.2 ± 0.25	0.2 ± 0.1
	Others				**14.7**	**8.4**
70	1,5-Heptadien-4-ol, 3,3,6-trimethyl-	1085	1078	1415	–	1.0 ± 0.3
71	Amyl isovalerate	1108	1106	1269	–	0.2 ± 0.1
72	*cis*-Chrysanthenyl acetate	1235	1228		2.1 ± 0.3	1.6 ± 0.3
73	Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol, 2,6,6-trimethyl-, acetate (isomere)	1242	1246	1528	5.7 ± 0.8	2.6 ± 0.6
74	Bornyl acetate	1288	1279	1580	0.8 ± 0.4	0.9 ± 0.2
75	Naphthalene, 2-methyl-	1294	1291	1859	tr	0.7 ± 0.2
76	Nerol acetate	1361	1358	1724	4.4 ± 0.3	0.6 ± 0.2
77	Geraniol acetate	1381	1379	1728	0.3 ± 0.1	0.5 ± 0.2
78	Myristic acid	1776	1790		–	0.2 ± 0.1
79	1-Octadecene	1795	1809		0.8 ± 0.2	tr
80	Palmitic acid	1960	1971	2524	0.2 ± 0.1	tr
81	Octadecanal	2017	2010	2498	0.1 ± 0.1	–
82	1-Octadecanol	2077	2071	2558	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.0
83	Phytol	2112	2101	2605	0.1 ± 0.0	tr
Total volatile compounds (%)					89.4%	92.0%
Extraction time (min)					80	180
Yield (%)					0.015 ± 0.04	0.018 ± 0.01
% Total oxygenated compounds					42.7%	36.1%
% Total non-oxygenated compounds					46.7%	55.9%

الفصل الثالث:

الفاعلية المضادة للأكسدة

1.III الجذور الحرة:

لابد أن الجميع قد لاحظ التفاحة المقطوعة وهي تتحول الى اللون البني أو شاهد كيف يصدأ مسمار الحديد بفعل تعرضهم لأكسجين الهواء، وهذه أمثلة بسيطة لفهم عملية الأكسدة التي تتعرض لها الزيوت والدهون أيضا وتتسبب في تدهور نوعيتها وانخفاض قيمتها الغذائية [38].

تعد هذه التفاعلات الأكسدة احد أهم التفاعلات الحيوية الأساسية والطبيعية في جسم الانسان، وتحدث بتفاعل مادة ما مع جزيء الأكسجين O_2 الذي يفقد الكترون اثناء تفاعلاته مع الجزيئات الأخرى حيث تصبح هذه الجزيئات حرة ونشيطة وتسمى الجذور الحرة [39].

1.1.III تعريف الجذور الحرة:

تعتبر عملية انتاج الجذور الحرة في الجسم من الأمور الطبيعية وتحصل نتيجة عملية الأيض الخلوي، وتعتبر بيوت الطاقة (الميتوكوندريا) داخل الخلية المصدر الرئيسي لانتاج هذه الجذور [40].

كيميائيا تعرف الجذور الحرة بأنها مركبات كيميائية (ذرات و جزيئات) تحوي على الكترون أو أكثر حر في مدارها الخارجي مما يسبب لها عدم الاستقرار، فتحاول اكتساب الكترون من المركبات بيولوجية لاستعادة توازنها [39].

2.1.III تصنيف الجذور الحرة: [41]

- الجذور الحرة ذات مدة حياة طويلة:

هي جذور التي لها أعمار طويلة تقدر بالثواني، الدقائق أو الساعات أو الأيام مثل جذر DPPH، كما يمكن القول انه بزيادة ثبات الجذر نقل فعاليته وذلك لحاجته لطاقة تثبيط أثناء التفاعل.

- الجذور الحرة ذات مدة حياة قصيرة:

هي جذور مدة عيشها قصيرة جدا في الظروف الطبيعية أي أنها غير مستقرة ذات أوزان جزيئية منخفضة، تقدر أعمارها بالميكروثانية وقد تصل الى البيكوثانية؛ ويحوي هذا النوع ذرات العناصر مثل: الهيدروجينH، النيتروجينN، الفلورF، الكلورCl.

3.1.III مصادر الجذور الحرة:

تتعدد مصادر توليد الجذور الحرة في جسم الانسان بشكل عام وتتمثل في مصادر داخلية أو خارجية نلخصها في الجدول أدناه: [39] [41]

جدول 4: مصادر الجذور الحرة.

مصادر داخلية	مصادر خارجية
• الميتوكوندريا حيث تنتج حوالي 90% من الأنواع الاكسجينية النشطة مثل: H_2O_2، $O_2^{\cdot-}$، $OH^{\cdot}$. • خلايا الجسم المناعية. • الأكسدة البيولوجية (عملية التنفس). • الالتهابات و عمليات البلعمة أنزيمات الأكسدة.	• التعرض للأشعة كأشعة X الطبية. • التدخين والمخدرات. • الملوثات البيئية. • المواد الكيميائية. • العوامل الغذائية المواد الحافظة، المكملات، الكحول و القهوة.

III.2 الفاعلية المضادة للأكسدة:

III.2.1 تعريفها:

يعرف مضاد الأكسدة بأنه مادة تضاف بجرعة منخفضة الى مواد قابلة للأكسدة بشكل طبيعي في الهواء، وهي قادرة على ابطاء ظاهرة الأكسدة أو تثبيطها وعلى العموم فانه مصطلح مضاد للأكسدة يشمل جميع المواد التي تحمي النظم البيولوجيا من الآثار الضارة المحتملة للمتفاعلات التي تولد الأكسدة المفرطة [42].

توجد عدة تعاريف مختلفة لمضادات الأكسدة منها:

- ✓ حسب HALLIWELL مضادات الأكسدة هي "أي مادة ذات تركيز منخفض مقارنة بالركيزة المؤكسدة، التي تؤخر أو تمنع أكسدة هذه الركيزة" [43].
- ✓ مواد كيميائية تعمل على تحييد او تثبيط نشاط الجذور الحرة بالاتحاد معها وذلك بمشاركتها بإلكتروناتها الخارجية مكونة روابط كيميائية ينتج عنها مركبات مستقرة وغير ضارة بخلايا جسم الانسان.
- ✓ في مجال التغذية تعرف مضادات الاكسدة بانها مركبات تضاف الى الأغذية بتراكيز ضعيفة للحفاظ على جودتها وإطالة عمرها وذلك بمنع تلفها وإعاقة أكسدة بعض المركبات الحيوية مثل الليبيدات والكربوهيدرات... الخ، دون أي تأثير على الخصائص الحسية والغذائية للمنتج [42] [44].

III.2.2 تصنيف مضادات الأكسدة:

تقسم مضادات الاكسدة من حيث مصدرها الى:

مضادات الأكسدة الاصطناعية:

هي مواد لا توجد في الطبيعة ولكن يتم تصنيعها كيميائيا واضافتها الى منتجات الغذائية كمواد حافظة للمساعدة في منع أكسدة الدهون، تضاف هذه المركبات النقية الى الأغذية لاطالة عمر التخزين.

اليوم تحتوي جميع الأطعمة المصنعة تقريبا على مضادات أكسدة اصطناعية، تتوفر بيانات متناقضة تتعلق بتأثيرها على صحة الانسان لذلك يجب اجراء المزيد من البحوث في هذا الصدد ومضادات الأكسدة الاصطناعية المسموح باستخدامها حاليا هي:.BHT. BHA. Proply gallate(PG)

.[45] Butylhudroquinone (TBHQ) .. Dodecyl gallate (DG).

مضادات أكسدة الطبيعة:

يتم تصنيع مضادات الأكسدة الطبيعية اما في جسم الانسان جراء العمليات الحيوية أو يتم استهلاكها كمكملات غذائية من مصادر طبيعية أخرى، ويعتمد نشاطها بشكل كبير على خصائصها الفيزيائية والكيميائية وآلية عملها، وتنقسم الى فئتين مضادات الأكسدة الانزيمية ومضادات الأكسدة غير الانزيمية .[46]

3.III طرق تقدير الفاعلية المضادة للأكسدة:

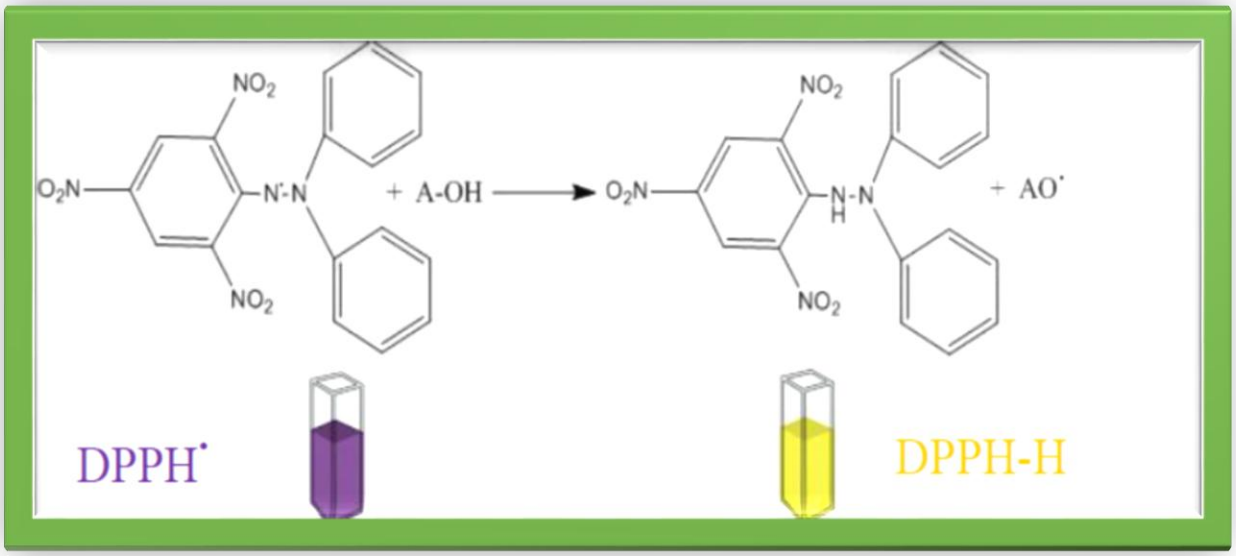
في السنوات الأخيرة تم تطوير ما يقارب 29 طريقة لاختبار نشاط مضادات الأكسدة على نطاق واسع لتقييم فعالية المركبات الجديدة و قياس قدرتها على تثبيط الجذور الحرة [47]. منها ماهي كيميائية تعتمد على التغير اللوني قبل وبعد التفاعل نذكر منها:

اختبار DPPH:

في عام 1958م صرح Blois عن أكسدة بعض مضادات الأكسدة مثل:Glutathione و Acide Ascorbic بواسطة جذر DPPH، ومنذ ذلك الحين تم استخدامه على نطاق واسع لتقدير الفعالية المضادة للأكسدة نظرا للخصائص التي يتميز بها: سريعة، بسيطة وغير مكلفة[48] [40] .

المبدأ:

DPPH مادة صلبة ذات لون بنفسجي مسود، يمتص عند طول موجي517= λ_{max} وبتفاعله مع العامل المضاد للأكسدة القادر على منح الكترون أو جذر هيدروجيني يتحول الى جزيئة DPPH-H المستقرة ذات اللون الأصفر حسب التفاعل التالي [39]:



الشكل 14: معادلة تثبيط جذر DPPH في وجود مضادات الجذور الحرة.

يمكن متابعة عملية ارجاع الجذور الحرة بواسطة جهاز UV-V عن طريق قياس الانخفاض في الامتصاصية؛ وتحدد قدرة مضادات الأكسدة بحساب معامل IC_{50} الذي يعرف بكمية مضادات الأكسدة اللازمة لتثبيط 50% من الجذر الحر DPPH يتم حسابه من خلال منحنى تغير نسبة التثبيط%I بدلالة تركيز المحلول وفق العلاقة التالية:

$$I\ \% = [(A_0 - A_1) / A_0].100$$

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

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

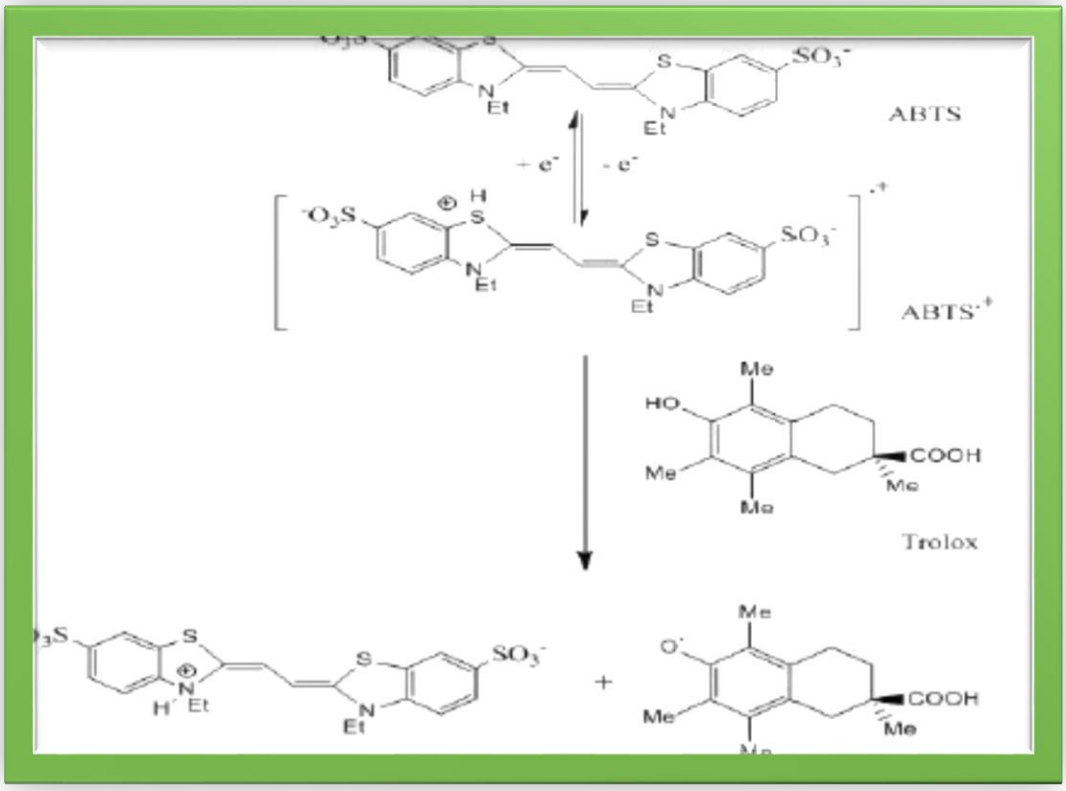
A_I : الامتصاصية الضوئية للخليط (الجذر+ المستخلصات النباتية) بعد مرور 30 دقيقة.

اختبار $ABTS^{\cdot+}$:

ما يميز هذا الاختبار ارتباطه بمركب Trolox وهو مضاد للأكسدة قياسي (مرجعي) تشبه بنيته الجزيئية الحلقية لبنية فيتامين E، وبناء على ذلك فان النتائج المتحصل عليها تكون ب mM أو µM المكافئ للترولكس لكل غرام من المادة أو لكل مليلتر لها ان كانت سائلة [49].

المبدأ:

تعتمد هذه الطريقة على تكون الجذر $ABTS^{\cdot+}$ ذو اللون الأزرق المخضر من فقدان الكترون من ذرة النتروجين لل ABTS، وفي وجود المركبات أو المستخلصات المضادة للأكسدة التي لها القابلية على وهب ذرة الهيدروجين التي تقتنصها ذرة النتروجين لل $ABTS^{\cdot+}$ معطيا $ABTS^{+}$ عديم اللون.



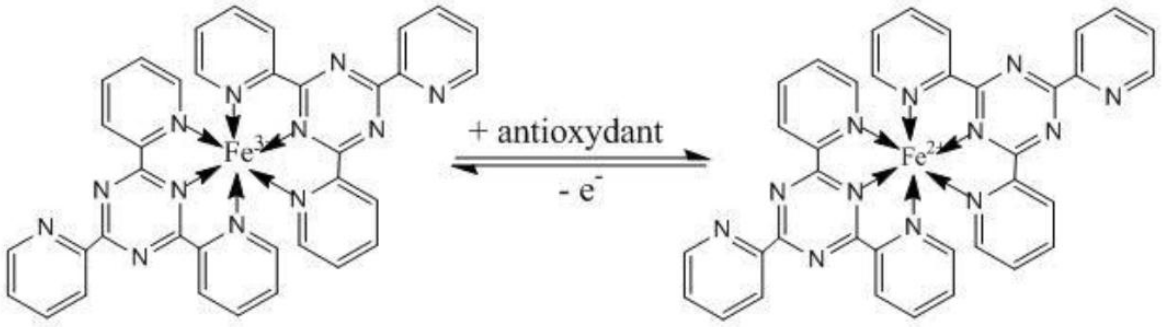
الشكل 15: تكوين ABTS انطلاقا من ABTS.+ في وجود مضادات الأكسدة.

اختبار FRAP:

هو اختبار غير مكلف، بسيط، قابل للتكرار وسريع.

المبدأ:

يعتمد على التغير في اللون أثناء ارجاع المركب Fe^{+3}_TPTZ ذو اللون الأصفر الى Fe^{+2}_TPTZ ذو اللون الأزرق المخضر وهذا يحدث في وجود عامل مضاد للأكسدة المانح للإلكترون في الوسط الحمضي.



الشكل 16: معادلة ارجاع شوارد الحديد الثلاثية Fe+3 بواسطة مركب TPTZ.

اختبار β-caroténe/acide linoleic :

طريقة سهلة، حساسية، سريعة وبسيطة، يتم فيها تحديد قدرة مضادات الأكسدة من خلال قياس تثبيط التحلل التأكسدي للبيتا كروتين بواسطة الجذور الحرة الناتجة من الأكسدة التلقائية لحمض اللينوليك (عدم التغير اللون الأحمر الى الأبيض)[50] .

وتحسب النشاطية المضادة للأكسدة حسب العلاقة التالية:

$$I\% = \frac{A_S}{A_C} * 100$$

حيث:

A_S: الامتصاصية في وجود المستخلصات.

A_C: امتصاصية الشاهد[51] .

اختبار تحديد القدرة الكلية لمضادات الأكسدة TAC:

المبدأ:

هو طريقة طيفية تستخدم لتحديد قدرة مضادات الأكسدة كمياً، ويعتمد هذا اختبار على ارجاع الMolybdate Mo (VI) الى Molybdène Mo (V)، وهذا في وجود عامل مضاد للأكسدة في وسط حامضي لتشكيل معقد مخضر phosphate/Mo (V). ويفسر ذلك بانتقال الهيدروجين أو الالكترون من المستخلص الى المعقد PPM. تسمح هذه الطريقة بتحديد الفاعلية المضادة للأكسدة للمركبات الفينولية والفيتامينC و E [39] .

تم تحديد القدرة الكلية المضادة للأكسدة بحساب المقدار TAC وذلك من علاقة التالية:

$$TAC= \frac{K}{K`}$$

حيث:

TAC: القدرة الكلية المضادة للأكسدة.

K: ميل منحنى الخاص بالمستخلصات.

K`: ميل المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك [41].

4.III دراسات سابقة للفاعلية المضادة للأكسدة:

- ✓ من خلال (Hamza.2013) تم دراسة حصيلة الاستخلاص الكيميائي ونشاط مضادات للأكسدة على نوع المذيب ومدة الاستخلاص ودرجة الحرارة ونسبة العينة في المذيب بالإضافة الى التركيب الكيميائي والخصائص الفيزيائية له. تم الاستخلاص بثلاثة مذيبات: الايثانول والميثانول والأسيتون، ثم تجفيف عينات الأوراق والسيقان والأزهار في درجة حرارة الغرفة وسحقها بمطحنة، ونقع 40غ من المسحوق في 400 مل من كل مذيب. وضع المستخلص الناتج تحت موجة فوق صوتية لمدة

4 ساعات، ثم تمرير المستخلصات من خلال ورق الترشيح وتركيزها تحت الفراغ في جهاز التبخير الدوراني عند 40°c وتخزينها 4°c، والنتائج موضحة في الجدول التالي:

جدول5 : نشاط مضادات الأكسدة ومردود المستخلصات الخام من أوراق وسيقان وأزهار .A.clavatus

أجزاء النبتة	النتائج	
	R%	DPPH
الأوراق + السيقان	**6.96** **3.46** **2.21**	IC_{50}(Methanol)=**58.54±1.37** µg/ml IC_{50}(Ethanol)=**60.00±1.55** µg/ml IC_{50}(Acetone)=**49.58±1.65** µg/ml
الأزهار	**6.64** **3.18** **1.89**	IC_{50} (Methanol)=**54.77±1.74** µg/ml IC_{50} (Ethanol)= **76.12±1.32** µg/ml IC_{50} (Acetone)= **86.98±2.43** µg/ml

تم توصل الى أن النبات ذو فاعلية مضادة للأكسدة حيث تعتبر فاعلية جيدة، بعد استعماله للمستخلص الميثانولي لأزهار *Anacyclus clavatus* حيث قدرت فاعليته ضد الأكسدة ب54.77% وقدرت الفاعلية بالنسبة للأوراق و السيقان 58.54 µg/mL ، أما بعد استعماله للمستخلص الايثانولي فقد قدرت نسبة الفاعلية لدى الأزهار ب 76.12 µg/mL أما للأوراق و السيقان قدرت ب 60 µg/mL ، مستخلص الاسيتون قدرت فاعلية ضد الاكسدة للأوراق و السيقان 48.68 µg/mL ، وبالنسبة للأزهار قدرت 86.98 µg/mL. أظهر المستخلص الميثانولي للأزهار و مستخلص الأسيتون للأوراق والسيقان أقل نسبة تثبيط لجذر DPPH [31].

✓ من خلال(Hamza.2014) تم دراسة تأثير تقنية الاستخلاص على خاصية مضادات الاكسدة للمستخلصات الخام، تم تجفيف أزهار *Anacyclus clavatus* عند درجة حرارة الغرفة وطحنها ثم استخدم الميثانول كمذيب للاستخلاص بالطرق :(CSE . MHE. HRE. CME) وتقييم النشاط المضاد للأكسدة بأربعة طرق [36]، والنتائج موضحة في الجدول:

جدول 6: مردود الاستخلا ص ونشاط مضادات الأكسدة (DPPH. FRAP. TAC. ß-carotene) لمختلف طرق استخلاص من أزهار *A.Clavatus*.

	النتائج
R%	CSE= **9.07±0.34**% MHE= **9.11±0.28**% HRE= **8.40±0.39**% CME= **6.78±0.23**%
DPPH	IC_{50}(CSE)= **143.66±3.32** µg/ml IC_{50}(MHE)=**135.44±5.37** µg/ml IC_{50}(HRE)=**112.06±2.89** µg/ml IC_{50}(CME)=**125.14±3.61** µg/ml IC_{50}(BHT)=**10.06±1.02** µg/ml IC_{50}(Acide ascrobique)=**1.96±0.02** µg/ml
FRAP	IC_{50}(CSE)=**1190.67±57.61** µg/ml IC_{50}(MHE)=**1736.58±73.67** µg/ml IC_{50}(HRE)=**1020.84±41.83** µg/ml IC_{50}(CME)=**1449.07±54.16** µg/ml IC_{50}(BHT)=**13.67±0.80** µg/ml IC_{50}(Acide ascrobique)=**6.43±0.34** µg/ml
β-caroténe/acide linoleic	%C(CSE) =**58.94±3.21** mg/ml %C(MHE)=**54.21±1.26** mg/ml %C(HRE)=**56.89±1.90** mg/ml %C(CME)=**57.83±1.50** mg/ml %C(BHT)=**91.00±2.62** mg/ml

%C(Acide ascrobique)=**26.45±1.10** mg/ml	
TAC(CSE)=**17.96±1.72** mg AAE/g TAC (MHE)=**10.69±1.25** mg AAE/g TAC (HRE)=**19.76±0.89** mg AAE/g TAC (CME)=**13.76±0.79** mg AAE/g	**Total antioxidant capacities**

تم التوصل الى أن النبات ذو فاعلية مضادة للأكسدة حيث قدمت المستخلصات نتيجة معتبرة نسبيا مقارنة ببعض مضادات الأكسدة الاصطناعية (BHT وحمض الأسكوربيك) والتي تم استخدامها كمعايير مرجعية، بالنسبة ل DPPH تراوحت قيم IC50 من 112.06±2.89 µg/mL الى 143.66±3.32µg/mL . ولوحظ أفضل نشاط مضاد للأكسدة للمستخلصات بطريقة HRE ثم تليها CME وبعدها MHE وأقل نشاط منهم CSE. أظهرت طريقة HRE أيضا أقوى قدرة مضادة للأكسدة أما MHE فأعطت أقل قيمة وهذا بالنسبة لFRAP. في اختبار ß-carotene كل العينات تمنع أكسدة حمض اللينوليك عند التركيز الذي تم اختباره. كانت النتائج التي تم الحصول عليها مختلفة عن الطرق الأخرى ولم يكن الاختلاف مهما في حين أن CSE أسفرت على أعلى نسبة 58.94±3.21 mg/ml.

كنتيجة نهائية طريقة HRE تعطي أفضل نشاط مضاد للأكسدة للمستخلصات الخام لأزهار *Anacyclus clavatus* مقارنة بالطرق الأخرى.

الجزء العملي

الفصل الرابع:

طرق ووسائل العمل

1.IV المادة النباتية:

قطفت النبتة من منطقة المرموثية ولاية تبسة الواقعة على بعد حوالي 700 كلم من الجزائر (العاصمة) في شهر مارس 2021م، وتم التعرف على العينة من طرف الأستاذ عيدود عمار كلية علوم الطبيعة والحياة بجامعة قاصدي مرباح ورقلة. في اليوم الثاني من القطف تم استعمال النبتة كاملة (الازهار- الاوراق- السيقان) قمنا بتقطيعها بالمقص ووزنها بحيث كل 100غ على حدى.

تمت دراسة استخلاص الزيت العطري من النبتة وهي خضراء، قليلة الجفاف ثم جافة بحيث تم تجفيفها في الظل.

الشكل 17:صورة لنبتة *Anacyclus clavatus* من منطقة القطف(ولاية تبسة).

1.1.IV الدراسة الجغرافية لمنطقة القطف:

تقع ولاية تبسة شرق الجزائر بين خطي عرض 30/32 شمالا وخط طول 5.54، بين جبال دوكان والقعقاع وبورمان، وهي جزء من سلسلة جبال الأوراس، يحدها شمالا ولاية سوق أهراس ومن الشرق الجمهورية التونسية وغربا ولاية خنشلة وأم لبواقي وجنوبا ولاية الوادي.

الموقع الجغرافي الذي تحتله وارتفاعها على مستوى سطح البحر (900 م) يجعلها تتميز بنوعين مناخيين:

مناخ متوسطي: يسود الولاية من شهر سبتمبر الى ماي يتميز بتساقط الأمطار والثلوج.

مناخ صحراوي: يسود الولاية من شهر ماي الى أوت يتميز بالجفاف وهبوب الرياح جنوبية حادة.

الشكل 18: موقع ولاية تبسة على خريطة الجزائر .

IV.2.1 طريقة الاستخلاص:

تم الاستخلاص عن طريق التقطير المائي في جهاز من نوع كليفجر الذي يكون بوضع المادة النباتية المقطعة (100غ) في دورق مملوء بالماء لتغطية المادة النباتية ذو حجم(1000، 1200، 1400) مليلتر ثم توضع في مسخن الدورق عند درجة حرارة 95°c، أثناء التسخين يتم سحب الزيت مع بخار الماء ثم يرتفع هذا الخليط في كليفنجر ثم يمر الى مبرد الذي يتم تبريدها بشكل مستمر عن طريق تدوير الماء، عند التلامس مع الجدران الباردة يتم تبريد الأبخرة وتكثيفها في قمع الفصل ثم تجفيف الزيت بملح $NaSO_4$ ووزنه ويوضع الزيت العطري الناتج في قارورات زجاجية عاتمة ويحفظ في درجة حرارة 4°c.

الشكل 19:عملية الاستخلاص بواسطة جهاز التقطير المائي من نوع كليفنجر.

IV.3.1 مردود الاستخلاص:

يعرف المردود بأنه النسبة بين الكتلة التي تم الحصول عليه عن طريق الاستخلاص والكتلة الكلية للمادة النباتية المعالجة [52]، يتم حسابها باستخدام المعادلة التالية:

$$R\% = \frac{M_E}{M_S} * 100$$

حيث:

M_E: كتلة المستخلص(غ).

M_h: كتلة المادة النباتية (غ).

4.1.IV الخصائص الفيزيوكيميائية للزيت العطري:

يتكون توصيف الزيت العطري من التحقق من خصائصه الحسية (المظهر، اللون، الرائحة) وتحديد المؤشرات التالية:

قرينة الانكسار:

معامل الانكسار هو نسبة سرعة الضوء في الفراغ الى سرعته في هذا الوسط، أي نفس مدى انكسار الضوء للمواد الشفافة في الحالة السائلة أو الصلبة، بحيث تقاس لتحديد العينة السائلة وتحليل نقاء العينة وكمية أو تركيز المواد المذابة في العينة[53] .

درجة الحموضة:

هو مقياس لتركيز أيونات الهيدروجين فيها، وأنه مقياس لوغاريتمي وتغير وحدة واحدة في درجة الحموضة تعادل 10 أضعاف التغير في تركيز أيون الهيدروجين. يتم تحديد درجة الحموضة على مقياس من 1 إلى 14، حيث تكون أقل من 7 حامضية والأعلى من 7 قاعدية، تم قياس درجة حموضة للزيت العطري بواسطة ورق pH.

الكثافة:

هي النسبة بين كتلة الحجمية للمادة وكتلة الحجمية للماء.

اختبار الرطوبة: يتم تحديد محتوى الرطوبة في النباتات من خلال طريقة التجفيف في المكان الجاف وجيد التهوية في درجة حرارة الغرفة مع التحريك لذلك يتم حساب نسبة الرطوبة [54] وفق المعادلة التالية:

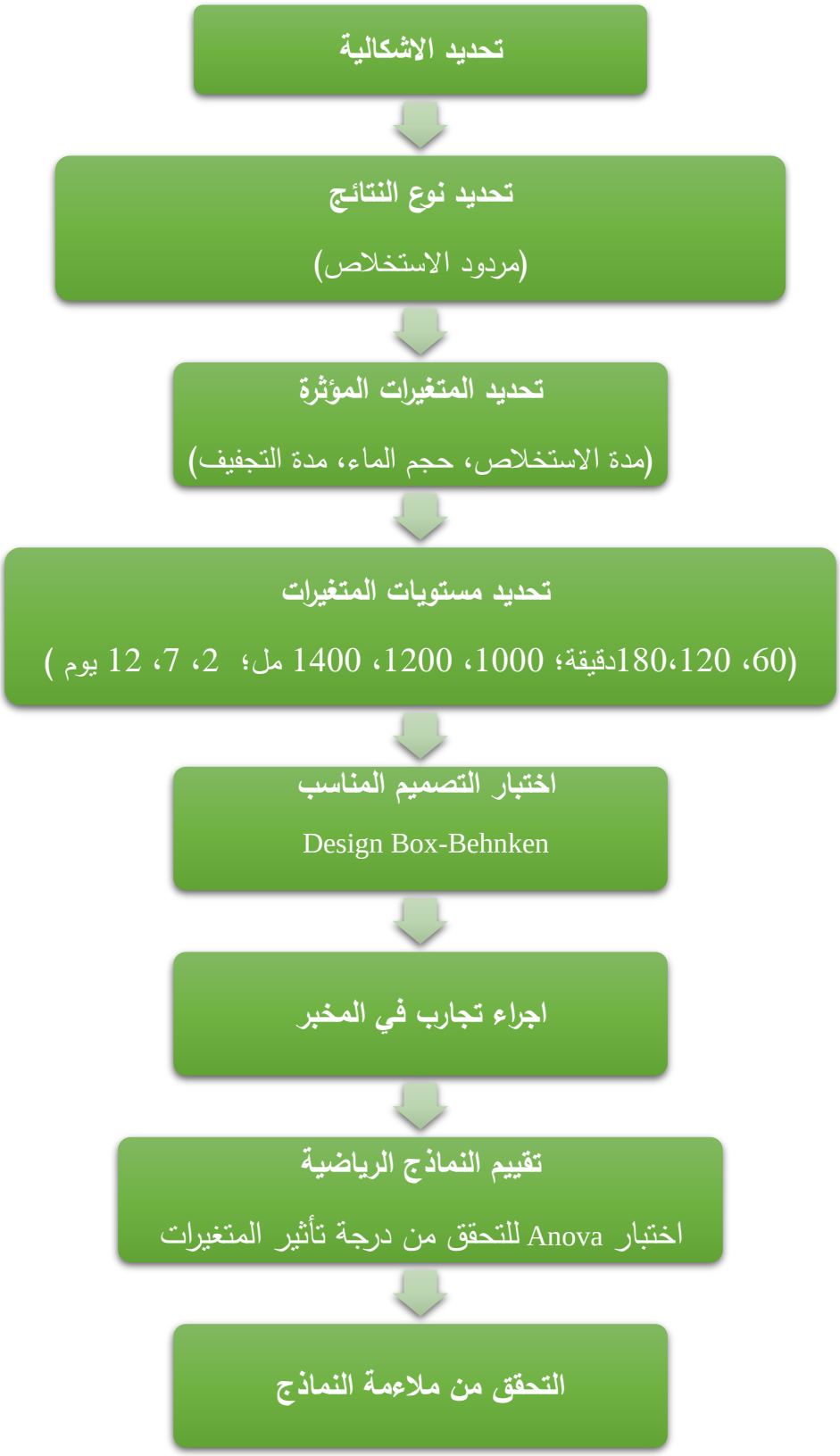
$$\text{Test d`humidité } (\%) = \frac{P_F - P_S}{P_F} * 100$$

2.IV طريقة تحسين مردود الاستخلاص باستعمال مخطط التجارب:

اعتمدنا في هذا العمل على برنامجين:

- Minitab.
- Design Expert.

بالخطة التجريبية التالية:



الشكل 20: رسم تخطيطي عام لطريقة لتحسين المردود باستعمال مخطط التجارب.

IV.1.2 تصميم التجارب(DOE):

هو طريقة منظمة ومخططة تستخدم لإيجاد العلاقة بين العوامل المختلفة التي تؤثر على موضوع الاختبار والمخرجات المختلفة [55]. يتم ذلك من خلال عدة عوامل على مستويات مختلفة متجمعة في تجربة واحدة بحيث يتم استخدامه لتحليل مشاكل معقدة مع العديد من العوامل المؤثرة في نفس الوقت بدلا من اختبار كل عامل على حدى، في تصميم التجارب تعديل عدة عوامل في وقت واحد لتقليل عدد الاختبارات مع إمكانية تحليل التفاعلات بين العوامل يتم ذلك باستخدام جداول اختبار[56] [57]. ومن أنواعها:

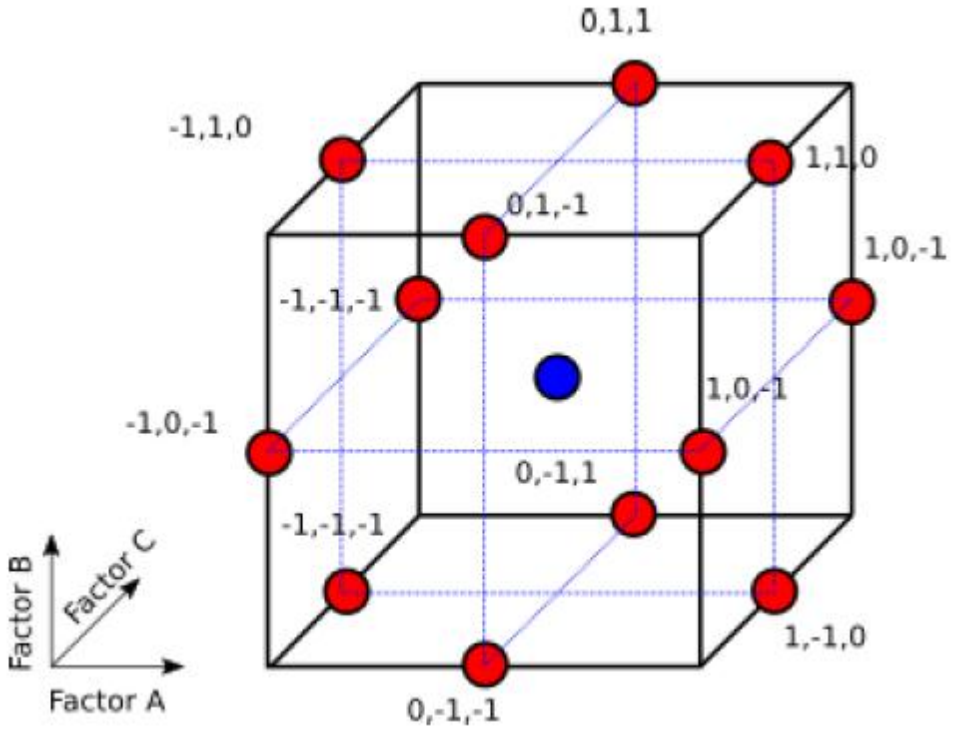
IV.1.1.2 منهجية سطح الاستجابة(RSM):

من أكثر الخطط استخداما لأنها تسمح بفحص جميع العوامل وكذا التأثيرات المشتركة التي تعطي نماذج بسيطة ولكنها كافية. هناك العديد من الحالات التي يكون فيها من الضروري الحصول على نماذج جيدة للظواهر المدروسة، التي تفرض الانتقال إلى نماذج رياضية من الدرجة الثانية.

النموذج الرياضي المفترض من مخطط سطح الاستجابة هو نموذج من الدرجة الثانية (تربيعي) كما يسمح لنا بمعرفة التأثيرات المشتركة بين العوامل [58] [59].

IV.1.1.1.2 تصميم(BBD) Box-Behnken:

عبارة عن مصفوفة اختبار مصممة خصيصا لمنهجية سطح الاستجابة، في تصميم Box-Behnken تكون مستويات العوامل في منتصف الحواف (النقاط الحمراء) وفي وسط النقطة المركزية (النقطة الزرقاء)، غالبا ما يستخدم هذا الجدول في RSM لبناء سطح استجابة لكل عامل ثلاث مستويات مطلوبة[60] .



الشكل 21 : رسم بياني لتصميمBox-Behnken [61].

3.2.IV النموذج الرياضي المفترض:

النموذج الرياضي المستخدم في خطة Box-Behnken لثلاثة عوامل هو نموذج تربيعي يربط الاستجابة بالعوامل [59]:

$$\Upsilon = \gamma_{\circ} + \sum_{i=1}^{3} \propto_i \mathbf{X}_i + \sum_{i=1}^{3} \propto_{ii} \mathbf{X}_i^2 + \sum_{i \neq j=1}^{3} \propto_{ij} \mathbf{X}_i \mathbf{X}_j$$

Y: هي الاستجابة أو كمية الفائدة و يتم قياسه أثناء التجربة و يتم الحصول عليه بدقة معينة.

$X_i\, X_j$: تمثل على توالي مستويات المتغيرات المؤثرة.

$\alpha_i\ \alpha_{ii} \alpha_{ij}$: هي معاملات النموذج الرياضي المعتمد مسبقا، انها غير معرفة يجب حسابها من نتائج التجارب.

4.2.IV تحسين معاملات استخلاص الزيوت الطيارة:

هناك العديد من العوامل التي تؤثر على استخلاص زيوت طيارة: مدة الاستخلاص، درجة الحرارة، حجم الماء ومدة التجفيف...الخ.

قمنا في عملنا باختيار المتغيرات التالية (جدول7) لتحسين عوامل استخلاص الزيوت الطيارة اعتمادا على تصميم Box-Behnken المستخدم، تم اجراء الاختبارات بما في ذلك ثلاثة اختبارات مكررة (120 دقيقة، 1200 مل، 7 أيام) في النقطة المركزية والتي تسمح بتقييم الخطأ.

جدول 7: مستويات التصميم التجريبي لمختلف المتغيرات المؤثرة.

المتغيرات المؤثرة	مستوى المتغيرات		
	−1	0	+1
مدة الاستخلاص(دقيقة)	60	120	180
مدة التجفيف(أيام)	2	7	12
حجم الماء (مليلتر)	1000	1200	1400

بعد تحديد المتغيرات الثلاث واختيار التصميم Box-Behnken نحصل على المصفوفة التالية:

جدول 8:مصفوفة تصميم Box Behnken.

اختبارات	مدة الاستخلاص (دقيقة)	مدة التجفيف (أيام)	حجم الماء (مليلتر)
1	60	2	1200
2	180	2	1200
3	60	12	1200
4	180	12	1200
5	60	7	1000
6	180	7	1000
7	60	7	1400
8	180	7	1400
9	120	2	1000
10	120	12	1000
11	120	2	1400
12	120	12	1400
13	120	7	1200
14	120	7	1200
15	120	7	1200

5.2.IV مصطلحات الإحصاء لتحليل تباين النموذج:

- **Valeur P:** الاحتمال الذي يقيس درجة اليقين التي يمكن من خلالها ابطال فرضية العدم، تسمح الاحتمالات المنخفضة بابطال فرضية العدم بمزيد من اليقين. يعتبر المتغير مؤثر على التجربة كلما كانت قيمة $p< 0.05$، وكلما قلت قيمة p كلما كان تأثير المتغير أكبر.
- **R^2(carré):** يعتبر R^2 لمجموع مربعات انحرافات الاختبار عموما نسبة المجموع الكلي لمربعات الانحرافات في متغير الاستجابة لمجموعة بيانات الاختبار التي يشرحها النموذج.
- **R^2 (ajust):** مجموع الانحراف المعدل للمربعات R^2 هو نسبة الانحراف للاستجابة لمجموع المربعات التي يشرحها النموذج.
- **R^2 (prév):** نسبة التوقع للنموذج.

الفصل الخامس:

النتائج والمناقشة

1.V نتائج المردود:

جدول 9: نتائج المردود لتصميم Box Behnken.

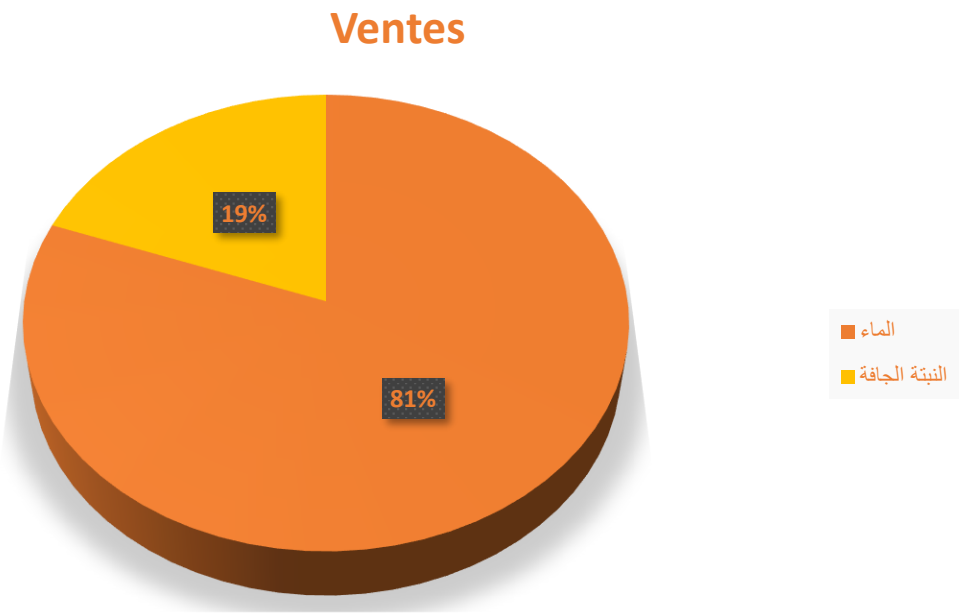
اختبارات	مدة الاستخلاص (دقيقة)	مدة التجفيف (أيام)	حجم الماء (مليلتر)	المردود (%)
1	60	2	1200	0.2227
2	180	2	1200	0.6415
3	60	12	1200	0.1510
4	180	12	1200	0.9034
5	60	7	1000	0.2688
6	180	7	1000	1.0532
7	60	7	1400	0.2334
8	180	7	1400	0.8716
9	120	2	1000	0.0844
10	120	12	1000	0.4455
11	120	2	1400	0.4020
12	120	12	1400	0.7018
13	120	7	1200	0.7667
14	120	7	1200	0.6532
15	120	7	1200	0.6072

نتائج اختبار الرطوبة:

جدول 10: نتائج اختبار الرطوبة لنبتة *Anacyclus clavatus*.

اليوم	1	2	4	5	7	8	12
وزن المادة النباتية (غ)	200	154.82	67.71	55.28	40.61	38.9	38.73

من خلال النتائج تبين أن النبتة تحوي نسبة كبيرة من الرطوبة (الماء)، مما يعني أن 38.73 (غ) تمثل كتلة المادة الجافة التي تم استخدامها بالفعل من أجل استخلاص الزيت العطري.



الشكل 22: مستوى الرطوبة للنبتة.

2.V نتائج الخصائص الفيزيوكيميائية للزيت العطري:

لون الزيت الأساسي أصفر فاقع مع رائحة عشبية لطيفة، وتتلخص قيم الpH، معامل انكسار والكثافة لزيت الأساسي لنبتة *Anacyclus clavatus* في الجداول التالية:

جدول11 : نتائج الخصائص الفيزيوكيميائية للزيت العطري.

قيمةpH	معامل الانكسار	الكثافة
5	1.5085	0.897

3.V تحسين مردود المستخلص:

1.3.V تحليل تباين النموذج في إنتاجية المستخلصات:

تم تقييم تعديل دالة الاستجابة والبيانات التجريبية والخطية والتأثير التربيعي للمتغيرات المؤثرة وتفاعلاتها ومعاملات الانحدار على متغيرات الاستجابة تحليل (ANOVA).

جدول 12: تحليل تباين نموذج سطح الاستجابة التربيعية للمردود الاستخلاص.

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	**4**	**1,07342**	**0,268354**	**16,47**	**0,000**
Linéaires	**3**	**0,94744**	**0,315814**	**19,38**	**0,000**
temps EX	**1**	**0,84097**	**0,840975**	**51,61**	**0,000**
temps SE	**1**	**0,09055**	**0,090546**	**5,56**	**0,040**
Volume	**1**	**0,01592**	**0,015922**	**0,98**	**0,346**
Carré	**1**	**0,12597**	**0,125972**	**7,73**	**0,019**
temps SE*temps SE	**1**	**0,12597**	**0,125972**	**7,73**	**0,019**
Erreur	**10**	**0,16293**	**0,016293**		
Inadéquation de l'ajustement	**8**	**0,16214**	**0,020268**	**51,34**	**0,019**
Erreur pure	**2**	**0,00079**	**0,000395**		
Total	**14**	**1,23635**			

S	R carré	R carré (ajust)	R carré (prév)
0,127646	86,82%	81,55%	65,95%

كان النموذج مهما جدا (فعال) نظرا لقيمة احتمال منخفضة $P = 0.001 < 0.05$ كما هو موضح بواسطة ANOVA لنماذج الانحدار.

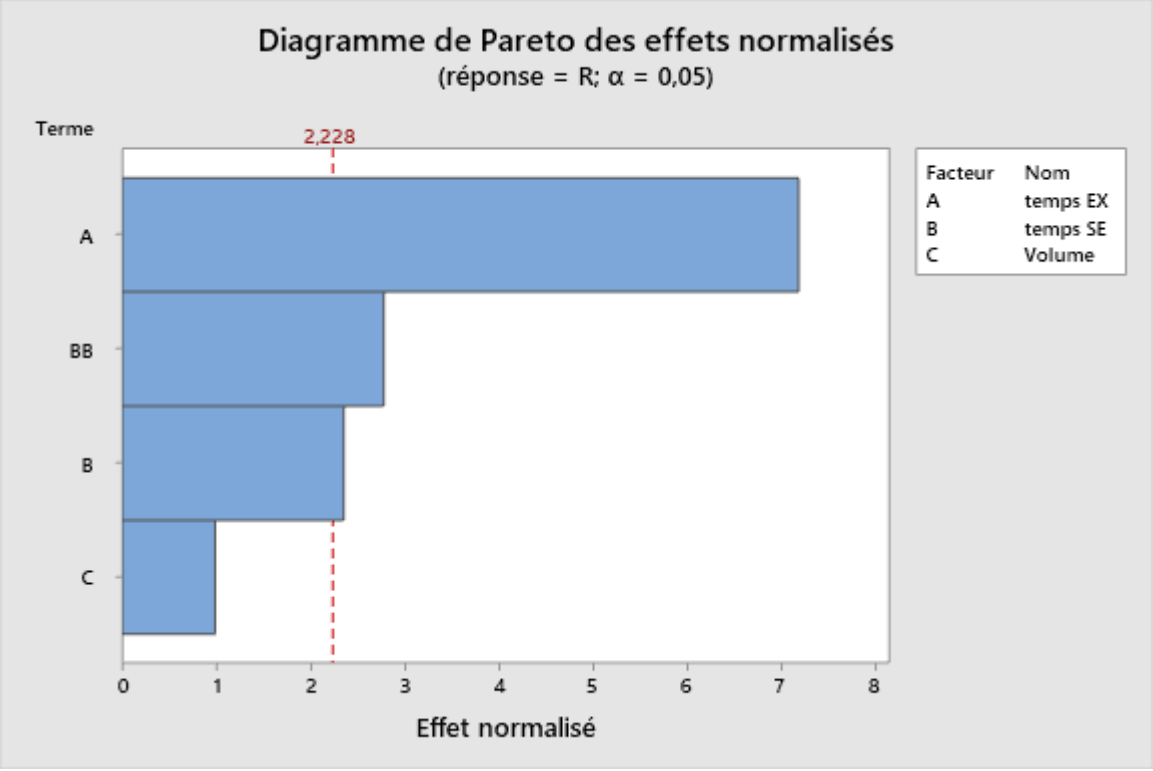
تم استخدام معامل التحديد R^2 ودلالة عدم الملاءمة للتحقق من ملاءمة النموذج وكفايته. كانت قيمةR^2 لنموذج انحدار إنتاجية المستخلص 86.82% قريبة من 1، ونسبة التوقع تصل الى 65.95% التي تعتبر جيدة الى حد ما.

هذا يشير الى أن نموذج كثير الحدود المتوقع من الدرجة الثانية قد حدد السلوك الفعلي للنظام بشكل جيد وفقا لنتائج تحليل التباين في نموذج سطح الاستجابة التربيعية لحاصل المستخلص (جدول12).

يمكن تصنيف العوامل المدروسة وفقا لتأثيراتها وأهميتها على النحو التالي:

مدة الاستخلاص $P < 0.0001$، التأثير التربيعي لمدة التجفيف $P = 0.019$، مدة التجفيف $P = 0.040$، حجم الماء $P = 0.346$.

تتلخص جميع التأثيرات وأهميتها في المخطط التالي:



الشكل 23: مخطط Pareto للتأثيرات الطبيعية.

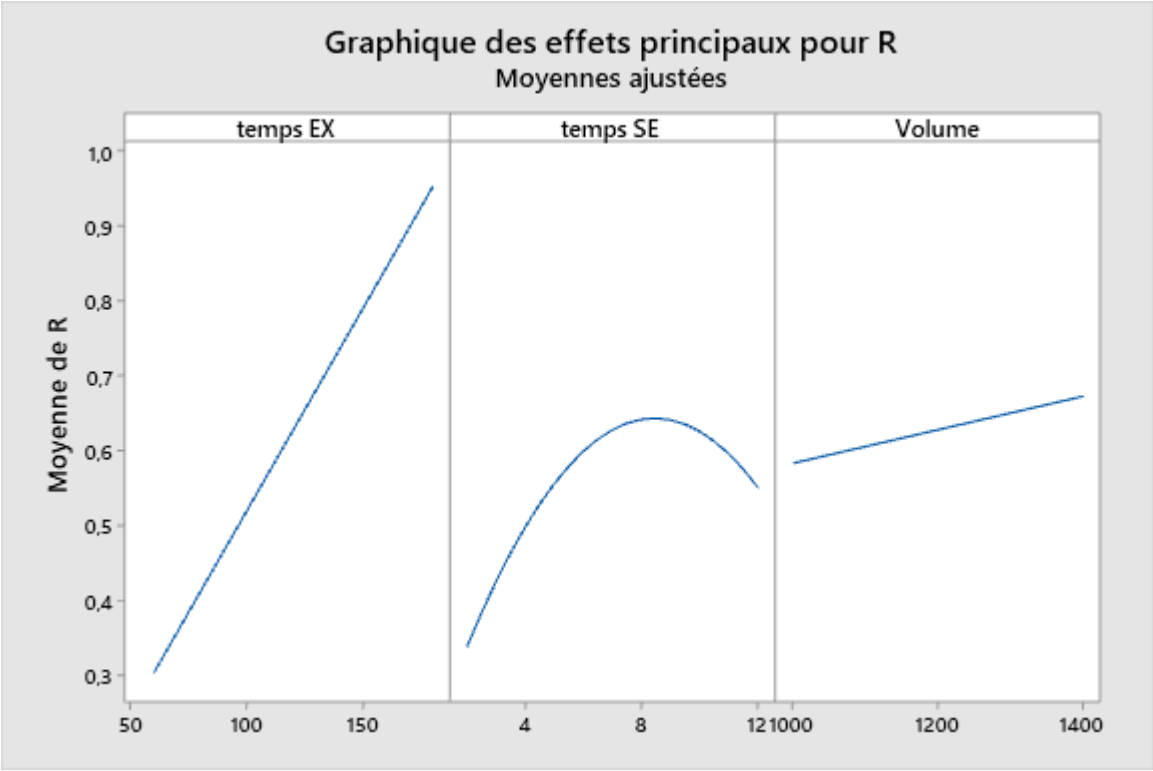
2.3.V المعادلة الرياضية للنموذج:

بعد تحسين وإهمال المتغيرات التي ليس لها أهمية تحصلنا على المعادلة المحصور في المجال المدروس كالتالي:

R=-0,797+ 0,005404 temps EX+ 0,1241 temps SE+ 0,000223 Volume

- 0,00735 temps SE*temps SE.

3.3.V منحنى التأثيرات الرئيسية على المردود:



الشكل 24: منحنى التأثيرات الرئيسية على مردود استخلاص نبتة *A.clavatus*.

منحنى 1: تأثير وقت الاستخلاص على المردود.

نلاحظ أن له تأثير خطي موجب حيث يبلغ تأثيره عند 180 دقيقة لوحده بالتقريب 0.7% من مردود الاستخلاص، نفسر هذه النتائج أن حركية الاستخلاص في زيادة مع الزمن.

منحنى 2: تأثير مدة التجفيف على المردود.

نلاحظ أن له تأثير على شكل قطع مكافئ أي له تأثيرين من (2-8) يوم يكون في زيادة ومن (8-12) يوم يكون في نقصان، أي له قمة حدية عند اليوم الثامن تبلغ 0.6%.

هذه نتائج تتطابق مع تفسير العلمي الذي ينص على أن مدة التجفيف مرتبطة باستقلاب النبتة بعد قطفها تطرح الخلايا الزيت بشكل كبير كعامل دفاعي حتى تصل للموت النهائي للخلايا فينخفض المردود بشكل ملحوظ.

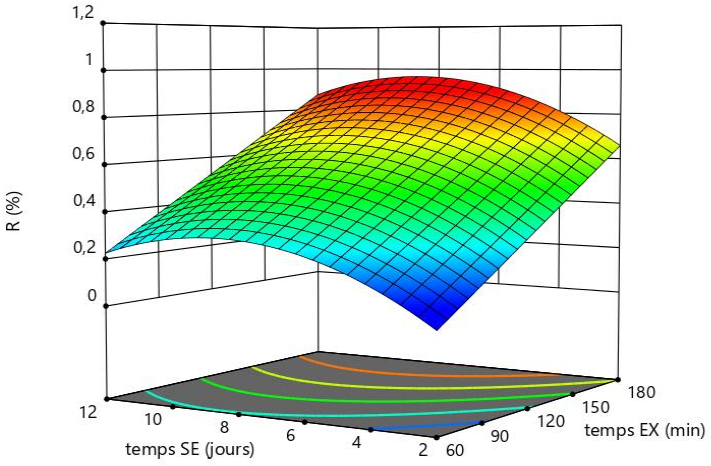
منحنى 3: تأثير حجم الماء على المردود.

نلاحظ أن له تأثير خطي بميل ضعيف من (0.55-0.64) %.

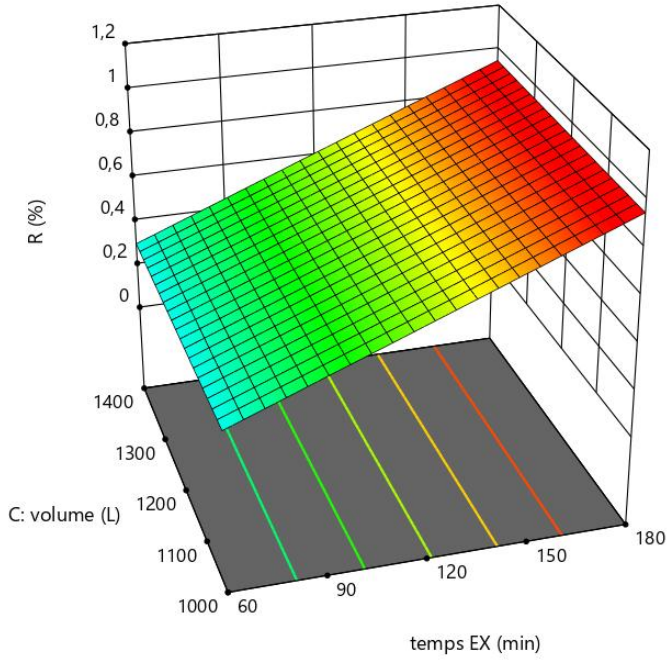
4.3.V تحليل سطح استجابة المستخلص الخام:

تظهر مخططات سطح الاستجابة تأثير عاملين وتثبيت العامل الثالث أي ابقائه عند مستوى الصفر وذلك في آنٍ واحد.

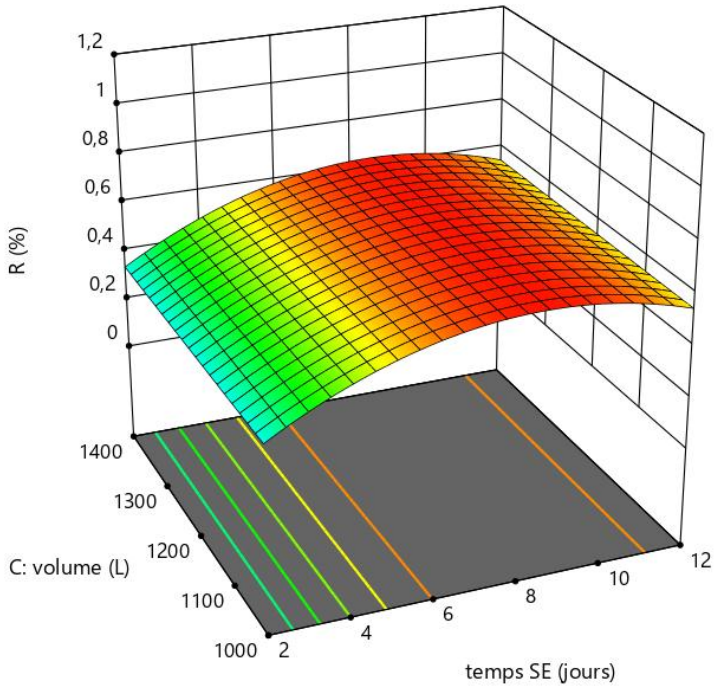
من خلال النتائج المتحصل عليها نجد أن نسبة مردود الزيت العطري المستخلص يتراوح بين (0.2-1) %.



الشكل 25: مخطط سطح الاستجابة يوضح تأثير مدة الاستخلاص ومدة التجفيف بتثبيت حجم الماء وذلك في آنٍ واحد.



الشكل 26: مخطط سطح الاستجابة يوضح تأثير مدة الاستخلاص والحجم بتثبيت مدة التجفيف في آن واحد.



الشكل 27: مخطط سطح الاستجابة يوضح تأثير الحجم ومدة التجفيف وتثبيت مدة الاستخلاص في آن واحد.

❖ ان الزيت العطري يتأثر بمدة الاستخلاص بشكل كبير، أي كلما زادت مدة الاستخلاص زاد المردود، تناسب طردي.

5.3.V التحقق من النموذج إنتاجية المستخلص:

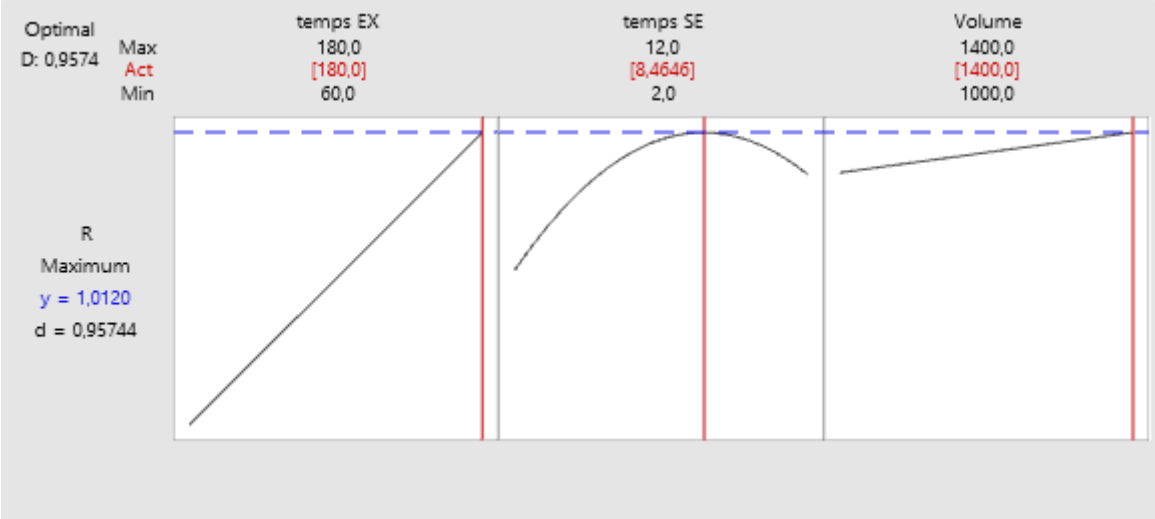
كانت شروط إنتاجية المستخلص الخام المثلى التي تم الحصول عليها باستخدام النموذج كما يلي:

مدة الاستخلاص (180 دقيقة)، مدة التجفيف (8-9 أيام)، حجم الماء (1400 مل).

في ظل هذه الشروط المردود الأمثل يبلغ % 1.0120 =R، لتحسين النموذج الرياضي المتوقع والتحقق منه تم اجراء التجربة في نفس الظروف المثلى حيث كانت القيمة الناتجة 1.0532% =R.

جدول 13: الشروط المثالية، قيمة المردود المتوقعة و التجريبية للاستخلاص .

الشروط المثلى			مردود المستخلص	
مدة الاستخلاص (دقيقة)	مدة التجفيف (أيام)	حجم الماء (مل)	المردود التجريبي %	المردود الأمثل %
180	8.4646	1400	1.0532	1.0120



الشكل 28: منحنى التأثيرات الرئيسية في ظل الشروط المثالية للاستخلاص.

✓ هذا يشير الى أن النموذج مناسب تماما لاستخلاص الزيت العطري من نبتة *Anacyclus Clavatus* في الشروط المثلى والنموذج المصمم جيد للتنبؤ بالحالة المثلى للاستخلاص.

4.V مناقشة نتائج الفاعلية المضادة للأكسدة:

من خلال (Hamza.2013) تبين أن الميثانول أفضل مذيب لاستخلاص عينات الأزهار، ومنه لتقليل امتصاص DPPH بنسبة 50% كان النشاط المضاد للأكسدة من مستخلصات الأوراق و السيقان أعلى من مستخلص الزهور.

من خلال (Hamza.2014) تضمنت هذه الدراسة النشاط المضاد للأكسدة للمستخلصات التي تم الحصول عليها باستخدام 4 طرق مختلفة. وجد أن المستخلص الذي تم الحصول عليه باستخدام طريقة HRE أظهر فاعلية مضادة الأكسدة أعلى من الطرق الأخرى. ترتبط هذه النتائج بدرجة الحرارة وطريقة التسخين المستخدمة والتي تلعب دورا مهما في استخلاص المركبات المختلفة النشطة بيولوجيا. تثبت هذه النتائج أنه يمكن استخدام نبتة *Anacyclus clavatus* في العديد من التطبيقات والصناعات الغذائية والصيدلانية كمنتجات ذات قيمة طبيعية.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة:

كانت النباتات الطبية ولازالت محط اهتمام العلماء بغية اكتشاف مواد طبيعية فعالة تستعمل في الطب والصيدلة والتجميل، حيث أن أكثر من نصف سكان الكرة الأرضية يستعملون هذه الأدوية وأكثر مواد التجميل رواجا مصنوعة من المواد الطبيعية.

بهدف معرفة بعض هذه المواد قمنا بدراسة تجريبية لنبات *Anacyclus clavatus* نظرا لندرة الدراسات عنه وتشابه مورفولوجي مع نبات البابونج؛ قمنا باستخلاص الزيت العطري للنبتة كاملة بواسطة جهاز التقطير المائي من نوع كليفنجر. تم التوصل من خلال تصميم التجارب (BBD) الى معرفة جملة من العوامل المثالية التي تجعل مردود الاستخلاص مثالي للزيوت الأساسية، حيث كانت قيمة المردود الأمثل بعد التحسين % 1.0120 =R في الشروط التجريبية التالية: مدة الاستخلاص (180 دقيقة)، مدة التجفيف (8-9 أيام) وحجم الماء(1400مل).

كما قمنا بدراسة نظرية من خلال مقالات سابقة بخصوص الفاعلية المضادة للأكسدة للنبتة حيث بينت النتائج أن الفاعلية المضادة للأكسدة لمستخلص الميثانول للزهور أفضل من مستخلص الأسيتون للأوراق والسيقان، وكذلك المستخلص الميثانولي بتقنية HRE له فاعلية أحسن من طرق (CSE. MHE. CME).

كما ساهمت هذه الدراسة في تسليط الضوء على جملة العوامل التي من شأنها التأثير على مردود الزيوت الأساسية لنبتة *Anacyclus clavatus*، فاختيار مدة الاستخلاص وكذلك مدة التجفيف يساعد على تحسين المردود مع إمكانية التحكم في التركيب الكيميائي، وهذا ما يساهم في الحصول على الكمية والنوعية المناسبة لاستعمالها التجريبي من أجل دراسة معمقة لفاعليتها.

من الأسباب التي جعلتنا نختار هذا التصميم (BBD) أنه يعمل تحسين على تحسين، لهذا نأمل أن تتم هذه الدراسة على عوامل ومتغيرات أخرى بطرق استخلاص مختلفة، من أجل المزيد من تحسين المردود على نبتة *Anacyclus clavatus*.

قائمة المراجع

قائمة المراجع العربية:

[1] م. فكري و د. عمران، النباتات الطبية والعطرية واستخداماتها الطبية، p. 22.

[2] . ا. هـ. محمد و ع. ا. عبد الله ، النباتات الطبية و العطرية كيميائها، انتاجها و فوائدها، منشأة المعارف بالاسكندرية مصر ، 2003، p. 80.

[3] م. الجبر، بحث و تحديد نواتج الأيض الثانوي لنبات القات *catha edulis* من العائلة *astraceae* و نبات البوليكاريا pulicaria و تقييم الفعالية البيولوجية، مذكرة دكتوراه ، كلية العلوم الدقيقة قسم الكيمياء : جامعة منتوري قسطينة ، 2010.

[5] ع. م. حمزة، النباتات الطبية العالمية وصفها مكوناتها، استعمالاتها وزراعتها، منشأة المعارف جلال جزي و شركاؤه، 2006، pp. 7-9.

[6] ح. غسان ، ح. ح. الميمي و م. ق. روالا ، علم العقاقيم الطبعة الثانية، مكتبة دار الثقافة للنشر و التوزيع عمان- الأردن ، 2009.

[8] س. زردومي ، دراسة تشريحية و دراسة النشاطية الضد بيكترية و الضد تأكسدية لزيتها الأساسي، مذكرة ماجستير ، كلية علوم الطبيعية و الحياة قسم البيولوجيا و البنية النباتية: جامعة فرحات عباس سطيف، 2015.

[12] ج. حمادة، تقنيات الفصل الفيزيوكيميائية، الجزء الأول المحرر، مطبوعة محاضرات تقنيات الفصل الفيزيوكيميائية، كلية الرياضيات و علوم المادة قسم الكيمياء: جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017-2018.

[13] م. ع. ابو شعر ، طرائق الاستخلاص و تحليل الدهون في الأغذية، الجزء الأول المحرر

[14] آ. بن سبوط، الجزيئات الحيوية الفعالة عند حقيقيات النواة، مطبوعة دروس موجهة لطلبة سنة أولى ماستر بيوكيمياء الجزيئات الحيوية الفعالة و تطبيقاتها، 2017-2018.

[15] ح. أوماية و ف. ا. دليل، الدراسة الفيتوكيميائية والفاعلية امضادة للأكسدة لنبات طبي من العائلة الشفوية الضرم الزغبي، مذكرة ماستر، كلية الرياضيات و علوم المادة : جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2020.

[17] ل. زعيتر، تحديد المكونات الكيميائية لأطوار الكلوروفورم و الزيوت الأساسية لأنواع من العائلتين المركبة *compositeae* السيتية*cistaceae*، مذكرة دكتوراه: جامعة منتوري قسنطينة، 2006.

[18] ع. ا. عبادي، Extraction.composition. propriétés anti oxydantes et l activité biologique de lhuile essentielle de *Ruta graviolens L*. Brocchia cinerea collectée dans les régions saharienne، أطروحة دكتوراه، كلية الرياضيات وعلوم المادة: جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2019.

[19] ا. أمقران، استخلاص و تحليل الزيت الطيار لنبات cite de montpellier بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية المرتبطة بمطيافية الكتلة، مذكرة لنيل شهادة أستاذ التعليم الثانوي : المدرسة العليا للأساتذة القبة القديمة الجزائر، 2009.

[22] د. م. الفياض، استخلاص الزيوت من النباتات العطرية و الطبية، المركز الوطني للبحث و الارشاد الزراعي المملكة الاردنية الهاشمية، 2009.

[23] ا. العابد، دراسة الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلص القلويدات الخام لنبات الضمران *traganun nadatum*، مذكرة ماجستير، كلية الرياضيات و علوم المادة: جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2009.

[24] س. لايقة و م. مخلوف، دراسة التنوع الحيوي للفصيلة النجمية في محافظة اللاذقية، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، 2011، .301 .p

[25] ل. زعيتر، تحديد المكونات الكيميائية لأطوار الكلوروفورم و الزيوت الأساسية لأنواع من العائلتين المركبة((compostaeو السيستية ((*cistaceae*، أطروحة دكتوراه، كلية الرياضيات و علوم المادة : جامعة منتوري قسنطينة ، .2 .p

[26] م. س. فوزي ، مقدمة في تصنيف النباتات الزهرية، الدار الدولية للنشر و التوزيع القاهرة مصر، 1994، .194 .p

[28] ا. س. شكري، النباتات الزهرية نشأتها تطورها وتصنيفها، الطبعة الاولى المحرر، دار الفكر العربي مدينة نصرت، .614 .p

[38] ج. المقطري و ط. الكوري ، تقييم الفعالية المضادة للأكسدة لبعض المستخلصات الطبيعية وجاليت البروبيل في زيت النخيل المكرر، جامعة دمشق: مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية، 2011، p. 215.

[39] ش. رقية، Etude de l'activité antioxydante des fractions lipidiques et phénoliques des feuilles et des graines de Lawsonia inermis d'Algérie، أطروحة دكتوراه، كلية الرياضيات و علوم المادة: جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017.

[40] ا. هادف، المساهمة في دراسة الفعالية المضادة للأكسدة للزيوت العطرية والمستخلصات العضوية لأوراق نباتي *Origanum majoran L* و *Cymbopogon schoenanthus*، أطروحة دكتوراه، كلية الرياضيات و علوم المادة: جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2018.

[41] ش. بن ساسي، تقييم الفعالية المضادة للأكسدة و المضادة للبكتيريا للمركبات الفينولية لبعض أصناف التمور من منطقة وادي ريغ بطرق مختلفة، أطروحة دكتوراه، كلية الرياضيات و علوم المادة: جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2018.

[44] م. علاوي، الدراسة الفيتوكيميائية والتقييم الميكروبيولوجي لنبتتين من الفصيل الرمرامية تستعملان في الطب التقليدي الصحراوي : Haloxylon scoparium Pomel (Remth) Traganum nudatum (Thamran)، أطروحة دكتوراه، كلية الرياضيات و علوم المادة: جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2015.

قائمة المراجع الأجنبية:

[4] A. Chikhoune, *Huiles essenthielles de thym et dorigine,* INA, 2007.

[7] K. Rhayour, *Etude du mécanisme de l action bactiricide des huiles essensielles sur Esherichia coli. bacillus subtilis et sur mycobacterium phlei et mycobacterium fortuitum,* Thése doctorat, biologie cellulaire et moléculaire appliquée à l environnement et la santé: université sidi Mohemed ben abdellah, 2002.

[9] L. Véronique , *Toxicité des huiles essentielles,* These d état ecole nationale vérétrinaire : université Toulouse, 2001.

[10] L. Lakhdari, *Evaluation de l activité antibacterienne d huiles essentielles marocaine sur aggegatibacter actinomy cetemcomtans: etude in vitro,* These de doctorat, faculte de la vie et de la sante : université Mohemed V, 2015.

[11] S. Jouault, *La qualité des huiles essentilles et son influence sur leur efficacité et sur leur toxicité,* these pour obtenir le diplome d etat de docteur en pharmacie, faculte de pharmacie: université de orraine, 2012, p. 18.19.

[16] S. Hemwimon et A. Shotiprux, *Microwave assisted extraction of antioxidative anthraquinones from roots of morinda citrofila,* separation and purification technology , pp. 54-50.

[20] A. Benaissa, *Etude de la dégradation photocatalytique d un colorant synthétique et dun tensioactif,* these doctorat: universitè Mentouri constantine, 2011.

[21] J. Bruneton, *Pharmacognosie phytochimie plants médicinales,* 2 éme edition éd., technique documentation paris, 1993, p. 406.410.

[29] *https:www.florealpes.com/fiche_anacyclusclavatus..*

[30] Ref.elc, *anacyclus clavatus,* http://www.tela-botanica.org.

[31] H. Aliboudhar, N. Tigrine-Kordjani, N. Hanifi et B. Meklati, *Volatiles profiling and antioxidant activity evaluation of different parts of a medicinal plant: Anacyclus clavatus*, 2013, pp. 33-47.

[32] P. Quezel et S. Santa, *Nouvelle flore de l'Algérie et des régions*, paris Vol1011, 1963, pp. 571,1001.

[33] S. Adouane, *Etude ethnobotanique des plantes médicinales dans la région méridionale des aurès*, mémoire de magistère, faculte des science exactes et des sciences de la nature et de la vie : Université Mohamed Khider Biskra, 2016, p. 95.

[34] G. Benitez, M. Gonzales-Tejero et J. Molero-Messa, *Phaemaceutical enthnobotany in the western part of granada province (southern spain :ethnpharmacological synthesis*, J Ethnopharma, pp. 87-105.

[35] M. Pardo de santayana et R. Morales, *Ethnobotany in the new Europe:people health and wild plant resouurces*, Berghahn press, 2010, pp. 283-307.

[36] H. Aliboudhar et N. Tigrine-Kordjani, *Effect of extraction technique on the content and antioxidant activity of crude extract of Anacyclus clavatus flowers and their essential oil composition*, vol. 28, 2014, pp. 2140-2149.

[37] H. Aliboudhar, N. Tigrine-Kordjani et B. Youcef Meklati, *Competition of microwave-assisted hydro-distillation in highlighting volatile phytochemicals of Anacyclus clavatus species*, vol. 27, 2015, pp. 355-362.

[42] L. Msaddak, *Propriétés techno-fonctionnelles et substances bioactives de deux ingrédients alimentaires : cladodes du figuier de barbarie et feuilles de vigne*, Thèse de Doctorat, La Faculté des Sciences de Gabès: Université de Gabès, Tunisie, 2018.

[43] J. Pastre et N. Priymenko, «Intérêt des anti-oxydants dans l'alimentation des carnivores domestiques,,» 2017.

[46] M. El-Missiry, *ANTIOXIDANT ENZYME*, Croatia: Intech, 2012, p. 39.

[49] H. Aude, *Etude de la fonctionnalité alimentaire de plats industriels, Ecole Nationale upérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires,* Thèse de Doctorat: Universitè de lorraine, 2008, pp. 135-140.

[50] F. Sebti, *Caractérisation et activités biologiques d'un ligand chélateur des ions métalliques*, Thèse de doctorat: Faculte de Technologie, Université FERHAT ABBAS SETIF-1, 2018.

[51] D. a. al, *Antioxidant, Antimutagenic and Cytotoxic Properties of Essential Oil from Corchorus olitorius L,* Flowers and Leaf, Free Radicals and Antioxidants, 2016, pp. 34-41.

[52] J. Sumner, *the natural history of medicinal plants,* Timber press, 2000.

[53] X. Fernandez, *la chimie des huiles essentielles*, Tradition et innovation, 2017.

[54] G. Bilal, *Composition chimique. Activité antimicrobienne et antioxydante de trois plantes aromatiques*, Thèse de doctorat: Universite Kasdi Merbah–Ouargla, 2016.

[55] P. Krishnamurthy, p. Vengal Rao, S. Dahapal et P. Chinthamaneni,, *An updated review on "Miracle Tree": Moringa Oleifera. research journal of pharmacognosy and phytochemistry,* 10(1), Éd., 2018, pp. 101-108.

[56] M. Goleij et H. Fakhraee, *Response Surface Methodology Optimization of cobalt (Ii) and lead (Ii) removal from aqueous solution using mwcnt-Fe3o4 nanocomposite*, 36(5), Éd., Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (Ijcce), 2017, pp. 129-141.

[57] Y. Nuapia, E. Cukrowska, H. Tutu et L. Chimuka, *Statistical Comparison of Two Modeling Methods on pressurized hot water extraction of vitamin c and phenolic compounds from moringa oleifera leaves*, South African Journal of Botany, 2020, pp. 9-16.

[58] B. Ashrini et K. Varalakshmi,, *statistical optimization of media components by taguchi design and response surface methodology for enhanced production of anticancer metabolite by penicillium sp,* Jufp2. research journal of pharmacy and technology, 2019, pp. 463-471.

[59] J. Wang, B. Sun, Y. Cao, Y. Tian et X. Li, *optimisation of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from wheat bran,* Food Chemistry, 2008, pp. 804-810.

[60] M. Goleij et H. Fakhraee, *Response Surface Methodology optimization of cobalt (Ii) and lead (Ii) removal from aqueous solution using mwcnt-fe3o4 nanocomposite,* Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (Ijcce), 2017, pp. 129-141.

[61] F. Benkerrou, M. Amrane et H. Louaileche, *Ultrasonic-Assisted Extraction of Total Phenolic Contents from Phoenix dactylifera and evaluation of antioxidant activity: statistical optimization of pxtraction process parameters,* Journal of Food Measurement and Characterization, 2018, pp. 1910-1916.

الملخص:

يتضمن عملنا هذا دراسة تجريبية لنبات من العائلة المركبة *Anacyclus clavatus* حيث تم تحسين مردود استخلاص الزيت الأساسي بواسطة تصميم التجارب (BBD) وذلك باختيار ثلاثة متغيرات، أين أظهرت النتائج أعلى مردود بمقدار (R= 1.0120 %) في الشروط التجريبية التالية: مدة الاستخلاص (180 دقيقة)، مدة التجفيف (8–9 أيام) وحجم الماء(1400مل).

كما قمنا بدراسة ومناقشة دراسات سابقة بخصوص الفاعلية المضادة للأكسدة لنبتة *Anacyclus clavatus* ، حيث بينت النتائج أن المستخلص الميثانولي للزهور له فاعلية مضادة للأكسدة كبيرة خاصة عند استخلاصه بتقنية HRE.

الكلمات المفتاحية: *Anacyclus clavatus* ، تحسين المردود، الزيت العطري، تصميم التجارب (BBD) ، الفاعلية المضادة للأكسدة.

Abstract :

Our work includes an experimental study of a plant of Asteraceae family *Anacyclus clavatus* Where the yield extraction of essential oil has been improved by (BBD) By choosing three variables, Where the results show the highest yield (R=1.0120%) under the following experimental conditions: Extraction time (180 min), drying time (8-9 days), and the volume of water (1400 mL).

We also studied and discussed previous studies that included the antioxidant activity of the plant of *Anacyclus clavatus***,** The results showed that the methanolic extract of the flowers has a great antioxidant activity, especially when extracted with HRE technical.

Keywords: *Anacyclus clavatus*, yield optimization, essential oil, Box-Behnken Design (BBD), antioxidant activity.

Résumé :

Notre travail comprend une étude expérimentale d'une plante de la famille d' Asteraceae *Anacyclus clavatus.* où le rendement d'extraction de l'huile essentielle a été amélioré par (BBD) En choisissant trois variables, où les résultats montrent le rendement le plus élevé (R=1,0120%) dans les conditions expérimentales suivantes : Temps d'extraction (180 min), temps de séchage (8- 9 jours), et le volume d'eau (1400 mL).

Nous avons également étudié et discuté des études précédentes qui incluaient l'activité antioxydante de la plante d'*Anacyclus clavatus*. Les résultats ont montré que l'extrait méthanolique des fleurs a une grande activité antioxydante, en particulier qui est extrait avec la technique HRE.

Mots clés : *Anacyclus clavatus*, optimisation du rendement, huile essentielle, Box-Behnken Design (BBD), activité antioxydante.