فصل وتشخيص بعض المركبات الفينولية من المستخلص الايثانولي الخام للقشرة والخشب العصاري والقلبي لأشجار السبحبح *Melia azedarach L.* النامية في الموصل[+]

SEPARATION AND IDETIFICTION OF SOME PHENOLIC COMPOUNDS FROM ALCOHOLIC EXTRACT OF WOOD AND BARK OF *MELIA AZEDARACH* L. TREES GROWING IN MOSUL.

طلال قاسم التكاي [*] وليد عبودي قصير [**] أياد جاجان الداودي [**]

المستخلص :

تمت دراسة القشرة والخشب بنوعيه العصاري والقلبي لعمرين مختلفين (فتية وناضجة) من أشجار السبحبح *Melia azedarach L.* اذ استخدمت طريقة الاستخلاص التعاقبي بواسطة جهاز الاستخلاص المستمر(السوكسليت) باستعمال أربعة مذيبات مختلفة القطبية لغرض الحصول على مستخلص خام خالي من الدهون والشوائب. استعملت تقنية كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء (HPLC) لغرض تشخيص نوع المركبات والنسب المئوية لتواجدها في المستخلص الايثانولي الخام وقد تباينت كل من القشرة والخشب العصاري والخشب القلبي في نوعية المركبات المفصولة وعددها ونسبها المئوية ومساحة كل منحني والتي تمثل صورة لتركيز المركبات المفصولة و لكلا العمرين، وقد تم تشخيص المركبات التالية :

Gallic acid, Resorcinol , Quercetin ,Salicylic acid , Hydroxy cinnamic acid،Coumarin

Abstract :

Separation of some phenolic compounds from bark ,sap and heart wood of young and mature *Melia azedarach* L. trees were carried out .Sequence extraction by four different polar solvents was done by using the Soxhlet in order to prepare free- fats, free- impurities crude extract. HPLC was used for separation , identification and determination of following phenolic compounds (Gallic acid, Resorcinol , Quercetin ,Salicylic acid , Hydroxy cinnamic acid and Coumarin) .The results showed a remarkable variation in the kind, number, percentage and the peak area (represented the concentration) of each separated compound.

المقدمة:

العائلة السبحبحية Meliaceaeعائلة خشبية منتشرة بشكل واسع في المناطق الاستوائية وشبه الاستوائية كما أنها تتغلغل قليلا في المناطق المعتدلة وهي تعيش في بيئات متفاوتة من الغابات المطرية والمنكروف والمناطق شبه الصحراوية، ويعتبر خشبها من بعض أفضل أنواع الأخشاب في العالم، تعتبر أسيا الموطن الأصلي لشجرة السبحبح *Melia azedarach* L. لكنه ينتشر في مختلف مناطق العالم حيث يتواجد في شمال وجنوب استراليا وفي إفريقيا وجنوب أوربا

[+] تاريخ استلام البحث ٢٠١١/١٠/١٠ ، تاريخ قبول النشر ٢٠١٢/٤/٢٣ .

[*] مدرس مساعد/ كلية الزراعة والغابات/ جامعة الموصل

[**] استاذ/ كلية الزراعة والغابات/ جامعة الموصل

١ البحث مستل من اطروحة الدكتوراه .

وشمال أمريكا وجنوب أمريكا اللاتينية ،وذلك لقدرته العالية على تحمل الحرارة والجفاف ولتكيفه للعيش في ترب تتباين في محتواها الرطوبي بشكل واسع، ونظرا لقدرته العالية على حماية نفسه من الأعداء الطبيعية للنباتات فقد تمكن من البقاء والمنافسة ،وللسبحبح القدرة على العيش في بيئات متباينة حيث يمكنه النمو عند مستوى سطح البحر وفي جبال الهملايا (موطنه الأصلي في الهند)، كما ينمو على ضفاف الأنهار وفي المناطق الجافة، وهو يعمل على تغيير كيمياء التربة حيث يزيد من حامضيتها ويحسن محتواها من النيتروجين، وينتج السبحبح كميات كبيرة من الثمار والبذور التي تتناولها الطيور وتعمل على توسيع رقعة انتشاره، وتختلف سمية الثمار من بيئة إلى أخرى حيث تعتبر صالحة للأكل في الأرجنتين بينما تعتبر سامة قاتلة في مناطق أخرى [1].

أدى التنوع الجغرافي إلى تباين واسع في العديد من الصفات حيث تحوي أشجار العائلة السبحبحية على مدى واسع من المركبات الكيميائية مما يجعلها مصدر هائل للمركبات الفعالة [2]، وقد تمت الاستفادة من هذه المركبات الفعالة في مجالات واسعة جدا فيما يخص حماية الإنسان والحيوان والنبات وعلوم الطب والصيدلة [6-3]، وقد أبدت العديد من المركبات مدى واسع من الخواص الحيوية [7,8]، وبما أنها نواتج طبيعية فهي غير ضارة للحيوانات والأعداء الحيوية للحشرات الضارة [9,10] كما أنها غير ضارة للبيئة لأنها ذات عمر قصير[10].

استعملت المركبات الكيميائية كبديل للمبيدات الصناعية ذات التأثير الضار للبيئة، ويمكنها أن تحل محل السموم المستعملة في حفظ الأخشاب، وقد تتفوق عليها من حيث التأثير [11,12].

يعتبر السبحبح من الأشجار سريعة النمو ذات الإنتاج الواسع حيث زرعت أشجاره في مناطق مختلفة من العالم لسد الاحتياجات المتزايدة من العجينة والورق والمنتجات الخشبية الأخرى [13]، تنتشر أشجار السبحبح في العراق من شماله والى جنوبه بشكل أشجار مزروعة على جوانب الطرق وفي الحدائق والمتنزهات، كما تتواجد في مشجر نينوى، وهو من الأشجار المدخلة.

تحتاج النباتات المركبات الفينولية لأنها تعمل كنظام دفاعي، ضد آكلات النباتات والميكروبات والفيروسات والنباتات المنافسة ولأغراض أخرى عديدة. تظم المركبات الفينولية عدة ألاف من المركبات (بضمنها أكثر من ٨١٥٠ من الفلافينويدات)، وهي إما فينولات أحادية أو ثنائية أو متعددة حيث تضم مدى واسع من التراكيب الكيميائية [14].

لقد وجد أن نباتات المناطق الاستوائية والمناطق المرتفعة تحتوي على نسبة عالية من الفلافينويدات مقارنة مع نباتات المناطق المعتدلة، إذ تشير الدراسات إلى أن السبب هو وجود زيادة من الضوء أو الأشعة فوق البنفسجية مما يؤدي إلى تحفيز الجينات[14].

إن تأثير هذه المركبات يعتمد على تركيزها، وتشير العديد من الدراسات إلى أن المركبات الفينولية ذات تأثير على مجرى مغذيات التربة العضوية وغير العضوية، إذ تدخل الفينولات المتعددة إلى التربة عن طريق الغسل لمختلف أجزاء النبات من الأعلى والى الأسفل أو من طبقة (الليتر) فوق وتحت سطح التربة، حيث تؤثر الفينولات بشكل مباشر على تركيب وفعالية الكائنات الحية التي تفكك المواد العضوية في التربة، وهي بذلك تؤثر على سرعة التفكيك وعلى دورة المواد الغذائية. لقد وجد أن أنواع مختلفة من الفينولات الذائبة مثل حامض الفريوليك وحامض الكاليك أو الفلافينويدات إما أن تعمل على تحفيز أو تثبيط إنبات السبورات ونمو الهايفات للفطريات.

تفرز بعض النباتات المتنافسة مركبات فينولية تعمل على تعطيل التعايش مع الفطريات وبالتالي تعطيل عملية التغذية والنمو [14]، حيث يمكن أن تسيطر بعض الأنواع على أنواع أخرى عن طريق تثبيطها كيميائيا.

تخضع العملية الدفاعية في النبات إلى سيطرة وراثية محكمة تتحفز عند إصابة النبات إذ تعمل معظم الدفاعات المضادة للفطريات على تثبيت البروتينات أو إيقاف تصنيع الأنزيمات. إن المركبات الفينولية المضادة للفطريات والتي تعمل كمضاد

حيوي، إما بسيطة أو متعددة وتتواجد في النبات بشكل مرتبط (غالبا مع سكر) غير فعال لان الفينول الحر يكون ساما للنبات وعند الحاجة إليها يعمل النبات على تحليله بواسطة الإنزيم glycosidase في مكان الإصابة وتصبح فعالة ضد الإصابة بدون الحاجة إلى تحفيز الجينات لتصنيع مضادات حيوية [14]، حيث أن الفينولات الموجودة قبل الإصابة يكون عملها التعقيم والتطهير ولكن عند الإصابة يجب أن يزداد تركيزها ومستوياتها لمقاومة الإصابة، إن الفينولات التي تعمل كمضادات للفطريات والتي تكون متواجدة مسبقا في النبات هي عبارة عن

Simple phenols, Phenolic acids, Flavonols, Dihydrochalcones, Flavones, تعد التانينات مضادات حيوية جيدة وهي تعمل على حفظ الخشب القلبي في أشجار المناطق المعتدلة وتعمل على تثبيط التحلل الإضافي الذي قد يصيب الخشب وبذلك تعيق من سرعة تطور الإصابة في النبات [14]، كما يمكنها أن تثبط عمل الإنزيمات التي تفرزها الفطريات.

المواد وطرائق العمل :

أسقطت ستة أشجار، ثلاث منها فتية بعمر سبع سنوات و الباقية ناضجة وبعمر ٤٥ سنة، وكانت الأشجار مزروعة على جانب الطريق في الحرم الجامعي لجامعة الموصل، وأخذت العينات على شكل أقراص بسمك عشرة سنتمترات عند مستوى الصدر(١,٣م) لكل شجرة ولكلا العمرين.

تهيئة النماذج :

أزيلت القشرة عن كل قرص، وفصل الخشب العصاري عن الخشب القلبي، ثم تركت لتجف هوائيا، بعد ذلك طحنت وغربلت (القشرة والخشب العصاري والخشب القلبي، لكلا العمرين)، وجمعت الدقائق التي مرت من خلال المنخل (٣٠ مش) واستقرت فوق المنخل (٥٠ مش).

طريقة الاستخلاص :

استخلصت العينات باستعمال جهاز الاستخلاص المستمر Continuous Soxhlet Apparatus [15]، وقد اخذ (٢٠) غراما من مسحوق العينات الآتية :-

YB , YS , YH
MB , MS , MH

(Y فتي ،M ناضج ،B قشرة ،S خشب عصاري ،H خشب قلبي).

وجرت عملية استخلاص كل عينة بشكل منفصل، إذ استعملت أربعة مذيبات مختلفة القطبية وبنفس التتابع الآتي :-

١- الايثر البترولي (٦٠-٨٠) م°.
٢- البنزين.
٣- الكلوروفورم.
٤- الايثانول (٩٥%).

(وقد استعملت الأرقام أعلاه كرموز للمذيبات وفقا لنفس الترتيب السابق)، استمرت عملية الاستخلاص حتى أصبح المذيب في جهاز الاستخلاص عديم اللون، ركزت المستخلصات تحت الضغط المخلخل باستعمال جهاز المبخر الدوار

(RotaryVacuum Evaporator)، للحصول على (٢٥ مل) من المستخلص الخام، وضعت العينات في قناني معتمة، وخفضت في الثلاجة، لحين إجراء العمليات اللاحقة.

التحلل ألحامضي :

أجريت العملية وفقا لطريقة [16] إذ تم اخذ (٥مل) من المستخلص الايثانولي الخام للعينات الآتية :-

YB4 , YS4 , YH4
MB4 , MS4, MH4

وضعت كل عينة على حدة في دورق، ثم أضيف إليها (٢٥مل) من حامض الهيدروكلوريك (1N)، وسخنت بدرجة حرارة (١٠٠م°) في حمام مائي لمدة ساعة، ثم وضعت في قمع الفصل :وأضيف إليها (٢ ×١٥ مل) خلات الاثيل مع الرج جيدا، عزلت الطبقة العليا (العضوية)، وجففت باستعمال كبريتات المغنيسيوم اللامائية، وأهملت الطبقة المائية السفلى.

فصلت المركبات الفينولية من المستخلص الايثانولي الخام لكل من القشرة والخشب العصاري والخشب القلبي للأشجار الفتية و الناضجة (كل على حده) وذلك باستخدام تقنية كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء في مختبرات كلية الزراعة والغابات في جامعة الموصل، بعد إعداد المحاليل القياسية لكل من Gallic acid و p-Hydroxybenzoic acid و Hydroquinone و Resorcinol و Catechol و Vanillic acid و Quercetin و Salicylic acid و Phenol و Hydroxy Ciannamic acid و Coumarin والتي حصل عليها من كلية العلوم والتربية والطب البيطري في جامعة الموصل وجامعة بغداد، حقنت٣ مايكروليتر من كل محلول قياسي في جهاز HPLC وباستعمال عمود الفصل C18 وقد استخدم الطور الناقل اسيتونيتريل : ماء (٨ : ٢) وبسرعة جريان ١،٣ مل/دقيقة وكشف عن المركبات عند طول موجي ٢٨٠ نانوميتر ونتج عن عملية الفصل رسم منحن لكل مركب من المركبات القياسية وكما موضح في جداول المنحنيات.

ثم اعتمدت قيم زمن الاحتباس للمركبات القياسية لمطابقتها مع قيم الاحتباس للمركبات التي فصلت من المستخلص قيد الدراسة، وذلك بعد أن حقنت في جهاز HPLC و فصلت المركبات عند ظروف الفصل المذكورة سابقا نفسها لمعرفة محتوى هذا المستخلص من المركبات الفينولية هدف الدراسة.

النتائج والمناقشة :

لقد تباينت كل من القشرة والخشب العصاري والخشب القلبي في نوعية المركبات المفصولة وعددها ونسبتها المئوية ومساحة كل منحن والتي تمثل صورة لتركيز المركبات المفصولة و لكلا العمرين، وقد شخصت المركبات الآتية :-

١- حامض الكاليك (Gallic acid) :

Gallic acid (3,4,5-Trihydroxybenzoic acid) مركب كيميائي واسع الانتشار في النباتات ومنها الأثل والسماق وشوارب الملك، ويستعمل قابضا ويمتلك خواصا مضادة للأكسدة [17]، يغسل هذا الحامض من الأوراق والقشرة بواسطة الأمطار ولدى وصوله إلى التربة يعمل على منع أو تحفيز سبورات أو هايفات الفطريات المتعايشة أو المهاجمة للجذور [18].

أ- لم يظهر هذا الحامض في قشرة الأشجار الفتية، في حين بلغت نسبة المئوية في الأشجار الناضجة ١١,٢٣%.

ب- لم يظهر هذا الحامض في الخشب العصاري للأشجار الفتية، أما في الأشجار الناضجة فقد بلغت النسبة المئوية له ١٠,٩٥ %.

ت– بلغت النسبة المئوية لهذا الحامض ٧,٦٦% في الخشب القلبي للأشجار الفتية، في حين لم يظهر في الأشجار الناضجة.

ويلاحظ أن مسالة تواجد هذا المركب معكوسة بين العمرين (جدول ١ لـ Gallic acid).

٢– الريسورسينول (Resorcinol) :

يعدا لـ Resorcinol من المركبات الفينولية الثنائية البسيطة.

أ– بلغت النسبة المئوية لهذا المركب ٥٣,٣٤% في قشرة الأشجار الفتية، أما في الأشجار الناضجة فقد بلغت ٥٣,٤٥ %.

ب– بلغت النسبة المئوية لهذا المركب ٦٢,٩٥% في الخشب العصاري للأشجار الفتية، أما في الأشجار الناضجة فقد بلغت٣٠,٧٣%.

ت– بلغت النسبة المئوية لهذا المركب ٢٦,٧٤% في الخشب القلبي للأشجار الفتية، أما في الأشجار الناضجة فقد بلغت ٥٦,٤٩ %.

يلاحظ أن النسب المئوية متساوية في القشرة وكان الفرق بمقدار الضعف في الخشب العصاري للأشجار الفتية و الخشب القلبي للأشجار الناضجة (جدول الـ Resorcinol).

٣– الكورسيتين (Quercetin) :

يعد الـ Quercetin من الـ Flavonoid aglycone وهو مثبط قوي لنمو الفطريات و يمنع تكون السبورات، و يؤدي دورا مباشرا في آلية المقاومة ضد الحشرات، قد يكون اللون ألكريمي للخشب العصاري عائد إلى وجود الكورسيتين ذو اللون ألكريمي، إن وجود لكورسيتين في غلاف البذرة وفي الجنين يؤدي إلى تثبيط الإنبات، ويوجد في القشرة والأوراق والجذور وقد يؤدي إلى تعطيل نمو وتغذية بعض الأنواع من النباتات المجاورة [18].

لقد ظهر هذا المركب في الخشب العصاري للأشجار الناضجة فقط وقد بلغت نسبته ٩,١٩ %.

٤– حامض السالسليك (Salicylic acid):

(٢–هيدروكسي حامض البنزويك) يوجد في مختلف النباتات مثل قشرة الصفصاف والقوغ، وهو في النبات يعد الهرمون (الوسيط) المسؤول عن مقاومة النبات للضغوط البيئية والهجمات المرضية [19,20]، وله خواص مضادة للفطريات [21]، إذ يمنع نمو الهايفات للفطريات التي تؤدي إلى موت النباتات الخشبية (الموت العكسي) وهو يعمل اعتمادا على تركيزه [18].

إن تركز المركبات الفينولية في جزء معين من النبات تعمل على حمايته من الأعداء التي تتغذى عليه [20]، يعد الـ salicylic acid من الهرمونات النباتية التي تعطي الإشارة لتنظم استجابة النبات للدفاع عن نفسه [22] إذ وجد أن إضافة حامض السالسليك إلى بعض الأعضاء أو مكان الإصابة يؤدي إلى زيادة إنتاج المركبات الفينولية في الخلايا البرانكيمية وفي مكان الإصابة و في الكامبيوم الوعائي [23,24,25]، لذلك يمكن استعماله لتعديل الخواص التشريحية والكيميائية للأشجار المضيفة ولاختبار مناعتها ضد الإصابات المرضية والحشرات [26,27]، وقد وجد أن أي زيادة في مستواه لها علاقة عكسية مع نمو يرقات الحشرات [18].

أ– بلغت النسبة المئوية لهذا الحامض ٤٤,٨٥% في قشرة الأشجار الفتية، أما في الشجار الناضجة فقد بلغت ١٩,٣٣ %.

ب- بلغت النسبة المئوية لهذا الحامض ٣٥,٨٠% في الخشب العصاري للأشجار الفتية، إما في الأشجار الناضجة فقد بلغت ٩,١٩%.

ت- بلغت النسبة المئوية لهذا الحامض ٨,٧٧% في الخشب القلبي للأشجار الفتية، أما في الأشجار الناضجة فقد بلغت ١٣,١٨%.

يلاحظ أن النسبة الأعلى وجدت في القشرة و الخشب العصاري للأشجار الفتية في حين وجدت في الخشب القلبي للأشجار الناضجة (جدول ١ لـ Salicylic acid).

٥- الهيدروكسي حامض السينامك (Hydroxy cinnamic acid) :

يعد الهيدروكسي حامض السينامك جزء من البوليمرات المكونة لجدار الخلية، ويعد من العوائق الفيزيائية ضد أكلات النباتات والجفاف والتأثيرات المتعددة الأخرى فقد لوحظ أن النباتات المصابة بالفطريات تحصل بها زيادة في نسبة اللكنين في جدار الخلية نتيجة لبلمرة للمركبات الفينولية وارتباطها مع بروتينات جدار الخلية، إن ترسب اللكنين على جدار الخلية يعيق نفوذ الفطريات إلى داخلها (عائق فيزيائي) كما أن وجود المركبات الفينولية المانعة أو المثبطة يعمل أيضا على منع دخول الفطريات (عائق كيميائي)، وقد أبدت مشتقات الفينايل بروبونويد خواص مانعة للتغذية [18]، كما أن وجوده في غلاف البذرة وفي الجنين يؤدي إلى تثبيط الإنبات وقد يؤدي إلى منع نمو النباتات المجاورة، إن وجود الـ Cinnamic acid ومشتقاته في النبات يعمل على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ويمنعها من الدخول إلى الخلية والوصول إلى النواة والتسبب بحصول طفرات ضارة آو موت الخلية [18].

أ- لم يظهر هذا المركب في قشرة الأشجار الفتية ،أما في الأشجار الناضجة فقد بلغت نسبته المئوية ٥,٣٥ %.

ب- لم يظهر هذا المركب في الخشب العصاري للأشجار الفتية، أما في الأشجار الناضجة فقد بلغت نسبته المئوية ٢١,١٣ %.

ت- بلغت النسبة المئوية لهذا المركب ٧,٩٨ %في الخشب القلبي للأشجار الفتية، أما في الأشجار الناضجة فقد بلغت ١٣,٧٨ %. يلاحظ عدم ظهور هذا المركب في قشرة وخشب الأشجار الفتية وقد وجد أن نسبته المئوية هي الأعلى في الأشجار الناضجة(جدول ١ لـ Hydroxy cinnamic acid) .

٦- الكومارين (Coumarin) :

لقد وجد أن الفينولات في جدار الخلية ومن ضمنها الـ Coumarin تعمل على تثبيط نمو الفطريات، كما أن وجوده في غلاف البذرة وفي الجنين يؤدي إلى تثبيط الإنبات، ويوجد في القشرة والأوراق والجذور وقد يؤدي إلى تعطيل نمو وتغذية بعض الأنواع من النباتات المجاورة (Allelopathy)[18,27].

أ- بلغت النسبة المئوية لهذا المركب ٠,٠٦% في قشرة الأشجار الفتية، ولم يظهر في الأشجار الناضجة.

ب- بلغت النسبة المئوية لهذا المركب٠,٠٣ % في الخشب العصاري للأشجار الفتية ،أما في الأشجار الناضجة فقد بلغت ٧,٧٩ %.

ت- لم يظهر هذا المركب في الخشب القلبي للأشجار الفتية، أما في الأشجار الناضجة فقد بلغت النسبة المئوية له ٣,٨٥ %.

يلاحظ أن النسبة الأعلى وجدت في قشرة الأشجار الفتية والخشب العصاري والقلبي للأشجار الناضجة (جدول ١ لـ Coumarin).

تؤدي الفينولات دورا مهما في التمثيل الحيوي للنبات كما تعمل على حمايته من الضغوط والتأثيرات الخارجية، وتنظم انتقال الاوكسين في النبات وهي بذلك تؤدي دورا مهما في تطور النبات، وتشارك جميع أنواع الفينولات (مشتقات الهيدروكسي بنزويك اسيد و مشتقات الهيدروكسي سينامك اسيد) الفلافونويدات والفلافونات المتعددة وغيرها في آلية المقاومة [28] و يلاحظ أن الأنواع تتباين في قدرتها على مقاومة الأمراض [29,30] نتيجة لتباين محتواها من الفينولات [18,31,32]، كما أن وجود المركبات الفينولية هو الذي يعطي الخشب القلبي اللون البني [33].

لقد تباينت الأعمار فيما بينها بالنسبة لنوع وعدد المركبات المفصولة والنسبة المئوية لها وذلك بالنسبة لكل من القشرة والخشب العصاري والخشب القلبي، ويؤثر في ذلك عدد من العوامل منها العمر، فقد وجدت تغيرات في المحتوى الكلي للفينولات بتغير العمر [34,35]، وقد تباينت نتائج الأبحاث في هذا الخصوص فقد سجلت نسب عالية من الفينولات في الأنسجة والأجزاء الفتية من النبات، كما سجلت حالات معاكسة أيضا من قبل [35,36]، في حين وجد أن محتوى الفينولات هو نفسه في الأشجار الناضجة والفتية [18].

وقد يعود السبب إلى تباين موقع النمو، إذ يتأثر المحتوى الفينولي ببلد المنشأ [37] و قد تؤدي التغيرات الطبيعية البيئية (غير الحيوية) مثل خصوبة التربة والرطوبة ودرجة الحرارة إلى تغير المحتوى الكيميائي [38]، كما وجد أن العمليات التنموية مثل التسميد تؤثر في محتوى النبات من الفينولات إذ أن التسميد بالنايتروجين يقلل من تركيز الفينولات (المحتوى الكلي) في النبات [39,40,41]، أما على المستوى الفردي للمركبات فقد تباين تأثير التسميد بالنتروجين في نسب المركبات بشكل معنوي [42].

ومن العوامل المؤثرة الأخرى العامل الوراثي، فقد وجد له تأثير أقوى بكثير من تأثير العامل البيئي [30,37,43].

ويضاف إلى ذلك تأثير عملية الغسل التي تقوم بها الأمطار للمركبات الذائبة في الماء والتي تؤدي دورا كبيرا في تفاوت النسب المئوية للمركبات المتواجدة في القشرة بين أشجار العمرين، كما أن تحول المواد الغذائية إلى مركبات كيميائية أثناء عملية تحول الخشب العصاري إلى خشب قلبي تؤدي إلى زيادة نسبتها في الخشب القلبي.

لقد ثبت وجود الفينولات في نباتات العائلة السبحبحية [44] و يتباين المحتوى الكلي للفينولات و بشكل معنوي بين السبحبح والنيم، ويتفوق السبحبح في ذلك مما أعطاه فعالية عالية كمضاد للأكسدة بسبب وجود مجاميع الهيدروكسيل في تركيب المركبات الفينولية و التي تعمل على مسك الجذور الحرة [44].

إن امتلاك أشجار السبحبح لهذا الطيف الواسع من المركبات الفينولية ذات الفعالية المضادة للفطريات والحشرات واكلات النباتات والمركبات التي لها القدرة على إعادة تعديل الخواص الكيميائية والتشريحية لمقاومة التأثيرات المختلفة حيويا وبيئيا مكنته من الانتشار الواسع في مختلف البيئات والبقاء والتأقلم معها.

Gallic acid			
الأشجار الفتية		الأشجار الناضجة	
العينات	(%)	العينات	(%)
YB4	*	MB4	١١,٣٣
YS4	*	MS4	١٠,٩٥
YH4	٧,٦٦	MH4	*

Resorcinol			
الأشجار الفتية		الأشجار الناضجة	
العينات	(%)	العينات	(%)
YB4	٥٣,٣٤	MB4	٥٣,٤٥
YS4	٦٢,٩٥	MS4	٣٠,٧٣
YH4	٢٦,٧٤	MH4	٥٦.٤٩

Salicylic acid			
الأشجار الفتية		الأشجار الناضجة	
العينات	(%)	العينات	(%)
YB4	٤٤,٨٥	MB4	١٩,٣٣
YS4	٣٥,٨٠	MS4	٩,١٩
YH4	٨,٧٧	MH4	١٣,١٨

Hydroxy cinnamic acid			
الأشجار الفتية		الأشجار الناضجة	
العينات	(%)	العينات	(%)
YB4	*	MB4	٥,٣٥
YS4	*	MS4	٢١,١٣
YH4	٧,٩٨	MH4	١٣,٧٨

Coumarin			
الأشجار الفتية		الأشجار الناضجة	
العينات	(%)	العينات	(%)
YB4	٠,٠٦٤	MB4	*
YS4	٠,٠٣٨	MS4	٧,٧٩
YH4	*	MH4	٣,٨٥

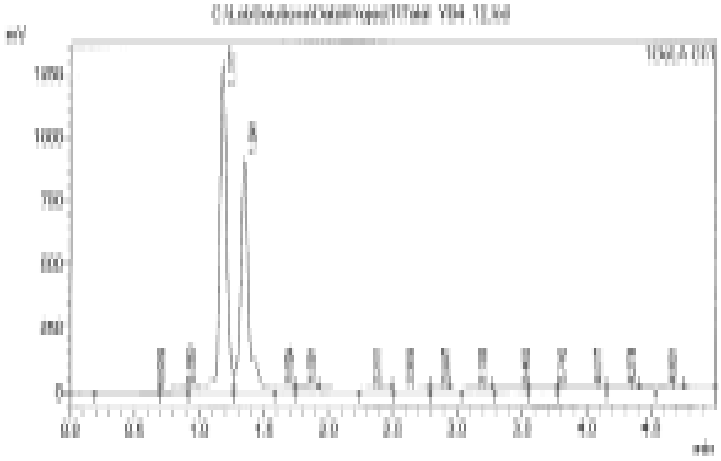
% النسبة المئوية لتواجد المركب

- لم يظهر المركب

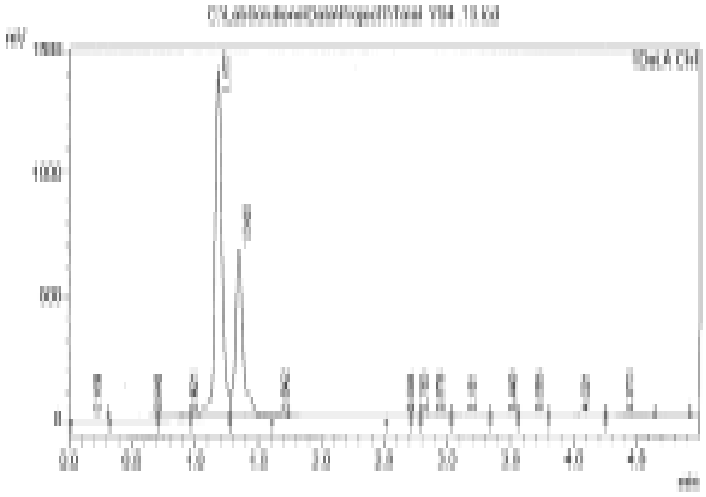
المركبات التي تم تشخيصها باستخدام تقنية HPLC من المستخلص الايثانولي الخام لكل من القشرة والخشب العصا ري والخشب القلبي للأشجار الفتية والناضجة مع زمن الاحتباس والنسبة المئوية لكل منها بالإضافة إلى زمن الاحتباس القياسي

المركبات	Gallic acid		Hydroxy cinnamic acid		Coumarin		Resorcinol		Salicyllic acid		Quercetin	
العينات	R_t	%	R_t	%	R_t	%	R_t	%	R_t	%	Rt	%
YB4	*	*	*	*	١,٦٢٤	٠,٠٦٤	١,١٧٧	٥٣,٣٤	١,٣٤١	٤٤,٨٥	*	*
MB4	١,٠٠٧	١١,٣٣	١,٤٦٣	٥,٣٥	*	*	١,١٧٣	٥٣,٤٥	١,٣٣٩	١٩,٣٣	*	*
YS4	*	*	*	*	١,٦٤٢	٠,٠٣٨	١,١٧٧	٦٢,٩٥	١,٣٤٢	٣٥,٨٠	*	*
MS4	١,٠١١	١٠,٩٥	٤٥٨،	٢١,١٣	١,٩٨٧	٧,٧٩	١,١٧٩	٣٠,٧٣	١,٣٢٣	٩,١٩	١,٣٢٣	٩,١٩
YH4	١,٠٣٣	٧,٦٦	١,٤٤٩	٧,٩٨	*	*	١,١٨٢	٢٦,٧٤	١,٣٣٧	٨,٧٧	*	*
MH4	*	*	١,٤٤٥	١٣,٧٨	١,٦٦٧	٣,٨٥	١,١٧٦	٥٦,٤٩	١,٣٣٢	١٣,١٨	*	*
المركبات القياسية	١,٠٨٢	*	١,٤٠٢	*	١,٥٤٢	*	١,١٨١	*	١,٣٨٠	*	١,٢٩٢	*

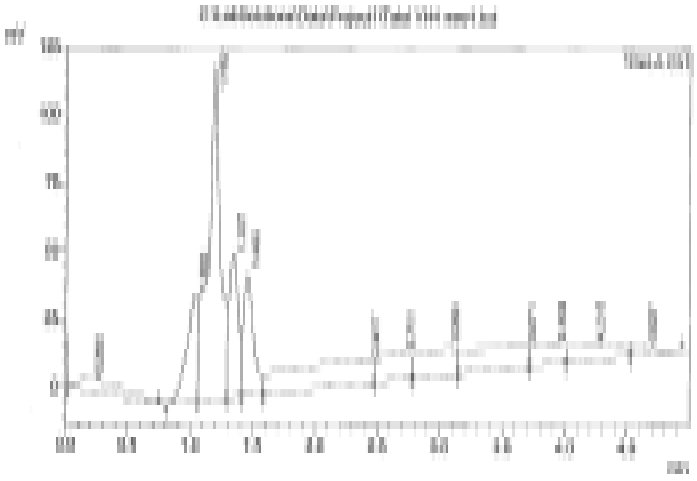
R_t زمن الاحتباس بالدقيقة % النسبة المئوية لتواجد المركب * لم يظهر المركب



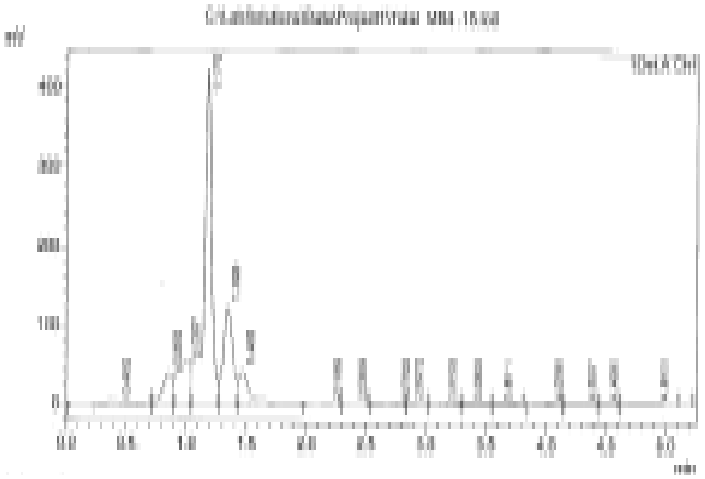
منحنيات قشرة الأشجار الفتية



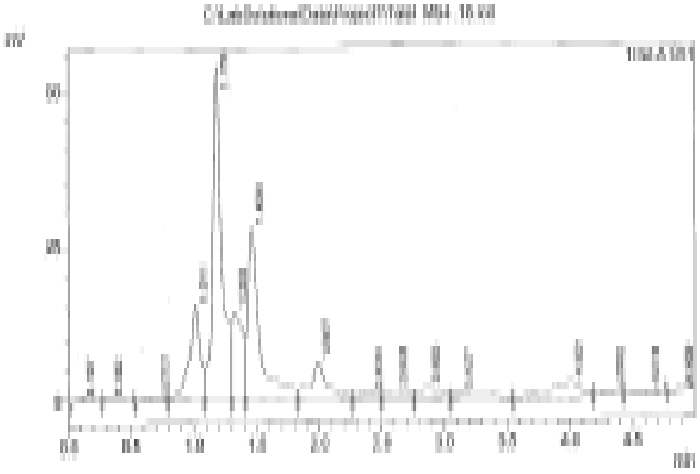
منحنيات الخشب العصاري للأشجار الفتية



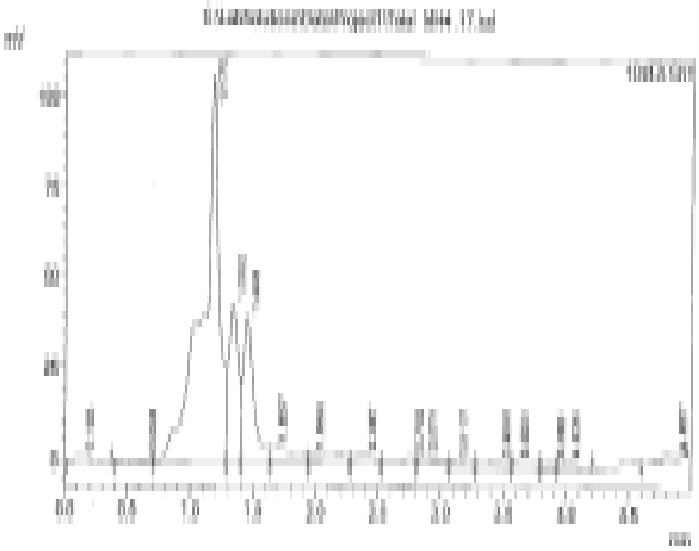
منحنيات الخشب القلبي للأشجار الفتية



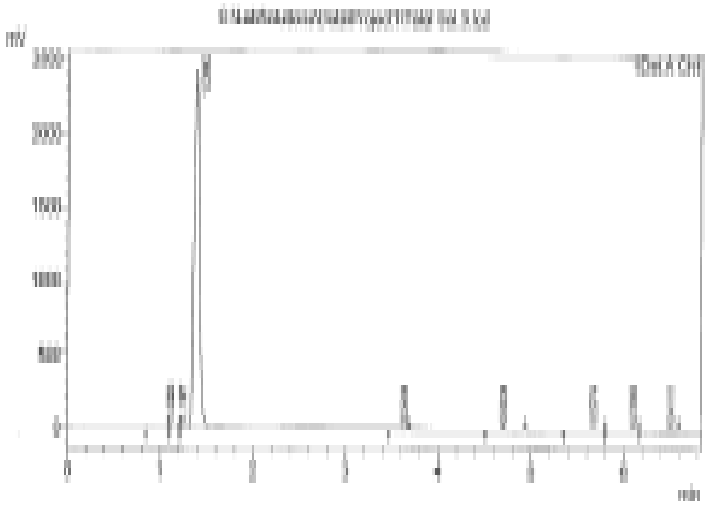
منحنيات القشرة للأشجار الناضجة



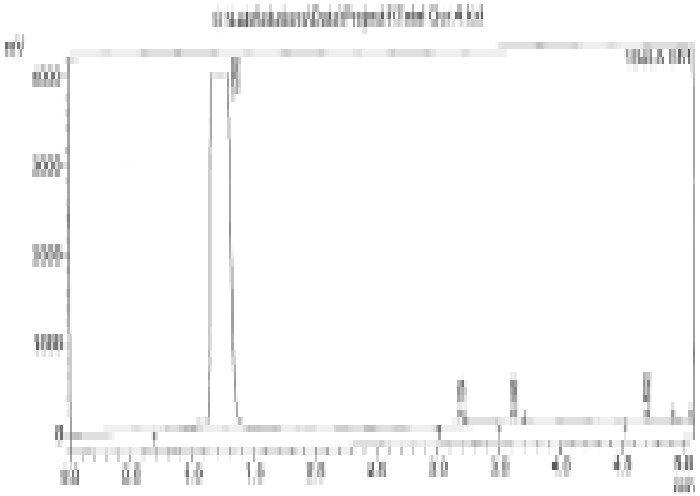
منحنيات الخشب العصاري للأشجار الناضجة



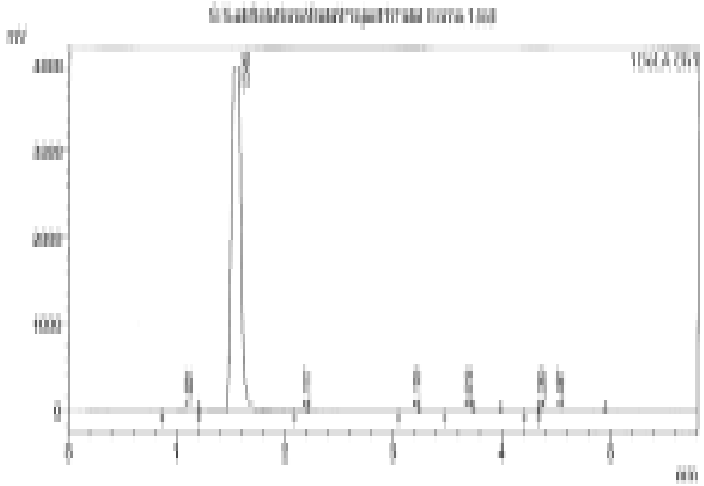
منحنيات الخشب القلبي للأشجار الناضجة



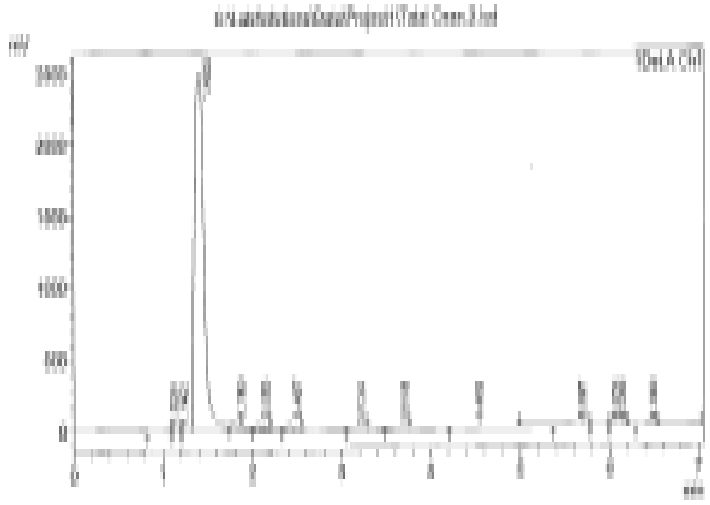
منحنى حامض السالسيلك القياسي



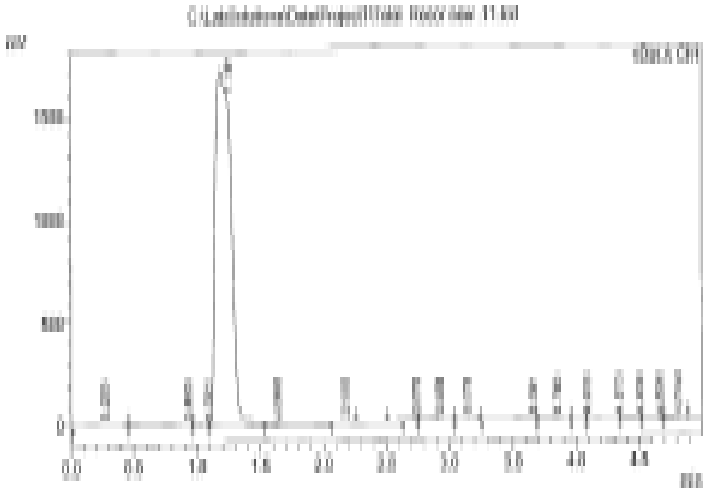
منحنى الكورسيتين القياسي



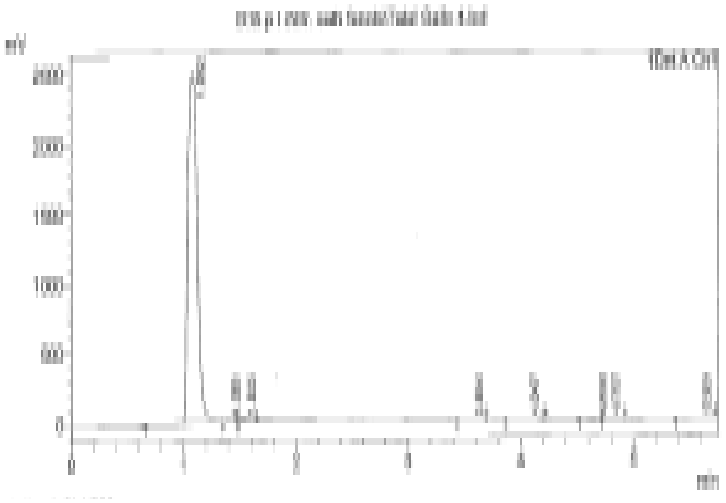
منحنى الكومارين القياسي



منحنى الهيدروكسي حامض السينامك القياسي



منحنى الريسورسينول القياسي



منحنى حامض الكاليك القياسي

المصادر:

1- World Agroforestry Centre . A tree species reference and selection Guide [online].Available at:ttp://www.worldagroforestry.org;consulted July 2006.
2- Kipassa N,T. Structural Studies of Tetranortriterpenoids from the Congolese species of *Entandrophragma angolense* and Efficient short steps synthesis of corey's Tamifla Intermediate. PhD thesis Graduate school of Science and Engineering of Kagoshima University. Japan. 2008.
3- Isman, M. B. Botanical insecticides, deterrents, and repellents in modern agriculture and an increasingly regulated world. Annual Review of Entamology.51:45-66. 2006.
4- Roy, A.; Saraf, S. Limonoids: Overview of significant bioactive triterpenes distributed in plants kingdom. Biol. Pharm. Bull. 29, 191-201. 2006.
5- Akhtar, Y.; Yeoung, Y.R.; Isman, M.B. Comparative bioactivity of selected extracts from Meliaceae and some commercial botanical insecticides against two noctuid caterpillars,*Trichoplusia ni* and *Pseudaletia unipuncta*. Phytochem. Rev. 7, 77-88. 2008.
6- Vishnukanta, A.C.R**.** *Melia azedarach*: A phytopharmacological review. Pharmacogn. Rev.2, 173-179. 2008.
7- Kamaraj,C.;Rahuman,A.A.;Bagavan,A.; Mohamed, M.J.; Elango, G.;Rajakumar, G.; Zahir,A.A.; Santhoshkumar, T.and Marimuthu, S. Unit Ovicidal and larvicidal ctivity of crude extracts of *Melia azedarach* against *Haemonchus contortus*(Strongylida).Parasitol. Res. 106,1071-1077. 2010.
8- Matter, M.M., Gesraha , M. A. , Ahmed, A. A. I. , Farag, N.A. Impact of neem and chinberry fruit extracts on the pest/parasitoid (*Pieris rapae*/*Hyposoter ebeninus*)interactions". *Anzeiger für Schädlingskunde75*, 13-18. 2002.
9- Peveling, R.;Ely, S.O. Side-effects of botanical insecticides derived from Meliaceae on coccinellid predators of the date palm scale. Crop Prot. 25, 1253-1258. 2006.
10- Caboni, P.; Sarais, G.; Angioni, A.; Garcia, A.J.; Lai, F.; Dedola, F.; Cabras, P. Residues and persistence of neem formulations on strawberry after field treatment. J. Agric. Food Chem. *54*, 10026-10032. 2006.
11- Carpinella, M.C.; Giorda, L.M.; Ferrayoli, C.G.; Palacios, S.M. Antifungal effects of different organic extracts from *Melia azedarach* L. on phytopathogenic fungi and their isolated active components. J. Agric. Food Chem. *51*, 2506-2511. 2003.
12- Kawamura F, Mahamud A, Sulaiman O and Hashim R. Antifungal activities of extracts from heartwood, sapwood and bark of 11 Malaysian timbers against *Gloeophyllum trabeum* and *Pycnoporus sanguineus*. Journal of Tropical Forest Science 22(2):170-174. 2010.
13- Espinoza JA.Within-tree density gradient in *Gmelina arborea* in Venezuela. *New For* 28: 309-317. 2004.
14- Vincenzo L. ,Veronica M.T., Lattanzio and Angela C. Role of phenolics in the resistance mechanisms of plants against fungal pathogens and insects .Research Signpost 37/661 (2), Fort P.O., Trivandrum-695 023, Kerala, India. 2006.
15- Al-Daody, A.C. Chemical study on some Iraqi plants. Uni. of Mosul Iraq .ph.D. Thesis. 1998.
16- Harborne, J.B. Phytochemical methods :A guide to modern technique of plant analysis. 1st ed .,Cox &Wyman ,London,p 52-73. 1973.
17- Kim, Y.J. Antimelanogenic and antioxidant properties of gallic acid. Biol. Pharm. Bull. *30*,1052-1055. 2007**.**

18- Lattanzio,V. Lattanzio V.T. Role of phenolics in the resistance mechanisms of plants against fungal pathogens and insects. Phytochemistry: Advances in Research, 23-67. 2006.
19- Sugiyama, Y.; Hirota, A. New Potent DPPH Radical Scavengers from a Marine-Derived Actinomycete Strain USF-TC31. Biosci. Biotechnol. Biochem, *73*, 2731-2734. 2009.
20- Loake, G.; Grant, M. Salicylic acid in plant defense-the players and protagonists. Curr. Opin Plant Biol., 10, 466-472. 2007.
21- Khadem,S. and Marles, R. Monocyclic Phenolic Acids; Hydroxy and Polyhydroxybenzoic Acids: Occurrence and Recent Bioactivity Studies**.** Molecules,15,7985-8005. 2010.
22- Hudgins, J.W., and Franceschi, V.R. Methyl jasmonate-induced ethylene production is responsible for conifer phloem defense responses and reprogramming of stem cambial zone for traumatic resin duct formation. Plant Physiol. 135: 2134–2149. 2004.
23- Franceschi, V.R., Krekling, T.,and Christiansen, E. Application of methyl jasmonate on *Picea abies* (Pinaceae) stems induces defense-related responses in phloem and xylem. Am. J. Bot. 89: 578–586. 2002.
24- Hudgins, J.W., Christiansen, E., and Franceschi, V. Induction of anatomically based defense responses in stems of diverse conifers by methyl jasmonate: a phylogenetic perspective. Tree Physiol. 24: 251–264. 2004.
25- Zeneli, G., Krokene, P., Christiansen, E., Krekling, T., and Gershenzon,J. Methyl jasmonate treatment of mature Norway spruce (*Picea abies*) trees increases the accumulation of terpenoid resin components and protects against infection by *Ceratocystis polonica*, a bark beetle-associated fungus. Tree Physiol.26: 977–988. 2006.
26- Erbilgin, N.,Krokene, P.,hristiansen, E.,Zeneli, G., and Gershenzon,J. Exogenous application of methyl jasmonate elicits defenses in Norway spruce (*Picea abies*) and reduces host colonization by the bark beetle *Ips typographus*. Oecologia (Berlin), 148: 426–436. 2006.
27- Asiegbu, F.O. Effects of carbohydrates, ethanol and selected cell wall phenolics on in vitro growth of necrotrophic fungi —*Heterobasidion annosum* and *Fusarium avenaceum*. J. Basic Microbiol.40: 139–148. 2000.
28- Dicko M. H. , Gruppen H., Traoré1 A. S., Voragen A. G. J. and Berke W. J. H. Phenolic compounds and related enzymes as determinants of sorghum for food use. Biotechnology and Molecular Biology Review Vol. 1 (1), pp. 21-38. 2006.
29- Elamo, P., Saloniemi, I., Helander, M.L., and Neuvonen, S. Genetic and environmental variation in rust frequency on mature mountain birch trees. Scand. J. For. Res. 15: 510–522. 2000.
30- Nagy, N.E.,Fossdal, C.G.,Krokene, P., Krekling, T.,Lonneborg,A., and Solheim, H. Induced responses to pathogen infection in Norway spruce phloem: changes in polyphenolic parenchyma cells, chalcone synthase transcript levels and peroxidase activity. Tree Physiol. 24: 505–515. 2004.
31- Hakulinen, J., Sorjonen, S., and Julkunen-Tiitto, R. Leaf phenolics of willow clones differing in resistance to *Melampsora*rust. Physiol. Plant. 105: 662–669. 1999.
32- Haviola, S.,Saloniemi, I.,Ossipov, V., and Haukioja, E. Additive genetic variation of secondary and primary metabolites in mountain birch. Oikos, 112: 382–391. 2006.
33- Gierlinger N. Chemistry, color and brown-rot decay resistance of larch heart wood and FT_NIR bead predication models. Dissertation , Universitȁt fὺr Bodenkaltur Wien Institut fὺr Botanik. 2003.
34- Beare, J.A., Archer, S.A.,and Bell, J.N.B. *Marssonina* leafspot disease of poplar under elevated ozone: pre-fumigated host and in vitro studies. Environ. Pollut. 105: 409–417. 1999.

35- Johnson, J.D.,and Kim, Y. The role of leaf chemistry in *Melampsora medusae* infection of hybrid poplar: effects of leaf development and fungicide treatment. Can. J. For. Res. 35: 763–771. 2005.
36- Hakulinen, J.,and Julkunen-Tiitto, R. Variation in leaf phenolics of field-cultivated willow (*Salix* sp.) clones in relation to occurrence of *Melampsora* rust. For. Pathol. 30: 29–41. 2000.
37- Bahnweg, G., Schubert, R., Kehr, R.D., Mu¨ller-Starck, G., Heller, W., Langebartels, C., and Sanderman, H.,Jr. Controlled inoculation of Norway spruce with *Sirococcus conigenus*: PCR based quantification of the pathogen in host tissue and infection related increase of phenolic metabolites. Trees (Berlin), 14:435–441. 2000.
38- Pen˜uelas, J.,and Estiarte, M. Can elevated CO2 affect secondary metabolism and ecosystem function? Trends Ecol. Evol.13: 20–24. 1998.
39- Gebauer, R.L.E., Strain, B.R., and Reynolds, J.F. The effect of elevated CO2 and N availability on tissue concent rations and whole plant pools of carbon-based secondary compounds in loblolly pine (*Pinus taeda*). Oecologia (Berlin), 113: 29–36. 1997.
40- Hale, B.K., Herms, D.A., Hansen, R.C., Clausen, T.P., and Arnold,D. Effects of drought stress and nutrient availability on drymatter allocation, phenolic glycosides, and rapid induced resistance of poplar to two lymantriid defoliators. J. Chem. Ecol. 31:2601–2620. 2005.
41- Tomova, L.,Braun, S.,and Flu¨ckiger, W. The effect of nitrogen fertilization on fungistatic phenolic compounds in roots of beech (*Fagus sylvatica*) and Norway spruce (*Picea abies*)". *For.Pathol*. 35: 262–276. 2005.
42- Viiri, H., Annila, E., Kitunen, V.,and Niemela¨, P. Induced responses in stilbenes and terpenes in fertilized Norway spruce after inoculation with blue-stain fungus *Ceratocystis polonica*. Trees (Berlin), 15: 112–122. 2001.
43- Krekling, T.,Franceschi, V.R., Krokene, P.,and Solheim, H. Differential anatomical responses of Norway spruce stem tissues to sterile and fungus infected inoculations. Trees (Berlin), 18: 1–9. 2004.
44- Nahak, G. and R.K. Sahu. In vitro antioxidative acitivity of *Azadirachta indica* and *Melia azedarach*Leaves by DPPH scavenging assay". *Journal of American Science*;6(6). 2010.