Extraction of Chitosan from Parapenaeus longirostris Shells and Identification of Functional Groups Using FT-IR Spectroscopy

Doaa Haddad[*]
Dr. Hussam Eddin Laika[**]
Dr. Ahmad Kara Ali[***]

(Received 19 / 11 / 2025. Accepted 16 / 3 / 2026)

□ ABSTRACT □

Marine waste exploitation represents a promising source of natural compounds with significant economic and environmental value. Among these compounds, chitosan, derived from chitin, is abundant in the outer shells of crustaceans and is characterized by physicochemical and biological properties that make it suitable for a wide range of applications.

This study focused on the extraction of chitosan from the shells of Parapenaeus longirostris collected from the coast of Tartous city during the summer and winter of 2024. The extraction process involved a sequence of treatments, including demineralization, deproteinization, decolorization, followed by a deacetylation step to convert chitin into chitosan.

The results demonstrated complete solubility (100%) of the extracted chitosan in 1% glacial acetic acid, along with a low inorganic matter content (0.03–0.97%) and a high organic matter content (99.97–99.03%). Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy analysis confirmed that the functional groups present in the extracted chitosan samples closely matched those of standard chitosan spectra, indicating the successful extraction and accuracy of the applied methodology.

These findings highlight the potential of crustacean shell waste as a low-cost and environmentally friendly source for chitosan production, offering promising prospects for its application in medical and pharmaceutical fields, such as tissue engineering and drug delivery, as well as in various other industries**.**

Keywords: Chitosan – Parapenaeus longirostris – FT-IR spectroscopy.

Copyright **:**Latakia University Journal (Formerly Tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

[*] **Master Student – High Institute of Marine Research - Latakia University (formerly Tishreen) - Lattakia- Syria..** Doaa.haddad@latakia-univ.edu.sy
[**] **professor – High Institute of Marine Research - Latakia University (formerly Tishreen) - Lattakia- Syria.**
[***] **professor – High Institute of Marine Research - Latakia University (formerly Tishreen) - Lattakia- Syria.**

استخلاص الكيتوزان من قشور القريدس *Parapenaeus longirostris* وتحديد الزمر الوظيفية باستخدام تقانة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

دعاء حداد [*]

د. حسام الدين لايقه [**]

د. أحمد قره علي [***]

(تاريخ الإيداع19 / 11 / 2025. قبل للنشر في 16 /3 / 2026)

□ ملخّص □

يمثل استثمار المخلفات البحرية مصدراً واعداً للمركبات الطبيعية ذات القيمة الاقتصادية والبيئية العالية. ومن بين هذه المركبات، يعد الكيتوزان المستخلص من الكيتين الموجود بوفرة في القشور للقشريات، ويتميز بخصائص فيزيائية–كيميائية وحيوية تجعله مناسباً لطيف واسع من التطبيقات.

هدفت هذه الدراسة إلى استخلاص الكيتوزان من قشور القريدس *Parapenaeus longirostris* التي جمعت من ساحل مدينة طرطوس خلال فصلي الصيف والشتاء لعام 2024. وقد شملت عملية الاستخلاص سلسلة من المعالجات المتتابعة، تضمنت إزالة المعادن، وإزالة البروتينات، وإزالة الصباغ، تلاها إجراء نزع الأسيتيل لتحويل الكيتين إلى كيتوزان.

أظهرت النتائج ذوبانية كاملة (100%) للكيتوزان المستخلص في محلول حمض الأسيتيك الثلجي بتركيز 1% ونسبة مئوية منخفضة من محتوى المادة اللاعضوية (0.03-0.97%) وارتفاع محتوى المادة العضوية (99.03-99.97%) كما أكدت تحاليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR) أن المجموعات الوظيفية في عينات الكيتوزان المستخلصة تتطابق بدرجة كبيرة مع أطياف الكيتوزان العيارية، مما يدل على نجاح عملية الاستخلاص ودقة المنهجية المتبعة.

وتبرز هذه النتائج الإمكانات الكبيرة لمخلفات قشور القشريات كمصدر منخفض التكلفة وصديق للبيئة لإنتاج الكيتوزان بما يفتح آفاقاً واعدة لتطبيقاته في المجالات الطبية والصيدلانية مثل (هندسة الأنسجة وتوصل الأدوية) إضافةً إلى استخداماته المتعددة في صناعات أخرى.

الكلمات المفتاحية: الكيتوزان – القريدس *Parapenaeus longirostris* – تقانة مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FT-IR.

حقوق النشر : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)– سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY–NC–SA 04

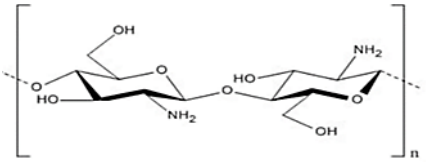
[*] **طالبة ماجستير -المعهد العالي للبحوث البحرية -جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية - سوريا.**
Doaa.haddad@latakia -univ.edu.sy
[**] **استاذ - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية – سوريا.**
[***] **استاذ - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية – سوريا.**

مقدمة:

تعد البيئة البحرية أحد أغنى المصادر الطبيعية الغنية بالتنوع الحيوي وبالكائنات الحية المنتجة لمركبات فعالة بيولوجياً وذات قيمة تطبيقية عالية [1]، كما تشكل مصدراً للكثير من المركبات الكيميائية ذات الفعالية الكبيرة والمستخلصة من الكائنات الحية البحرية المختلفة (النباتية والحيوانية)، إذ توفر تنوعاً واسعاً من البروتينات المستخلصة من مخلفات الأسماك والسكريات المتعددة (polysaccharide) المشتقة من الطحالب والقشريات والتي تتميز بخصائص فيزيوكيميائية قابلة للتعديل ونشاط بيولوجي مفيد [2]، مما يجعلها مواد مستدامة في العديد من الصناعات الغذائية والطبية والدوائية وإنتاج المواد القابلة للتحلل الحيوي [3].

تعد البوليمرات الطبيعية مثل الجيلاتين والألجينات والكولاجين والكيتوزان من أهم الموارد الجديدة في تطور الهيدروجيل نظراً لتوافقها الحيوي الممتاز وسهولة التحكم في إنتاجها وقابليتها للتحلل البيولوجي مما جعلها مثالية للاستخدام في العديد من التطبيقات الطبية المتقدمة مثل هندسة الأنسجة وتوصيل الأدوية وعلاج الجروح [4].

يعتبر الكيتين من أبرز البوليمرات الطبيعية، وهو بوليمر خطي يحتوي على النتروجين ويتكون من وحدات متكررة من (N-acetylglucosamine) مرتبطة مع بعضها بروابط غليكوزيدية من النمط (1-4)β مما يمنح الكيتن هيكلاً قوياً وصلباً يتيح له تكوين الألياف والأغشية (الشكل 1). ويعد الكيتن ثاني أكبر مركب عضوي وفرة على الأرض بعد السيليلوز، ويشكل مكوناً رئيساً في جدران خلايا الفطريات والهياكل الخارجية لبعض أنواع الحشرات والقشريات[5]. تحتوي القشرة الخارجية بشكل عام على (20-30%) كيتين و(30-40%) بروتين و(30-50%) كربونات الكالسيوم، وتختلف هذه النسب حسب نوع القشريات وفصول السنة إذ تتراوح نسبة الكيتين في القريدس بين (60-70%) [6].



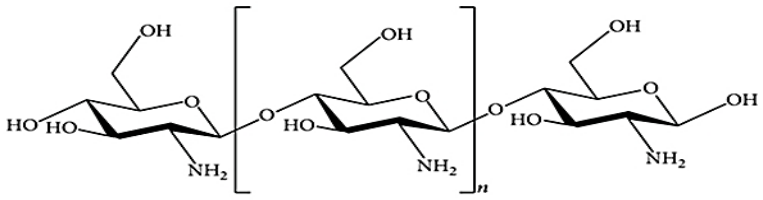
الشكل (1). البنية الهيكلية لمركب الكيتين

تم اكتشاف الكيتوزان سنة 1859 من قبل العالم Rouget، حيث تم الحصول عليه من الكيتين في محلول قلوي قوي مع ملاحظة أن المركب الناتج كان قابل للذوبان في المحاليل العضوية، وعلاوة على ذلك فقد عرَف العالم (Hoppe-Seyler) الكيتوزان بأنه الشكل منزوع الأسيتيل من الكيتين وهو الذي أعطاه اسمه الحالي [7].

بدأ إنتاج الكيتوزان في عام 1920 (الشكل 2)، ولكن لم يتم تحديد التركيب الكيميائي له إلا بعد مرور 50 عاماً وهذا بفضل علم البلورات ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) [8].

يشتق الكيتوزان من الكيتين عن طريق إزالة مجموعات الأسيتل وفق عملية تدعى (Deacetylation) مما يزيد من نسبة الوحدات الأمينية (D-glucosamine) مقارنة بوحدات (N-acetylglucosamine).

يتميز الكيتوزان عن الكيتين بوجود مجموعة الأمين في موقع ذرة الكربون رقم 2 من حلقة الغلوكوز، وهو ما منحه خاصية الذوبان في المحاليل الحمضية ومكّنه من التفاعل والاستخدام بشكل فعال في التطبيقات البيولوجية والطبية، وعلى الرغم من احتفاظه بالتركيب الغليكوزيدي من النمط (1-4)β المشابه للكيتين، إلا أن زيادة نسبة الوحدات الأمينية تزوده بخصائص حيوية مميزة [9].



الشكل (2). البنية الهيكلية لمركب الكيتوزان

يساهم هذا البحث في ربط أبحاث الكيمياء البحرية بالأبحاث التطبيقية الحديثة (مجال الطب، الصيدلة، الزراعة، الصناعة) بقصد الحصول على مواد حيوية مهمة بسبب خصائصها المميزة وأدوارها الحيوية المتنوعة.

كما أن هذا البحث على درجة عالية من الأهمية في مجال استثمار مخلفات الأحياء البحرية والقريدس بشكل خاص وذلك لإحتوائها على نسبة عالية من البوليمر الحيوي (الكيتين) للتخفيف من التلوث البيئي من جهة، وإمكانية انتاج الكيتوزان من جهة أخرى.

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية هذا البحث في إمكانية استخدام القشريات البحرية ذات الكتلة الحيوية العالية لإنتاج الكيتوزان الأمر الذي يفتح أبواب استثمارات واسعة في مجال الطب (لتعزيز نمو الأنسجة وإعادة تشكلها مع تشكل العظم الجديد وفي مجال ترميم ومعالجة كسور العظام، مضاد للبكتريا، استخدامات زراعية، صناعة مستحضرات التجميل، توصيل الأدوية) وهذا ما يحفز على زيادة الاهتمام وتكثيف الأبحاث حول الكيتوزان البوليمير الحيوي الطبيعي وهو من الأبحاث الجارية حالياً على مستوى العالم في مجال استثمار البيئة البحرية والأحياء البحرية في الشاطئ السوري لانتاج مواد فعالة في مجال المعالجة وبكلفة اقتصادية منخفضة.

أهداف البحث:

1. استخلاص الكيتوزان من قشور القريدس *Parapenaeus longirostris* المنتشر على شاطئ مدينة طرطوس.
2. تحديد محتوى الكيتوزان من المادة العضوية واللاعضوية ودراسة قابليته للذوبان.
3. تحديد المجموعات الوظيفية للكيتوزان المستخلص باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR).

طرائق البحث ومواده:

1- جمع العينات:

تم جمع عينات القريدس *Parapenaeus longirostris* (الشكل 3) المنتشر على شاطئ مدينة طرطوس مقابل جزيرة ارواد (الشكل 4) في فصلي الصيف والشتاء لعام 2024 كما هو موضح في الجدول (1).

الشكل (3). قشور قريدس*Parapenaeus longirostris*

الشكل (4). موقع جمع العينات من شاطئ مدينة طرطوس

الجدول (1). تاريخ جمع العينات

تاريخ جمع العينات	الفصل	وزن العينة
12/7/2024	الصيف	28g
2/12/2024	الشتاء	28g

غسلت العينات بالماء المقطر وتم تنظيفها بشكل كامل لإزالة مختلف الشوائب، ثم جففت بالظل لمدة أسبوع وطحنت على شكل مسحوق وتم تخزينها في عبوات لتجنب الرطوبة إلى حين دراستها [10].

2- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز التسخين والرج المغناطيسي.
- جهاز الترشيح الفراغي من نوع SIBATA.
- فرن التجفيف من نوع THERMOLYNE.
- جهاز الطرد المركزي.
- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FT-IR نوع Shimadzu IRPrestige-21.
- المرمدة.

3- المواد الكيميائية المستخدمة:

- حمض الهيدروكلوريك HCl تركيز 37% إنتاج شركة MERCK.
- هيدروكسيد الصوديوم NaOH نقاوة 98-100% إنتاج شركة Panreac.
- بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 تركيز 30%.
- حمض الخل الثلجي CH_3COOH تركيز 99.5-100% إنتاج شركة Panreac.
- بروميد البوتاسيوم KBr الجاف نقاوة 99.5-100% إنتاج شركة Riedel-de Haen.
- مسحوق عياري من الكيتوزان بنقاوة 99.9%.

4- العمل المخبري:

❖ **استخلاص الكيتوزان:**

- تم استخلاص الكيتين من مسحوق قشور القريدس المحضر بثلاث مراحل:

المرحلة الأولى: إزالة المعادن

تمت معالجة 28g من قشور القريدس الجافة باستخدام حمض الهيدروكلوريك HCl (2M) عند درجة حرارة (60 °C) وزمن (150min)، نسبة المادة الصلبة إلى المذيب (1:10g:ml)، بعد انتهاء المعالجة تم ترشيح المعلق بواسطة الترشيح بالتفريغ ثم غسلت البقايا الصلبة بالماء المقطر حتى الوصول إلى7 = pH [11].

المرحلة الثانية: نزع البروتين

تمت معالجة ناتج المرحلة السابقة باستخدام هيدروكسيد الصوديوم NaOH (3M) عند درجة حرارة (80 °C) وزمن (120min)، نسبة المادة الصلبة إلى المذيب (1:10g:ml)، بعد انتهاء المعالجة تم ترشيح المعلق بواسطة الترشيح بالتفريغ ثم غسلت البقايا الصلبة بالماء المقطر حتى الوصول إلى pH=7 [12].

المرحلة الثالثة: إزالة اللون

تمت معالجة الناتج من المرحلة الثانية بـ H_2O_2 بتركيز % 30 عند درجة حرارة 50 °C لمدة 30min، بعد انتهاء المعالجة تم ترشيح المعلق بواسطة الترشيح بالتفريغ ثم غسلت البقايا الصلبة بالماء المقطر حتى الوصول إلى pH=7 [13].

- **استخلاص الكيتوزان من الكيتين:**

تسمى هذه العملية بعملية نزع الأسيتيل حيث يخضع الكيتين الناتج إلى المعالجة باستخدام هيدروكسيد الصوديوم NaOH (15 M) وفق الشروط التالية: عند درجة حرارة (110 °C) وزمن (300 min)، نسبة المادة الصلبة إلى المذيب: (1:20g:mL)، مع التحريك المستمر باستخدام قضيب مغناطيسي، وفي المرحلة الأخيرة تم ترشيح الكيتوزان بواسطة الترشيح بالتفريغ مع الغسل بالماء المقطر عدة مرات حتى الوصول إلى pH=7، ثم جففت العينة في الفرن عند درجة حرارة 60 °C لمدة 24 h وفق الطريقة المتبعة من قبل [14].

❖ **تحديد محتوى المادة العضوية واللاعضوية في عينة الكيتوزان ودراسة قابليته للذوبان:**

- **الذوبانية:**

تم تقدير الذوبانية بأخذ (0.1 g) من الكيتوزان المستخلص وإذابته في (10 ml) من حمض الخل الثلجي (1%) [15].

تم تحريك المحتويات بدرجة حرارة المختبر لمدة ساعة على محرك مغناطيسي، ثم وضعت على جهاز الطرد المركزي لمدة (10 min) وبمعدل 10000 دورة/دقيقة، تفصل بعدها العينات المذابة عن غير المذابة بالإبانة وتجفف بعدها في فرن التجفيف على درجة حرارة (105 °C) حتى ثبات الوزن.

تم حساب النسبة المئوية للذوبان من المعادلة:

$$\mathbf{100} * \frac{\left(\text{وزن الأنبوب والكيتوزان قبل المعالجة}\right) - \left(\text{وزن الأنبوب والكيتوزان بعد المعالجة}\right)}{\left(\text{وزن الأنبوب والكيتوزان قبل المعاملة}\right) - \left(\text{وزن الأنبوب فارغ}\right)}$$

- **تحديد محتوى المادة العضوية واللاعضوية في عينة الكيتوزان:**

تم تحديد محتوى المادة العضوية واللاعضوية في عينة الكيتوزان، حيث تعتمد هذه الطريقة على مبدأ أن المواد العضوية تتفكك وينطلق CO_2 عند التسخين عند درجات حرارة مرتفعة، بينما تبقى المواد اللاعضوية على شكل

رماد يمثل المحتوى المعدني للمادة، ولهذا تم ترميد (0.5 g) من الكيتوزان في فرن عند درجة حرارة (650 °C) لمدة (4 h) حتى الحصول على رماد ثابت الوزن [16].

يمثل الرماد المتبقي المحتوى اللاعضوي للعينة، في حين تم حساب المحتوى العضوية بطرح نسبة الرماد من 100 وفق ما يلي:

المادة اللاعضوية (%) = محتوى الرماد (%)

المادة العضوية (%) = 100− محتوى الرماد (%)

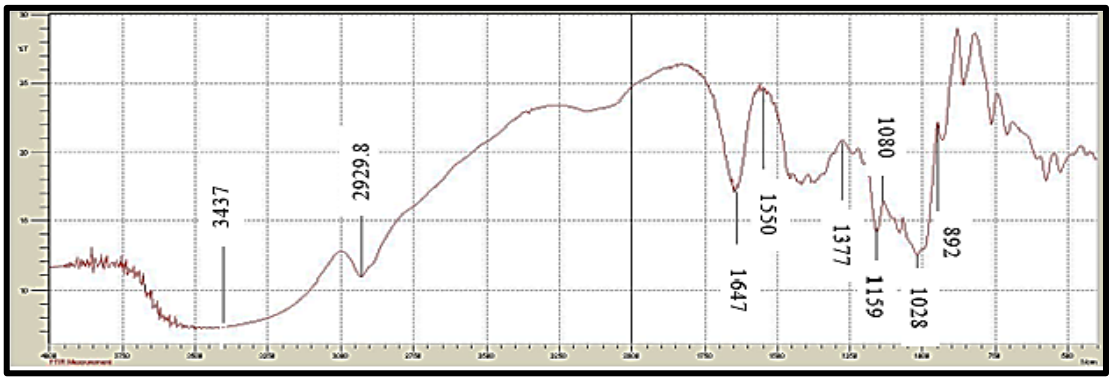
يعد محتوى الرماد في الكيتوزان مؤشراً رئيساً لفاعلية إزالة المعادن ويجب أن يحتوي الكيتوزان عالي الجودة على نسبة رماد أي مواد لاعضوية أقل من 1% [17].

❖ **تحديد المجموعات الوظيفية للكيتوزان:**

تم تحديد المجموعات الوظيفية للكيتوزان المستخلص من قشور القريدس باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR) من شركة Shimadzu IRPrestige-21 المتوفر في مختبرات مرفأ مدينة اللاذقية حيث تعد هذه المطيافية من أكثر التقنييات المهمة والسريعة المستخدمة في تحديد الزمر الوظيفية للكيتوزان [18].

تم مسح المنطقة الطيفية بين (cm^{-1} 4000 - 400)، حيث تم خلط مسحوق عينة الكيتوزان المجفف جيداً مع بروميد البوتاسيوم KBr الجاف والنقي بنسبة (1:100mg)، للحصول على مسحوق متجانس ناعم، وبعد ذلك تم ضغط المكونات لتكوين قرص متجانس رفيع بسمك 0.5 mm، ليتثنى إجراء القياس الطيفي [19].

سحبت طيوف الكيتوزان العياري بوساطة تقانة مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR) (الشكل 5).



الشكل (5). طيف (FT-IR) لعينة عيارية من الكيتوزان

النتائج والمناقشة:

1- تحديد النسبة المئوية لذوبانية وتحديد محتوى المادة العضوية واللاعضوية لعينات الكيتوزان المستخلصة:

A. النسبة المئوية لذوبانية الكيتوزان المستخلص: أظهرت النتائج أن عينات الكيتوزان المستخلصة من قشور القريدس في موسمي الصيف والشتاء تمتلك ذوبانية كاملة في حمض الخل الثلجي 1% حيث بلغت نسبة الذوبانية

للعينات 100% في كلا الفصيلن مما يدل على زيادة مجموعات الأمين الحرة وارتفاع درجة نزع الأسيتل، وتوافقت هذه النتائج مع دراسات أخرى [20].

يشير ذلك إلى زيادة مجموعات الأمين الحرة وارتفاع درجة نزع الأسيتل وأن العينات تمتلك قابلية عالية للذوبان في الوسط الحمضي، كما تمتلك خصائص فيزيوكيميائية متقاربة من حيث درجة نزع الأسيتيل وهي العامل الرئيس المسؤول عن ذوبانية الكيتوزان في الأوساط الحمضية. أوضحت دراسة [21] إلى أن الذوبانية العالية تعود إلى إتمام عملية إزالة البروتين ونزع زمر الأسيتيل من الكيتين.

B. تحديد النسبة المئوية لمحتوى المادة العضوية واللاعضوية في عينات الكيتوزان:

يوضح الجدول (2) نسبة المادة اللاعضوية في فصل الصيف، حيث بلغت (0.03%)، بينما كانت نسبة المواد العضوية (99.97%)، أما في فصل الشتاء فكانت نسبة المواد اللاعضوية (0.97%)، ونسبة المواد العضوية (99.03%) قد يعزى هذا الاختلاف إلى التمعدن الموسمي لقشور القرديس، حيث تتراكم المعادن في القشور خلال فصل الشتاء مما يزيد صلابة القشور وتمعدنها بالتالي نسبة أعلى من المادة اللاعضوية بينما تقل في فصل الصيف مما يسمح بوجود نسبة أعلى من المادة العضوية في المستخلص النهائي للشيتوزان وهو أمر مهم للحصول على منتج عالي الجودة[22].

تتوافق هذه النتائج مع دراسة [23] والتي تشير إلى أن محتوى المادة العضوية في الكيتوزان للعينات مرتفع جداً، مما يدل على نقاوة العينة وكفاءة عملية إزالة المعادن أثناء الاستخلاص كما أن الانخفاض الطفيف في نسبة المواد اللاعضوية (الرماد) يعكس فعالية المعالجة الحمضية في التخلص من الأملاح المعدنية المرافقة لقشور القريدس [24].

الجدول (2). النسبة المئوية لمحتوى المادة العضوية واللاعضوية في عينة الكيتوزان المستخلص.

الفصل	محتوى المادة اللاعضوية (%)	محتوى المادة العضوية (%)
الصيف	0.03	99.97
الشتاء	0.97	99.03

2- دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR):

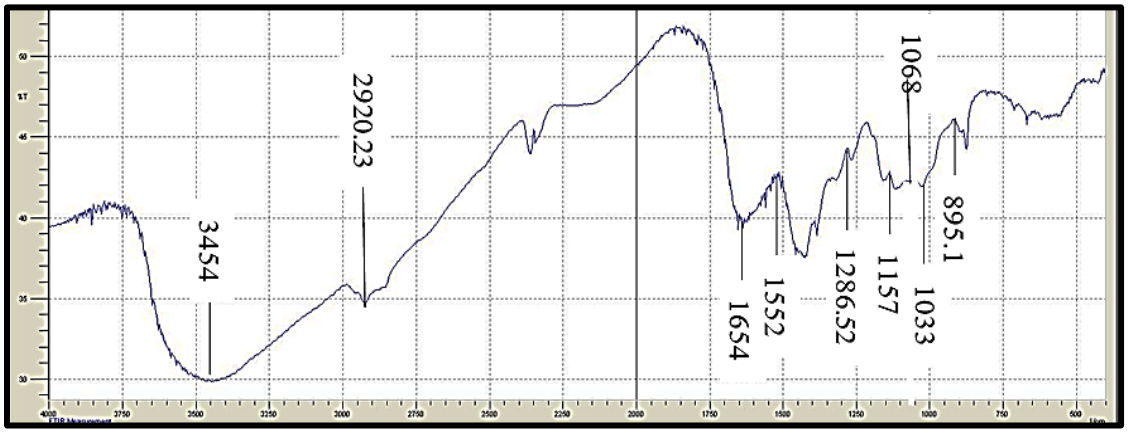
أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR) للكيتوزان المستخلص من قشور القريدس في فصل الصيف القمم الطيفية التالية (الشكل 6):

تدل القمم عند ($3424\ cm^{-1}$) إلى اهتزازات الشد لمجموعات الهيدروكسيل (–OH) والأمين ($–NH_2$) بالإضافة إلى روابط الهيدروجين، كما لوحظت قمة عند ($2920\ cm^{-1}$) تمثل اهتزازات مجموعات الميثيلين ($–CH_2$)، بينما القمة عند ($1649\ cm^{-1}$) تمثل اهتزازات مجموعة الكربونيل (C=O) لحزمة الأميد الأولى(Amide I)، والقمة عند ($1558cm^{-1}$) تمثل حزمة الأميد الثانية (Amide II) الناتجة عن انحناءات الرابطة (N–H) والقمة عند ($1350cm^{-1}$) تعود إلى مجموعة الميثيل ($–CH_3$) في $NHCOCH_3$ (رابطة الأميد)، فيما أظهرت القمم عند ($1022,\ 1074,\ 1151\ cm^{-1}$) تمدد الرابطة الغليكوزيدية (C–O–C)، والقمة عند ($891.4\ cm^{-1}$) تعود إلى حلقة البيرانوز.

الشكل (6). طيف مطيافية (FT-IR) لعينة الكيتوزان المستخلصة في فصل الصيف من قشور قريدس *Parapenaeus longirostris*

بين طيف عينة الكيتوزان المستخلصة في فصل الشتاء قمماً عند ($3450\ cm^{-1}$) تعود لمجموعات (–OH) و($–NH_2$)، كما لوحظت قمة عند ($2920\ cm^{-1}$) تعود لمجموعات الميثيلين ($-CH_2$)، أما القمم عند ($1654\ cm^{-1}$) و($1552\ cm^{-1}$) تشير إلى حزمتي الأميد الأولى والثانية على التوالي، بينما القمة عند ($1286.52\ cm^{-1}$) تعكس وجود مجموعة الميثيل ($-CH_3$) في رابطة الأميد، فيما أظهرت القمم عند ($1033,1068,1157cm^{-1}$) تمدد الرابطة الغليكوسيدية، وأخيراً القمة عند ($895.1\ cm^{-1}$) تمثل حلقة البيرانوز كما هو مبين في الشكل (7).

لدى المقارنة بين أطياف عينات الكيتوزان المستخلصة والطيف للكيتوزان العياري نلاحظ أن طيف الكيتوزان العياري أظهر قمماً عند ($3437\ cm^{-1}$)، لمجموعات (-OH) و($-NH_2$)، و ($2929.8\ cm^{-1}$) لمجموعات الميثيل ($-CH_2$)، أما القمم عند ($1647\ cm^{-1}$) تمثل حزمة الأميد الأولى و($1550\ cm^{-1}$) تمثل حزمة الأميد الثاني، بينما القمة عند ($1377\ cm^{-1}$) تعكس وجود مجموعة ($-CH_3$) في رابطة الأميد، بينما القمم عند ($1028,1080,1159\ cm^{-1}$) تمثل تمدد الرابطة الغليكوزيدية، وأخيراً القمة عند ($892\ cm^{-1}$) تمثل حلقة البيرانوز كما هو مبين في الشكل (5).



الشكل (7). طيف (FT-IR) لعينة الكيتوزان المستخلصة في فصل الشتاء من قشور قريدس *Parapenaeus longirostris*

تؤكد عملية المقارنة بين أطياف عينات الكيتوزان المستخلصة والطيف العياري أن جميع القمم الأساسية متشابهة، مما يؤكد أن المواد المستخلصة من العينات تمتلك الزمر الوظيفية ذاتها للكيتوزان العياري كما هو موضح في الجدول (3).

الجدول (3). مجال الامتصاص المميز (Wavenumber, cm^{-1}) في مطيافية (FT-IR) للكيتوزان المستخلص والكيتوزان العياري

الروابط	الزمر الوظيفية	الكيتوزان المستخلص (صيف)	الكيتوزان المستخلص (شتاء)	الكيتوزان العياري	المدى المرجعي [10]
O-H N-H	اهتزاز (O-H) مع اهتزاز (N-H) وراويط الهيدروجين الداخلية في البوليسكاريد	3424	3454	3437	3200-3600
C-H	اهتزاز (C-H) في حلقة البيرانوز	2920	2920.23	2929.8	2850–2950
C=O	نطاق Amide I الناتج عن اهتزازات رابطة الكربونيل (C=O) لمجموعة الأميد	1649	1654	1647	1600–1800
N-H , C-N	نطاق Amide II المرتبط بانحناء (N–H) لمجموعة الأمين الأولية ($–NH_2$)	1558	1552	1550	1550–1650
C-H, C-N, N-H	تمثل حزمة Amide III مزيجاً من اهزازاتC-H وانحناءاتN-H وتمددC-N	1350	1286.52	1377	1250–1350
C-O-C	اهتزازات رابطة الغليكوزيد المرتبطة بالألكينات	1151,1074, 1022	1157,1068, 1033	1159,1080, 1028	1040–1155
	البصمة السكرية	891.4	895.1	892	897

علاوة على ذلك، أظهر تحليل FT-IR لعينات الكيتوزان أن أطياف الحزم للروابط المختلفة كانت متوافقة بشكل كبير مع ما ورد بالدراسات السابقة، حيث أشارت دراسة [25] إلى روابط عند ($3436\ cm^{-1}$) لمجموعة الهيدروكسيل (OH−) والأمين ($–NH_2$)، وقمم عند ($1661cm^{-1}$) و($1315cm^{-1}$) تشير إلى حزمتي الأميد الأولى والثانية على التوالي، بينما أبلغ [26] عن أطياف لمجموعتي الهيدروكسيل والأمين (OH−) و($–NH_2$) عند 3438 (cm^{-1})، وحزم الأميد بين ($1639cm^{-1}$) و($1561cm^{-1}$) وهو ما كان متوافقاً بشكل كبير مع قمم الطيفية في دراستنا الحالية، تشير هذه النتائج إلى أن عملية إزالة الأسيتيل تمت بشكل صحيح، وبالتالي تم الحفاظ على جميع القمم الأساسية للكيتوزان، بما في ذلك مجموعات ($–CH$،$–CH_2$،$–CH_3$) مما يؤكد سلامة التركيب الكيميائي للكيتوزان المستخلص ويعزز إمكانية اعتماده في التطبيقات الحيوية المتخصصة.

لوحظ أن النسبة المئوية لمردود عملية استخلاص الكيتوزان كانت أعلى في عينات فصل الصيف مقارنةً بعينات الشتاء الجدول (4).

الجدول (4). التغيرات الفصلية للنسبة المئوية لمردود الكيتوزان المستخلص من قشور القريدس *Parapenaeus longirostri*

الفصل	النسبة المئوية لمردود نسبة الاستخلاص (%)
الصيف	30.30
الشتاء	20.15

قد يعزى هذا الاختلاف إلى الحالة الفيزيولوجية للقريدس *Parapenaeus longirostris* وذلك نتيجة الزيادة في العمليات الاستقلابية والنمو خلال عملية التكاثر، علماً أن عينات الصيف تقع ضمن ذروة التكاثر الموسمية، مما يجعل القشور أكثر سماكة بالتالي أغنى بالكيتين مما يزيد نسبة مردود الكيتوزان بالمقارنة مع عينات فصل الشتاء والذي يأتي بعد فترة التكاثر في حالة سكون نسبي (الجدول 3). الأمر الذي يؤثر على محتوى الكيتين ويخفض مردود الكيتوزان، تتوافق هذه نتائج دراستنا الحالية مع دراسة [27] التي تحدد ذروة النشاط التناسلي في الربيع والصيف لهذا النوع في البحر الأبيض المتوسط رغم ارتفاع مردود الصيف، فإن نقاء العينتين متقارب مما يعكس كفاءة عملية الاستخلاص بغض النظر عن الموسم. تساهم العوامل البيئية الموسمية ولا سيما التغير في قيم الـ pH في تعزيز هذا التباين. أشارت دراسة [28] إلى أن انخفاض قيمة pH يؤدي إلى تغير في الخصائص الميكانيكية لجزيئات الكيتين والكيتوزان وزيادة مرونتها، مما يؤثر في البنية الفيزيائية للقشرة، وبناءً على ذلك يمكن تفسير ارتفاع مردود الكيتوزان في عينات الصيف بانخفاض حموضة مياه البحر خلال هذا الفصل نتيجة قلة انحلال غاز ثنائي أكسيد الكربون واستقرار الظروف البيئية، مما يحافظ على سلامة القشرة وغناها بالكيتين، في فصل الشتاء تكون مياه البحر اكثر حموضة نتيجة ارتفاع انحلالية غاز ثنائي أكسيد الكربون وانخفاض النشاط الضوئي مما يرفع تركيز حمض الكربونيك ويخفض قيمة الـ pH [29]. يؤثر انخفاض قيم الـ pH على تركيز أيونات الكربونات (CO_3^{-2}) مايقلل ترسيب كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) ويضعف القشرة، وبالنتيجة تتأثر البنية الكلسية التي تضم الكيتين وتقلل من محتواه الكلي، بالتالي تؤدي إلى انخفاض مردود الكيتوزان المستخلص [30]. يبين الجدول (5) التغيرات الفصلية في خصائص نظام الكربونات الفيزيائة والكيميائية لمياه البحر.

الجدول (5). التغيرات الفصلية في خصائص نظام الكربونات الفيزيائة والكيميائية لمياه البحر

الفصل	إجمالي الكربون اللاعضوي µmol/kg	القلوية الكلية µmol/kg	قيمة pH	درجة الحرارة (°C)	الملوحة (%)
الصيف	2287.9-2296.0	2737.0-2741.2	7.987-7.995	28.8-29.6	38.15-38.61
الشتاء	2330.3-2349.5	2542.5-2554.5	8.041-8.061	16.15-16.22	34.60-37.76

الاستنتاجات والتوصيات:

1. كانت النسبة مئوية لمردود الكيتوزان من قشور القريدس *Parapenaeus longirostris* في فصل الصيف والشتاء 30.3% و 20.15% على التوالي.
2. لوحظ تطابق بين الزمر الوظيفية في أطياف الكيتوزان المستخلص وطيف الكيتوزان العياري باستخدام تقانة مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR).
3. أظهرت النتائج ارتفاع النسبة المئوية للمادة العضوية صيفاً وشتاءً (99.97 and 99.03) في عينات الكبيتوزان المستخلص مقارنة مع نسبة المادة اللاعضوية (0.03 and 0.97) على التوالي.

4. تؤكد هذه الدراسة أهمية الاستمرار في الأبحاث المتعلقة بالكيتوزان نظراً لإمكاناته العالية في إنتاج مركبات ذات فعالية مميزة قابلة للتطبيق في مجالات متعددة ولاسيما الطبية والصيدلانية.

References:

[1]. A. Singh, A. Kumar, I. Singh, "Marine Flora: Source of drugs from the deep-sea environment", *Marine Niche: Applications in Pharmaceutical Sciences: Translational Research. Singapore: Springer Singapore*, pp. 161-181, 2020.

[2]. I. Hamed, F. Ozoful, Y. Ozogul, J. Regenstein, "Marine bioactive compounds and their health benefits: a review", *Comprehensive reviews in food science and food safety*, vol. 14, no. 4, pp. 446-465, 2015.

[3]. L. Xing, Y. Fan, T. Zhou, J. Gong, L. Cui, K. Cho, Y. Choi, H. Jiang, C. Cho, "Chemical modification of chitosan for efficient vaccine delivery", *Molecules*, vol. 23, no. 2, pp. 229, 2018.

[4]. S. Saravanan, R. Leena, N. Selvamurugan, "Chitosan based biocomposite scaffolds for bone tissue engineering", *International journal of biological macromolecules*, vol. 93, pp. 1354-1365.52, 2016.

[5]. S. Lee, L. Hao, J. Park, D. Oh, D. Hwang, "Nanochitin and nanochitosan: Chitin nanostructure engineering with multiscale properties for biomedical and environmental applications", *Advanced Materials*, vol. 35, no. 4, pp. 2203325, 2023.

[6]. K. Morgan, C. Conway, S. Faherty, C. Quigley, "A comparative analysis of conventional and deep eutectic solvent (DES)-mediated strategies for the extraction of chitin from marine crustacean shells", *Molecules*, vol. 26, no. 24, pp. 7603, 2021.

[7]. G. Crini, "Historical review on chitin and chitosan biopolymers", *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, no. 4, pp. 1623-1643, 2019.

[8]. A. Aljawish, "Enzymatic functionalization of chitosan with phenolic compounds: evaluation of the biological and physicochemical properties of these new biopolymers", *Thesis university of lorraine*, vol. 31, no. 35, pp. 321, 2013.

[9]. A. Anwar, M. Imran, M. F. Warsi, I. A. Alsafari, R. Saldívar, G. Soto, H. Iqbal, "Chitosan and its derivatives-based nanostructures in conjunction with their versatile applications in bio-medicine for alleviating contiguous diseases", *Frontiers in Materials*, vol. 12, 1588627, 2025.

[10]. W. Htay and K. Gyi, "Extraction and Characterization of Chitosan from the Shells of Indian White Prawn, Fenneropenaeus indicus (Edwards, 1837)", *International Journal of Earth Sciences Knowledge and Applications*, vol. 7, no. 2, pp. 201-207, 2025.

[11]. H. No and S. Meyers, "Preparation and characterization of chitin and chitosan—a review", *Journal of aquatic food product technology*, vol. 4, no. 2, pp. 27-52, 1995.

[12]. J. Hafsa, M.A. Smach, B. Charfeddine, K. Limem, H. Majdoub, S. Rouatbi, "Antioxidant and antimicrobial proprieties of chitin and chitosan extracted from Parapenaeus Longirostris shrimp shell waste", *Annales pharmaceutiques francaises*, vol. 47, no. 1, pp. 27-33, 2016.

[13]. K. Mohan, A. Ganesan, P. Ezhilarasi, K. Kondamareddy, D. Rajan, P. Sathishkumar, J. Rajarajeswaran, L. Conterno, "Green and eco-friendly approaches for the extraction of chitin and chitosan: A review", *Carbohydrate Polymers*, vol. 287, pp. 119349, 2022.

[14]. G. Galed, B. Miralles, I. Panos, A. Santiago, A. Heras, "N-Deacetylation and depolymerization reactions of chitin/chitosan: Influence of the source of chitin", *Carbohydrate Polymers*, vol. 62, no. 4, pp. 316-320, 2005.

[15]. S. Fernandez-Kim, "Physicochemical and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols", Master's thesis, Dept. School of Nutrition and Food Sciences, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, Louisiana, USA, 2004.

[16]. AOAC, *Official Methods of Analysis*, 15th ed. Maryland: Association of Official Analytical Chemist, 1990.

[17]. A. El-Araby, L. El Ghadraoui, F. Errachidi, "Physicochemical properties and functional characteristics of ecologically extracted shrimp chitosans with different organic acids during demineralization step", *Molecules*, vol. 27, no. 23, 8285, 2022.

[18]. A. Dutta, "Fourier transform infrared spectroscopy", *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization*, pp. 73-93, 2017.

[19]. S. Khoulenjani, S.M. Taghizadeh, H. Mirzadeh, "An investigation on the short-term biodegradability of chitosan with various molecular weights and degrees of deacetylation", *Carbohydrate Polymers*, vol. 78, no. 4, pp. 773-778, 2009.

[20]. F. Nessa, S. Masum, M. Asaduzzaman, S. Roy, M. Hossain, M. Jahan, "A process for the preparation of chitin and chitosan from prawn shell waste", *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 45, no. 4, pp. 323-330, 2010.
[21]. J. Park, C. Choi, S. Chae, J. Na, "Modulation of molecular weight, charge ratio, and pH effect properties of high purity chitosan oligosaccharides for Efficient Gene Carrier", *korean society of industrial chemistry*, PP. 220-220, 2006.
[22]. M. Islam, K. Phoungthong, M. Ali, K. Ibrahim, A.Idris, "Assessing risk to human health for potentially toxic elements in farmed and wild giant tiger prawn (*Paeneas monodon*) in the coastal area of Bangladesh", * International Journal of Environmental Analytical Chemistry *, vol. 104, no. 16, pp. 4437-4450**,** 2024.
[23]. A. Hosney, S. Ullah, K. Barcauskaite, "A review of the chemical extraction of chitosan from shrimp wastes and prediction of factors affecting chitosan yield by using an artificial neural network", *Marine Drugs*, vol. 20, no. 11, pp. 675, 2022.
[24]. M. Kaimmudin and M. Radiena, "The effect of time deacetylation to characterize chitosan from waste shrimp", *Pattimura Proceeding: Conference of Science and Technology*, Pp: 061-076, 2017.
[25]. J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. Goycoolea, W. Monal , J. Desbrières, M. Rinaudo, "An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization", *Polymer*, vol. 42, no. 8, pp. 3569-3580, 2001.
[26]. Z. Zakaria, Z. Izzah, M. Jawaid, A. Hassan, "Effect of degree of deacetylation of chitosan on thermal stability and compatibility of chitosan-polyamide blend", *BioResources*, vol. 7, no. 4, pp. 5568-5580**,** 2012.
[27]. C. Aydın, E. Tıraşın, A. Ünlüoğlu, I. Dal, S. Akalın, M. Akalın, "Population dynamics of the deep-water rose shrimp Parapenaeus longirostris (Lucas, 1846) in Antalya Bay (eastern Mediterranean Sea, southern Türkiye)", *Regional Studies in Marine Science*, vol. 87, 104233, 2025.
[28]. S. Zhang, Y. Ji, Y. He, J. Dong, H. Li, S. Yu, "Effect of environmental pH on the mechanics of chitin and chitosan: a single-molecule study", **Polymers*, vol. 16, no. 7, pp. 995, 2024.
[29]. J. Taylor, J. Gilleard, M. Allen, D. Deheyn, "Effects of CO2-induced pH reduction on the exoskeleton structure and biophotonic properties of the shrimp Lysmata californica", *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, pp. 12, 2015.
[30]. V. Weerathunga, C. Hung, S. Dupont, H. Hsieh, N. Piyawardhana, F. Yuan, K. Kao, k. Huang, W. Huang, "Ocean acidification increases inorganic carbon over organic carbon in shrimp's exoskeleton", *Marine Pollution Bulletin *, vol. 192, pp. 115050**,** 2023.