توصيف الكيتوزان المستخلص من قشور القريدس باستعمال مطيافية FT-IR ومقارنته مع الكيتوزان التجاري

صبا عيسى صقر[1]، أ. د. عهد أبو يونس [2]، أ. د. نزار عيسى [3]

[1] طالبة دكتوراه في قسم علوم الأغذية من كلية الزراعة بجامعة دمشق.
seba.sakr@damascucsuniversity.edu.sy.

[2] أستاذ دكتورة في قسم علوم الأغذية من كلية الزراعة بجامعة دمشق.
ahed.abouyounes@damascusuniversity.edu.sy.

[3] أستاذ دكتور في قسم علم الحياة الحيوانية من كلية العلوم بجامعة دمشق.
nizar.issa@damascucsuniversity.edy.sy.

الملخص

هدف البحث إلى استخدام FT-IR في توصيف الكيتوزان التجاري والمستخلص من قشور القريدس، من خلال تحليل طيف الامتصاص في نطاقات محددة تتوافق مع المجموعات الوظيفية الرئيسية. يشمل التحليل ذروات ملحوظة تعكس مجموعات الهيدروكسيل (OH) والأمين (NH_2)، واهتزازات C–H، و C–O–C الجليكوسيدية، و روابط β-(1→4)، يستخدم FT-IR أيضاً في حساب مقدار نزع الأسيتيل (DD%) باستخدام النسبة بين الامتصاص عند Amide I وامتصاص مجموعة OH/NH_2. وتظهر الدراسات الحديثة أن الكيتوزان الناتج عادة يمتلك DD ضمن نطاق 70–95% حسب ظروف المعالجة، مما يؤثر في الذوبانية والنشاط البيولوجي للمادة. تشير النتائج الحالية إلى أن الكيتوزان المستخلص من قشور القريدس يمتلك بنية سليمة ونشاطاً وظيفياً مناسباً للتطبيقات الصناعية والطبية، حيث بلغت درجة نزع الأستيل للكيتوزان المستخلص (DD%) 91.72 و نسبة الرماد 0.2% و كان الوزن الجزيئي (Mv^a) 144000 KDa مما يؤكد صحة استخدام قشور القريدس كمادة خام قابلة للاستخلاص بكفاءة.

الكلمات المفتاحية: الكيتين، الكيتوزان، إزالة اللون، تقانة تحليل فوريير للأشـــعة تحت الحمراء، درجة نزع الاستيل.

Characterization of Chitosan Extracted from Shrimp Shells Using FT-IR Spectroscopy and Comparison with Commercial Chitosan

Abstract

This research aimed to utilize Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy for the characterization of commercial chitosan and chitosan extracted from shrimp shells by analyzing its absorption spectrum within specific regions corresponding to key functional groups. The study was conducted in the Food Science Department, College of Agriculture, and the Industrial and Food Biotechnology Laboratory of the General Authority for Biotechnology.

The spectral analysis revealed distinct characteristic peaks corresponding to hydroxyl (OH) and amine (NH_2) functional groups, C–H stretching vibrations, glycosidic C–O–C linkages, and β-(1→4) glycosidic bonds.

FT-IR spectroscopy was further employed to determine the Degree of Deacetylation (DD%) based on the ratio between the absorption intensity of the Amide I band and that of the OH/NH_2 groups.

Recent literature indicates that chitosan typically exhibits a Degree of Deacetylation (DD%) ranging from 70–95%, depending on processing conditions, which significantly influences its solubility and biological activity.

The present results demonstrate that chitosan extracted from shrimp shells possesses a well-preserved structural framework and appropriate functional properties suitable for industrial and biomedical applications. The extracted chitosan exhibited a Degree of Deacetylation (DD%) of 91.72%, an ash content of 0.2%, and a molecular weight (Mv) of 144,000 kDa, confirming the suitability and efficiency of shrimp shells as a valuable raw material for chitosan extraction.

Keywords: Chitin, Chitosan, Decolorization, Fourier transform infrared spectroscopy, Degree of deacetylation.

المقدمة

تتألف عديدات السكر من مونوميرات أساسية مثل الغلوكوز والفركتوز وترتبط مع بعضها البعض بروابط غليكوزيدية لتشكل سلاسل خطية أو متفرع. توجد بشكل واسع في الطبيعة وهي نتاج العمليات الحيوية البنائية وتتصف باستقرارها الكيميائي وقابليتها للتعديل الكيميائي والأنزيمي، ويمكن أن تكون عديدات سكر نباتية مثل النشاء والسيللوز أو حيوانية مثل الكيتين والجيلاتين. الكيتين أو poly (β−(1→ **4**)N-acetyl-D-glucosamine) هو مركب عديد سكاريد طبيعي وله أهمية رئيسية تم التعرف عليه في عام 1884. هذا البوليمير الحيوي يتم تخليقه عن طريق عدد كبير من الأحياء، ويعد البوليمير الطبيعي الثاني بعد السيللوز من حيث الانتشار(Rinaudo,2006). يغطي الكيتين أجسام القشريات مثل السلطعون، والقريدس، بالإضافة لوجوده في هياكل الحشرات، والجدر الخلوية للفطريات (*Elieh et al., 2016*). عند انتزاع مجموعة الأستيل N-deactylation بالطرق الأنزيمية أو الكيميائية يتحول الكيتين إلى كيتوزان (C6H11O4N)n الذي يعد من أهم مشتقاته وهو من السكريات الخطية linear، ويتألف من تتالي جزيئات acetamido-2-deoxy-b-D-glucopyronase مرتبطة معاً بروابط β 4→1 ، حيث يصبح بوليمير مشترك من N-acetyl glucosamine و Dutta). glucosamine (et al., 2009تصل وحدات السلسلة البوليميرية المستقيمة من 3000-2000

وحدة، وهو أكثر اليوليمرات غزارة في وحدات السكريات المتعددة في الطبيعة. يتراوح الوزن الجزيئي للكيتوزان بين (100.000-1.200.000) دالتون اعتماداً على طريقة تحضيره (Chang,2011).

أن الشحنة الموجبة للكيتوزان تمنح البوليمير خصائص، فيزيولوجية وبيولوجية عديدة وفريدة نتيجة فصل مجموعة الأستيل من الكيتين وإن احتوائه على مجموعة أمين حرة توفر له قابلية عالية للارتباط مع الشحنة السالبة في الدهون والزيوت والكولسترول والأيونات المعدنية السالبة والبروتينات وغيرها من الجزيئات الكبيرة تميزه عن الكيتين ليصبح ß-1,4-poly-D-glucosamine ليكتسب خصائصه الكيميائية (*Knaul et al* .,1999;Suk2004) وقد ذكر Qavami وآخرون (2017) أن الكيتوزان يحتوي على ثلاث مجاميع فعالة وهي مجموعة الأمين Amin ومجموعة acetamid وكذلك مجموعتي الهيدروكسيل الأولية والثانوية في المواقع(C2-و C3-و C6) .

تتأثر الخصائص الفيزيوكيمياوية والوظيفية للكيتوزان بتباين طرائق إنتاجه والمصادر المستخدمة من أنواع القشريات، إذ يتميز الكيتوزان بأنه مادة رخيصة وقابلة للتحلل وغير سامة. تعد المحتويات الأمينية هي العوامل الرئيسية التي تساهم في اختلاف الخصائص الكيميائية والفيزيائية للكيتوزان ويعد من المركبات غير القابلة للذوبان في الماء وفي المذيبات العضوية، وهو ما يحدد إمكانية استعماله في النظم الحياتية (*Ngo et al., 2015*) لكنه قابل للذوبان في المحاليل الحامضية المخففة مثل حمض الخل و حمض اللبن و الحموض اللاعضوية مثل حمض كلور الماء و يعود ذلك لاكتساب مجموعات الأمين شحنة موجبة فيتحول الكيتوزان إلى بوليمر إلكتروليتي مشحون شحنة موجبة مما يجعله يذوب في هذا الوسط (*Qavami et al ., 2017*).

تقدر نوعية الكيتوزان المنتج بصورة رئيسية اعتماداً على خواصه الفيزيوكيميائية والوظيفية وخصوصاً درجة إزالة مجاميع الاستيل والوزن الجزيئي(*No et al.*, 2000)، كما أن اللزوجة عامل مهم في نوعية الكيتوزان، وتدل درجات الحرارة العالية للتحليل الحراري الوزني الى مدى ثباتيته تجاه الحرارة وذلك يتيح استخدامه بمختلف التطبيقات البيولوجية والاقتصادية والزراعية والصناعية(Liao and Hung 2004). يعد محتوى الرماد مؤشرًا مهمًا على درجة التنقية، حيث يشير ارتفاعه إلى بقاء المعادن (مثل الكالسيوم والمغنيسيوم) بعد إزالة المعادن الأولية. تشير النتائج في العديد من الدراسات إلى أن الكيتوزان عالي النقاء يجب أن يحتوي على أقل من

1% رماد(Kurita, 2006). واحدة من أهم الخواص الكيميائية للكيتوزان هي درجة نزع الأسيلة والتي تؤثر مباشرة على الذوبان، والخصائص الفيزيائية، وعادةً تتراوح قيمة DD بين 70% و90% حين تستخدم قواعد قوية وتركيزات عالية من NaOH في المرحلة الأخيرة لضمان إزالة مجموعات «أسيل» الكيتين (Rinaudo, 2006).

تميز الكيتوزان في صناعة الأغذية عن بقية البوليميرات الاصطناعية فهو مدرج كمضاف غذائي في اليابان (MHLW, 2020) وكوريا (MFDS,2020) كذلك وفقاً لوزارة سلامة الغذاء والدواء الكورية، فالكيتوزان معترف به كمادة مضافة وظيفية في لائحة معايير إنتاج الأغذية الوظيفية (MFDS,2016b) ، فإن استعماله كعامل مضاد للأحياء الدقيقة فتح الأفق للعديد من تطبيقاته في صناعة الأغذية والتي هدفت لتحسين جودة الطعام وإطالة فترة الصلاحية (Gutiérrez, 2017) .

حيث يعدّ الكيتوزان (Chitosan) من البوليمرات الحيوية الطبيعية المهمة في الصناعات الغذائية،بسبب امتلاكه خواص مضادة للمكروبات إلى جانب كونه مادة غير سامة وقابلة للتحلل الحيوي ومتوافقة حيوياً، مما يجعله بديلاً مناسباً للمواد الحافظة الكيميائية التقليدية .(Büyükyörük, 2021).

ترتبط الفعالية المضادة للمكروبات للكيتوزان بطبيعته الكاتيونية، إذ تحمل مجموعاته الأمينية شحنات موجبة في الوسط الحمضي، فتتفاعل مع المكونات سالبة الشحنة الموجودة على سطح الخلايا الميكروبية، مما يؤدي إلى اضطراب نفاذية الغشاء الخلوي وتسرب المركبات الداخلية وتعطّل النشاط الأيضي للخلية، وبالتالي تثبيط نمو الكائنات الدقيقة أو القضاء عليها (Kiskó, 2025).

إضافةً إلى ذلك، يمتلك الكيتوزان قدرة على تخليب الأيونات المعدنية الأساسية مثل الحديد والكالسيوم والمغنيسيوم، وهي عناصر ضرورية للنشاط الإنزيمي الميكروبي، مما يحدّ من نمو الأحياء الدقيقة ويعزز تأثيره المضاد للبكتيريا والفطريات.(Büyükyörük, 2021)

وفي التطبيقات الغذائية، يستخدم الكيتوزان في تصنيع الأغشية والطلاءات الصالحة للأكل بهدف الحد من نمو البكتيريا والفطريات المسببة لفساد الأغذية، كما يساهم في إطالة العمر التخزيني

للحوم والأســـماك والفواكه والخضـــرواتو الألبان و الأجبان من خلال تقليل التلوث الميكروبي وخفض الأكسدة وفقد الرطوبة.(Keykhosravy et al., 2020)

مواد البحث وطرائقه:

1- جمع عينات قشور القريدس:

جمعت عينات قشور القريدس من مزارع القريدس والمسامك الموجودة في محافظة اللاذقية بين تموز وأيلول لعام 2024 وتم تغليف القشور ضمن أكياس بلاستيكية شفافة من البولي إيثلين ثم نقلت إلى المخبر حيث يتم حفظها على درجة حرارة التجميد(−20 مْ) لحين الاســـتعمال في الاستخلاص. غسلت القشور بشكل جيد بالماء الدافئ ثم بالماء المقطر عدة مرات، وجففت تحت أشعة الشمس لمدة 24 ساعة ، ثم طحنت القشور تمهيداً لعملية استخلاص الكيتين.

2- عزل الكيتين:

تم عزل الكيتين حســـب طريقة Khanafari وزملاؤه (2007) وRodde وزملاؤه (2008) وأجريت بعض التعديلات (تتضـــمن زيادة زمن المعاملة في المحلول الحمضـــي، ورفع تراكيز المحلول القلوي NaOH المستخدمة ورفع درجة الحرارة المطبقة)، حيث وضعت قشور القريدس المطحونة في محلول (4%) HCL مدة 72 ساعة بهدف إزالة العناصر المعدنية من القشور، ومن ثم غسلت البودرة بالماء الجاري تحت الصنبور لمدة لا تقل عن 15 دقيقة وبالماء المقطر ثلاث مرات بهدف رفع قيمة الـ pH إلى أن يصل إلى (6.5-7) تحديداً وحصراً. وضعت العينة في محلول قلوي من NaOH تركيز 10% ضمن وعاء زجاجي مقاوم للحرارة وغمرت في حمام مائي على درجة حرارة 70مْ لمدة 48 ســـاعة بهدف نزع البروتينات المتبقية في أســـفل قشـــور القريدس، ثم غسلت بالماء المقطر جيداً حتى pH=7 وجففت على الدرجة 50-40 مْ مدة ثلاث ساعات. وقد أجريت عملية الاستخلاص في مختبرات قسم علوم الأغذية من كلية الزراعة وقسم علم الحياة النباتية من كلية العلوم، بجامعة دمشق، بين آذار ونيسان من عام 2025.

3- الحصول على الكيتوزان من الكيتين:

أجريت عملية إزالة مجاميع الأستلة Deacetylaion للحصول على الكيتوزان من الكيتين حسب طريقة Kamil وزملاؤه (2002) ، حيث تمت المعاملة القاعدية للكيتين باستعمال 50% (وزن/حجم) محلول NaOH بنسبة (1: 10) (وزن/حجم) على درجة حرارة 100 ْم لمدة 20 ساعة، بهدف نزع زمرة الأستيل من زمرة الأمين المرتبطة بالكربون الثاني من المونومير المكون للكيتوزان. ومن ثم غسل الناتج عدة مرات بالماء المقطر لحين الوصول إلى pH=7 ثم جفف على درجة حرارة 45 ْم لمدة 20 ساعة للحصول على الكيتوزان.

4- تنقية الكيتوزان المستخلص:

يتم تنقية الكيتوزان عن طريق حله بحمض الخل Acetic Acid بتركيز 1% وبعد الانحلال التام للكيتوزان يتم الترشيح بوساطة ورق ترشيح ثم إضافة محلول ماءات الصوديوم بتركيز 2N للرشاحة لترسيب الكيتوزان وبعدها التثفيل بالمثفلة على سرعة 6000 rpm والتخلص من الطافي ثم غسل الراسب بالماء المقطر عدة مرات وأيضا إضافة كحول إيتيلي 97% للغسل وتكرر هذه العملية مرتين وبذلك يتم الحصول على كيتوزان نقي (*Nasti et al* ., 2009).

5- عملية إزالة اللون:

أضيف محلول برمنغنات البوتاسيوم 1% لمدة 2 ساعة على جهاز الرج المغناطيسي حتى أصبح لون المحلول أرجوانياً. بعد انتهاء مدة الساعتين غسل المحلول جيداً، ثم عومل الكيتوزان بمحلول حمض الأوكزاليك تركيز 6% حتى أصبح اللون أصفر فاتح مائل للأبيض. ومن ثم تمت التجفيف بدرجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة (Draczynski, 2008).

6- تقدير الرماد حسب الطريقة القياسية (AOAC,1990).

حدد محتوى الرماد حســـب الطريقة الرســـمية (AOAC,1990)، حيث تم وزن 1 غرام من الكيتوزان المستخلص ووضع في بوتقة معقمة ثم وضعت في المرمدة بدرجة حرارة 600 C° لمدة ثلاث ساعات وحسبت قيمة محتوى الرماد من المعادلة:

محتوى الرماد% = وزن العينة بعد الترميد (g)\ وزن العينة قبل الترميد (g)×100

7- تقدير درجة نزع أستلة الكيتوزان:

تقنية تحويل فورييه للطيف بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) Fourier Transform Infrared Spectrometer وذلك بعمل أقراص من نماذج الكيتوزان مع بروميد البوتاسيوم KBR ثم تحلل باستخدام جهاز FTIR بمدى من العدد الموجي يتراوح بين 400 – 4000 سم $^{-1}$ وذلك لكل من الكيتوزان التجاري والكيتوزان المستخلص من قشور القريدس (Hossain &Iqbal, 2014) وحساب درجة ازالة مجاميع الاستلة باستخدام المعادلة التالية:

$$DD\% = 100 - \{ (A1655/A3450) \times 100 / 1.33 \}$$

8- قياس اللزوجة:

تقاس لزوجة الكيتوزان باستخدام جهاز قياس اللزوجة نوع D ويحسب الانسياب ضمن محلول من الماء المقطر ومحلول الكيتوزان بتركيز 1% (وزن / حجم) في محلول حامض الخليك بتركيز 1% (حجم / حجم) خلال مسافة معينة وعلى درجة حرارة 25 م بمعدل ثلاث مكررات كما وتحسب كثافة الماء كثافة الكيتوزان بحساب النسبة بين وزن قنينة الكثافة وهي مملوءة بالماء المقطر او بمحلول الكيتوزان الى حجمها (25) مل (حسن،1987) ثم تحسب اللزوجة حسب المعادلة التالية:

$$\frac{\eta 1}{\eta 2} = \frac{d1t1}{d2t2}$$

t1 زمن انسياب السائل المجهول (الكيتوزان) بالثانية، t2 زمن انسياب الماء بالثانية.

1η لزوجة السائل المجهول (الكيتوزان)، 2η لزوجة الماء (0.891 بويز)

d1 كثافة الكيتوزان (غم/ سم^3) ،d2 كثافة الماء (غم/ سم^3)

9- التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

يستخدم هذا التحليل لتحديد طبيعة الروابط بين الذرات في البنية المتشكلة بالتحضير المخبري، يتم إجراء المسح للعينات المختبرة ضمن المجال cm^{-1} (400-4000)، وذلك عن طريق مزج العينة مع بروميد البوتاسيوم KBr وكبسها بشكل أقراص بالنسبة للمواد الأولية على شكل بودرة. ثم توضع في الحجرة المخصصة، مع ملاحظة عدم حدوث أي تلوث بمادة أخرى، وتؤخذ القراءة والخط البياني وتحلل النتائج والأطياف باستخدام برنامج OPUS بالمقارنة مع مكتبة الأطياف الخاصة *(Czechowska-Biskup et al., 2012)*.

النتائج والمناقشة *Results and Discussion*

أولاً: المردودية:

أمكن الحصـول على 186غ من الكيتين من حوالي 370غ من قشـور القريدس المطحونة أي ما يعادل50.27% من الكيتين الجاف وهذا أعلى من نتائج الدراسـات السـابقة التي تتراوح عادة بين 20-45% (*El Knidri et al ., 2018; Percot et al .,2003*) ومن الممكن هذه الزيادة تعود إلى وجود مكونـات غير كيتينيـة متل بقايا البروتينـات مما يؤدي إلى زيـادة الوزن الجـاف وكذلك المادة الخام لها تأثير قي قيمة المردود. واســـتخلص 85.6غ من الكيتوزان بعد معاملة الكيتين الناتج حيث كانت نسـبته 46% من كتلة الكيتين حيث كانت هذه النتيجة اعلى من نتائج Ahmedوزملاؤه (2022) وذلك يعود لعدم تنقية العينة ولنوع القريدس المستخدم في الدراسة .

ثانياً: تنقية الكيتوزان:

تم تنقية الكيتوزان باستخدام حمض الخل المخفف متبوعاً بمعالجة بمحلول NaOH لازالة البروتينات المتبقية والمواد الامينية غير المرغوب فيها وذه الطريقة تعتمد على اذابة الكيتوزان جزئيا في الوسط الحمضي لتسهيل ازالة الشوائب بينما يقوم محلول ماءات الصوديوم بتنقية المواد غير الكيتوزانية وتحسين درجة النقاء .

تعتبر هذه الطريقة فعالة في تحسين نقاء الكيتوزان حيث يقل محتوى الرماد ويصبح الكيتوزان فاتح اللون وهذا يتوافق مع نتائج الدراسات السابقة(*zhang et al .,2020;Saini et al.,2022*).

أجريت عملية إزالة اللون للكيتوزان من خلال معاملته بمحلول برمنغنات البوتاسيوم حتى أصبح اللون أرجواني ومن ثم محلول حمض الأوكزاليك حتى تحول اللون إلى أصفر فاتح مائل للابيض ثم غسل الكيتوزان وعدل PH بالماء المقطر وحفظ بشكل مسحوق جاف لحين الاستخدام ، حيث تم استخدام برمنغات البوتاسيوم تركيز 0.1 % و حمض الاوكزاليك تركيز 1 % و هذه التراكيز لا تؤثر على سلامة البوليمر و بناء على تحليل ال FTIR تبين بأن القمة 1054.87 cm^{-1} تدل على استقرار التركيب الكيمائي للكيتوزان أي أن السلسلة لم تتعرض للتحلل الكيميائي أو التكسير، و مرجعيا يستخدم كل من برمنغات البوتاسيوم و حمض الأوكزاليك في عمليات التنقية و إزالة اللون للكيتوزان (Draczynski, 2008)

ثالثاً: محتوى الرماد:

تعد نسبة الرماد في الكيتوزان أحد المؤشرات الهامة لدرجة نقاء المنتج وكفاءة عملية إزالة المعادن من قشور القريدس. حيث كانت قيمة محتوى الرماد 0.2% وتوافقت هذه القيمة مع نتائج El Knidri وزملاؤه (2018) والتي بلغت 0.27%، بينما كانت أقل من نتائجIslam (2017) التي بلغت 0.36%. انخفاض الرماد يعزز من قابلية الكيتوزان للذوبان في الأحماض المخففة ويزيد من نقاء البوليمر، وهو أمر مهم لتطبيقات الصناعات الدوائية والغذائية.

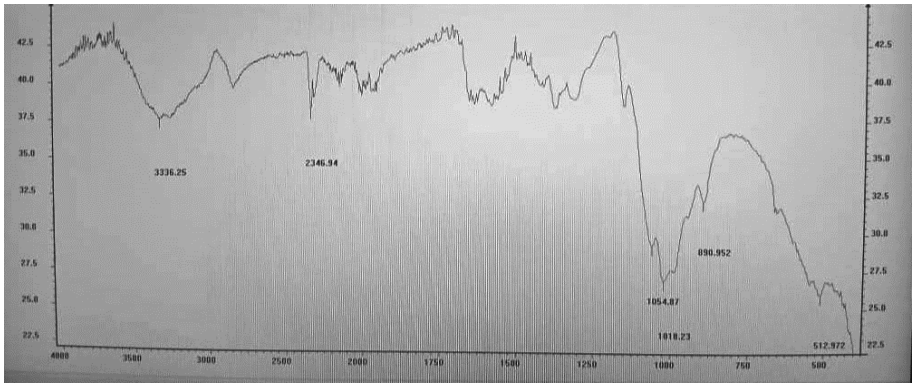
رابعاً: نتائج تحليل FT-IR:

يوضح مخطط FT-IR للكيتوزان التجاري بالشكل (1) وجود قمة عريضة عند $3336.25cm^{-1}$ وتدل على وجود مجموعة الهيدروكسيل والتي تمنح الكيتوزان القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات اخرى وهذه المجوعة مسؤولة عن الخصائص البيولوجية مثل القدرة على التفاعل مع ايونات المعادن (Rinaudo,2006)،والقمة الثانية عند $2346.94cm^{-1}$ ليست جزء من التركيب الرئيسي للكيتوزان وتظهر نتيجة وجود CO_2 في البيئة او العينة (*Silverstein et al.,2005*) ،بينما القمة الثالثة عند $1054.87cm^{-1}$ تشير إلى اهتزاز الرابطة بين الكربون والنيتروجين في البوليمر وتدل على استقرار التركيب الكيمائي للكيتوزان اي ان السلسة السكرية سليمة ولم تتعرض للتحلل الكيمائي او التكسير وهذا يتفق مع نتيجة Rinaudo وزملاؤه (2006) . تظهر قمة ضيقة عند $890.952cm^{-1}$ التي تدل على تمطط حلقة البيرانوز وهي مؤشر واضح على روابط ß-1-4 وهي الروابط الاساسية في الكيتوزان الطبيعي (Rinaudo,2006; Kurita,2001) وتدل القمة الاخيرة عند $512.972cm^{-1}$ الى اهتزازات في الحلقات السكرية وليست ذروة اساسية (Rinaudo,2006).

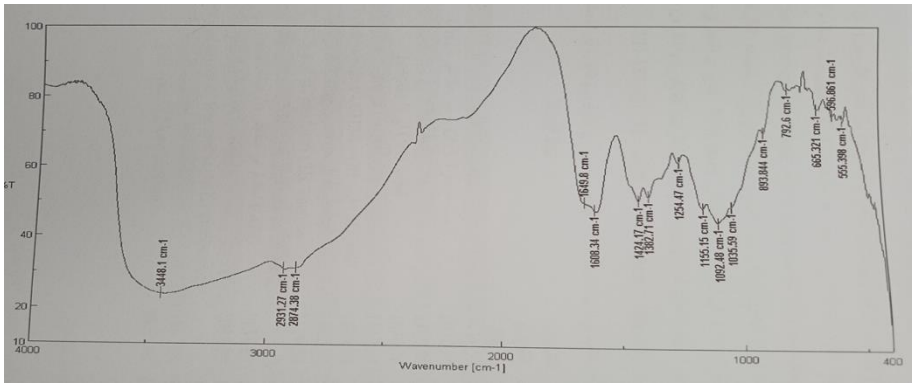
وتم حساب درجة نزع الاسيتيل باستخدام معادلة Domszy and Roberts (1985) وبلغت حوالي 84.96% مما يشير الى ان عملية الاستيل كانت جزئية وان العينة لاتزال تحتوي على نسبة ملحوظة من مجموعات الاسيتيل وتوافقت هذه النتائج مع Rinaudo وزملاؤه (2006).

بينما مخطط FT-IR للكيتوزان المستخلص من قشور القريدس الموضح بالشكل(2) تظهر فيه عدة قيم حيث كانت القمة عند $3448.1cm^{-1}$ تدل على وجود روابط هيدروجينية قوية داخل السلسة البوليمرية ، وتشير الى وجود مجموعات امين حرة مسؤولة عن النشاط الحيوي مع الايونات المعدنية وهذا يتوافق مع نتائج Younes وزملاؤه (2015). والقمة $2874.38\ cm^{-1}$ تدل على تمطط CH وكانت متوافقة مع نتائج السابقة (Kurita.,2001)، و القمة $1649.8cm^{-1}$ تدل على تمطط لمجموعة C=O للأميد، وتشير الى بقايا مجموعات الاستيل غير المنزوعة حسب Domszy and Roberts (1985). تؤكد القمة $1155.15cm^{-1}$ ان البنية البوليمرية لم تتعرض للتحلل اثناء الاستخلاص حيث تشير على تمطط غير متناظر C-

O-C (Younes& Rinaudo.,2015). وتم حســـاب درجة نزع الاســـيتيل بلغت 91.72% وتوافقت هذه القيمة مع نتائج الابحاث السابقة (*Wu et al.,2024;Yu et al.,2023*)



الشكل (1) مخطط FT-IR للكيتوزان التجاري



الشكل (2) مخطط FT-IR للكيتوزان المستخلص من قشور القريدس

الجدول (1) القمم الرئيسية لطيف لكل من الكيتوزان التجاري والكيتوزان المستخلص من قشور القريدس:

المجموعات الوظيفية	الكيتوزان المستخلص من قشور القريدس cm^{-1}	الكيتوزان التجاري cm^{-1}
مجموعة الهيدروكسيل	3448.1	3336.25
وجود CO_2 في البيئة او العينة	–	2346.94
تمطط CH	2874.38	–
تمطط لمجموعة C=O للأميد	1649.8	–
تمطط غير متناظر C-O-C	1155.15	1054.87
تمطط حلقة البيرانوز	–	890.952
اهتزازات في الحلقات السكرية	–	512.972

خامساً: نتائج قياس اللزوجة:

تم تقييم الخواص الريولوجية لمحلول كيتوزان مستخلص من قشور القريدس بتركيز 0.5% (w/v) مذاب في حمض الأسيتيك 1% عند 25 C° حيث كانت اللزوجة الظاهرية = *103.95 cp*، وقيمة اللزوجة النوعية = 116.66 مما يدل على زيادة واضحة في لزوجة المحلول مقارنة بالمذيب النقي نتيجة لوجود سلاسل البوليمر الطويلة *(Yen et al., 2009) (Dash et al., 2011) (Rinaudo, 2006).*

لحساب الوزن الجزيئي اللزوجي (M^a)، تم استعمال معادلة Mark–Houwink–Sakurada، حيث بلغت اللزوجة الجوهرية 4.2 dL/g لمحلول مخفف(dL/g :ديسيلتر لكل غرام،وهي الواحدة الدولية الشائعة للزوجة الجوهرية حيث تعتمد الواحدة على مقلوب التركيز حجم/كتلة، لأنها تقيس الزيادة في اللزوجة الناتجة عن كل وحدة كتلة من المذاب)، وتم استخدام الثوابت

التجريبية $k=8.93*10^{-4}$ و $a=0.71$ المناسبة لوسط الأسيتيك عند 25 °C. وكان الوزن الجزيئي اللزوجي للكيتوزان 144.000 g/mol (أي ≈ 144 kDa). تشير هذه القيمة إلى أن العينة الحالية من الكيتوزان تنتمي إلى فئة الوزن الجزيئي المتوسط، ما يفسر سبب لزوجة المحلول (*Cai et al., 2022; Araújo et al., 2025*). لوحظ أن الكيتوزان البحري عادةً يميل إلى أوزان جزيئية لزوجية ضمن نطاق من ≈150 إلى 2000 kDa عند شروط تحليل مماثلة (No & Meyers, 2007). بينما الدراسات الحديثة تشير إلى أن زيادة الوزن الجزيئي ترتبط بزيادة واضحة في اللزوجة (Román-Doval et al., 2023). القيمة العالية في هذه الدراسة تعكس تأثير المعاملات المختارة ومدى تمدد سلاسل الكيتوزان في الوسط.

الجدول (2) نتائج متوسطات بعض الخواص الفيزيائية للكيتوزان المستخلص من قشور القريدس :

الصفة المدروسة	المتوسط ± الانحراف المعياري
المردودية (%)	85.00 ± 1.00
الرماد (%)	0.20 ± 0.10
اللزوجة الظاهرية (mPa·s)	623.70 ± 0.30

الجدول (3) تحليل التباين الإحصائي لصفات الكيتوزان المستخلص والتجاري:

أجري تحليل التباين الأحادي (One-way ANOVA) للمقارنة بين الكيتوزان المستخلص من قشور القريدس والكيتوزان التجاري في كل من نسبة الرماد واللزوجة الظاهرية. وقد عبِّر عن النتائج بمتوسط ± الانحراف المعياري لثلاث مكررات، وتمت مقارنة المتوسطات عند مستوى معنوية.($P \leq 0.05$)

الخاصية	الكيتوزان المستخلص	الكيتوزان التجاري
الرماد	0.20 ± 0.10 a	0.28 ± 0.01 a
اللزوجة الظاهرية	623.70 ± 0.30 b	680.00 ± 0.50 a

القيم تمثل المتوسط ± الانحراف المعياري.(n = 3)
المتوسطات التي تحمل حروفاً مختلفة ضمن العمود الواحد تختلف معنوياً عند مستوى $P \leq 0.05$).

أظهرت النتائج عدم وجود فروق معنوية في نسبة الرماد بين الكيتوزان المستخلص والكيتوزان التجاري، مما يدل على تقارب مستوى النقاوة للعينتين. في المقابل، سجل الكيتوزان التجاري قيمة أعلى معنوياً في اللزوجة الظاهرية مقارنة بالكيتوزان المستخلص، ويعزى ذلك غالباً إلى اختلاف الوزن الجزيئي ودرجة نزع الأسيتيل وخصائص المعالجة الصناعية، إذ ترتبط اللزوجة طردياً بالكتلة الجزيئية للكيتوزان كما أشار إليه.Rinaudo (2006)

تشير نتائج نسبة الرماد إلى انخفاض نسبة المعادن في كلتا العينتين، وهو مؤشر على كفاءة عمليات إزالة المعادن أثناء تحضير الكيتوزان، حيث بقيت القيم ضمن الحدود المقبولة للكيتوزان الغذائي والتجاري. كما أن عدم وجود فروق معنوية بين العينتين يدل على تقارب كفاءة التنقية في الكيتوزان المستخلص مقارنة بالكيتوزان التجاري.

أما اللزوجة الظاهرية فقد أظهرت فروقاً معنوية واضحة، إذ سجل الكيتوزان التجاري أعلى قيمة لزوجة. وقد يفسَّر ذلك بامتلاك الكيتوزان التجاري وزناً جزيئياً أعلى، مما يزيد من التشابك بين السلاسل البوليمرية ويرفع مقاومة الجريان. وتتفق هذه النتائج مع ما ذكره كل من Kumar (2000)و Rinaudo (2006) بأن اللزوجة تعد من أهم المؤشرات المرتبطة بالبنية الجزيئية للكيتوزان وخصائصه الوظيفية.

الاستنتاجات Conclusions

1- أمكن الحصول على الكيتين من قشور القريدس بنسبة مئوية 50 % .

2- أثبتت الطريقة المتبعة في هذا البحث إمكانية تحويل الكيتين إلى كيتوزان عن طريق نزع زمر الأسـتيل حيث بلغت درجة نزع الأسـتيل DD % للكيتوزان المسـتخلص من قشـور القريدس 91.72 % وهذا يعكس نوعية الكيتوزان الجيدة وإمكانية اسـتخدامه في التطبيقات الغذائية.

3- أوضحت الخصائص الكيميائية والفيزيائية للكيتوزان المستخلص من قشور القريدس أنها أفضل من الكيتوزان التجاري حيث بلغت درجة نزع الأستيل DD % للكيتوزان التجاري 84,96 % بينما كانت للكيتوزان المستخلص 91.72 %.

التوصيات Recommendations

1. يوصى بإجراء دراسات موسعة لاستخلاص الكيتين من مصادر مختلفة من القشريات، بهدف مقارنة كفاءة الاستخلاص وتحسين المردود وجودة المنتج النهائي.
2. يقترح تقييم الفعاليات الحيوية للكيتوزان المستخلص، بما في ذلك خصائصه المضادة للميكروبات ومضادات الأكسدة، لتحديد إمكانياته التطبيقية في المجالات الحيوية المختلفة.
3. ينصح بدراسة إمكانية توظيف الكيتوزان المستخلص في الصناعات الغذائية، لا سيما في تطوير منتجات الأجبان نصف الصلبة، لما له من دور في تحسين القوام والخصائص الحسية.
4. يوصى بتحويل الكيتوزان المستخلص إلى الشكل النانوي، ودراسة خصائصه الفيزيائية والكيميائية، مع إجراء مقارنة شاملة بينه وبين الكيتوزان التقليدي من حيث الكفاءة وإمكانية الاستخدام في التطبيقات الغذائية.

المراجعReferences

حسن، عبد علي مهدي .(1987) الكيمياء الفيزيائية لمنتجات الأغذية، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر ,جامعة بغداد 234 ص

Ahmed Hosney, S. U., & Barčauskaitė, K. (2022). 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, 20(11), 675. https://doi.org/10.3390/md20110675

Aranaz, I., Harris, R., Heras, A. (2009). Sources, processing and applications of chitin and chitosan. Journal of Polymer Environments, 17(3), 1‑12

Araújo, F., Magalhães, S., Medronho, B., et al. (2025). Effect of Chitosan Properties and Dissolution State on Solution Rheology and Film Performance, Gels, 11(7), 523

Büyükyörük, S. (2021). *Chitosan for Using Food Protection*. IntechOpen. DOI: 10.5772/intechopen.99247.

Cai, Z., Chen, L., Yu, X., et al. (2022). Effect of molecular weight of chitosan on the formation and properties of zein-nisin-chitosan nanocomplexes, Carbohydrate Polymers, 292, 119664.

Chang,H.L.; Chen,Y.C. and Tan,F.J. (2011). Antioxidative properties of a chitosanglucose Maillard reaction product and its effect on pork qualities during refrigerated storage. Food Chemistry, 124: 589-595.

Czechowska-Biskup, R., et al ., Determination of degree of deacetylation of chitosan-comparision of methods. Progress on Chemistry and Application of chitin and its Derivatives, 2012(17): p. 5-20.

Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., & Chiellini, E. (2011). *Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications*. *Progress in Polymer Science, 36*(8), 981–1014.

Draczynski,z., Honeybee corpses as an available source of chitin. Journal of applied polymer science, 2008. 109(3) : p.1974-1981.

Domszy & Roberts (1985). Evaluation of infrared spectroscopic techniques for analysing chitosan. Carbohydrate Research, 138, 105–114.

Dutta, P. K.; Tripath, S.; Mehrotra, G. K. & Dutta, J,(2009) Perspectives for chitosan –based antimicrobial film in food application.FoodChem,114:1173-1182.

El Knidri, H., Belaabed, R., Addaou, A., Laajeb, A., & Lahsini, A. (2018). Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. International Journal of Biological Macromolecules

Elieh-Ali-Komi, D., & Hamblin, M. R. (2016). Chitin and Chitosan: Production and Application of Versatile Biomedical Nanomaterials . International journal of advanced research, 4(3), 411–427.

Gutiérrez, T. J. (2017). Chitosan Applications for the Food Industry. Chitosan, 183–232. https://doi.org/10.1002/9781119364849.ch8

Hossain, M. and A. Iqbal, Production and characterization of chitosan from shrimp waste. Journal of the Bangladesh Agricultural University, 2014. 12(1): p.153-160.

Islam, M. M., Masum, S. M., Rahman, M. M., & Ashaduzzaman, M. (2017). Comparison of the quality of chitin and chitosan from shrimp, crab and squilla waste. Current World Environment, 12(3), 456–465

Kamil, J. Y. ; Jeon, Y. and Shahidi ,F. (2002) .Antioxidative activity of chitosans of different viscosity in cooked comminuted flesh of herring (Clupea harengus) . Food Chemistr y , 79 : 69–77 .

Keykhosravy, K. et al. (2020). "Chitosan-loaded nanoemulsion containing essential oils as edible coatings." International Journal of Biological *Macromolecules, 150, 904–913.*

Khanafari, A., R. Marandi and Sh. Sanatei. 2007. Recovery of chitin and chitosan from shrimp wastes b chemical and microbial methods. Journal of environmental health science and engineering. 5(1): 19-24.

Kiskó, G. (2025). "Natural Control of Food-Borne Pathogens Using Chitosan." *Microorganisms*, 13(9), 2036.

Knaul, J. Z.; S. M. Hudson and K. A. M. Creber (1999). Crosslinking of chitosan fiber with dialdehydes: proposal of anew reaction mechanism. Journal of Polymer Sci. Part B: Polymer Physics. 37:1079- 1094.

Kurita, K. (2001). Chemistry and application of chitin and chitosan. Polymer Degradation and Stability, 72, 1–6.

Kurita, K. (2006). Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. Marine Biotechnology, 8, 203‑226.

Liao , S.k. and Hung, C.C . (2004). A Kinetic Study of Thermal Degradations of Chitosan/Polycaprolactam Blends ,Macromolecular Research, 12 (5) : 466- 473 .
MFDS. (2016b). Ministry of Food and Drug Safety White Paper. Ministry of Food and Drug Safety, Korea
MFDS. (2020). Food additives code. Ministry of Food and Drug Safety, Korea, 59(7)

MHLW. (2020). Additive code. Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan. https://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/tetsuzuki-fains/dl/2-08.pdf
Nasti A, Zaki NM, Leonardis PD (2009) Chitosan/TPP and chitosan/TPP-hyaluronic acid nanoparticles: systematic optimisation of the preparative process and preliminary biological evaluation. Pharm Res 26:1918–1930.
Ngo, Dai-Hung; Thanh-Sang; Dai-Nghiep Ngo E.; Kyong-Hwa Kang; Jae-Young Je D.; Hoang Nguyen-Duc Pham F.; Hee-Guk Byun G. and Se-Kwon Kim. (2015). Biological effects of chitosan and its derivatives. Food Hydrocolloids, 51: 200-216.
No, H. K., & Meyers, S. P. (2007). Preparation and characterization of chitin and chitosan—a review, Journal of Aquatic Food Product Technology, 6(2), 27–52
No, H.K., Lee, K.S. and Meyers ,S.P. (2000). Correlation Between Physicochemical Characteristics and Binding Capacities of Chitosan Products . Journal of Food Science , 65 (7) :1134-1137.

Percot, A., Viton, C., & Domard, A. (2003). Comparison of chitin and chitosan production from shrimp shells using various chemical treatments. Biomacromolecules, 4(1), 12–18
Qavami, N.; B. Naghdi and M. Mehregan (2017). Overview on Chitosan as a Valuable Ingredient and Biostimulant in Pharmaceutical Industries and Agricultural Products. Trakia Journal of Sciences, 15(1): 83-91.

Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science, 31(7), 603‑632.

Rinaudo,M. July (2006). Chitin and chitosan: properties and applications. Prog.Polym.Sci,31:603632https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.22411.

Rodde , R. H. ; Enbu , A. and Varum, K.M. (2008). Carbohydrate Polymers , 71 : 388-393

Román-Doval, R., Torres-Arellanes, S. P., Tenorio-Barajas, A. Y., Gómez-Sánchez, A., & Valencia-Lazcano, A. A. (2023). Chitosan: Properties and Its Application in Agriculture in Context of Molecular Weight, Polymers, 15(13), 2867

Saini, P., Rana, V., & Mehta, S. (2022). Decolorization strategies for chitosan: A comparative analysis using methanol–acetic acid media. Journal of Polymers and the Environment, 30(7), 634–646. https://doi.org/10.1007/s10924-022-02403-1

Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds (7th ed.). Wiley.

Suk, Y. O. (2004). Interaction of breed-by-chitosan supplementation on growth and feed efficiency at different supplementing ages in broiler chickens. Asian-Aust. Journal Animal Sci. 17(12):1705 - 1711.

Wu, K., Yan, Z., Wu, Z., Li, J., Zhong, W., Ding, L., Zhong, T., & Jiang, T. (2024). Recent Advances in the Preparation, Antibacterial Mechanisms, and Applications of Chitosan. Journal of Functional Biomaterials, 15(11), 318. https://doi.org/10.3390/jfb15110318

Yen, M. T., Yang, J. H., & Mau, J. L. (2009). *Physicochemical characterization of chitin and chitosan*. *Carbohydrate Polymers*, *75*(1), 15–21.

Younes & Rinaudo (2015). Chitin and chitosan preparation from marine sources. Marine Drugs, 13, 1133–1174

Yu, J., Hu, N., Hou, L., Hang, F., Li, K., & Xie, C. (2023). Effect of deacetylation of chitosan on the physicochemical, antioxidant and

antibacterial properties. Journal of the Science of Food and Agriculture. https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/37205788

Zhang, L., Li, J., & Yang, X. (2020). Green solvents for decolorization of biopolymers: Extraction and whitening of chitosan using eco‐friendly media. Carbohydrate Polymers, 245, 116–422. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116422.