

## استخلاص الشيتوزان من السرطان الأزرق السابح *Portunus segnis* وتحديد الزمر الوظيفية له باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR)

أ.د. أحمد قره علي\*

د. حازم كراوي\*\*

أ.د. ازدهار عمار\*\*\*

ملهم عسكر\*\*\*\*

(تاريخ الإيداع ٢٠٢٦ / ١ / ٢٥ - تاريخ النشر ٢٠٢٦ / ٣ / ١١)

### □ ملخص □

حُصلَ في هذا البحث على الشيتوزان من درقات السرطان الأزرق السابح *Portunus segnis* التي جُمعت من منطقة الكورنيش الجنوبي في مدينة اللاذقية وذلك خلال شتاء وخريف العام ٢٠٢٤، وعولجت لاستخلاص الكيتين من قشرتها، ثم نزع الأستيل من الكيتين للحصول على الشيتوزان.

أظهرت النتائج إمكانية الحصول على الكيتين وتحويله إلى الشيتوزان وتم التأكد من المنتج المستخلص باستخدام تقانة مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR)، حيث بين الطيف تطابق تام بين طيف العينات المستخلصة والطيف القياسي، كما أُجريت بعض الاختبارات الفيزيوكيميائية للشيتوزان المستخلص وبيّنت النتائج أن المنتج ذو ذوبانية عالية جداً، وكان محتوى الرطوبة له % (7.5-10.2) خلال فصلي الشتاء والخريف على التوالي، كما أظهرت النتائج أيضاً ارتفاع نسبة المادة العضوية في فصل الشتاء مقارنة مع فصل الخريف، وكانت قدرة ربط الماء % (677.3-813) خلال موسمي الشتاء والخريف على التوالي.

بالتالي يمكن الاستفادة من مخلفات القشريات البحرية كمصدر جيد لإنتاج مادة الشيتوزان المستخدم في العديد من التطبيقات الطبية والزراعية وفي تغليف الأغذية وتشكيل الأغشية الحيوية الصديقة للبيئة.

**الكلمات المفتاحية:** الشيتوزان - السرطان الأزرق السابح *Portunus segnis* - الخواص الفيزيوكيميائية للشيتوزان - تقانة مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FT-IR.

\*أستاذ - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية - سورية.

\*\*أستاذ مساعد - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية - سورية.

\*\*\* أستاذ - قسم البيولوجيا البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية - سورية.

\*\*\*\* طالب دكتوراة - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية - سورية.

الإيميل: [Mulham.askar@latakia-univ.edu.sy](mailto:Mulham.askar@latakia-univ.edu.sy)

## Extraction of Chitosan from blue swimmer Crab *Portunus segnis* and determination of its functional groups using Fourier transform infrared Spectroscopy (FT-IR)

Dr. Ahmad Kara Ali\*

Dr. Hazem Krawi\*\*

Dr. Izdihar Ammar\*\*\*

Mulham Askar\*\*\*\*

(Received 25/1/2026. Accepted 11/3/2026)

### □ABSTRACT □

In this study, Chitosan was successfully extracted from the exoskeletons of the blue swimming crab (*Portunus segnis*), collected from Alkornish Aljanoubii in the Latakian coast during Winter and Autumn 2024. The shells underwent processing to isolate chitin from the exoskeleton, followed by deacetylation of the chitin to yield Chitosan.

The results showed the feasibility of extracting chitin and converting it to chitosan. The extracted product was confirmed using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy, where the spectra of the samples showed perfect matching with the standard reference spectrum. Additionally, various physicochemical tests were conducted on the extracted chitosan.

These tests revealed exceptionally high solubility, with moisture content ranging from 7.5% in Autumn to 10.2% in Winter. The results also indicated higher organic matter content in winter compared to Autumn. Furthermore, the water-binding capacity was measured at 813% in Winter and 677.3% in Autumn. Consequently, marine Crustacean waste represents an excellent, sustainable source for chitosan production, which finds wide applications in medical treatments, Agriculture, food packaging, and the development of eco-friendly bioactive membranes.

**Keywords:** Chitosan – Blue swimmer crab *Portunus segnis* – Physicochemical properties of chitosan – Fourier transform infrared Spectroscopy (FT-IR) technology.

---

\*Professor – Department of Marine Chemistry – Higher Institute for Marine Research – Latakia University (formerly Tishreen) – Latakia – Syria.

\*\*Assistant Professor – Department of Marine Chemistry – Higher Institute for Marine Research – Latakia University (formerly Tishreen) – Latakia – Syria.

\*\*\*Professor – Department of Marine Biology – Higher Institute for Marine Research – Latakia University (formerly Tishreen) – Latakia – Syria.

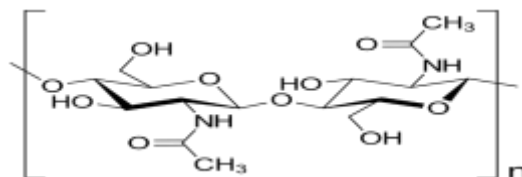
\*\*\*\*PhD student - Department of Marine Chemistry - Higher Institute for Marine Research - Latakia University (formerly Tishreen) - Latakia - Syria.

**E-mail:** [Mulham.askar@latakia-univ.edu.sy](mailto:Mulham.askar@latakia-univ.edu.sy)

**Orcid Number:** 0009-0008-3523-8752

## ١- المقدمة:

يعدّ الكيتين ( $C_8H_{13}O_5N$ ) البوليمر الحيوي الأكثر انتشاراً في البيئة البحرية (Berezina, 2016) وهو المكون الهيكلي الرئيسي للعديد من اللافقاريات، حيث يعمل الكيتين كداعم للكائنات الحية مثل الرخويات والقريديس وسرطان البحر والكركند والحشرات وبعض الكائنات الدقيقة والطحالب وغيرها (Pădurețu *et al.*, 2018)، وهو سكر مركب (متعدد) يتكون من مونومرات أسيتيل -D- غلوكوزامين (D-(4-1) الموجودة في الطبيعة (الشكل ١)). نال الكيتين اهتماماً كبيراً بسبب فوائده الاقتصادية العديدة والناجمة عن الأنشطة البيولوجية المرتبطة به، بالإضافة لاستخداماته الصناعية والطبية والحيوية (Iber *et al.*, 2022).

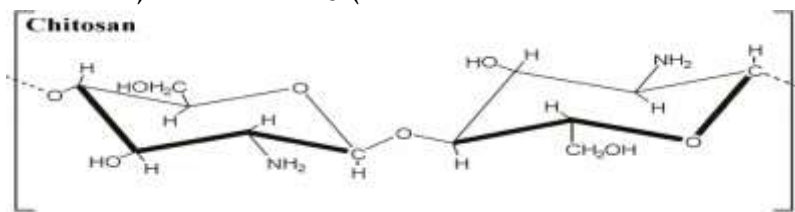


الشكل (١): الصيغة الكيميائية للكيتين.

نظراً للقيمة الاقتصادية العالية للكيتين جرت العديد من الأبحاث لتحديد المصادر الطبيعية المحتملة لهذا البوليمر الحيوي، وقد توصلت النتائج إلى أن أحد المصادر الرئيسية المحتملة لهذا البوليمر هي سرطان البحر والقريديس والكركند (Kumari *et al.*, 2017; Gadgery and Sharma, 2022).

يتصف الكيتين ببنية مضغوطة وروابط هيدروجينية قوية داخل الجزيئات وبينها والذي يعيق انحلاله في معظم المذيبات العضوية (Abdel-Rahman *et al.*, 2015) مما يحد من استخداماته العديدة في الكثير من المجالات التطبيقية ولذلك يتم معالجته كيميائياً لزيادة قابلية الذوبان عن طريق تحويله إلى الشيتوزان، حيث تتضمن معالجة الكيتين عملية نزع المعادن، يليها عملية نزع البروتينات، ثم عملية نزع الأسيتيل باستخدام تراكيز عالية ومختلفة من القلويات (Aberoumand and Hoseinian, 2025).

الشيتوزان هو مادة صلبة بيضاء غير سامة، وعديمة الرائحة وقابلة للتحلل الحيوي، وتعدّ متوافقة حيويًا مع الأنسجة الحية وقابلة للامتصاص الحيوي مع مضادات البكتيريا ويمكن أن تشكل معقدات مستقرة مع المعادن الثقيلة (الشكل ٢) (Gomes *et al.*, 2014; Mohan *et al.*, 2012)، مما يجعل استخدامه مهماً في العديد من المجالات الطبية (Jayakumar *et al.*, 2010) والأنسجة الحيوية (Shavandi *et al.*, 2015) والمنسوجات (Demarchi *et al.*, 2013; Chandrasekar *et al.*, 2014) والصناعات الغائية (Bae *et al.*, 2013).



الشكل (٢): الصيغة الكيميائية للشيتوزان.

يعدّ السرطان الأزرق السابح *Portunus segnis* المستخدم في هذا البحث مصدراً مهماً للكيتين Blue Crab Chitin (BC) وغيره من المواد الفعالة، إذ يتم استخدام نفاياته (المخلفات الحيوية) في إنتاج البروتياز Proteases واستخراج الكيتين بإنتاجية قدرها 32% (Amelia *et al.*, 2023).

يمكن تحضير الشيتوزان Chitosan من خلال عملية نزع الأسيتيل N-deacetylation من الكيتين مع عائد قدره 52%، وقد وجد أن الشيتوزان المستخلص من السرطان الأزرق فعال في تثبيط نمو طيف مهم من البكتيريا الممرضة للإنسان (Jabeur et al., 2022).

السرطان الأزرق السابح حيوان قاعي، مفترس، ينمو إلى أحجام كبيرة قد تصل ١٨٥ مم، يعد من أهم عناصر السلسلة الغذائية البحرية، حيث يتغذى على المخلفات والأسماك والطحالب واللافقاريات، وهو فريسة للتدبيبات والطيور والأسماك (Ammar et al., 2022).

هذا النوع واسع الانتشار في المياه البحرية السورية، ويعيش في عدة أنواع من المستنقعات (الصخرية، الموحلة والرمالية) وفي المياه الضحلة (اعتباراً من منطقة المد والجزر وحتى عمق ٥٥ متراً)، كما يظهر في مصبات الأنهار، ويشكل جزءاً هاماً من المصيد البحري، وهو من الأنواع الغازية ذات القيمة الغذائية العالية والمرغوبة للاستهلاك بسبب محتواه العالي من البروتينات (Ammar et al., 2024; Premarathna et al., 2015).

## ٢- أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية البحث في استغلال الموارد البحرية المحلية والحصول على الشيتوزان كمنتج حيوي فعال وآمن من مصادر طبيعية غير مكلفة، يمكن الاستفادة منه في العديد من المجالات مثل الطب والأنسجة الحيوية والمنسوجات والصناعات الغذائية.

يساهم هذا البحث في ربط الأبحاث الكيميائية البحرية بالأبحاث التطبيقية الحديثة مما يجعله ذو أهمية كبيرة نظراً لما له من أثر إيجابي على البيئة وبالتالي استهلاك مخلفات المأكولات البحرية وتحويلها إلى مواد ذات أهمية عالية، ويحقق استغلال هذه الموارد ربحاً اقتصادياً وهو إجراء صديق للبيئة.

### يهدف البحث إلى:

١. استخلاص الشيتوزان من السرطان الأزرق الغازي المنتشر في الشاطئ السوري.
٢. دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR) للشيتوزان المستخلص.
٣. دراسة بعض الخصائص الفيزيوكيميائية (الذوبان - الرطوبة - الرماد - قدرة ربط الماء).

## ٣- طرق البحث ومواده:

### ١-٣- جمع العينات:

جُمع ٢٠ فرد من السرطان الأزرق السابح من منطقة الكورنيش الجنوبي (الشكل ٣)، خلال فصلي الشتاء والخريف من عام ٢٠٢٤، غُسلت العينات مباشرة بالماء عدة مرات لإزالة جميع الأتربة والرمال العالقة بها، ثم وضعت داخل حاوية زجاجية ونقلت إلى المختبر لإجراء العمليات اللاحقة، ويوضح (الشكل ٤) أفراد من السرطان الأزرق السابح التي جمعت من شاطئ المنطقة المدروسة.



**٣-٦- مرحلة إزالة اللون:**

عُولجت الحبيبات الناتجة عن المرحلة السابقة بـ ٣٣ مل من الماء الأوكسجيني  $H_2O_2$  بنسبة (١٠:١) (v/w) وذلك لمدة نصف ساعة مع التحريك والتسخين عند الدرجة ٥٠ م°، وبعد ذلك رُشحت الحبيبات وغسلت بالماء المقطر عدة مرات حتى الوصول إلى pH=7.

**٣-٧- مرحلة نزع الأسيتيل (استخلاص الشيتوزان من الكيتين):**

عُولجت الحبيبات منزوعة البروتين واللون بـ ٦٦٠ مل من ماءات الصوديوم NaOH ذو التركيز (50 %) بنسبة (20:1) (v/w) مع التحريك والتسخين عند الدرجة 110 م° وذلك لمدة 6 ساعات، بعد ذلك رُشحت الحبيبات الناتجة وغُسلت بالماء المقطر عدة مرات حتى الوصول إلى pH=7 ثم وضعت الحبيبات الناتجة في وعاء زجاجي وجففت في فرن التجفيف عند الدرجة ٦٠ م° لمدة 24 ساعة.

**٣-٨- مرحلة الكشف:**

حُضِرَ محلول من حمض الخل الثلجي بتركيز (1%) وذلك من أجل التأكد من ذوبانية الشيتوزان المحضر وفق طريقة (Fernandez-Kim, 2004).

**٣-٩- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR):**

تم تحديد الزمر الوظيفية للشيتوزان المستخلص من درقات سرطان البحر الأزرق باستخدام تقانة مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR) حيث تعد هذه التقانة من أكثر التقنيات المهمة والسريعة المستخدمة في تحديد الزمر الوظيفية ومن أجل ذلك تم تجهيز العينات وتجفيفها تماماً من الماء في الفرن عند الدرجة ١٠٥ م° لمدة ٢٤ ساعة وفقاً لـ (Burke and Kerton, 2023).

يظهر (الشكل ٦) طيف الشيتوزان القياسي باستخدام تقانة مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه

(FT-IR) والذي يبين ظهور قمم مختلفة تشير كل منها إلى وجود رابطة كيميائية محددة، حيث تشير القمة عند طول الموجة ( $3437\text{ cm}^{-1}$ ) إلى اهتزاز تمدد لمجموعتي (O-H) و(N-H) المتداخلتين عبر الروابط الهيدروجينية، كما تشير القمة عند ( $2929.8\text{ cm}^{-1}$ ) إلى اهتزاز تمدد للرابطة (C-H) في مجموعات الميثيل والميثيلين (Onosakponome *et al.*, 2025)، في حين تشير القمة عند ( $1647\text{ cm}^{-1}$ ) إلى حزمة الأميد الأولي الناتج عن اهتزاز الرابطة (C=O) في مجموعة الأسيت أميد ( $NHCOCH_3$ ) (Onosakponome *et al.*, 2025; Mamand *et al.*, 2025)، أما القمة عند ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ) فإنها تشير إلى حزمة الأميد الثنائي الناتج عن اهتزاز انحناء (N-H) وتمدد (C-N) (Saadi *et al.*, 2025)، كما تشير القمة عند ( $1420\text{ cm}^{-1}$ ) إلى انحناء رابطة

(C-H) في مجموعة الميثيلين التابعة لمجموعة الكحول الطرفية (CH<sub>2</sub>OH-)، أما القمة عند ( $1377\text{ cm}^{-1}$ ) فإنها تشير إلى اهتزاز انحناء (C-H) في الحلقة البيرانوزية (Mamand *et al.*, 2025)، كما تشير القمة عند ( $1159\text{ cm}^{-1}$ ) إلى تمدد متناظر لرابطة الإيثر (C-O-C) التي تربط وحدات السكر مع بعضها، أما القمة عند ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ) فإنها تشير إلى تمدد لا متناظر لرابطة الإيثر (C-O-C) التي تربط وحدات السكر مع بعضها، كما تشير القمة عند ( $1028\text{ cm}^{-1}$ ) إلى تمدد رابطة (C-O) في مجموعة الهيدروكسيل الأولية (CH<sub>2</sub>OH-) (Onosakponome *et al.*, 2025; Mamand *et al.*, 2025)، وتشير القمة الأخيرة عند ( $892\text{ cm}^{-1}$ ) إلى اهتزازات هيكلية لحلقة البيرانوز (السكر الحلقي) (Onosakponome *et al.*, 2025).



الشكل (٦): المجموعات الوظيفية في طيف الشيتوزان القياسي.

### ٣-١٠-١- تحديد بعض الخصائص الفيزيوكيميائية للشيتوزان المستخلص:

#### ٣-١٠-١-١- النسبة المئوية للذوبانية:

أجري اختبار الذوبانية للعينات التي تم الحصول عليها بإذابة (٠.١ غ) من الشيتوزان المستخلص في (١٠ مل) من حمض الخل الثلجي (1%) (Fernandez-Kim, 2004).

حُرّكت المحتويات بدرجة حرارة المختبر لمدة ساعة باستخدام محرك مغناطيسي نوع (Velp Scientifica)، ثم وضعت بعدها في جهاز الطرد المركزي نوع (Hanil Science Industrial) لمدة (١٠ دقائق) وبمعدل 10000 دورة/دقيقة، فُصلت بعدها العينات المذابة عن غير المذابة بالإبانة وجُففت بعدها في فرن التجفيف على درجة حرارة (١٠٥ م) حتى ثبات الوزن.

حُسبت النسبة المئوية للذوبان من المعادلة:

$$100 \times \frac{(\text{وزن الأنبوب والشيتوزان بعد المعالجة}) - (\text{وزن الأنبوب والشيتوزان قبل المعالجة})}{(\text{وزن الأنبوب والشيتوزان قبل المعالجة})}$$

#### ٣-١٠-٢- قياس النسبة المئوية لمحتوى للرطوبة:

حُدّدت الرطوبة في العينات المستخلصة وفقاً للطريقة (Helrich, 1990)، حيث أُخذَ (٠.٥ غ) من الشيتوزان المستخلص ووضعت في الفرن للتجفيف عند درجة حرارة (١٠٥ م) لمدة ٢٤ ساعة أو حتى ثبات الوزن.

حُسبت النسبة المئوية لمحتوى الرطوبة من العلاقة التالية:

$$\text{الرطوبة} = \frac{\text{الوزن الجاف} - \text{الوزن الرطب}}{\text{الوزن الرطب}} \times 100$$

#### ٣-١٠-٣- تحديد محتوى المادة العضوية واللاعضوية في عينة الشيتوزان:

يعد محتوى الرماد في الشيتوزان مؤشراً رئيساً لفاعلية إزالة المعادن، حيث يجب أن يحتوي الشيتوزان عالي الجودة على نسبة رماد أي مواد لاعضوية أقل من 1% (El-araby et al., 2022).

خُدِّدَ محتوى المادة العضوية وغير العضوية في عينات الشيتوزان المستخلص باستخدام طريقة (Helrich, 1990) حيث أُخِذت كمية (٠.٥ غ) من العينة المجففة مسبقاً في جفنة ووضعت في الفرن عند درجة حرارة (٥٥٠ م) لمدة (٤ ساعات) حتى إزالة كامل المادة العضوية. وزنت العينات بعد التبريد ثم حسبت نسبة الرماد بالنسبة للوزن الأصلي للعينة، حيث حدّدت نسبة المادة العضوية من خلال طرح نسبة الرماد من ١٠٠% للعينة الجافة.

### ٣-١٠-٤ - تحديد قدرة ربط الماء (WBC: Water – Binding Capacity):

تعد قدرة ربط الماء من الخصائص الوظيفية الأساسية للشيتوزان لأنها تعكس قدرته على امتصاص الماء وتأثير ذلك على بعض خصائصه مثل اللزوجة واستعمالته التطبيقية. حدّدت قدرة ربط الماء اعتماداً على طريقة (Mania et al., 2018)، حيث وضع (٠.٥ غ) من العينة في أنبوب معلوم الوزن وإضافة ١٠ مل من الماء ثم المزج لمدة دقيقة واحدة من أجل توزيع العينة ثم يترك الأنبوب في درجة حرارة الغرفة لمدة ٣٠ دقيقة مع المزج لمدة 5 ثوان كل 10 دقائق. بعد ذلك عولجت العينات بوساطة جهاز الطرد المركزي بسرعة 3200 دورة في الدقيقة لمدة ٢٥ دقيقة، وبعد ذلك سُكِبَ الماء ثم وُزِنَ الأنبوب مرة أخرى وبعد ذلك طُبِّقَت العلاقة التالية:

$$WBC \% = \frac{\text{وزن العينة المرتبط بالماء (g)}}{\text{وزن العينة الأولي (g)}} \times 100$$

## ٤ - النتائج والمناقشة:

### ٤-١ - النسبة المئوية للذوبانية:

أظهرت النتائج أن الشيتوزان المستخلص من درقات سرطان البحر خلال فصلي الدراسة ذو ذوبانية عالية جداً وقد تبين ذلك من خلال ذوبان العينات في حمض الخل الثلجي بتركيز (1%) بشكل كامل، مما يشير إلى كفاءة عملية نزع الأسيتيل من الكيتين بعد عمليات نزع المعادن والبروتين وتتوافق هذه النتيجة مع نتائج بحث (Das and Ganesh, 2010) حيث أظهرت النتائج أيضاً ذوبان كامل للشيتوزان في محلول حمض الخل الثلجي (1%).

### ٤-٢ - النسبة المئوية لمحتوى الرطوبة:

بلغ محتوى الرطوبة في الشيتوزان المستخلص 7.5% خلال فصل الشتاء، و 10.2% خلال فصل الصيف، يمكن تفسير هذا الاختلاف في محتوى الرطوبة بأن درع السرطان الأزرق يتأثر بالتغيرات الموسمية لدرجة حرارة الماء والهواء وهطول الأمطار، حيث تنخفض رطوبة سطح الدرع في الفصول الباردة أو فترات التعرض للهواء الشديد، في حين تتطلب عملية انسلاخ الدرقة Molting التي تحدث خلال فصل الصيف محتوى أعلى من الرطوبة (Azra et al., 2019)، كما أن التركيب المعدني للقشرة يتغير عبر الفصول وهذا ما أكدته نتائج دراسة (Olatunji et al., 2019) حيث أظهرت أن نسبة المعادن في درقات سرطان البحر تتغير عبر الفصول مما قد يؤثر على المسامات البنيوية.

تتأثر رطوبة درع السرطان الأزرق السابح بشكل مباشر بالتغيرات الموسمية من خلال درجة الحرارة والتعرض للهواء، والتي تتأثر بدورها بالتغيرات الموسمية في درجة حرارة الماء والهواء وهطول الأمطار.

تتخفف رطوبة سطح الدرغ مع تبخر الماء خلال المواسم الباردة أو فترات التعرض للهواء العالي، مما قد يؤدي إلى إجهاد وتغيرات في السائل اللمفي للسرطان، في المقابل قد يرتبط ارتفاع معدل هطول الأمطار خلال المواسم الرطبة بارتفاع الرطوبة، مما قد يؤثر على الصحة العامة للسرطان ومستويات الزئبق فيه ( Romano and Zeng, 2006).

#### ٤-٣- تحديد محتوى المادة العضوية واللاعضوية:

أظهرت نتائج البحث اختلافاً واضحاً في نسبة الرماد بين فصلي الدراسة، حيث بلغت %0.03 خلال فصل الشتاء في حين بلغت %1.46 خلال فصل الخريف، هذا يعني ارتفاع نسبة المادة العضوية في الشتاء بشكل ملحوظ بالمقارنة مع ما هو عليه في فصل الخريف، يمكن أن يعزى هذا الاختلاف في القيم إلى التمدن الموسمي في درقات سرطان البحر، حيث أن نسبة المعادن ترتفع خلال فترات النمو النشط بينما تكون أقل خلال فصل الشتاء، كما أن ارتفاع الرماد في العينات خلال فصل الخريف قد يعود إلى أن القشرة تكون أكثر تصلباً بسبب ارتفاع نسبة المعادن بشكل أكبر مما هو عليه في فصل الشتاء حيث تكون أقل تمعدن بسبب انخفاض التغذية (Olatunji et al., 2019).

#### ٤-٤- تحديد قدرة ربط الماء (WBC):

أوضحت النتائج أن قدرة ربط الماء (WBC) بلغت %813 للعينات التي جمعت خلال فصل الشتاء، في حين بلغت قيمة قدرة ربط الماء %677.3 للعينات خلال فصل الخريف، وتعدّ هذ القيم ضمن النطاق المحدد لها، يعزى هذا الفارق في القيم إلى تأثير التغيرات الفصلية وخصوصاً درجة حرارة المياه ونسبة الملوحة على درغ السرطان وقدرته على الاحتفاظ بالماء (Azra et al., 2019) وعلى التركيب الكيميائي للقشرة الكيتينية حيث أن نسبة الكالسيوم والمعادن الأخرى الموجودة في القشرة تختلف خلال السنة، وإن هذه التغيرات تؤثر على صلابة القشرة ومساماتها وهذا يغير من كيفية امتصاص وربط الماء عند تحويل القشرة الكيتينية إلى شيتوزان (Das and Ganesh, 2010; Solstad et al., 2021).

#### ٤-٥- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR):

خُلّلت كل من عينة الشيتوزان القياسية والعينات المستخلصة من كيتين سرطان البحر الأزرق باستخدام جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR) نوع (Shimadzu IRPrestige-21) المتوفر ضمن مختبرات مرفأ مدينة اللاذقية، وذلك بهدف التعرف على المجموعات الوظيفية والتأكد من الحفاظ على البنية الكيميائية للشيتوزان الناتج بعد عملية نزع الأسيتيل منه.

سُجّلت الأطياف في نطاق الاهتزازات ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) بدقة ( $4 \text{ cm}^{-1}$ ) مع دمج 64 مسحاً للحصول على الطيف النهائي وتحسين نسبة الإشارة إلى الضوضاء، وأجري تصحيح للخلفية قبل كل قياس باستخدام قرص KBr نقي.

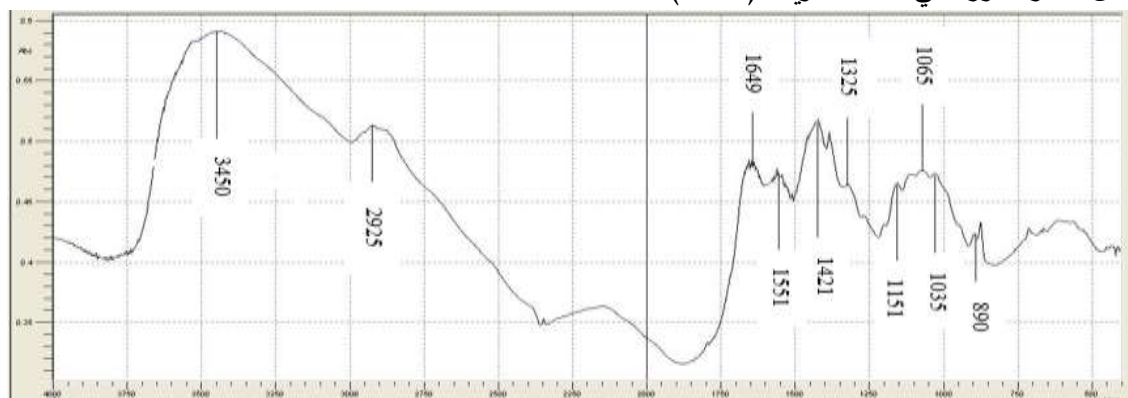
أظهرت الأطياف التي امتصت لعينة الشيتوزان القياسي والعينات التي حُصرت قمماً مميزة تدل على البنية الكيميائية لمركب الشيتوزان وتمثلت أبرز القمم الممتصة ضمن النطاقات الواردة في (الجدول ١) التالي:

الجدول (١): مجال الامتصاص المميز (Wavenumber,  $\text{cm}^{-1}$ ) في مطيافية (FT-IR) للشيتوزان المستخلص والعياري

أنماط الاهتزاز والمجموعات الوظيفية (Htay and Gyi, 2025)	النطاق المرجعي	الشيتوزان القياسي	الشيتوزان المستخلص (الخريف)	الشيتوزان المستخلص (الشتاء)
اهتزاز تمدد لمجموعي (O-H) و (N-H) المتداخلتين عبر الروابط الهيدروجينية وتظهر عادةً عريضة	3100-3600	3437	3450	3449
اهتزاز تمدد (C-H) في مجموعات الميثيل والميثيلين	2870-2970	2929.8	2925	2920
نطاق Amide I الناتج عن اهتزاز (C=O) في مجموعة الأستاميد $\text{NHCOCH}_3$	1630-1660	1647	1649	1651
نطاق Amide II الناتج من اهتزاز انحناء (N-H) وتمدد (C-N)	1550-1590	1550	1551	1590
انحناء رابطة (C-H) في مجموعة الميثيلين التابعة لمجموعة الكحول الطرفية (CH <sub>2</sub> OH-)	1420-1440	1420	1421	1425
اهتزاز انحناء (C-H) في الحلقة البيرانوزية	1250-1380	1377	1325	1370
تمدد متناظر لرابطة الإيثر (C-O) التي تربط وحدات السكر معاً	1160-1060	1159	1151	1151
تمدد لا متناظر لرابطة الإيثر (C-O) التي تربط وحدات السكر معاً	1075-1155	1080	1065	1070
تمدد رابطة (C-O) في مجموعة الهيدروكسيل الأولية (CH <sub>2</sub> OH-)	1020-1060	1028	1035	1030
اهتزازات هيكلية لحلقة البيرانوز (السكر الحلقي)	890-900	892	890	898

ويوضح (الشكل ٧) طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR) للشيتوزان المستخلص من

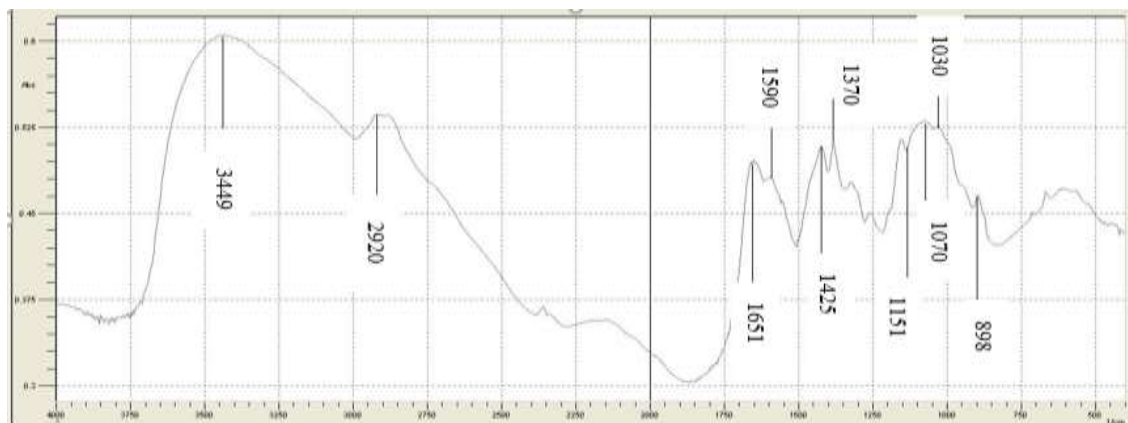
سرطان البحر الأزرق في فصل الخريف (٢٠٢٤).



الشكل (٧): المجموعات الوظيفية في طيف الشيتوزان المستخلص في فصل الخريف (٢٠٢٤).

تشير القمة عند ( $3450\text{ cm}^{-1}$ ) في الشيتوزان إلى وجود العديد من مجموعات ( $\text{OH-}$ ) و ( $\text{NH}_2\text{-}$ ) على السلسلة البوليميرية، وهذا دليل على الطبيعة الهيدروفيلية والبوليسكريدية للمركب. كما لوحظت قمة عند ( $2925\text{ cm}^{-1}$ ) تدل على الهيكل الكربوني للسلسلة السكرية (وجود روابط  $\text{C-H}$  في الحلقات السكرية)، بينما تدل القمة عند ( $1649\text{ cm}^{-1}$ ) على مجموعة الكربونيل ( $\text{C=O}$ ) في حزمة الأميد الأولى (Amide I)، والقمة عند ( $1551\text{ cm}^{-1}$ ) تمثل حزمة الأميد الثاني (Amide II) الناتجة عن انحناءات الرابطة ( $\text{N-H}$ ) وغالباً يستخدم هذا النطاق لتقدير درجة نزع الأسيتيل (Saadi *et al.*, 2025)، وتدلل القمة عند ( $1421\text{ cm}^{-1}$ ) على اهتزاز وانحناء للرابطة ( $\text{C-H}$ ) في مجموعة الميثيلين التابعة لمجموعة الكحول الطرفية ( $\text{CH}_2\text{OH-}$ ) كما أنها توضح وجود مجموعات كحولية طرفية في بنية البوليمر، بينما أظهرت القمة عند ( $1325\text{ cm}^{-1}$ ) اهتزاز انحناء لروابط ( $\text{C-H}$ ) في الحلقة السكرية حيث وجود هذه القمة في طيف الشيتوزان يشير على سلامة بنية السكر الحلقي (Mamand *et al.*, 2025)، القمة عند ( $1151\text{ cm}^{-1}$ ) فهي تمدد متناظر لرابطة الإيثر ( $\text{C-O-C}$ ) التي تربط وحدات السكر معاً ويدل وجودها في الشيتوزان على أن السلسلة مازالت مرتبطة عبر روابط غليكوسيدية ( $\beta(1-4)$ )، أما بالنسبة للقمة ( $1065\text{ cm}^{-1}$ ) فهي تعكس تمدد لا متناظر لرابطة ( $\text{C-O-C}$ ) كما تعد تأكيدات إضافية على سلامة الترابط الغليكوسيدي بين وحدات الغلوكوزامين، وتدلل القمة عند ( $1035\text{ cm}^{-1}$ ) على تمدد رابطة ( $\text{C-O}$ ) في مجموعة الهيدروكسيل الأولية ( $\text{CH}_2\text{OH-}$ ) حيث تدل على وجود مجموعات كحولية حرة على الأطراف، بينما تعد القمة ( $890\text{ cm}^{-1}$ ) من أبرز القمم التي تؤكد على البصمة السكرية للشيتوزان وتؤكد أن التركيب السكري الحلقي لم يتأثر أثناء المعالجة الكيميائية (Onosakponome *et al.*, 2025; Mamand *et al.*, 2025).

كما أظهر طيف عينة الشيتوزان المستخلص في فصل الشتاء الموضح في (الشكل ٨) قمماً عند ( $3449\text{ cm}^{-1}$ ) والتي تعود إلى اهتزازات التمدد لمجموعات ( $\text{OH-}$ ) و ( $\text{NH}_2\text{-}$ ) المتداخلة عبر روابط هيدروجينية، في حين تعود القمة عند ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ) إلى اهتزازات التمدد للروابط ( $\text{C-H}$ ) في السلسلة الكربوهيدراتية، أما القمة عند ( $1651\text{ cm}^{-1}$ ) فهي تشير إلى مجموعة الكربونيل ( $\text{C=O}$ ) في حزمة الأميد الأولى (Amide I) والقمة عند ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ) تمثل حزمة الأميد الثاني (Amide II) الناتجة عن انحناءات الرابطة ( $\text{N-H}$ ) (Saadi *et al.*, 2025)، كما تشير القمة عند ( $1425\text{ cm}^{-1}$ ) إلى اهتزاز وانحناء للرابطة ( $\text{C-H}$ ) في مجموعة الميثيلين التابعة لمجموعة الكحول الطرفية ( $\text{CH}_2\text{OH-}$ ) وتشير القمة عند ( $1370\text{ cm}^{-1}$ ) إلى اهتزاز انحناء لروابط ( $\text{C-H}$ ) في الحلقة السكرية مما يدل ذلك على سلامة بنية السكر الحلقي (Mamand *et al.*, 2025)، فيما أظهرت القمة عند ( $1151\text{ cm}^{-1}$ ) تمدد متناظر لرابطة الإيثر ( $\text{C-O-C}$ ) التي تربط وحدات السكر مع بعضها، أما القمة عند ( $1070\text{ cm}^{-1}$ ) تشير إلى تمدد لامتناظر لرابطة الإيثر ( $\text{C-O-C}$ ) التي تربط وحدات السكر مع بعضها البعض، في حين تشير القمة عند ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ) إلى تمدد رابطة ( $\text{C-O}$ ) في مجموعة الهيدروكسيل الأولية ( $\text{CH}_2\text{OH-}$ )، وأخيراً القمة عند ( $898\text{ cm}^{-1}$ ) ترتبط باهتزازات الهيكل الحلقي (Pyranose ring) التي تؤكد احتفاظ الشيتوزان بالبنية السكرية بعد المعالجة (Onosakponome *et al.*, 2025; Mamand *et al.*, 2025).



الشكل (٨): يوضح توضع المجموعات الوظيفية في طيف الشيتوزان المستخلص في فصل الشتاء (٢٠٢٤).

تظهر أطياف FT-IR لعينات الشيتوزان في فصلي الخريف والشتاء مقارنةً بعينة الشيتوزان القياسي تشابهاً واضحاً في مواقع القمم الرئيسية، مما يشير إلى توافق البنية الكيميائية بين العينات الثلاث، حيث لوحظت جميع القمم المميزة لمجموعات (-OH)، (-NH<sub>2</sub>)، (C-H)، (Amide I, II) بالإضافة إلى قمم الروابط (C-O-C) و (C-O) وحلقة (Pyranose) في المواقع نفسها تقريباً، لكن تبين وجود فرق واضح في شدة بعض القمم خاصة قمم الأמיד وفي قمم الروابط (C-O) و (C-O-C)، حيث كانت شدة الامتصاص خلال فصل الخريف أعلى مما هي عليه في فصل الشتاء ويتوافق ذلك مع قيم الرماد التي تم الحصول عليها ( - 0.03 % 1.46) خلال فصل الخريف والشتاء على التوالي، مما يشير إلى ارتفاع محتوى المعادن والشوائب العضوية المتبقية في القشرة خلال فصل الخريف (Varun et al., 2017).

يمكن أن يعزى هذا الاختلاف إلى التغيرات الموسمية التي ترافق تمعدن القشرة حيث تزداد نسبة التمعدن في سرطان البحر خلال فترة النمو المتسارع في الخريف بالمقارنة مع ما هو عليه في الشتاء مما ينعكس على تركيب القشرة وكفاءة عملية الاستخلاص، هذا الارتفاع في نسبة التمعدن يسبب ارتفاع قمم الأמיד وروابط (C-O-C) في طيف (FT-IR) وذلك نتيجة بقاء كمية أكبر من المواد العضوية المرتبطة بالقشرة الخارجية. كما يمكن أن يعزى انخفاض شدة قمم الأמיד خلال فصل الشتاء إلى ارتفاع درجة نزع الأستيل بالمقارنة مع فصل الخريف، مما يشير إلى نقاوة أعلى وجود أكبر وهذا ما يتفق مع دراسة (Rinaudo, 2006) والتي أشارت إلى أن انخفاض شدة قمم الأמיד يرتبط بارتفاع درجة نزع الأستيل ويعطي جودة أعلى للمنتج النهائي. يدل هذا التطابق الطيفي على نجاح عملية الاستخلاص مع المحافظة على البنية السكرية للشيتوزان دون حدوث تغيرات جوهرية في المجموعات الوظيفية، وهذا ما يدعم استثمار درقات سرطان البحر الأزرق وتحويلها إلى مادة هامة جداً يمكن استخدامها في العديد من التطبيقات الطبية والصيدلانية والحيوية.

### الاستنتاجات والتوصيات:

١. تُعدّ درقات سرطان البحر الأزرق مصدراً جيداً لمادة الشيتوزان.
٢. وجود توافق في الزمر الوظيفية للشيتوزان المستخلص مع الزمر الوظيفية للشيتوزان القياسي.
٣. الشيتوزان الناتج ذو نوبانية عالية جداً مما يشير إلى كفاءة عملية نزع الأستيل من الكيتين

الناتج.

٤. تلعب التغيرات الموسمية دوراً مهماً في بعض الخواص الفيزيوكيميائية للشيتوزان المستخلص حيث اختلفت نسبة الرطوبة والرماد وقدرة ربط الماء ما بين موسمي الشتاء والخريف.
٥. لوحظ بعض الاختلافات في شدة قمم الأמיד وروابط (C-O-C) بين موسمي الخريف والشتاء مما يشير إلى تأثير القشور باختلاف موسم التمدن.
- وعليه نوصي بمحاولة استخدام مادة الشيتوزان في التطبيقات الطبية والصناعية والحيوية وغيرها وتعميق البحوث التطبيقية في هذا المجال.

## References

- [1]. ABDEL-RAHMAN, R., HRDINA, R., ABDEL-MOHSEN, A., FOU DA, M., SOLIMAN, A., MOHAMED, F., MOHSIN, K., PINTO, T. 2015. Chitin and chitosan from Brazilian Atlantic Coast: Isolation, characterization and antibacterial activity. *International journal of biological macromolecules*, 80, pp 107-120.
- [2]. ABEROUMAND, A., HOSEINIAN, M. 2025. Extraction of Chitosan from shells of crab (*Liocarcinus vernalis*). *Applied Food Research*, 5(1), PP 100964.
- [3]. AMELIA, R., SUMIWI, S., SAPTARINI, N., LEVITA, J. 2023. *Chitin Extracted from the Shell of Blue Swimming Crabs (Portunus pelagicus Linn.)* Inhibits NF-kappaB p65 in Ethanol-Induced Gastric Ulcerative Wistar Rats. *Marine Drugs*, 21(9), pp 488.
- [4]. AMMAR, I., LAYKA, H., FADEL, S. 2022. *The morphlogy and morphometric characteristics of of the swimming crab Portunus pelagicus from the Syrian coastal water*. *Albaath journal*, 44(17), pp 51-64. (In Arabic).
- [5]. AMMAR, I., LAYKA, H., FADEL, S. 2024. *Determining the fat content and its changes in males and females of the Blue Swimmer Crab Portunus pelagicus (Linnaeus, 1758) from Syria*. *Species*, 25.
- [6]. AMOR, I., HEMMAMI, H., LAOUINI, S., TEMAM, H., ZAOUI, H., BARHOUM, H. 2023. *Biosynthesis MgO and ZnO nanoparticles using chitosan extracted from Pimelia Payraudi Latreille for antibacterial applications*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 39(1), pp 19.
- [7]. AZRA, M., CHEN, J., HSU, T., IKHWANUDDIN, M., ABOL-MUNAFI, A. 2019. *Growth, molting duration and carapace hardness of blue swimming crab, Portunus pelagicus, instars at different water temperatures*. *Aquaculture Report*, 15, pp 100226.
- [8]. BAE, M., SHIN, H., KIM, J., SHON, D. 2013. *Oral administration of chitin and chitosan prevents peanut-induced anaphylaxis in a murine food allergy model*. *International journal of biological macromolecules*, 61, pp 164-168.
- [9]. BEREZINA, N. 2016. *Production and application of chitin*. *Physical Sciences Reviews*, 1(9), pp 20160048.
- [10]. BURKE, H., KERTON, F. 2023. *Sequential Extraction of Valuable Bio-Products from Snow Crab (Chionoecetes opilio) Processing Discards Using Eco-Friendly Methods*. *multidisciplinary digital publishing institute*, 21(6), pp 366.
- [11]. CHANDRASEKAR, S., VIJAYAKUMAR, S., RAJENDRAN, R. 2014. *Application of chitosan and herbal nanocomposites to develop antibacterial medical textile*. *Biomedicine & Aging Pathology*, 4(1), pp 59-64.
- [12]. DAS, S., GANESH, E. 2010. *Extraction of chitin from trash crabs (Podophthalmus vigil) by an eccentric method*. *Current Research Journal of Biological Sciences*, 2(1), pp 72-75.

- [13]. DEMARCHI, C., CAMPOS, M., RODRIGUES, C. 2013. *Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan-Fe (III)-crosslinked: Batch and fixed-bed studies*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1(4), pp 1350-1358.
- [14]. EL-ARABY, A., GHADRAOUI, L., ERRACHIDI, F. 2022. *Physicochemical properties and functional characteristics of ecologically extracted shrimp chitosans with different organic acids during demineralization step*. Molecules, 27(23), pp 8285.
- [15]. FERNANDEZ-KIM, S. 2004. Physicochemical and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols. *Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College*, pp 1338.
- [16]. GOMES, J., JORGE, M., GOMES, P. 2014. *Interaction of chitosan and chitin with Ni, Cu and Zn ions: A computational study*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 73, pp 121-129.
- [17]. HELRICH, K. 1990. *Official methods of Analysis of the AOAC*, 2<sup>nd</sup> ed. Arlington: USA.
- [18]. HTAY, W., GYI, K. 2025. *Extraction and Characterization of Chitosan from the Shells of Indian White Prawn, Fenneropenaeus indicus (Edwards, 1837)*. International Journal of Earth Sciences Knowledge and Applications, 7(2), pp 201-207.
- [19]. IBER, B., KASAN, N., TORSABO, D., OMUWA, J. 2022. *A review of various sources of chitin and chitosan in nature*. Journal of Renewable Materials, 10(4), pp 1097.
- [20]. JABEUR, F., MECHRI, S., MENSI, F., GHARBI, I., NASER, Y., KRIAA, M., BEJAOU, N., BACHOUCHE, S., BADIS, A., ANNANE, R., DJELLALI, M., SADOK, S., JAOUDI, B. 2022. *Extraction and characterization of chitin, chitosan, and protein hydrolysate from the invasive Pacific blue crab, Portunus segnis (Forskål, 1775) having potential biological activities*. Environ SciPollut Res Int, 29(24), pp 36023-36039.
- [21]. JAYAKUMAR, R., PRABAHARAN, M., NAIR, S., TAMURA, H. 2010. *Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications*. Biotechnology advances, 28(1), pp 142-150.
- [22]. KUMARI, S., ANNAMAREDDY, S., ABANTI, S., RATH, P. 2017. *Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells*. International journal of biological macromolecules, 104, pp 1697-1705.
- [23]. MAMAND, D., MUHAMMAD, D., AZIZ, S., HAMA, P., AL-ASBAHI, B., AHMED, A., HASSAN, J. 2025. *Enhanced optical properties of chitosan polymer doped with orange peel dye investigated via UV-Vis and FTIR analysis*. Scientific Reports, 15(1), pp 3232.
- [24]. MANIA, S., TYLINGO, R., MICHALOWSKA, A. 2018. *The drop-in-drop encapsulation in chitosan and sodium alginate as a method of prolonging the quality of linseed oil*. Polymers, 10(12), pp 1355.
- [25]. MOHAN, C., RAVISHANKAR, C., LALITHA, K., GOPAL, T. 2012. *Effect of chitosan edible coating on the quality of double filleted Indian oil sardine (Sardinella longiceps) during chilled storage*. Food hydrocolloids, 26(1), pp 167-174.
- [26]. OLATUNJI, R., SABA, A., CHUKWU-OSAZUWA, J., ELEGBEDE, I. 2019. *seasonal variation in macro-micronutrient compositions of the*

*flesh and shell of the portunid crab callinectes amnicola (de rochebrune, 1883) from the coastal waters of southwest Nigeria. Agricultura, 1, pp 10.*

[27]. ONOSAKPONOME, I., OKWUENU, P., OPARAJI, E., ISOJE, A., ODESA, G., AWHIN, E., EZE, S., CHILAKA, F. 2025. *extraction and ftr spectra of chitin and chitosan produced from periwinkle (tympanotonos fuscatus) under differential decolorization conditions. tropical journal of chemistry, 1(1), pp 50-57.*

[28]. PĂDUREȚU, C., APETROAEI, M., RĂU, I., SCHRÖDER, V. 2018. *Characterization of chitosan extracted from different romanian black sea crustaceans. Chemistry and Materials Science, 80(3), pp 13-24.*

[29]. PREMARATHNA, A., RAJAPAKSE, R., PATHIRANA, E., SENARATNE, V., KARUNARATHNA, S., JAYASOORIYA, A. 2015. *Nutritional Analysis of some selected fish and crab meats and fatty acid analysis of oil extracted from Portunuspelagicus. Int J Sci Technol Res, 4(7), pp 197-201.*

[30]. RINAUDO, M. 2006. *Progress in polymer science, 31(7), pp 603-632.*

[31]. ROMANO, N., ZENG, C. 2006. *The effects of salinity on the survival, growth and haemolymph osmolality of early juvenile blue swimmer crabs, Portunus pelagicus. Aquaculture, 260(1-4), pp 151-162.*

[32]. SAADI, M., EROUEL, M. 2025. *Morphological, Optical, and Dielectric Properties of Chitosan Biopolymer Thin Films Synthesized by Spray Pyrolysis. ACS omega, 10(40), pp 46384-46392.*

[33]. SHAVANDI, A., BEKHIT, A., ALI, M., SUN, Z., GOULD, M. 2015. *Development and characterization of hydroxyapatite/ $\beta$ -TCP/chitosan composites for tissue engineering applications. Materials Science and Engineering: C, 56, pp 481-493.*

[34]. SOLSTAD, R., DESCOMPS, A., SIIKAVUOPIO, S., KARSTAD, R., VANG, B., WHITAKER, R. 2021. *First observation of seasonal variations in the meat and co-products of the snow crab (Chionoecetes opilio) in the Barents Sea. Scientific Reports, 11(1), pp 6758.*

[35]. VARUN, T., SENANI, S., JAYAPAL, N., CHIKKERUR, J., ROY, S., TEKULAPALLY, V., GAUTAM, M., KUMAR, N. 2017. *Extraction of chitosan and its oligomers from shrimp shell waste, their characterization and antimicrobial effect. Veterinary world, 10(2), pp 170.*