

نمذجة عملية استخلاص البكتين من قشور الليمون باستخدام منهجية سطح الاستجابة

م. منار رائد علي*

(تاريخ الإيداع ٢٠٢٥/٧/٣٠ . قُبل للنشر في ٢٠٢٥/١١/٣)

□ ملخص □

انطلاقاً من التوجهات الحديثة بما يتعلق بحماية البيئة، ومن الاهتمام الذي يتلقاه مفهوم إعادة التدوير، واستخدام المخلفات بكافة أشكالها، تضمن هذا البحث استخدام نهج إعادة تدوير مخلفات الليمون الناتجة عن الاستخدام الغذائي والصناعي، وتحويلها إلى مادة ذات قيمة مضافة في المجال الغذائي والصيدلاني. تم في هذا البحث تحديد الشروط المثلى لاستخلاص البكتين من قشور الليمون المحلية باستخدام حمض الستريك، حيث تم إجراء عدة تجارب باستخدام شروط استخلاص مختلفة من (١,٥، ٢، ٢,٥) pH ودرجة حرارة (٧٠، ٨٠، ٩٠ °C) وأزمنة استخلاص (٦٠,٩٠، ١٢٠ min)، للوصول إلى معادلة تربيعية باعتماد منهجية سطح الاستجابة بطريقة (Box-Behnken)، كما تم إثبات صحة النموذج باستخدام تحليل (ANOVA)، ودراسة التأثيرات الهامة للعوامل، وتفاعلاتها على كفاءة الاستخلاص عند فاصل ثقة (٩٥%) تراوح عائد استخلاص البكتين ضمن المجال (٢٨-٣٠,٣%)، تم الحصول على أقل عائد استخلاص عند شروط الاستخلاص التالية (T= 80 °C، pH=2.5، t= 60min)، أما أعلى عائد استخلاص تم الحصول عليه عند ظروف الاستخلاص (T= 90 °C، pH=1.5، t= 90min)، بالتالي أثرت عوامل الاستخلاص (pH ودرجة الحرارة و زمن الاستخلاص) على عائد استخلاص البكتين من هذه القشور، حيث أظهرت نتائج (RSM) أن الظروف المثلى لاستخلاص البكتين كانت كالتالي: درجة حرارة الاستخلاص (٩٠ °C) عند pH (١,٥) وزمن استخلاص (٩٨,٥٥min) بعائد بكتين (٣٠,١٧%)، كما أن القيم المتوقعة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة كانت قريبة من القيم التجريبية عند فواصل التنبؤ (٩٥PPL) للاستجابة (٢٠,٠٧-٣٥,٤٩%)، كانت النتائج في ظل الظروف المثلى قريبة من القيم المتوقعة حسب النموذج ومحتواه في (٩٥PPL%)، لذلك يمكن أن تكون النماذج الرياضية ناجحة وملائمة للتنبؤ بعائد البكتين في نطاق الأداء **الكلمات المفتاحية:** قشور الليمون، بكتين، منهجية سطح الاستجابة، تحليل ANOVA، تصميم Box-Behnken.

*مهندسة حاصلة على الماجستير، قسم تقانة الأغذية، كلية الهندسة التقنية، جامعة طرطوس، سوريا

Optimization of pectin extraction from lemon peels using response surface methodology

Eng. Manar Raed Ali^{*}

(Received 30/7/2025 . Accepted 3/11/2025)

□ ABSTRACT □

Based on modern trends in environmental protection and the growing interest in the concept of recycling and the utilization of all forms of waste, this research introduces an approach for the recycling of lemon peel waste resulting from food and industrial use, transforming it into a material with added value in the food and pharmaceutical sectors.

This study focused on determining the optimal conditions for pectin extraction from local lemon peels using citric acid as the solvent. A series of experiments were performed using various extraction conditions: pH (1.5, 2, 2.5), temperature (70, 80, 90 °C), and extraction times (60, 90, 120 min). These parameters were used to develop a quadratic equation based on the Response Surface Methodology (RSM) utilizing the Box-Behnken design. The validity of the model was confirmed through Analysis of Variance (ANOVA), and the significant effects of the individual factors and their interactions on extraction efficiency were investigated at a 95% confidence interval.

The pectin extraction yield ranged from 5.3% to 28%. The lowest yield was obtained under the conditions: (pH=2.5, t=60 min, T=80 °C), while the highest yield was achieved under the conditions: (pH=1.5, t=90 min, T=90 °C). Consequently, the extraction factors (pH, T, and t) significantly influenced the pectin yield from these peels. The RSM results identified the following optimal conditions for pectin extraction: an extraction temperature of (87.79 °C) at a pH of (1.5) and an extraction time of (98.55 min), resulting in a maximal predicted pectin yield of 30.17%. Furthermore, the predicted values obtained using this model closely matched the experimental values within the 95% prediction limits (PL95% }) for the response (20.07-35.49%). The experimental results under the optimal conditions were found to be close to the model's predicted values and were contained within the (PL95%). Therefore, the mathematical models developed can be deemed successful and suitable for accurately predicting pectin yield within the experimental performance range.

Keywords: Lemon peels, Pectin, Response Surface Methodology, ANOVA analysis, Box-Behnken design,

^{*} Engineer, Department of Food Technology, Faculty of Technical Engineering, Tartous university, syria

١- المقدمة:

تعد سوريا من الدول الزراعية الرائدة في الشرق الأوسط، وتمتلك بيئة مناسبة لزراعة أنواع متعددة من المحاصيل، ومن أبرزها الحمضيات، والتي تنتشر زراعتها على نطاق واسع في الساحل السوري، ووفقاً لبيانات وزارة الزراعة السورية، فقد بلغ إنتاج الحمضيات في سوريا نحو ٨٠٠ ألف طن سنوياً في العام (٢٠١١)، ما يزيد عن ١٥٠ ألف طن منها من الليمون الحامض [1].

يعد الليمون (citrus Limon) من أكثر أنواع الحمضيات إنتاجاً في البلاد، ويستخدم بشكل واسع في الصناعات الغذائية المحلية كالعصائر والمربى والمخللات، ومع ازدياد إنتاج الحمضيات، تتراكم كميات كبيرة من المخلفات الزراعية، وعلى رأسها قشور الليمون، والتي غالباً ما يتم التخلص منها دون استثمار فعال، رغم غناها بالمركبات الحيوية مثل الزيوت، والفلافونويدات، والأهم من ذلك البكتين [2].

البكتين بوليمير طبيعي، يوجد في الجدران الخلوية للنباتات، ويستخدم على نطاق واسع في صناعة الأغذية كمادة هلامية مكثفة، كما يدخل في الصناعات الدوائية والتجميلية، وبسبب الاهتمام المتزايد عالمياً بإنتاج المواد الطبيعية من مصادر متجددة، أصبح البحث في طرق استخلاص البكتين من المخلفات الزراعية ذو أهمية متزايدة من النواحي الاقتصادية والبيئية [3].

يتكون البكتين من عدد كبير من وحدات حمض الغالاكتورونيك (D-galacturonic) المرتبطة بروابط (1-4) α، يتألف البكتين من عدة مناطق هيكلية وهي: (Homogalacturonan)، و (Rhamnogalacturonan I)، و [4] (Rhamnogalacturonan II).

تعد قشور الليمون السوري من المصادر الواعدة لاستخلاص البكتين، لما تملكه من محتوى عالٍ من البكتين وقدرة على إنتاج منتج عالي الجودة في حال التحكم في ظروف الاستخلاص بدقة، وهنا تظهر الحاجة إلى استخدام منهجيات علمية حديثة لتحسين كفاءة الاستخلاص [2].

تعد منهجية سطح الاستجابة (Response Surface Methodology) من أبرز الأساليب الإحصائية التي تتيح دراسة تأثير عدة متغيرات (درجة الحرارة، الزمن، pH، نسبة المادة إلى السائل) في وقت واحد، وتساعد على تحديد الشروط المثلى التي تحقق أعلى مردود وأفضل نوعية، ويعد تصميم (Box-Behnken) تقنية رياضية وإحصائية تستخدم لتحسين الاستجابة التي تتأثر بمجموعة من متغيرات العملية، وبالتالي تمكن من تقييم العوامل وتفاعلاتها على الاستجابة، وتحديد الشروط المثلى للعملية بأقل عدد من التجارب [5].

وقد درس عدد من الباحثين أمثلة شروط الاستخلاص باستخدام تقنيات مختلفة.

فقد قام الباحث (Jong, 2023) وزملاؤه بدراسة ظروف الاستخلاص الحمضي باستخدام (H₂SO₄) (0.001 M) مع التسخين عند درجة حرارة (75-95 °C)، وزمن استخلاص (30-270 min)، ونسبة صلب إلى سائل (S:L 1:20- 1:60 g/ml) على عائد استخلاص البكتين من قشور فاكهة الدوريان، باعتماد طريقة النقطة المركزية لسطح الاستجابة، تبين الدراسة أن ظروف الاستخلاص المثلى كانت كالتالي: زمن استخلاص (185 min)، ودرجة حرارة (93.3 °C)، ونسبة صلب إلى سائل (1:50g/ml) بعائد استخلاص (12.12%)، ومحتوى حمض الغالاكتورونيك في البكتين المستخلص (77.21%)، ووزن جزيئي (42.12 KDa)، ودرجة أسترة (18.99%). وبالتالي تعتبر قشور فاكهة الدوريان مصدراً محتملاً للبكتين منخفض الميثوكسيل، والذي يمكن استخدامه بوصفه عاملاً مثقناً للأطعمة والمشروبات منخفضة السعرات الحرارية [6].

كما قام الباحث (Fihry, 2022) وزملاؤه بدراسة استخلاص البكتين من قشور الحمضيات المغربية وهي البرتقال (OPP)، والليمون (LPP)، واليوسفي (BPP) باستخدام حمض كلور الماء بتركيز (0.5M) وذلك بطرق الاستخلاص الآتية: pH (1.5,2,2.5) ودرجات حرارة (70,80,90°C)، وأزمنة (90,120,150min) باستخدام تصميم (Box-Behnken). وجدوا أن أعلى عائد عند ظروف الاستخلاص الآتية: (pH=1.5 , T=90 °C)، t=120 min حيث كان: LPP (28.57%)، OPP (26.86%)، BPP (26.55%) [7].

كذلك قام الباحث (mada, 2022) بالاستفادة من مخلفات قشور الكوز والبابايا في الحصول على البكتين باستخدام طريقة الاستخلاص بمساعدة الأمواج الميكروية (100 W)، تم أمثلة شروط الاستخلاص من خلال منهجية سطح الاستجابة وتحليل ANOVA، وكانت النتائج كالتالي: تم الحصول على أعلى عائد من البكتين (23.74±0.25%) عند درجة حرارة (73 °C) وزمن استخلاص (35 min) ودرجة حموضة pH=2 [8]

٢- أهمية البحث:

تتبع أهمية البحث من الاستفادة من المخلفات الزراعية لصناعة العصائر ومصانع الأغذية، والتي غالباً ما تهمل، أو تستخدم كعلف للحيوانات أو ترمى كنفايات، وبالتالي يسهم هذا البحث في تحويل هذه النفايات إلى منتج ذي قيمة اقتصادية عالية، كما أن للبكتين العديد من الاستخدامات الصيدلانية والطبية، حيث كشفت الأبحاث أن له عدة أنشطة حيوية صيدلانية بما في ذلك التئام الجروح، وتحريض موت الخلايا المبرمج في الإنسان، والخلايا السرطانية، وله تأثير مضاد للفطريات، ومضاد للقرحة، وللسمنة، وللتخثر، كما يعمل أيضاً على خفض نسبة الكوليسترول في الدم، كما أن تطبيق منهجية سطح الاستجابة يوفر أسلوباً فعالاً لدراسة تأثير عدة عوامل مع تقليل التجارب وتحسين كفاءة العملية وهذا يعزز دقة البحث وجودته الإحصائية.

٣- أهداف البحث:

تهدف هذه الدراسة إلى:

استخلاص البكتين من قشور الليمون باستخدام حمض الستريك، ودراسة تأثير عوامل الاستخلاص المختلفة على كمية وجودة البكتين المستخلص، وتحديد الشروط المثلى (درجة الحرارة، وزمن الاستخلاص، PH) لاستخلاص البكتين من قشور الليمون باستخدام منهجية سطح الاستجابة بطريقة (Box-bhenken)، وبالتالي الوصول إلى الشروط المثلى التي تحقق أعلى مردود وأفضل جودة للبكتين، وكذلك بناء نموذج رياضي يصف العلاقة بين المتغيرات المستقلة وعائد البكتين المستخلص.

٤- المواد وأساليب البحث:

٤-١ المواد المستخدمة:

تم الحصول على ثمار الليمون (صنف بوصرة) من السوق المحلية في محافظة طرطوس، سوريا، كما استخدمت المواد التالية: حمض الستريك (99.9%)، أيتانول (96%) المزود من شركة (SARI, Syria).

٤-٢ الأجهزة المستخدمة:

مجفف، صواني ستانلس ستيل، خلاط، غربال (مخل 500 μm)، ميزان حرارة، سخان مغناطيسي، مغناطيس تفلون، بياشر بأحجام مختلفة، ورق ترشيح، قمع بوخنر، ورق PH.

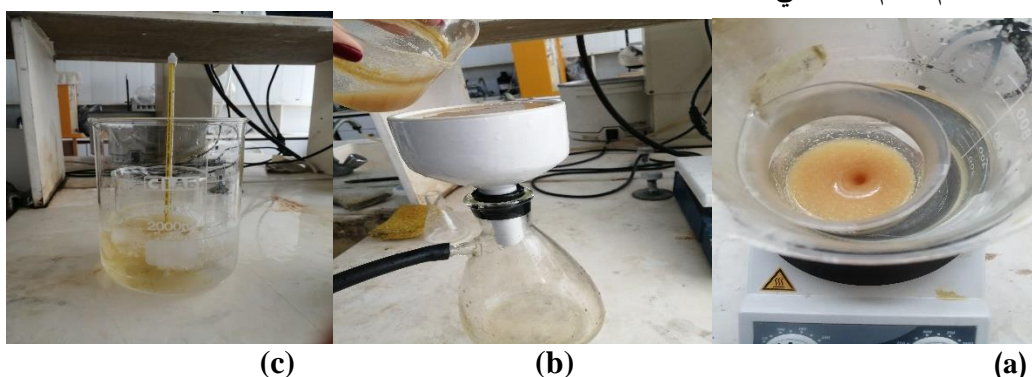
٤-٣ تحضير العينات:

تم جمع ثمار الليمون وغسلها جيداً، ومن ثم تقشيرها، ومن ثم تجفيف القشور في المجفف على درجة حرارة (55°C) حتى ثبات الوزن، ثم طحن القشور المجففة، وغربلتها، وتخزينها في أكياس محكمة الإغلاق لحين بدء عملية الاستخلاص.

٤-٥ عملية استخلاص البكتين:

٤-٥-١ استخلاص البكتين:

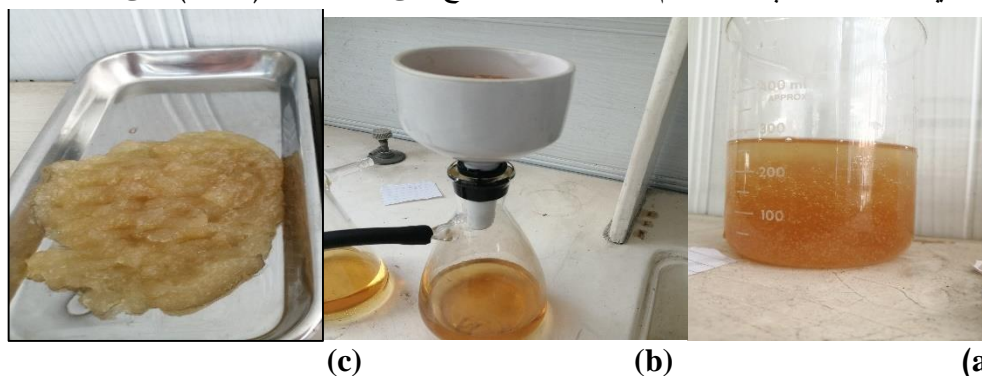
أخذ (5g) من مسحوق القشور، وأضيف الماء المقطر بنسبة (١:٣٠ w/v) وتم تعديل المحلول الى درجات حموضة (١,٥ ، ٢ ، ٢,٥) pH باستخدام حمض الستريك (٩٩,٩%) على درجات حرارة (70,80, 90°C) لأزمنة مختلفة (٦٠، ١٢٠، ١٨٠ min)، ثم ترشيح العينة باستخدام قمع بوخنر، وأخذ الرشاحة، وتبريدها لدرجة الحرارة (4°C) باستخدام حمام ماء ثلجي،



الشكل (١): مرحلة استخلاص البكتين: (a): مرحلة تسخين مسحوق القشور مع حمض الستريك والماء المقطر، (b): ترشيح المستخلص الساخن باستخدام قمع بوخنر، (c): عملية تبريد المستخلص قبل عملية الترسيب

٤-٥-٢ تنقية البكتين:

تم إضافة الإيثانول إلى الرشاحة بنسبة حجمية (١:١) وتركت الرشاحة لمدة (٢ hour) للسماح للبكتين بالترسيب من المستخلص، ومن ثم الطفو على السطح مع المحافظة على درجة الحرارة (4°C) ومن ثم الترشيح باستخدام قمع بوخنر وذلك لفصل البكتين المترسب عن المحلول، وغسل البكتين مرتين بالإيثانول (٧٠% و٥٥%)، وذلك لإزالة أي بقايا قابلة للذوبان، ومن ثم تجفيف البكتين الناتج على درجة حرارة (45°C) حتى ثبات الوزن.



الشكل (٢): (a): البكتين المترسب بعد اضافة الكحول، (b): ترشيح البكتين المترسب باستخدام قمع بوخنر (c): البكتين الرطب الناتج عن عملية الترشيح

٤-٦ تحديد عائد استخلاص البكتين:

يعرف عائد استخلاص البكتين بأنه نسبة الوزن الجاف للبكتين إلى وزن مسحوق الليمون الجاف ويحسب كنسبة مئوية (%) من العلاقة التالية:

$$y(\%) = \frac{m}{m_0} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

حيث: m_0 وزن العينة الجافة و m : وزن البكتين الجاف الناتج.

٤-٧ تصميم التجربة باستخدام (RSM):

تم أمثلة ظروف الاستخلاص بهدف رفع مردود استخلاص البكتين من قشور الليمون باستخدام منهجية سطح الاستجابة (RSM) والتي تم إجراؤها باستخدام برنامج (Design-Expert v11) وبناءً على مراجعة الدراسات السابقة [6][7] ، تم اختيار (٣) متغيرات، وهي: (X_1) pH ودرجة الحرارة (X_2) وزمن الاستخلاص (X_3) لكونها أكثر العوامل تأثيراً، كما يظهر في الجدول (١) حدود المتغيرات المستقلة المدروسة:

الجدول (١): مستويات العوامل المؤثرة في استخلاص البكتين من قشور الليمون

| بارامترات الاستخلاص | الرمز | المستويات | | |
|---------------------|-------|-----------|----|-----|
| | | -1 | 0 | +1 |
| pH | X_1 | 1.5 | 2 | 2.5 |
| درجة الحرارة [C°] | X_2 | 70 | 80 | 90 |
| الزمن [min] | X_3 | 60 | 90 | 120 |

تم دراسة تأثير العوامل المستقلة (X_1, X_2, X_3) على عملية الاستخلاص، وتم اعتماد تصميم (BBD)، يتم تحديد عدد التجارب من خلال العلاقة التالية:

$$N = 2k(k - 1) + c_0 \dots \dots \dots (2)$$

حيث أن N هو اجمالي عدد التجارب، k : عدد المتغيرات المستقلة، C_0 : عدد مكررات النقطة المركزية [5]. بناءً عليه، في هذا النموذج لدينا (١٧) تجربة (٥ مكررات لنقطة المركز) مع مكررين لكل تجربة لاختبار المستويات الثلاثة (-، ٠، +) لتأثير المتغيرات الثلاثة (X_1, X_2, X_3) على الاستجابة، حيث تم عرض قيم متغيرات الاستجابة، وتصميم مصفوفة التجربة في (الجدول ٢).

الجدول (٢): تصميم Box-Behnken بثلاث عوامل مستقلة وثلاث مستويات مع الاستجابة (عائد البكتين)

| التجربة | القيمة المشفرة X_1 | القيمة الفعلية X_1 | القيمة المشفرة X_2 | القيمة الفعلية X_2 (°C) | القيمة المشفرة X_3 | القيمة الفعلية X_3 (min) | الاستجابة المقاسة % MR | الاستجابة التقديرية % PR |
|---------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1 | 0 | 2 | 0 | 80 | 0 | 90 | 18.5 | 19.86 |
| 2 | 0 | 2 | +1 | 90 | -1 | 60 | 17.3 | 17.66 |
| 3 | 0 | 2 | 0 | 80 | 0 | 90 | 18.9 | 19.86 |
| 4 | +1 | 2.5 | 0 | 80 | +1 | 120 | 10.4 | 10.54 |
| 5 | -1 | 1.5 | 0 | 80 | -1 | 60 | 13 | 12.86 |
| 6 | 0 | 2 | 0 | 80 | 0 | 90 | 19.2 | 18.86 |
| 7 | 0 | 2 | 0 | 80 | 0 | 90 | 18.7 | 19.86 |
| 8 | 0 | 2 | 0 | 80 | 0 | 90 | 19 | 18.86 |
| 9 | +1 | 2.5 | +1 | 90 | 0 | 90 | 16.3 | 16.10 |
| 10 | 0 | 2 | +1 | 90 | +1 | 120 | 24.1 | 24.16 |
| 11 | -1 | 1.5 | -1 | 70 | 0 | 90 | 16 | 16.20 |

| | | | | | | | | |
|----|----|-----|----|----|----|-----|------|-------|
| 12 | -1 | 1.5 | 0 | 80 | +1 | 120 | 19.2 | 19.37 |
| 13 | +1 | 2.5 | 0 | 80 | -1 | 60 | 5.3 | 5.14 |
| 14 | -1 | 1.5 | +1 | 90 | 0 | 90 | 28 | 27.78 |
| 15 | +1 | 2.5 | -1 | 70 | 0 | 90 | 11.1 | 11.33 |
| 16 | 0 | 2 | -1 | 70 | +1 | 120 | 15.8 | 15.44 |
| 17 | 0 | 2 | -1 | 70 | -1 | 60 | 10.1 | 10.04 |

تم نمذجة البيانات التي تم الحصول عليها من تصميم (BBD) باستخدام معادلة متعددة الحدود من الدرجة الثانية:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \dots \dots (3)$$

حيث y هي الاستجابة المتوقعة (عائد البكتين (%))، b_0 معامل ثابت، b_1, b_2, b_3 معاملات خطية،

X_1, X_2, X_3 : المتغيرات، b_{12}, b_{13}, b_{23} معاملات تفاعل المتغيرات مع بعضها، b_{11}, b_{22}, b_{33} معاملات تربيعية.

٤-٨ تحسين عملية الاستخلاص:

تم استخدام نهج الاستحسان لتحديد أفضل شروط لعملية الاستخلاص، وتقييمها لتعطي أقصى عائد من

البكتين، ولتحقيق ذلك: تم تحويل البيانات التي تم الحصول عليها (y) إلى دالة الاستحسان (d)، والتي يمكن تحسينها بواسطة تقنيات أحادية المتغير [5].

٤-٩ التحليل الإحصائي:

تم التحقق من البيانات التجريبية، ومن كفاية النموذج إحصائياً، وتم فحص الأهمية الإحصائية للحدود في

معادلة الانحدار باستخدام تحليل (ANOVA) للاستجابة، وتم استخدام برنامج (Design-Expert v11) و (R) في الأمثلة والتحليل الإحصائي.

٥- النتائج والمناقشة:

٥-1 تأثير متغيرات الاستخلاص على عائد البكتين:

تم تطبيق ثلاثة عوامل بثلاث مستويات وذلك باستخدام منهجية سطح الاستجابة (RSM) وتصميم

(BBD) (Box-Behnken) لتقييم متغيرات العملية (pH، درجة الحرارة، زمن الاستخلاص) على عائد البكتين

المستخلص من قشور الليمون، والتنبؤ بأفضل ظروف للاستخلاص بهدف الحصول على أقصى مردود من البكتين.

تراوح عائد استخلاص البكتين ضمن المجال (% ٢٨-٣٠)، تم الحصول على أقل عائد استخلاص عند

شروط الاستخلاص التالية (pH=2.5, t= 60min, T= 80 °C)، والتي تقابل التجربة (١٣)، أما أعلى عائد

استخلاص تم الحصول عليه عند ظروف الاستخلاص (pH=1.5, t=90min, T= 90 °C)، والتي تقابل التجربة

(١٤).

وهذا يدل على أن استخلاص البكتين يتأثر بشكل أساسي بالعوامل الآتية: درجة الحموضة (pH)، ودرجة

الحرارة، وزمن الاستخلاص، وهذا يتوافق مع دراسة الباحث (Fihry, 2022) وزملاؤه حيث وجدوا ازدياد عائد البكتين

مع انخفاض (pH)، وازداد بازدياد كلاً من درجة الحرارة وزمن الاستخلاص [7].

بناءً على القيم التجريبية التي تم الحصول عليها والموضحة في الجدول (٢) بني كثير حدود من الدرجة

الثانية يمثل معادلة الانحدار المعبرة عن العملية على النحو التالي:

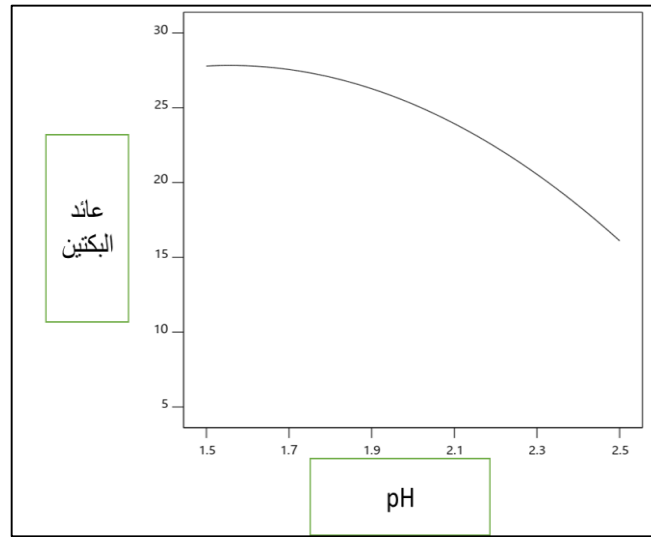
$$Y = 19.60 - 4.14X_1 + 4.10X_2 + 2.99X_3 - 1.70X_1X_2 - 0.275X_1X_3 + 0.252X_2X_3 - 3.29X_1^2 + 1.54X_2^2 - 4.34X_3^2 \dots \dots (4)$$

تصف هذه المعادلة عائد استخلاص البكتين (%) كدالة للمتغيرات المشفرة: وهي درجة الحموضة (pH (X₁، ودرجة الحرارة (X₂)، وزمن الاستخلاص (X₃).

١-١-٥ تأثير درجة الحموضة (pH) على عائد استخلاص البكتين:

يعد (pH) عاملاً مهماً ومؤثراً في استخلاص البكتين من قشور الحمضيات، يختلف (pH) اللازم للاستخلاص اعتماداً على المادة المستخدمة للاستخلاص، يستخدم عادة مجال (1-3) pH [9]، إذ يعتبر (pH) ضرورياً لانفصال البكتين عن السيلولوز عن طريق إزالة جزيئات الماء لتحلل البروتوبكتين، الذي يجمع السيلولوز والبكتين [10]، يمكن استخدام الظروف القلوية كذلك للاستخلاص إلا أنها غير مناسبة لأنها تسبب تفكك البكتين بسبب تفاعل (β -elimination) لوجود أيونات (OH^-)، وبالتالي يحدث التفاعل بسرعة، أما الحمض القوي فقد يسبب تدهوراً للبكتين بسبب التحلل المائي [11].

يظهر الشكل (3) تأثير درجة الحموضة باستخدام قيم مختلفة من pH (٢,٥ ، ٢ ، ١,٥) على عائد البكتين المستخلص.



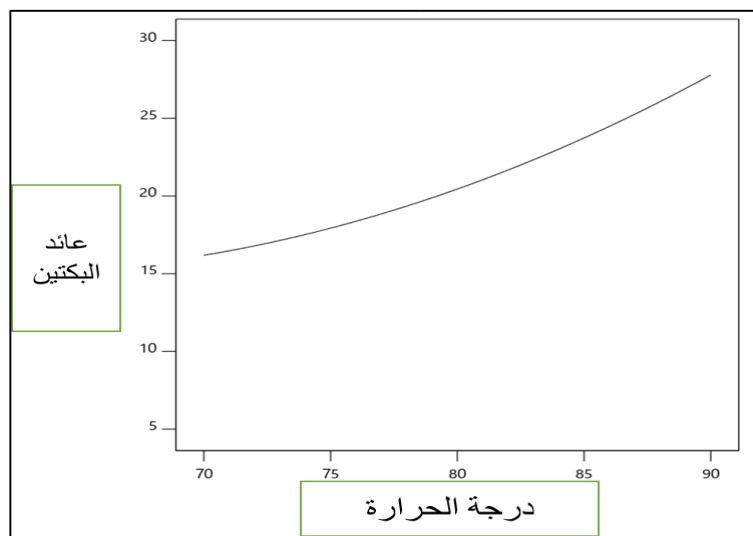
الشكل (3): تأثير درجة الحموضة (pH) على عائد البكتين المستخلص من قشور الليمون

أظهرت النتائج ازدياد عائد البكتين مع انخفاض قيمة (pH)، وهذا يعود إلى أنّ الأوساط الأشدّ حموضة تعزز التحلل المائي لجدار الخلية النباتية، مما يحسن من ضخ البكتين في وسط الاستخلاص، وهذا يتوافق مع ما توصل إليه الباحث (Hamidon, 2017) وزملاؤه [10].

٢-١-٥ تأثير درجة الحرارة على عائد البكتين المستخلص:

تعدّ درجة الحرارة عاملاً هاماً يتحكم في التحلل المائي للبروتوبكتين من جدار الخلية، وإذابة البكتين الناتج في مذيب الاستخلاص، حيث يعدّ تحلل البروتوبكتين في درجات الحرارة المنخفضة أقل فاعلية، وهذا بدوره يؤدي إلى انخفاض عائد البكتين [12].

يبين الشكل (4) تأثير درجات الحرارة المختلفة (٧٠ °C ، ٨٠ ، ٩٠) على استخلاص البكتين



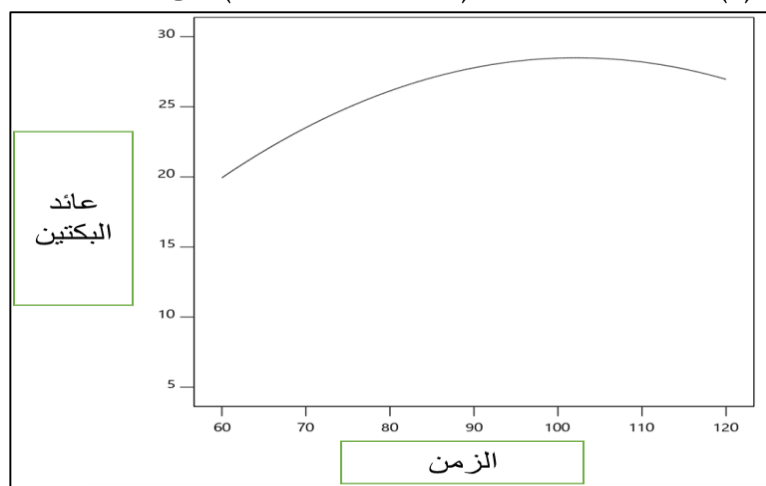
الشكل (4): تأثير درجة الحرارة على عائد البكتين المستخلص من قشور الليمون

يلاحظ ازدياد عائد البكتين مع ازدياد درجة الحرارة من 70°C إلى $87,79^{\circ}\text{C}$ وذلك لأن درجة الحرارة العالية تؤدي إلى زيادة قابلية الانتشار والذوبان للبكتين، وبالتالي تعزيز معدل استخلاص البكتين، وهذا يتفق مع ما توصل له الباحث (Singhal,2022) وزملاؤه والذي وجد أنّ أنه عند انخفاض درجة الحرارة يكون من الصعب إذابة البكتين من جدار الخلية النباتية، في حين ارتفاع درجة الحرارة بشكل مفرط يؤدي إلى تحلل الجزيئات المكونة لسلسلة البكتين، مما يؤثر على معدل وكفاءة الاستخلاص [13]

٥-١-٣ تأثير زمن الاستخلاص على عائد البكتين المستخلص:

إن لزمن الاستخلاص أثر على كفاءة الاستخلاص فبازدياد الزمن يصبح هناك زمن كافٍ لانتقال المذيب إلى داخل مصفوفة النبات مما يزيد من كمية البكتين المنتقل إلى مذيب الاستخلاص، وبالتالي زيادة عائد البكتين [12]

يوضح الشكل (5) تأثير زمن الاستخلاص (٦٠، ٩٠، ١٢٠ min) على عائد البكتين



الشكل (5): تأثير زمن الاستخلاص على عائد البكتين المستخلص من قشور الليمون

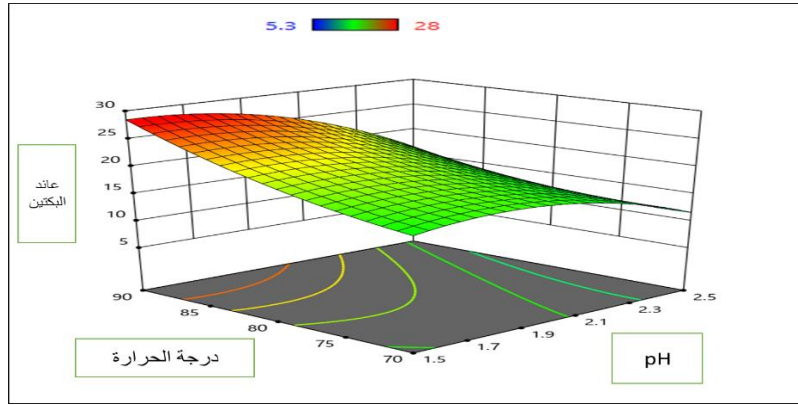
يلاحظ ازدياد عائد البكتين مع ازدياد زمن الاستخلاص حتى يبلغ ذروته عند زمن استخلاص $98,55 \text{ min}$ ثم يبدأ بالانخفاض التدريجي، وهذا يتوافق مع دراسة الباحث (made,2022) وزملاؤه حيث أن زمن الاستخلاص

الطويل يسمح للبكتين بالانتشار عبر بنية النبات للوصول إلى مذيب الاستخلاص، ولكن ازدياد الزمن أكثر من اللازم يؤدي لتفكك سلاسل جزيئات البكتين، وبالتالي يؤثر سلباً على البكتين المستخلص [8].

٥-٢ تأثير العوامل التفاعلية على عائد البكتين:

يتأثر عائد استخلاص البكتين بعدة عوامل، منها: درجة الحموضة (pH)، ودرجة الحرارة، وزمن الاستخلاص.

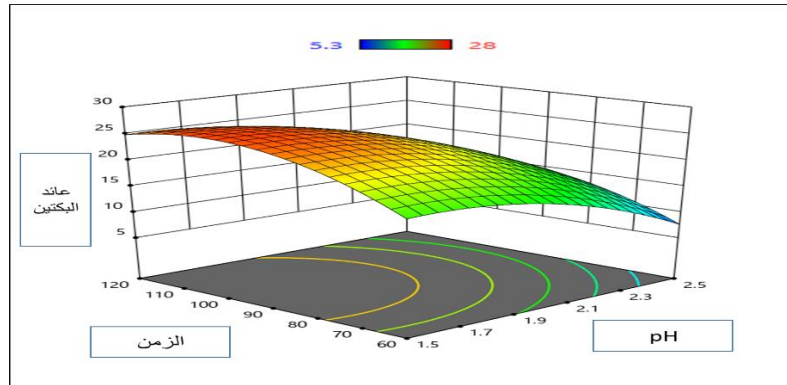
وبالتالي سيتم الحصول على تأثير كل عاملين مع بعضهما على عائد الاستخلاص وذلك من خلال المخططات الكنتورية، يظهر الشكل (6) المخطط الكنتوري لعائد استخلاص البكتين من قشور الليمون كدالة ل pH (X₁) ودرجة الحرارة (X₂):



الشكل (6) المخطط الكنتوري لعائد البكتين كدالة ل pH (X₁) ودرجة الحرارة (X₂)

يلاحظ من خلال الشكل ارتفاع عائد استخلاص البكتين عند انخفاض (pH) من ٢,٥ إلى ١,٥ وبازدياد درجة الحرارة من ٧٠ °C إلى ٨٧,٧٩ °C

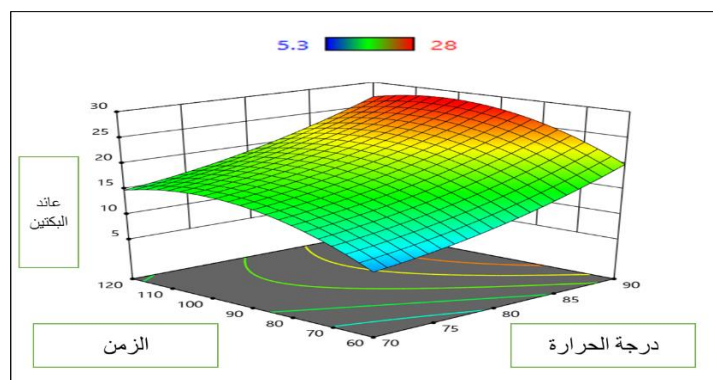
ويظهر الشكل (7) المخطط الكنتوري لعائد البكتين كتابع لدرجة الحموضة (X₁)pH وزمن الاستخلاص (X₃)



الشكل (7): المخطط الكنتوري لعائد البكتين كدالة ل pH (X₁) وزمن الاستخلاص (X₃)

حيث يلاحظ ازدياد عائد البكتين عند انخفاض (pH) من ٢,٥ إلى ١,٥ مع ازدياد زمن استخلاص من ٦٠ min إلى 98.55 min

ويظهر الشكل (8) المخطط الكنتوري لعائد البكتين كدالة لدرجة الحرارة (X₂) وزمن الاستخلاص (X₃)



الشكل (8) المخطط الكنتوري لعائد البكتين كدالة لدرجة الحرارة (X_2) وزمن الاستخلاص (X_3)

يلاحظ أنه مع ازدياد درجة الحرارة من 70°C إلى $87,79^{\circ}\text{C}$ وازدياد زمن الاستخلاص من 60 min إلى 98.55 min يزداد عائد البكتين المستخلص من قشور الليمون.

٣-٥ نتائج التحليل الإحصائي:

يستخدم تحليل التباين (ANOVA) للتحقق فيما إذا كان النموذج الرياضي يصف الواقع التجريبي المدروس بشكل مرضٍ، ويشير نموذج الانحدار الكبير ونقص الملاءمة غير المعنوي إلى النموذج الرياضي الملائم تماماً للبيانات التجريبية [14]، ويمكن تقييم أهمية معاملات الانحدار باستخدام القيمة الاحصائية (P-value)، حيث تدل قيمة (p) المنخفضة (<0.05) إلى أن المتغير ذو دلالة احصائية

تم إجراء تحليل (ANOVA) لمعادلة النموذج (٤) كما هو موضح في الجدول (٣).

الجدول (٣): نتائج تحليل (ANOVA) لعائد البكتين المستخلص من قشور الليمون

| Source | Coefficient Estimate | Sum of Squares | Df | Mean Square | F-value | p-value | |
|----------------|----------------------|--------------------------|----|-------------|---------|----------|-----------------|
| Model | 19.60 | 491.47 | 9 | 54.61 | 36.08 | < 0.0001 | Significant |
| A-pH | -4.14 | 136.95 | 1 | 136.95 | 90.50 | < 0.0001 | |
| B-temperature | 4.10 | 134.40 | 1 | 134.40 | 88.81 | < 0.0001 | |
| C-Time | 2.99 | 71.34 | 1 | 71.34 | 47.14 | 0.0002 | |
| AB | -1.70 | 11.56 | 1 | 11.56 | 7.64 | 0.0279 | |
| AC | -0.2750 | 0.3025 | 1 | 0.3025 | 0.1999 | 0.6683 | |
| BC | 0.2525 | 0.2550 | 1 | 0.2550 | 0.1685 | 0.6937 | |
| A ² | -3.29 | 45.54 | 1 | 45.54 | 30.09 | 0.0009 | |
| B ² | 1.54 | 9.97 | 1 | 9.97 | 6.59 | 0.0372 | |
| C ² | -4.34 | 79.17 | 1 | 79.17 | 52.32 | 0.0002 | |
| Residual | | 10.59 | 7 | 1.51 | | | |
| Lack of Fit | | 0.5333 | 3 | 0.1778 | 0.0707 | 0.9726 | not Significant |
| Pure Error | | 10.06 | 4 | 2.51 | | | |
| Cor Total | | 502.06 | 16 | | | | |
| Std. Dev. | 1.23 | R ² | | 0.9789 | | | |
| Mean | 16.74 | Adjusted R ² | | 0.9518 | | | |
| C.V. % | 7,35 | Predicted R ² | | 0.9517 | | | |
| | | Adeq Precision | | 24.0170 | | | |

يمكن تقييم أهمية معاملات الانحدار باستخدام قيمة (P)، حيث تشير القيمة المنخفضة ($P < 0,05$) إلى أن المتغير مهم إحصائياً، بناءً على نتائج (ANOVA) الموضحة في الجدول (٣)، تشير القيمة السالبة للمتغير pH (X_1) إلى أن العلاقة عكسية بين (pH) وعائد الاستخلاص، أما بالنسبة لدرجة الحرارة (X_2) وزمن

الاستخلاص (X_3)، فهي قيم موجبة، وهذا يدل على وجود علاقة إيجابية بين هذه المتغيرات والمتغير التابع (Y)، لم تكن تأثيرات التفاعل ذات أهمية ($p > 0.1$)، وبالتالي أهم عامل استخلاص هو (pH) يليه درجة الحرارة وبنسبة أقل زمن الاستخلاص، أما تأثيرات التفاعل فهي طفيفة للغاية.

٥-٤ رفع كفاءة الاستخلاص باستخدام دالة الاستحسان:

يعتمد أساس تحسين النمذجة الإحصائية على تعظيم عائد البكتين المستخلص من قشور الليمون، لذلك تم استخدام برنامج تحليل البيانات الإحصائية (Design expert ١١) لتحديد الشروط المثلى للمتغيرات (X_1, X_2, X_3) من خلال تعظيم دالة الاستحسان (D). واختبر الحل الأمثل بناءً على أقرب قيم (D) إلى القيمة (١)، وقد وجد أن أفضل قيم للمتغيرات (X_1) و (X_2) و (X_3) بقيمة استحسان تساوي واحد ($D=1$)، والتي تدل على الحل الأمثل، والتي كانت كالتالي: ($X_3=98.55min, X_1=1.5, X_2=, 87.79^\circ C$)، والتي تعطي أفضل قيمة تنبؤية لدالة (y) وهي (30.17%).

٥-٥ التحقق من النموذج وصحة الظروف المثلى:

يستخدم تحليل التباين (ANOVA) للتحقق فيما إذا كان النموذج الرياضي يصف مجال الدراسة التجريبي بشكل مرضٍ، يشير نموذج التراجع وعدم الملائمة غير ملحوظ إلى أن النموذج الرياضي يصف البيانات التجريبية بشكل جيد [١٤]، تم استخدام تحليل (ANOVA) لنموذج التربيعة لعائد البكتين (Y) كما عرض في الجدول (٣). تشير قيمة معامل التحديد للنموذج ($R^2=0.978$) إلى ملاءمة جيدة للنموذج، كما أن قيمة (F) للنموذج (36.08)، مما يشير إلى أن النموذج مهم، بينما تدل قيمة ($p > 0.05$)، والذي يقابل قيمة ($F=0.07070$) لعدم الملاءمة من إمكانية استخدام النموذج للتنبؤ بالاستجابة.

أكدت النتائج أعلاه كفاية النموذج، وللتحقق من صحة النموذج استخدمت القيم الأعلى لدالة الاستحسان ($D=1$) كقيم للظروف المثلى، وتم التحقق من صحتها تجريبياً. أجريت التجربة باستخدام ثلاث مكررات للظروف المثلى، ووجد متوسط عائد البكتين (29,2%)، حيث أن فواصل التنبؤ (95PL) للاستجابة (20,07-35,49%)، كانت النتائج في ظل الظروف المثلى قريبة من القيم المتوقعة حسب النموذج ومحتواه في (95PL) (%). لذلك يمكن أن تكون النماذج الرياضية ناجحة وملائمة للتنبؤ بعائد البكتين في نطاق الأداء التجريبي.

٦-الاستنتاجات والتوصيات:

٦-١ الاستنتاجات:

- ✓ استخدمت قشور الليمون كمصدر رخيص للحصول على البكتين.
- ✓ تم من خلال عملية النمذجة تحديد تأثير عوامل الاستخلاص على عائد البكتين، والحصول على نموذج يمكن من استخدامه معرفة أفضل الشروط.
- ✓ تم الحصول على أعلى عائد استخلاص بكتين من هذه القشور عند الشروط المثلى للاستخلاص ($pH=1.5, T= 97.79^\circ C, t= 98.55 min$)، وذلك من خلال عملية النمذجة للبكتين باستخدام منهجية سطح الاستجابة.

٦-٢ التوصيات:

يوصى بما يلي:

- استخدام الشروط المثلى (pH=1.5, T= 97.79 °C, t= 98.55 min) لاستخلاص البكتين من قشور الليمون باستخدام حمض الستريك.
- الاهتمام والتوسع في إنتاج البكتين من مخلفات زراعية وصناعية أخرى لرفع العامل الاقتصادي للمعامل الغذائية.
- تطبيق تقنيات استخلاص أخرى للبكتين أو دمج تقنيات لتعظيم عائد الاستخلاص.

المراجع:

- [1] وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي في سوريا (٢٠١٠)، إحصائيات الإنتاج الزراعي السنوي، مديرية التخطيط والإحصاء الزراعي، دمشق.
- [2] Dambuza, A.; Rungqu, P.; Oyedeji, A.O.; Miya, G.M.; Kuria, S.K.; Hosu, S. Y.; Oyedeji, O.O. *Extraction, Characterization, and Antioxidant Activity of Pectin from Lemon Peels*. *Molecules* 2024, 29, 3878. [<https://doi.org/10.3390/molecules29163878>]
- [3] Kumar M, Potkule J, Tomar M, Punia S, Singh S, Patil S, Singh S, Ilakiya T, Kaur C, Kennedy JF. *Jackfruit seed slimy sheath, a novel source of pectin: Studies on antioxidant activity, functional group, and structural morphology*. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. 2021 Dec 25; 2:100054 [<https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100054>]
- [4] Picot-Allain, M.C.N.; Ramasawmy, B.; Emmambux, M.N. *Extraction, Characterisation, and Application of Pectin from Tropical and Sub-Tropical Fruits: A Review*. In *Food Reviews International*; Taylor and Francis Ltd.: Oxfordshire, UK, 2022; Volume 38, pp. 282–312. [<https://doi.org/10.1080/87559129.2020.1733008>]

- [5] Yolmeh M, Jafari SM. *Applications of response surface methodology in the food industry processes. Food and Bioprocess Technology*. 2017 Mar;10(3):413-33. [<https://doi.org/10.1007/s11947-016-1855-2>]
- [6] Jong, S.,H, Abdullah, N, Muhammad, N, *Optimization of low-methoxyl pectin extraction from durian rinds and its physicochemical characterization*, Carbohydrate Polymer Technologies and Applications 5 (2022) 100263[<https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100263>]
- [7] El Fihry N, El Mabrouk K, Eeckhout M, Schols HA, Filali-Zegzouti Y, Hajjaj H. *Physicochemical and functional characterization of pectin extracted from Moroccan citrus peels*. LWT. 2022 Jun 1; 162:113508.[<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113508>]
- [8] Mada T, Duraisamy R, Guesh F. *Optimization and characterization of pectin extracted from banana and papaya mixed peels using response surface methodology*. Food Science & Nutrition. 2022 Apr;10(4):1222-38.[<https://doi.org/10.1002/fsn3.2754>]
- [9]Adetunji, L. R., Adekunle, A., Orsat, V., & Raghavan, V. (2017). *Advances in the pectin production process using novel extraction techniques: A review*. Food Hydrocolloids, 62, 239-250.[<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.08.015>]
- [10]Hamidon, N. H., & Zaidel, D. N. A. (2017). *Effect of extraction conditions on pectin yield extracted from sweet potato peels residues using hydrochloric acid*. Chemical Engineering Transactions, 56, 979-984[<https://doi.org/10.3303/CET1756164>]
- [11] Panda, H. (2011). *The Complete Book on Managing Food Processing Industry Waste* .India: Asia Pacific Business Press Inc.
- [12] Jong,,S.,H, Abdullah,,N, Muhammad,,N , *Optimization of low-methoxyl pectin extraction from durian rinds and its physicochemical characterization*, Carbohydrate Polymer Technologies and Applications 5 (2023) 100263.[<https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100263>]
- [1٣] Singhal S., Swami Hulle N.R., *Citrus pectins: structural properties, extraction methods, modifications and applications in food systems – a review*, Appl. Food Res. 2 (2022), 100215, [<https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100215>]
- [1٤] Bezerra MA, Lemos VA, Novaes CG, de Jesus RM, Souza Filho HR, Araújo SA, Alves JP. *Application of mixture design in analytical chemistry*. Microchemical Journal. 2020 Jan 1; 152:104336.[<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104336>]