

Nghiên cứu ứng dụng pectin từ vỏ bưởi làm chất trợ keo tụ sinh học trong xử lý nước thải

Nguyễn Thị Hà*, Nguyễn Hải Minh, Nguyễn Đình Ngọc,
Luu Ngọc Hưng, Lê Thị Hoàng Oanh

Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 01 tháng 10 năm 2017

Chỉnh sửa ngày 03 tháng 11 năm 2017; Chấp nhận đăng ngày 13 tháng 11 năm 2017

Tóm tắt: Bưởi là loại cây được trồng và tiêu thụ phổ biến ở Việt Nam. Trong quá trình tiêu thụ và chế biến đã thải ra một lượng lớn vỏ bưởi (25-30% khối lượng quả bưởi). Tuy nhiên vỏ bưởi hiện chưa được tận dụng và xử lý hiệu quả gây ô nhiễm môi trường và lãng phí tài nguyên. Các nghiên cứu chỉ ra rằng vỏ bưởi có chứa lượng pectin khá lớn và được tách chiết để sử dụng trong chế biến thực phẩm, dược phẩm,... Trong nghiên cứu này, pectin từ vỏ bưởi được ứng dụng làm chất trợ keo sinh học trong xử lý nước sông Tô Lịch. Điều kiện tối ưu của quá trình tách chiết pectin như pH và tỷ lệ dung môi chiết đã được khảo sát. Pectin tách chiết được kết hợp với PAC để xử lý TSS, COD trong nước thải. Kết quả nghiên cứu cho thấy ở pH = 2 và tỉ lệ 30 mL/g dung môi chiết và vỏ bưởi khô (70-80°C và thời gian ngâm chiết 60 phút), hiệu quả tách chiết pectin đạt cao nhất với 26,36%. Hiệu quả xử lý TSS và COD khi sử dụng pectin kết hợp với chất keo tụ PAC là khá cao, đạt trong ứng 91,5% và 65%. Pectin thể hiện là chất trợ keo tụ sinh học tiềm năng và cần tiếp tục được nghiên cứu ứng dụng trong xử lý nước thải.

Từ khóa: Vỏ bưởi, pectin, chất trợ keo tụ sinh học, xử lý nước thải, TSS, COD.

1. Mở đầu

Trong quy trình xử lý nước thải, keo tụ - tạo bông là quá trình quan trọng để loại bỏ các hạt cặn lơ lửng, giảm thiểu độ đục, đồng thời góp phần làm tăng hiệu quả cho các quá trình xử lý tiếp theo như lọc, khử trùng. Các chất keo tụ như PAC ($[Al_2(OH)_nCl_{6-n}.xH_2O]_m$), phèn nhôm ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$), phèn sắt ($FeCl_3.6H_2O$),... trong nước thải sẽ nhanh chóng thủy phân tạo thành các cation làm trung hòa điện tích các hạt keo mang điện tích âm, tạo điều kiện cho các hạt cặn nhỏ liên kết với nhau thành các bông cặn lớn nhờ các lực bề mặt và lắng xuống [1].

Việc bổ sung thêm các chất trợ keo tụ sẽ góp phần làm tăng kích thước cũng như độ bền của bông cặn, giảm khả năng tái ổn định hệ keo do dư thừa chất keo tụ, qua đó làm tăng hiệu quả xử lý của quá trình keo tụ - tạo bông [1]. Hiện nay, chất trợ keo tụ được sử dụng phổ biến trong xử lý nước thải là các hợp chất polymer hữu cơ tổng hợp như PAM ($-CH_2CHCONH_2-$), PAA ($-C_3H_4O_2-$),... Tuy nhiên, bên cạnh tính hiệu quả cao cùng khả năng hòa tan tốt trong nước, điều đáng quan tâm là dư lượng của chúng trong nước sau xử lý có thể là nguy cơ tiềm ẩn gây hại tới sức khỏe con người. Điển hình như một số dẫn xuất của PAM rất khó phân hủy và các monomer acrylamit của chúng có khả năng gây độc thần kinh và gây ung thư [2].

*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-913063898.

Email: nguyenthaha@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4169>

Do vậy việc nghiên cứu và tìm ra các chất trợ keo tụ sinh học có nguồn gốc tự nhiên, thân thiện với môi trường đang rất được quan tâm và xem như một giải pháp dần thay thế hoặc thay thế một phần các chất trợ keo tụ nhân tạo. Một số nghiên cứu chỉ ra rằng pectin có thể sử dụng như hợp chất tự nhiên mới, an toàn và hiệu quả cho quá trình keo tụ - tạo bông do nó có thể tự phân hủy và không gây độc hại cho con người và môi trường [3]. Pectin là hợp chất tạo gel có nguồn gốc từ thực vật bậc cao, có cấu trúc phức tạp, dạng mạch thẳng, chủ yếu được cấu thành từ các phần tử axit D-galacturonic với nhiều nhóm carboxyl (-COOH) tồn tại tự do hoặc ở dạng liên kết ester với metanol, axit acetic, axit phenolic,... Các nguồn pectin dồi dào trong tự nhiên có thể kể đến là bã táo, vỏ quả của cây có múi [4]. Đây cũng là các nguồn chính phục vụ cho sản xuất pectin trong công nghiệp.

Bưởi (*Citrus Maxima*) là một loại quả thuộc chi cam chanh. Bưởi được trồng rộng rãi ở Việt Nam với nhiều giống khác nhau. Một lượng lớn vỏ bưởi đã bị thải bỏ trong quá trình sản xuất và tiêu thụ gây lãng phí và ô nhiễm môi trường. Theo một số nghiên cứu, vỏ bưởi (đặc biệt là lớp cùi trắng) có thể chiếm đến 30% tổng trọng lượng quả và là một nguồn nguyên liệu tiềm năng để tách chiết pectin [5]. Đã có nhiều nghiên cứu trong và ngoài nước về việc tách chiết pectin từ vỏ bưởi và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau [6]. Tuy nhiên, những nghiên cứu ứng dụng pectin trong xử lý nước thải vẫn còn khá hạn chế.

Thông qua thay đổi tỷ lệ dung môi chiết ở các điều kiện pH khác nhau, nghiên cứu này nhằm tối ưu hóa hiệu quả tách chiết pectin từ vỏ bưởi. Bên cạnh đó, đây là nghiên cứu đầu tiên tại Việt Nam sử dụng pectin như chất trợ keo tụ kết hợp với PAC để đánh giá hiệu quả xử lý TSS, COD trong nước Sông Tô Lịch.

2. Nguyên liệu và phương pháp

2.1. Nguyên liệu

2.1.1. Mẫu nước thải

Mẫu nước thải được lấy tại cửa cống xả thải trên sông Tô Lịch đoạn đường Vũ Tông Phan

(20°59'45,8"N, 105°48'55,9"E). Lấy mẫu và bảo quản mẫu tương ứng theo TCVN 5999:1995 và TCVN 4556:1988. Các thông số pH, TSS, COD lần lượt là 6,5; 189 mg/L; và 780 mgO₂/L.

2.1.2. Bột vỏ bưởi

Vỏ bưởi được sấy khô ở nhiệt độ 50 – 60°C, sau đó nghiền và sàng qua rây 1 mm và bảo quản trong hộp kín, để nơi khô, tránh ánh sáng trực tiếp.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Khảo sát lựa chọn điều kiện tối ưu tách chiết pectin từ vỏ bưởi

Lấy 1 g bột vỏ bưởi vào bình nón 250 mL, bổ sung lần lượt 20, 30 và 40 mL dung dịch axit H₂SO₄ với pH từ 1 – 4. Đun nóng hỗn hợp ở nhiệt độ 70-80°C trong 1h. Dung dịch thu được sau khi lọc được bổ sung etanol 90% với tỷ lệ 1:1 (theo thể tích) và để trong 2h để tách pectin. Sau đó, ly tâm (3500 vòng/phút) trong khoảng 20 phút để thu pectin [7]. Pectin sau khi tách ra được rửa lại 2-3 lần với cồn để loại bỏ tạp chất và được sấy khô ở nhiệt độ 45-50°C trong 24h để thu pectin dạng bột.

Hiệu suất tách chiết pectin là tỉ lệ phần trăm lượng pectin thu được so với khối lượng bột vỏ bưởi sử dụng chiết.

2.2.2. Đánh giá hiệu quả xử lý TSS và COD trong nước thải khi kết hợp sử dụng PAC và pectin

Các thí nghiệm thực hiện ở nhiệt độ phòng (25 - 32°C), áp suất 1 atm.

Thí nghiệm được tiến hành với liều lượng chất keo tụ PAC cố định là 200 mg/L [8] và nước sông Tô Lịch có pH khác nhau (6, 7, 8 và 9). Đầu tiên 500 mL nước thải được đưa vào các cốc đong 1 L và điều chỉnh pH phù hợp, khuấy nhanh (150 vòng/phút), đồng thời bổ sung 200 mg/L PAC vào mỗi cốc. Tiếp tục khuấy trong 2 phút. Tiếp đến, chất trợ keo tụ pectin được đưa vào với liều lượng tương ứng là 0, 5, 10, 15 và 20 mg/L và khuấy chậm (30 vòng/phút) trong 20 phút. Để lắng trong 1h, lấy

mẫu nước trong ở mỗi cốc đem phân tích TSS và COD.

Phương pháp phân tích pH, TSS và COD theo TCVN 6492:1999; TCVN 6625:2000 và TCVN 6491:1999.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hiệu suất tách chiết pectin

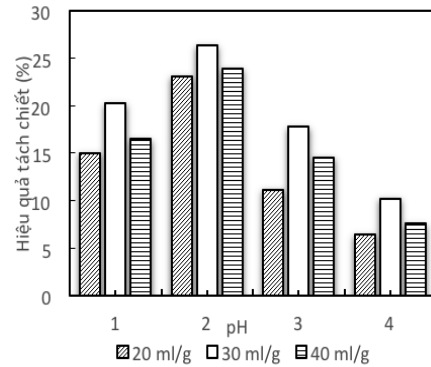
Hình 1 biểu diễn hiệu quả tách chiết của pectin từ vỏ bưởi ở 3 tỉ lệ dung môi tách chiết và 4 giá trị pH khác nhau.

Kết quả cho thấy, khi pH tăng từ 1 đến 2 thì hiệu suất tách chiết tăng đến giá trị lớn nhất, nhưng ở pH lớn hơn (pH = 3, 4) thì hiệu suất tách chiết lại giảm đi. pH thấp tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình thủy phân pectin ở dạng không tan (protopectin) về dạng hòa tan [9]. Nhưng pH thấp dưới ngưỡng sẽ gây ra sự kết tinh glucose và hoá gel nhanh tạo nên các vón cục làm cản trở việc tách chiết pectin [10]. pH chưa đủ đạt đến ngưỡng tối ưu sẽ chưa mang lại hiệu quả thủy phân cao nhất, giải phóng pectin vào trong dung môi.

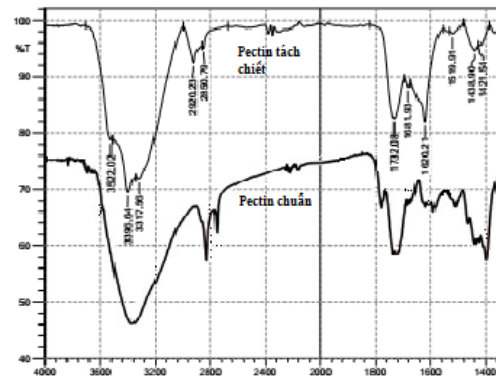
Trong 3 tỉ lệ dung môi tách chiết thì tỉ lệ 30 mL/g cho hiệu suất tách chiết lớn nhất. Trong nghiên cứu của Ma và nnk (2011) [11] và nghiên cứu của Kanmani (2014) [6], tỉ lệ này là 25 mL/g và 20 mg/L. Việc tăng tỷ lệ dung môi chiết làm tăng cường khả năng tiếp xúc giữa bột vỏ bưởi và dung môi, giảm độ nhớt của dung dịch, do đó quá trình tách chiết pectin trở nên hiệu quả hơn. Nhưng khi đến một ngưỡng nào đó, tiếp tục tăng tỷ lệ dung môi chiết thì hiệu quả tách chiết pectin có xu hướng giảm xuống do sự biến đổi và phân hủy pectin ở nhiệt độ cao tăng lên [12].

Trong điều kiện tối ưu, với tỷ lệ dung môi chiết là 30 mL/g và pH bằng 2, hiệu suất tách chiết pectin đạt cao nhất là 26,36%. Kết quả này cao hơn nghiên cứu của Ma và nnk (2011) (20,98%) [11] và thấp hơn so với nghiên cứu của Kanmani và nnk (2014) (29,71%) [6]. Trong nghiên cứu của Sulieman và nnk (2013),

hiệu suất tách chiết pectin từ vỏ cam và vỏ chanh lần lượt là 15,25 và 20,75% [4].



Hình 1. Hiệu suất tách chiết pectin từ vỏ bưởi



Hình 2. Phổ IR của pectin tách chiết từ vỏ bưởi

3.2. Đặc điểm của pectin tách chiết thể hiện qua phổ IR

Bảng 1. So sánh phổ IR của pectin tách chiết từ vỏ bưởi và pectin chuẩn

Nhóm chức	Mẫu pectin	Số sóng hấp thụ
Nhóm COO-	Chuẩn	1632,81
	Tách chiết	1620,21
Nhóm OH-	Chuẩn	3418,00
	Tách chiết	3396,64
Nhóm C=O	Chuẩn	1738,90
	Tách chiết	1732,08
Liên kết C-H	Chuẩn	1370,48
	Tách chiết	1367,53

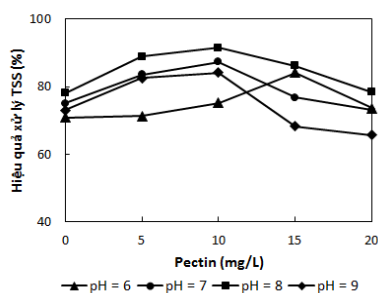
Hình 2 thể hiện một số pic của các nhóm chức và liên kết chính trong pectin tách chiết từ vỏ bưởi như nhóm chức COO⁻, nhóm OH⁻, nhóm ester carbonyl C=O, và liên kết C-H. Có sự tương đồng giữa mẫu pectin tách chiết được trong nghiên cứu này và mẫu chuẩn pectin như so sánh trong Bảng 1 [13].

3.3. Hiệu quả xử lý TSS, COD khi sử dụng pectin như chất trợ keo tụ cho PAC

3.3.1. Hiệu quả xử lý TSS

Khi cố định PAC ở mức 200 mg/L và bổ sung pectin với nồng độ 5, 10, 15 hoặc 20 mg/L thì hiệu quả loại bỏ TSS được minh họa ở Hình 3 cho 4 pH khác nhau. Hiệu quả loại bỏ TSS cao nhất ở nồng độ pectin 5 mg/L ở cả 3 pH 7, 8 và 9 nhưng giá trị này là 10 mg/L đối với pH 6. Hiệu quả xử lý TSS có tăng lên so với việc chỉ sử dụng PAC (11,1-13,5%), nhưng có xu hướng giảm khi liều lượng pectin vượt quá 10 hoặc 15 mg/L. Điều này được giải thích là khi sử dụng pectin với lượng lớn trong điều kiện axit có thể tạo các liên kết hydro và các tương tác kỵ nước, làm tăng lực đẩy tĩnh điện, từ đó gây phá bông và tái keo hóa [1].

Hiệu quả xử lý TSS cao nhất đạt 91,5% tại pH = 8 với liều lượng pectin sử dụng là 10 mg/L. Nghiên cứu của tác giả Đào Minh Trung và nnk (2015) về xử lý nước thải dệt nhuộm cho thấy khi kết hợp sử dụng PAC với chất trợ keo tụ sinh học điều chế từ hạt cây muồng hoàng yến cho hiệu quả xử lý TSS là 92,6%. Trong nghiên cứu của Ho và nnk (2010), việc kết hợp phenol với pectin trong xử lý độ đục cho hiệu quả đạt 92,4% [1].

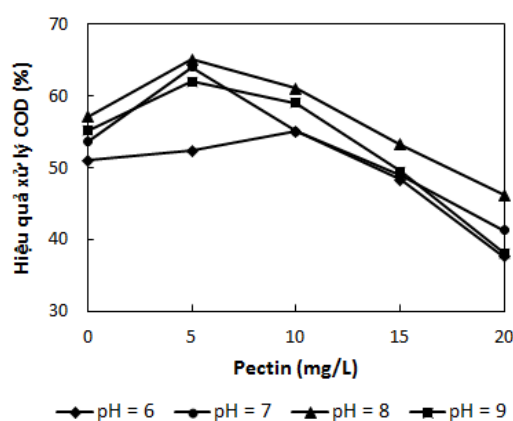


Hình 3. Kết quả xử lý TSS trong mẫu nước thải

3.3.2. Hiệu quả xử lý COD

Hiệu quả loại bỏ COD ở 4 pH khác nhau khi cố định PAC ở mức 200 mg/L và bổ sung pectin với các nồng độ 5, 10, 15, 20 mg/L được minh họa trong Hình 4. Giống với trường hợp TSS, hiệu quả xử lý COD có tăng lên so với khi chỉ sử dụng PAC (4,0-10,4%), nhưng có xu hướng giảm khi liều lượng pectin vượt quá 5 hoặc 10 mg/L. Hiệu quả loại bỏ COD lớn nhất ở pH 6 đạt được khi nồng độ pectin sử dụng là 10 mg/L; trong khi ở các giá trị pH còn lại nồng độ này là 5 mg/L. Pectin khi sử dụng dư thừa sẽ gây tăng COD trong mẫu nước thải vì bản chất của pectin là một hợp chất hữu cơ cao phân tử. Bên cạnh đó, khi tăng lượng pectin sử dụng cũng sẽ gây phá bông và tái keo hóa [1].

Hiệu quả xử lý COD cao nhất đạt 65% tại pH = 8 với liều lượng pectin sử dụng là 5 mg/L. Hiệu quả xử lý COD đạt được cao hơn so với một số nghiên cứu. Nghiên cứu của tác giả Đào Minh Trung và nnk (2015) về xử lý nước thải dệt nhuộm, khi kết hợp sử dụng PAC với chất trợ keo tụ sinh học điều chế từ hạt cây muồng hoàng yến cho hiệu quả xử lý COD là 59,7%. Trong nghiên cứu của Lee và nnk (2012) về xử lý nước rỉ rác, việc kết hợp PAC và polymer cation tổng hợp (FO4290 SH) cho hiệu quả xử lý COD đạt 59% [14].



Hình 4. Hiệu quả loại bỏ COD trong mẫu nước thải

4. Kết luận

Pectin trong vỏ bưởi đã được tách chiết với hiệu suất tương đối cao (26,36 %) so với các nghiên cứu khác và so với tổng lượng pectin có trong vỏ bưởi (khoảng 30%) ở điều kiện tối ưu (pH 2, tỉ lệ dung môi tách chiết và nguyên liệu 30 mL/g).

Việc kết hợp PAC và pectin cho hiệu quả xử lý TSS và COD lên tới 91,5% và 65%, có cải thiện đáng kể so với việc chỉ sử dụng PAC ở cùng điều kiện. Điều này cho thấy pectin có thể được sử dụng làm chất trợ keo thân thiện với môi trường ứng dụng trong xử lý nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được sự giúp đỡ về cơ sở vật chất của các phòng thí nghiệm thuộc Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

- [1] Y.C. Ho, I. Norli, A.F.M. Alkarkhi, N. Morad, Characterization of biopolymeric flocculant (pectin) and organic synthetic flocculant (PAM): A comparative study on treatment and optimization in kaolin suspension. *Bioresource technology* 101(4) (2010) 1166.
- [2] C. Rudén, Acrylamide and cancer risk expert risk assessments and the public debate. *J. Food Chem. Toxicol.* 42 (2004) 335.
- [3] H. Yokoi, T. Obita, J. Hirose, S. Hayashi, Y. Takasaki, Flocculation properties of pectin in various suspensions. *Bioresour. Technol.* 84 (2002) 287.
- [4] A.M.E. Sulieman, K.M.Y. Khodari, Z.A. Salih, Extraction of Pectin from Lemon and Orange Fruits Peels and Its Utilization in Jam Making. *International Journal of Food Science and Nutrition Engineering.* 3(5) (2013) 81.
- [5] P. Methacanon, J. Krongsin, C. Gamonpilas, Pomelo (*Citrus maxima*) pectin: Effects of extraction parameters and its properties, *Journal of Food Hydrocolloid* 35 (2013) 383.
- [6] P. Kanmani, E. Dhivya, J. Aravind, K. Kumaresan, Extraction and Analysis of Pectin from Citrus Peels: Augmenting the Yield from Citrus limon Using Statistical Experimental Design, *Iranica Journal of Energy & Environment* 5 (3) (2014) 303.
- [7] B.M.V. da Gama, C.E.F. de Silva, L.M.O. da Silva, A.K.S. de Abud, Extraction and Characterization of Pectin from Citric Waste. *Chemical engineering transactions* 44 (2015) 259.
- [8] Đào Minh Trung, Nguyễn Võ Cao Ngân, Ngô Kim Định, Nguyễn Thị Thảo Trân, Bùi Thị Thu Hương, Hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm của chất trợ keo tụ hóa học và sinh học, *Tạp chí Đại học Thủ Dầu Một* 6 (25) (2015) 3.
- [9] S.Q. Liew, N.L. Chin, Y.A. Yusof, Extraction and characterization of pectin from passion fruit peels. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2 (2014) 231.
- [10] Lê Ngọc Tú, Hóa học thực phẩm. NXB Khoa học và Kỹ thuật (2001).
- [11] Y.X. Ma, B.G. Liu, L.B. Hu, M.Y. Wang, Extraction of Pectin from Pomelo Peel. In *Advanced Materials Research* (Vol. 343) (2012) 933.
- [12] Y. Xu, L. Zhang, Y. Bailina, Z. Ge, T. Ding, X. Ye, D. Liu, Effects of ultrasound and/or heating on the extraction of pectin from grapefruit peel. *Journal of Food Engineering*, 126 (2014) 72.
- [13] Trình Liên Vy, Nghiên cứu pectin và xây dựng quy trình sản xuất bột thạch từ lá sương sâm. Luận án tiến sĩ (2012).
- [14] R.M. Lee, D. Zawawi, L.A.A. Abd, Coagulation-flocculation in leachate treatment using combination of PAC with cationic and anionic polymers. *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)* 2 (4) (2012) 1935.

Study on Pectin Extraction from Pomelo Peel and Use as Biological Flocculants in Wastewater Treatment

Nguyen Thi Ha, Nguyen Hai Minh, Nguyen Dinh Ngoc,
Luu Ngoc Hung, Le Thi Hoang Oanh

Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

Abstract: Pomelo is grown and consumed widely in Vietnam. The processing and consumption of Pomelo often generate a large quantities of pomelo peel that counts for about 25-30% of the pomelo weight. However, the pomelo peel has not been utilized and treated effectively yet causing environmental pollution and waste of resources. It was found in previous studies that pomelo peel contains a large content of pectin which has been extracted and used for different purposes such as food processing and medicine production,... In this study, the optimal conditions for pectin extraction were investigated by changing pH and solvent extraction ratio. Extracted pectin was then used as bio-flocculant in combination with PAC to remove TSS and COD in To Lich wastewater. The results showed that under pH 2 and solvent extraction ratio of 30 mL/g dried pomelo peel (70 – 80⁰C and extraction time of 60 minutes), the highest yield of extracted pectin was found at about 26.36%; Extracted pectin and PAC were effectively used to treat TSS, COD in To Lich wastewater. The TSS, COD treatment efficiencies were 91.5% and 65.0%, respectively. Pectin has shown to be a potential bioflocculant and investigations on its application in wastewater treatment should be carried out further.

Keywords: Pomelo peel, pectin, bio-flocculant, TSS, COD.