

ẢNH HƯỞNG CỦA NƯỚC THẢI CHUA AXÍT HOÁ ĐẾN QUÁ TRÌNH VẬN HÀNH CỦA MÔ HÌNH EGSB

KS. Tôn Thất Lãng

Trường Cán bộ Khí tượng Thủ Yến Tp. Hồ Chí Minh

Tình trạng ô nhiễm môi trường ngày càng gia tăng do sự phát triển kinh tế - xã hội, đó là quy luật tất yếu khách quan. Vấn đề đặt ra cho các cơ quan quản lý là xử lý sự ô nhiễm môi trường như thế nào để có hiệu quả và kinh tế nhất. Bài báo này giới thiệu một công nghệ mới về xử lý ô nhiễm nguồn nước có kết quả khả quan trong phòng thí nghiệm; để đọc giả tham khảo.

1. Đặt vấn đề

Xây dựng công nghệ xử lý ô nhiễm có hiệu suất cao và phù hợp với điều kiện kinh tế, là nội dung nghiên cứu của các nhà công nghệ môi trường. Nhiều công nghệ xử lý nước thải mới, được nghiên cứu với nhiều qui mô khác nhau. Một trong những công nghệ xử lý nước thải có nhiều triển vọng áp dụng tại nước ta là công nghệ khí khí với lớp bùn hạt mở rộng (Expanded Granular Sludge Bed - EGSB). Việc tuần hoàn dòng thải ở đầu ra của hệ thống làm tăng tốc độ dòng lên, đạt đến 5 - 6m/h, mở rộng cột bùn, sự tiếp xúc giữa nước thải và vi sinh vật tốt hơn. Điều này, nâng cao hiệu suất xử lý của hệ thống EGSB và làm giảm diện tích mặt bằng khi xây dựng hệ thống, giảm được thời gian lưu nước trong hệ thống.

Tuy nhiên, cần nghiên cứu kỹ ảnh hưởng của các loại nước thải khác nhau đến sự ổn định và chất lượng bùn của hệ thống EGSB, đặc biệt là nước thải chưa bị axít hoá. Những vấn đề tạo thành khối bùn trôi ra ngoài hệ thống khí UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) khi xử lý nước thải đường chưa bị axít hoá đã được nghiên cứu của các tác giả [5], [6], [8]; nhưng rất ít nghiên cứu tiến hành đánh giá sự ảnh hưởng của nước thải chưa bị axít hoá đến hệ thống EGSB.

Để làm rõ điều này, nhiều thí nghiệm dạng mẻ, dạng liên tục đã được tiến hành thí nghiệm sử dụng dung dịch tinh bột và axít béo bay hơi (Volatile Fatty Acid - VFA) làm cơ chất. Những vấn đề nước thải tinh bột được đánh giá điều kiện hoạt động khác nhau, như nồng độ cơ chất, tải trọng hữu cơ (Organic Loading Rate - OLR) và thời gian lưu các chất đó (Hydraulic Retention Time - HRT). Qua nghiên cứu, đề xuất kiến nghị nhằm cải tiến chất lượng bùn và tăng tính ổn định và hiệu suất xử lý của hệ thống EGSB.

2. Nguyên liệu và phương pháp thí nghiệm

Bùn hạt

Mô hình sử dụng bùn hạt thu được từ nhà máy xử lý nước thải chế biến tinh bột dùng hệ thống UASB. Lượng bùn hạt đưa vào lúc mô hình bắt đầu hoạt động vào khoảng 15g VSS/L.

Mô hình

Thí nghiệm sử dụng mô hình EGSB bằng bình thuỷ tinh đường kính 0,05m, thể tích 4,3 l. Hình vẽ sơ đồ và chi tiết mô hình đã được trình bày [1], [2], [3].

Nước thải tổng hợp

Giai đoạn đầu (từ ngày 0 đến ngày thứ 37), mô hình được sử dụng xử lý nước thải tinh bột, tinh bột được lấy từ nhà máy dệt nhuộm. Cứ 1g hồ tinh bột được lấy pha trộn với 1 lít nước cất và 1g NaHCO₃ tạo thành nước thải tinh bột và đưa vào hệ thống.

Giai đoạn 2 (từ ngày thứ 38 đến ngày thứ 115), mô hình được cung cấp với hỗn hợp axít béo bay hơi bao gồm acetic, propionic và butyric theo tỷ lệ 1:1,5:1,8.

Dinh dưỡng: Nồng độ chất dinh dưỡng đầu vào được mô tả chi tiết [1], [2].

Phương pháp phân tích

Tinh bột

Hàm lượng tinh bột có trong mẫu thử, được xác định bằng phương pháp tinh bột iốt (starch-iodine complex formation - SIC). Phương pháp này được mô tả bởi [10].

Đường

Đường được phân tích bởi sắc ký lỏng cao áp HPLC gắn với cột ion 300 "axít hữu cơ" (30 cm) và đầu dò RI (refraction index). Dung dịch 0,01N H₂SO₄ được sử dụng như chất lỏng với lưu lượng 0,5 ml/phút. Nhiệt độ của cột khoảng 45⁰C. Mẫu được ly tâm trong 5 phút với số vòng quay 10.000 vòng/phút. Thể tích mẫu bơm vào cột khoảng 10 lít cho một lần phân tích.

Ethanol, axít béo bay hơi (VFA), thành phần khí sinh học được xác định bằng phương pháp mô tả [1]. COD được xác định theo phương pháp chuẩn [4].

Qui trình thí nghiệm phân hủy sinh học của tinh bột:

Thí nghiệm phân hủy sinh học của tinh bột được thực hiện ở nhiệt độ 30 ± 2⁰C lặp lại 3 lần sử dụng 1,0 dm³ chai serum thủy tinh đầy bằng nút cao-su và bọc đầu bằng một nẹp nhôm trong điều kiện tĩnh. Mẫu bùn được lấy từ mô hình, sau khi mô hình được vận hành 16 ngày. Bùn (1,5 g VSS.1-1) được ủ tại nhiệt độ 30⁰C và được sục khí N₂/CO₂ (70%/30%) sau khi đưa vào chai serum 1 lít chứa 0,1dm³ dinh dưỡng, tinh bột (3g COD.dm³) và 3g NaHCO₃. Chai serum được đổ vào 0,5 dm³ dung dịch và chứa 1,5 g chất rắn lơ lửng bay hơi (VSS) dm³. Mẫu bùn trắng, là mẫu bùn trong cùng mọi điều kiện, nhưng được thêm vào tinh bột. Chai serum được đặt trong phòng có nhiệt độ 30⁰C trên một máy lắc (Gerhardt, Bonn, Germany) với 50 xung/phút. Khí metan tạo ra được đo bằng cách lấy mẫu ở phần phía trên của chai serum (Dynatech Precision Sampling Corp..., Baton Rouge, USA) bởi ống chích có khóa khí (thể tích ống: 0,1ml). Giá trị khí metan tạo thành trong báo cáo này là hiệu số giữa khí metan thu được trong chai thí nghiệm và chai trắng. Tất cả kết quả là trị số trung bình

của 3 lần lặp lại. Tại thời điểm bắt đầu thí nghiệm, vào các ngày 2, 5, 8, 12, 15 mẫu được lấy từ chai và phân tích COD hoà tan, ethanol, đường, VFA, khí hydrogen và lượng khí metan sản sinh ra. Khả năng phân hủy sinh học, axit hóa và metan hóa của tinh bột được tính toán từ những công thức sau:

Hiệu suất khử COD sau lọc (%E): $\%E = 100 - \%COD_{filt}$,

Phân trăm phân hủy sinh học của nước thải (%BD): $\%BD = \%E + \%VFA$.

Tế bào sản sinh ra được đánh giá, dựa trên phần trăm COD của nước thải đầu vào (% tế bào): $\% \text{ tế bào} = \% BD - \% A$,

trong đó $\% A = (COD_{txacid}/ COD_{to}).100$.

Sản lượng tế bào sản sinh ra (Y_{cell} gCODcellsg⁻¹CODBD):

$Y_{tế bào} = \% \text{ tế bào}/\% BD$.

3. Kết quả và thảo luận

Quá trình lên men và phân huỷ sinh học của tinh bột

Sự lên men và phân huỷ sinh học của hô tinh bột được nghiên cứu. Dễ dàng nhận thấy rằng quá trình lên men của hô tinh bột có thể hoàn tất trong 10 giờ đầu. Tinh bột chủ yếu chuyển hoá thành metan (60%), VFA (18,3%) và ethanol (11,8%). Sau 10 giờ, 93% tinh bột bị phân huỷ sinh học, 7,4 % tinh bột chuyển vào tế bào.

Hoạt động của mô hình

Trong thí nghiệm này, hai giai đoạn có thể phân biệt, giai đoạn 1 từ ngày 0 đến ngày thứ 37 (mô hình được cung cấp nước thải tinh bột) và giai đoạn 2 từ ngày thứ 38 đến ngày thứ 115 (mô hình được cung cấp VFA). Tổng kết điều kiện hoạt động của mô hình EGSB từ lúc bắt đầu đến lúc kết thúc thí nghiệm có thể được minh họa trong bảng 1.

Bảng 1. Hoạt động của mô hình EGSB

Giai đoạn	Thời gian (ngày)	Nhiệt độ (°C)	Cơ chất	HRT (giờ)	OLR (g CODl ⁻¹ . ngày ⁻¹)	Hiệu suất (%)	
						COD	CH ₄ -COD
I	0-15	30	Tinh bột	13,0	2,0	85-90	45-50
I	16-37	30	Tinh bột	5,0	4,0	70-80	15-20
II	38-45	30	VFA	5,0	10,0	70-90	30-60
II	46-60	30	VFA	2,0	10,0	70-80	60-70
II	61-87	30	VFA	1,2	15,0-20,0	80-95	65-80
II	88-115	30	VFA	1,2	20,0	>95	60-70

Hoạt động của mô hình EGSB với cơ chất là tinh bột

Hoạt động của mô hình trong giai đoạn đầu tiên (ngày 0 - 37) khi đầu vào của mô hình là nước thải chứa tinh bột được thể hiện trong hình 1. Độ pH của dòng ra biến đổi trong khoảng 6,9 - 7,1. Độ pH hạ thấp vào ngày thứ 16 và ngày thứ 17 xuống giá trị 6,1 và 5,9, theo thứ tự đó, vì sự phát triển nhanh

chóng của vi khuẩn axít hóa. Để ổn định độ pH, phải thêm vào mô hình 3g bicarbonate cho 1g tinh bột. Sau đó, độ pH từ từ tăng lên và ổn định tại giá trị 6,9 cho đến kết thúc thí nghiệm. Trong vòng 15 ngày đầu tiên, tải trọng hữu cơ (OLR) được giữ xung quanh giá trị 2,0 g COD.l-1.ngày-1, tăng lên đến 4,0 g COD.l-1.ngày-1 trong thời gian còn lại của thí nghiệm. Vì thế, thời gian lưu nước (HRT) là 13 giờ trong 15 ngày đầu tiên, sau đó giảm xuống còn 5 giờ trong thời gian còn lại của thí nghiệm.

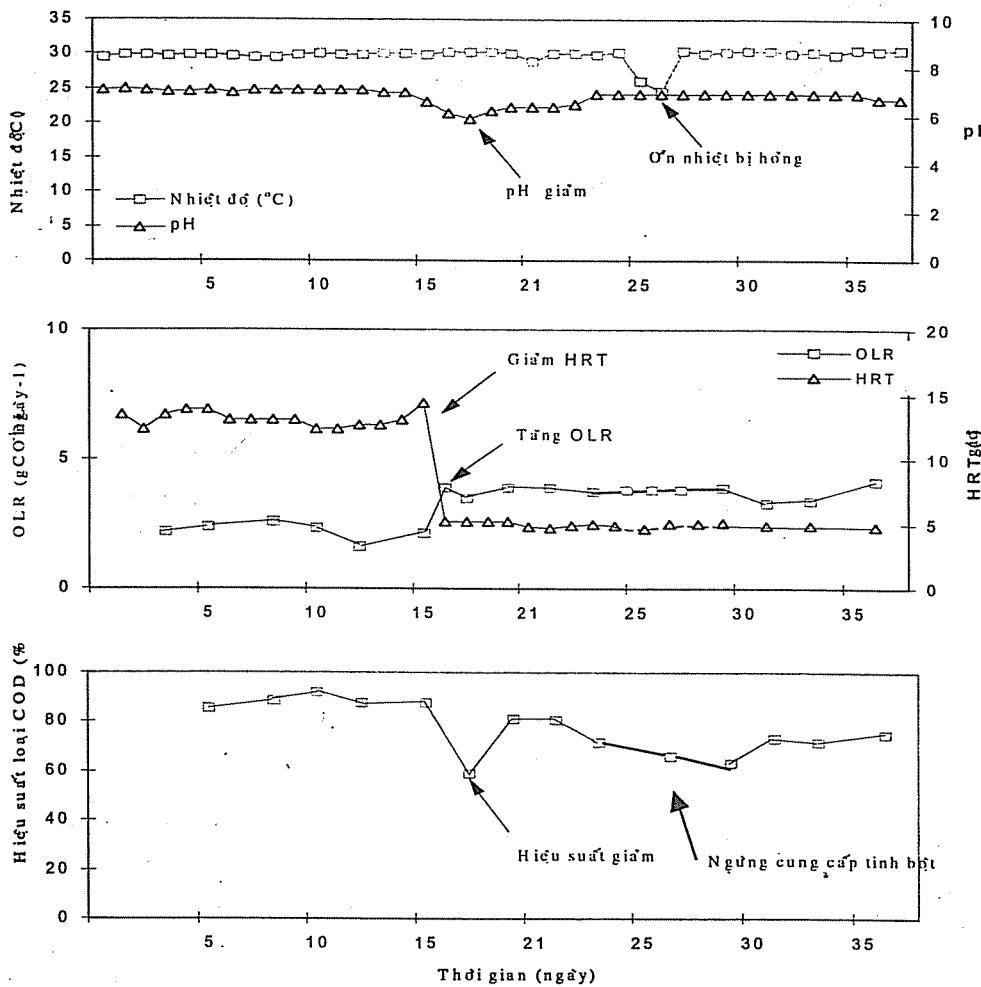
Sự phân huỷ của nước thải tinh bột và VFA trong mô hình EGSB

Tinh bột thuỷ phân thành hexos hay pentos bởi enzym ngoại bào của vi khuẩn axít hóa. Pento chuyển hoá thành hexo và quá trình lên men xảy ra theo con đường Emden-Meyerhoff-Parnas với pyruvat là sản phẩm trung gian [9]. Từ pyruvat, nhiều con đường phân huỷ khác nhau đều có khả năng xảy ra. Những sản phẩm quan trọng của quá trình lên men là axít formic, axít acetic, axít propionic, axít butyric, axít lactic và ethanol. Ngoài những sản phẩm kể trên, còn những sản phẩm khác như axít valeric, axít caproic, aldehyt và keton, tuỳ thuộc vào điều kiện lên men.

Quá trình lên men của tinh bột đạt hiệu suất cao tại ngày đầu tiên và từ ngày thứ 28 đến ngày thứ 36, tinh bột lên men hơn 95% khi vi khuẩn axít hóa chiếm ưu thế vượt trội trong mô hình. Ở những giai đoạn còn lại quá trình lên men chỉ đạt 87 đến 92 %. Trong giai đoạn tinh bột lên men với hiệu suất cao (từ ngày thứ 28 đến ngày thứ 37) thì hiệu suất khử COD giảm đi. Điều này, chứng tỏ rằng vi khuẩn axít hóa thúc đẩy quá trình lên men của tinh bột, làm giảm hoạt tính của vi khuẩn tạo khí metan. Kết quả là làm giảm hiệu suất khử COD. Ngoài vấn đề giảm hiệu suất, sự phát triển nhanh của vi khuẩn axít hóa tạo ra sự khác biệt trong thành phần nước thải ở đầu ra của mô hình. Propionat và acetat có hàm lượng khá cao ở nước thải đầu ra trộn lẫn với một ít hàm lượng tinh bột, khi so sánh với những giai đoạn trước.

Sự tạo thành piston

Sự hình thành piston xuất hiện ở ngày thứ 4. Nguyên nhân là do cột bùn mở rộng kém khi tốc độ dòng lên thấp. Tốc độ dòng lên tối thiểu phải đạt $V_{up} = 2,5 \text{ m.h}^{-1}$ để ngăn ngừa sự hình thành cột bùn [4]. Trong giai đoạn đầu, tác giả sử dụng tốc độ dòng lên khoảng 6 m.h^{-1} , nhưng vẫn hình thành cột bùn dạng piston. Đó cũng có thể là do đường kính nhỏ của mô hình phòng thí nghiệm gây nên hiện tượng này. Sự nén chặt của cột bùn làm khí sinh học tích tụ tại đáy của mô hình. Khi lực nổi của các khí tích tụ này khá lớn, cột bùn sẽ bất ngờ nổi lên tạo thành dạng "piston". Quan sát kết quả của thí nghiệm này, tác giả thấy rằng, sự phát triển nhanh chóng của vi sinh vật axít hóa có thể xem là lý do chính gây ra hiện tượng này. Các vi khuẩn này gắn vào bùn hạt làm tăng mật độ của bùn hạt, làm giảm sự mở rộng của cột bùn, gây cản trở khí từ đáy hệ thống thoát ra và tạo thành piston. Để khắc phục hiện tượng này, tốc độ dòng lên được tăng lên khoảng 10 m.h^{-1} vào ngày thứ 5. Tốc độ dòng lên được giữ từ 10 đến 11 m.h^{-1} cho đến cuối thí nghiệm.



Hình 1. Độ pH, nhiệt độ, OLR, HRT và hiệu suất loại bỏ COD của hệ thống EGSB từ ngày 0 đến ngày thứ 37 (nước thải tinh bột)

Sự mở rộng của lớp bùn

Sự ứng dụng của hệ thống EGSB trong thực tế và hiệu suất của hệ thống này phụ thuộc vào khả năng giữ bùn ở mức cao nhất trong hệ thống dưới những điều kiện hoạt động khác nhau. Tốc độ dòng lên và lưu lượng khí phát sinh ra là những yếu tố có thể điều chỉnh để lưu giữ bùn trong hệ thống.

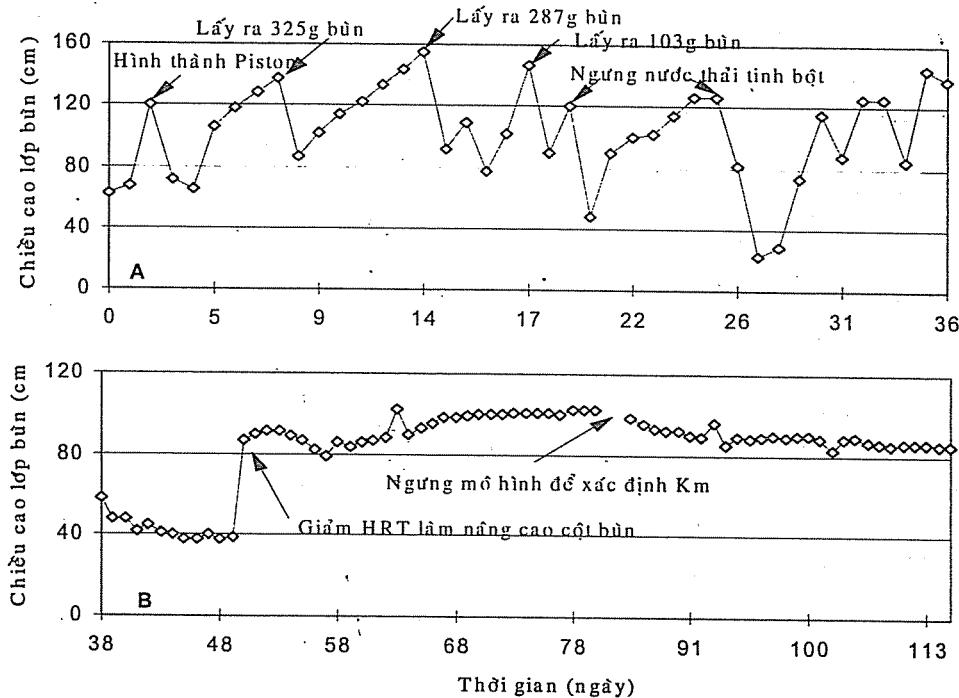
Trong thí nghiệm này, tác giả nghiên cứu sự mở rộng của lớp bùn dưới ảnh hưởng của cơ chất tinh bột. Vì thế, trong suốt thời gian hoạt động của hệ thống, tốc độ của dòng lên luôn giữ ở khoảng 10 m.h⁻¹. Tuy nhiên, tải trọng hữu cơ (OLR) thay đổi có thể làm khí sinh học phát sinh, thay đổi và ảnh hưởng đến động học của lớp bùn. Do đó, tải trọng hữu cơ chỉ thay đổi hai lần trong giai đoạn đầu tiên (ngày 0 đến ngày thứ 37).

Những vấn đề phát sinh do nước thải hồ tinh bột cho hệ thống EGSB được nghiên cứu, khi hệ thống được cung cấp với nước thải chưa bị axít hóa.

Lớp bùn được mở rộng vào ngày thứ 4, và chiều cao lớp bùn ngày càng tăng theo thời gian. Những vi khuẩn axít hoá dạng sợi, ngăn cản sự lắng đọng của những hạt bùn, kết quả là bùn nổi lên trên đầu của hệ thống. Tại những thời điểm đó, bùn được lấy ra để làm giảm chiều cao của lớp bùn và ngăn ngừa bùn trôi ra ngoài. Sự thay đổi chiều cao lớp bùn và lượng bùn lấy ra khỏi hệ thống trong giai đoạn đầu tiên của hệ thống (ngày 0 đến ngày thứ 37) được biểu diễn trong hình 2.

Ngược lại, khi xử lý nước thải tinh bột, chiều cao lớp bùn giảm thấp hằng ngày và ở trạng thái ổn định khi mô hình được cung cấp hỗn hợp VFA trong giai đoạn 2 (ngày thứ 38 đến ngày thứ 115). Chiều cao lớp bùn chỉ tăng lên vào ngày thứ 50 khi giảm thời gian lưu nước HRT của hệ thống từ 5h xuống 2h.

Trong thí nghiệm này, tác giả quan sát được sự gia tăng kích thước của bùn hạt theo thời gian. Dùng kính hiển vi để khảo sát bùn hạt, tác giả thấy những vi khuẩn axít hoá hình sợi bao quanh hạt bùn, làm bùn nổi lên và dễ dàng trôi ra ngoài hệ thống. Hoạt tính của bùn được lấy ra theo từng giai đoạn và kết quả được thể hiện trong bảng 2. Rõ ràng rằng: hoạt tính bùn tăng dần theo thời gian thí nghiệm và đạt đến giá trị cao nhất vào cuối thí nghiệm.



Hình 2. Sự thay đổi của chiều cao lớp bùn (cm)

A. Giai đoạn đầu (ngày 0-37); B. Giai đoạn 2 (ngày 8-115)

Hiệu suất xử lý trong hệ thống EGSB

Hiệu suất xử lý được nghiên cứu quan hệ với tải trọng thuỷ lực và tải trọng hữu cơ. Trong suốt giai đoạn đầu tiên của thí nghiệm (ngày 0 đến ngày

37), mô hình được cung cấp nước thải tinh bột với CODin trong khoảng từ 800 đến 1200mg COD.l-1. Hiệu suất xử lý khá cao loại bỏ COD vượt quá 90% đạt được tại OLR lên đến 2,3 gCOD/l.ngày và vượt 80% tại OLR đến 3,9g COD/l.ngày. Hiệu suất xử lý giảm, không những do vi khuẩn axít hoá phát triển vượt bậc, mà còn do một lượng lớn bùn được lấy ra ngoài để ngăn ngừa hiện tượng trào bùn.

Bảng 2. Hoạt tính bùn trong hệ thống EGSB với nước thải tinh bột
(xác định bằng thí nghiệm mě)

Thời gian	Hoạt tính phân huỷ cơ chất (g.COD cơ chất/gVSS.ngày)		Hoạt tính tạo khí metan (g.COD CH ₄ / gVSS.ngày)	
	VFA	Acetate	VFA	Acetate
Ngày 0 a	0,200 ± 0,005	0,200 ± 0,006	0,268 ± 0,004	n.d.
Ngày 16 b	0,336 ± 0,011	0,367 ± 0,007	0,314 ± 0,044	n.d.
Ngày 56 c	0,432 ± 0,009	0,478 ± 0,062	0,330 ± 0,024	n.d.
Ngày 116 d	n.d.	n.d.	0,580 ± 0,042	0,650 ± 0,020

a - bắt đầu thí nghiệm, c- sau 20 ngày cung cấp VFA,

b - ngày 16, d - cuối thí nghiệm;

n.d. - không xác định,

Trong suốt giai đoạn 2 (từ ngày 38 đến ngày 115), mô hình được cung cấp hỗn hợp VFA tại CODin đầu vào trong khoảng 900 đến 1000 mg.l-1. Hiệu suất loại bỏ COD tăng dần trong giai đoạn này, và vượt quá 92% ở ngày 65 tức là sau 37 ngày cung cấp hỗn hợp VFA. Hiệu suất xử lý rất cao đạt được trên 95% được giữ vững đến cuối thí nghiệm tại OLR đến 20g COD.l-1.d-1 (Hình 3). Sự hình thành piston biến mất khi mô hình được cung cấp hỗn hợp VFA với OLR đến 20g COD.l-1ngày-1.

Sự thay đổi nồng độ của khí sinh học

Trong thành phần khí sinh học, metan chiếm khoảng 70 - 80%, nitrogen, carbonic, oxygen ở trong khoảng 12 - 14%, 3 - 4%, và 2 - 4%, theo thứ tự trên. Khí hydrogen sinh ra ở nồng độ rất thấp 0,010 - 0,020 ppm, chỉ có một đỉnh xuất hiện vào ngày 33, đạt trị số 0,110 ppm (Hình 4). Điều này có thể giải thích rằng: sự phát triển vượt trội của vi khuẩn axít hoá trong mô hình, dẫn đến làm giảm sự tiêu thụ khí hydrogen của vi khuẩn tạo khí metan.

4. Kết luận

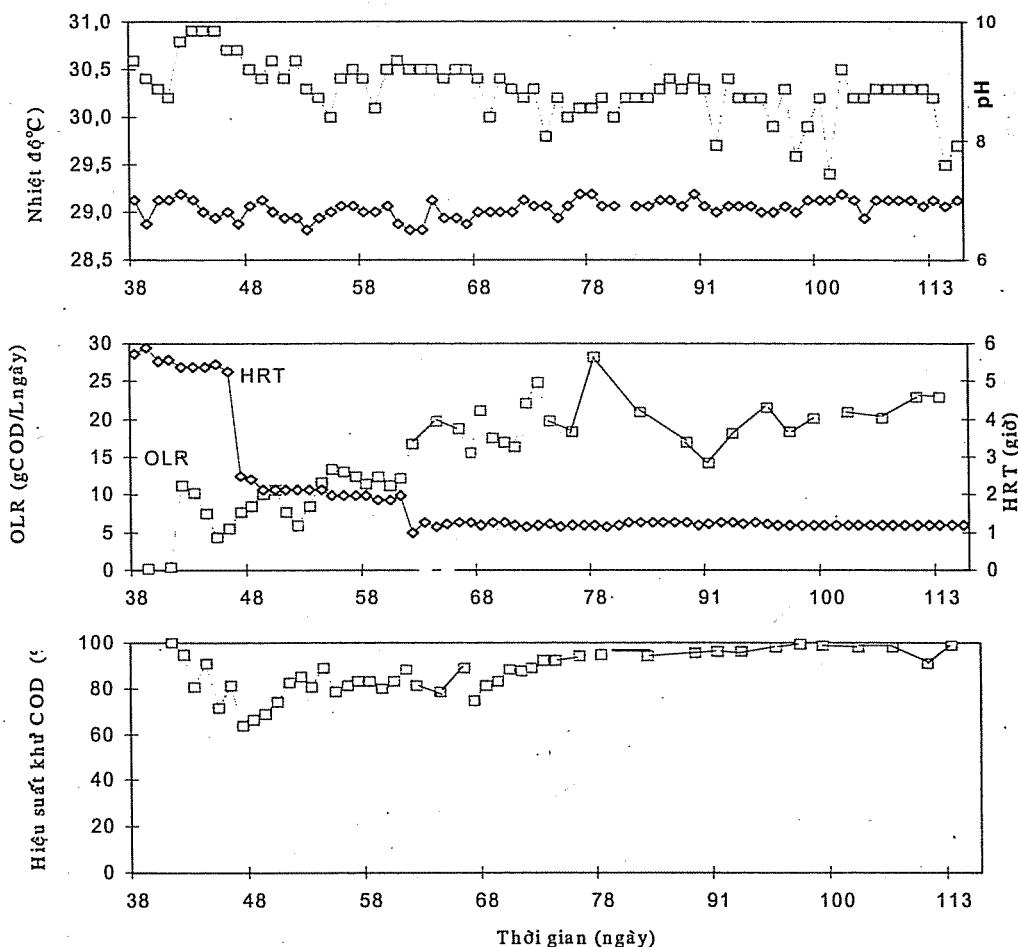
- Sự loại bỏ hồ tinh bột trong hệ thống EGSB là khả thi. Hồ tinh bột có thể lên men tạo thành VFA và ethanol từ 90 đến 98% trong mô hình EGSB với HRT = 5 giờ.
- Tại tải trọng bùn SLR = 0,15g tinh bột - CODg-1VSS.ngày-1 có thể làm bùn trôi ra ngoài.
- Tại tải trọng hữu cơ OLR = 2g tinh bột - COD.l-1.ngày-1, khả năng loại bỏ COD = 85-90%. Tại tải trọng hữu cơ OLR=4g tinh bột-COD.l-1.ngày-1, hiệu suất loại bỏ COD giảm, chỉ ở trong khoảng 70 - 75 %.

- Khi đưa nước thải chứa tinh bột vào mô hình EGSB có thể làm giảm chất lượng của bùn do sự phát triển của vi khuẩn axít hóa tạo thành nhiều sợi bám quanh hạt bùn, làm bùn nổi lên và trôi ra ngoài, làm giảm hiệu suất xử lý.
- Để phục hồi chất lượng bùn, axít hoá nước thải bằng bể axít hoá trước khi đưa vào hệ thống EGSB là phương pháp đơn giản nhất. Thời gian để phục hồi hoạt tính của bùn vào khoảng 36 - 38 ngày.

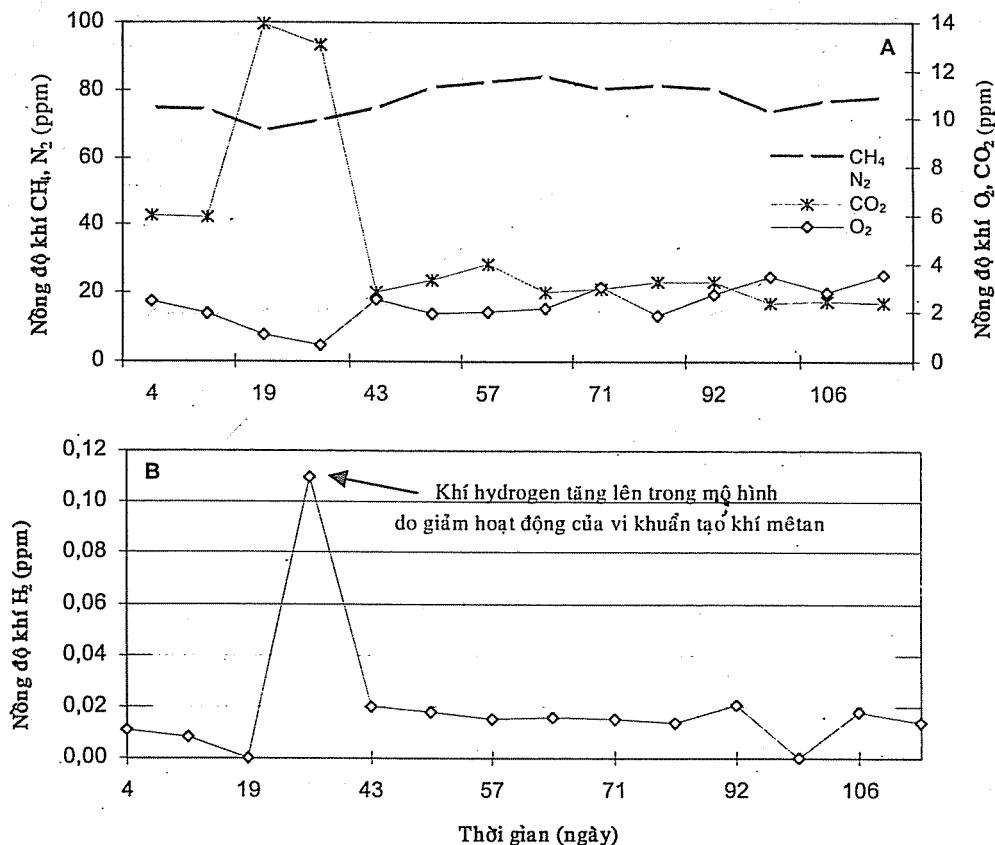
Kiến nghị

Một số nghiên cứu cần tiến hành để phục vụ cho việc ổn định và nâng cao hiệu suất xử lý đối với nước thải chưa bị axít hoá:

- Nghiên cứu bể axít hoá tốc độ cao ($HRT << 4$ giờ).
- Nghiên cứu phương pháp giữ bùn trong mô hình EGSB với các giá thể.



Hình 3. Độ pH, nhiệt độ, OLR, HRT, hiệu suất loại bỏ COD (%) của hệ thống EGSB trong giai đoạn 2 (ngày 38 - 115)



Hình 4. Sự thay đổi nồng độ của khí sinh học trong hệ thống EGSB

Tài liệu tham khảo

1. Tôn Thất Lãng (2001). Ứng dụng hệ thống xử lý khí tốc độ cao (EGSB) trong xử lý nước thải dệt nhuộm, *Tạp chí Khí tượng Thuỷ văn* 11-2001.
2. Tôn Thất Lãng (2003). Sử dụng chất xúc tác để đẩy nhanh quá trình xử lý khí của nước thải dệt nhuộm, *Tạp chí Khí tượng Thuỷ văn* 6-2003.
3. Tôn Thất Lãng (2004). Mô hình xử lý khí tốc độ cao và ứng dụng của nó trong xử lý nước thải, *Tạp chí Khí tượng Thuỷ văn* 1-2004.
4. American Public Health Association (1985). Standard methods for the Examination of water and wastewaters. APHA, Washington, USA.
5. Anderson, GK; Yang G and Evison LM (1991). Light and scanning electron microscopy examination of the effect of the substrate changes on the structure of anaerobic sludge. International symposium environmetal biotechnology 22-25 04 1991, Oostend, Belgium pp. 346-351.

6. Hulshoff Pol LW, Dolfing J, van Straten K, de Zeeuw WJ and Lettinga (1983). Pelletization of anaerobic sludge in anaerobic sludge bed reactors on sucrose containing wastewaters. In: Klug MJ & Reddy CA (eds) Current perspectives in microbial ecology. Proc. 3rd int. symp. On microbial ecology, 7-12 August 1983. *American society for microbiology, Washington DC UAS, pp 636-642.*
7. Kato M.T. (1994), The anaerobic treatment of low strength soluble wastewaters, PhD. Thesis, Wageningen Agricultural University, The Netherlands.
8. Mendez-Rapin RJ, Sierra Alvarez R, Hulshoff Pol LW and Lettinga G (1986). Start up of one phase UASB reactor on sucrose waste. In: Anaerobic treatment, a grow up technology, conference papers NVA-EWPCA water treatment conference Sept. 1986, *Amsterdam, The Netherlands pp. 698-702.*
9. Prins AS (1979). Biochemical activities of gut microorganisms. In: Microbial Ecology of the Gut (Clarke RTL and Bauchop T, eds). Ac. Press, London, N.Y., pp.73-183.
10. Stauffer, Clyde E (1989). Glycoside hydrolases, In: Enzyme Assays for food Scientists. *Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 171-175.*