



혐기성 수소 생산 공정의 연속운전

김상현, 한선기, 윤종호*, 신항식

한국과학기술원 건설 및 환경공학과, 신성대학 환경정보과*

Continuous Anaerobic H₂ Production with a Mixed Culture

Sang-Hyoun Kim, Sun-Kee Han, Jong-Ho Youn*, Hang-Sik Shin

Dept. of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon
Dept. of Environmental Information and Engineering, Shinsung College, Chungnam*

ABSTRACT

Continuous anaerobic hydrogen production with a mixed culture was investigated. With a sucrose concentration of 5g COD/L in the feed, hydrogen production exceeded 0.5mole H₂/mole hexose was found at the early stage, however it did not maintain longer than 9days. It was assumed that the failure was caused by insufficient active hydrogen producing bacteria in the reactor. Therefore, effects of pH control, repeated heat treatment and substrate concentration on sustainable continuous anaerobic hydrogen production was examined to find out operating conditions to sustainable hydrogen production. Decrease of hydrogen production was not overcome by only pH control at 5.3. Repeated heat treatment could recover hydrogen producing activity without any external inoculum supply. However, frequent heat treatment was needed because the treated sludge also showed the tendency in decrease of hydrogen production. With a sucrose concentration of 30g COD/L in the feed, hydrogen production maintained 1.0-1.4 mole H₂/mole hexose in continuously stirred tank reactor and 0.2-0.4mole H₂/mole hexose in anaerobic sequencing batch reactor) for 24days. More than 90% of soluble organics in effluent was organic acids, in which n-butyrate was the most one.

Key Words : anaerobic hydrogen production, mixed culture, pH control, repeated heat treatment, substrate concentration

초 록

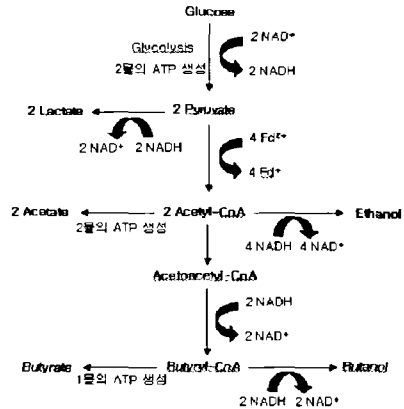
소화슬러지를 열처리한 혼합 배양 미생물을 식종균으로, 자당을 기질로 사용하는 혐기성 수소 생산 공정을 운전하면서 pH 조절, 반복 열처리, 기질 농도 변화 등을 통해 지속적인 수소 생산 방법을 고찰하였다. 유입 기질의 농도가 5g COD/L 인 경우 운전 초기에는 0.5mole H₂/mole hexose 이상의 수소가 발생하지만 9일 이상 지속되지 못하였다. 이러한 현상의 원인은 수소 생성균이 공정 내에서 고농도로 존재하지 못하기 때문인 것으로 판단되며 pH를 5.3으로 유지하는 것만으로는 극복될 수 없었다. 반복 열처리를 적용할 경우 별도의 식종균 재주입 없이 효율이 감소된 수소 생성 공정을 원상태로 복구 할 수 있음을 확인할 수 있었으나, 수소 생성 효율이 시간에 따라 감소하므로 열처리를 자주 해야 하는 문제가 발생했다. 유입 기질의 농도가 30g COD/L인 경우에는 24일간 지속적인 수소 생성이 가능하였으며, CSTR의 경우 1.0-1.4mole H₂/mole hexose, ASBR의 경우에는 0.2-0.3mole H₂/mole hexose의 생성 효율을 보였다. 수소 생성 시 유출수 내 용존 성 유기물의 90 % 이상은 유기산이었으며 그 중 n-butyrate가 가장 많은 양을 차지하였다.

핵심어 : 기질 농도, 반복 열처리, pH 조절, 혐기성 수소 생산, 혼합 배양 미생물

1. 서론

최근 들어 연료전지 및 수소자동차등의 개발로 수소의 연료로서의 활용이 가시화되면서 수소 생산기술의 중요성이 부각되고 있다(Momirland and Veziroglu, 1999). 수소는 고가의 염려가 없고 연소 시 오염물질의 배출이 없으며 수송 및 저장이 용이하여 가장 유력한 대체 에너지원으로 평가된다. 그러나 화석연료의 열분해와 물의 전기분해에 기초하고 있는 기존의 수소 생산 방식은 고가의 제조비가 들고, 무엇보다도 생산되는 수소 에너지를 초과한 화석 에너지를 투입해야 한다는 근본적인 한계가 있다(Dincer, 2002). 이에 따라 생물학적 방법을 통해 수소를 생산하고자 하는 연구가 미국, 독일, 일본, 대만 등을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 지난 20년간 미생물을 이용한 수소 생산 연구는 주로 광합성 미생물을 이용한 물분해와 광분해 미생물을 이용한 유기물분해에 의한 수소 생산에 집중되었다. 그러나 빛에너지를 계속 공급해 주어야 하고 반응 속도가 느리며 에너지 효율이 낮은 단점들이 크게 개선되지 못하면서 최근에는 혐기성 미생물을 이용한 수소 생산 기술이 주목받고 있다(Benemann, 1996). 혐기성 수소 생산은 별도의 에너지 공급이 필요 없고 반응 속도가 빨라 현재 적용 가능성이 가장 앞선 생물학적 수소 생산기술로 평가받고 있다. 또한 다양한 형태의 유기물로부터 수소를 생산할 수 있어 유기성폐기물의 처리에 적용되고 있는 기존의 혐기성 소화 기술을 대체·보완할 수 있다는 장점이 있다(Okamoto et al., 2000). 혐기성 조건에서 수소는 *Clostridium*, *Enterobacter*, *Bacillus spp.* 등의 미생물이 유기물의 분해를 통해 환원된 조효소들을 다시 산화된 상태로 전환시키는 과정에서 발생된다(Zajic et al., 1978). 그러나 일반적으로 다양한 기질이 유입되고 비멸균상태인 혐기성 조건에서는 수소 생성이 지속되기 어려운데 그 이유는 다음과 같다. 1) 수소를 생성하는 미생물들이 수소가 아닌 유기물을 전자수용체로 사용하는 방향으로 대사경로를 바꾸거나(Lay et al, 1999), 2) 수소를 생성하지 않는 미생물들과의 경쟁에서 도태되거나(Noike et al., 2002), 3) 수소가 생성되어 세포 밖으로 배출되더라도 메탄생성균, 프로피온산 생성균 등의 다른 미생물들에 의해 빠르게 전환될 경우이다(Fang and Liu., 2002). 따라서 이러한 제약들을 극복하기 위한 연속 운전 방법을 제시할 필요가 있다.

현재 가장 많이 연구되고 있는 혐기성 수소 생성 미생물



(Fig. 1) Metabolic pathway for H₂ production by *Clostridium* spp.

은 *Clostridium* spp.이다. 이들은 불리한 환경 조건에서 포자를 형성하는데 이 경우 온도, 압력, pH, 독성 물질이 있는 경우에도 생존할 수 있다(Hawkes et al., 2002). 따라서 토양, 하수슬러지, 소화슬러지 등 혼합미생물들이 포함된 유기물질에 열, 산·염기 등의 물리화학적 전처리를 적용할 경우 다른 미생물들이 대부분 소멸하고 *Clostridium* spp.만이 남게 된다(Lay et al., 1999). 이러한 간단한 선택 방법은 실제 유기성폐기물을 대상으로 하는 혐기성 공정에 적용할 때 매우 유리한 요인이 된다. 실제로 자연계에서 얻은 혼합 배양 미생물을 식종균으로 사용하는 대부분의 경우 수소생산 우점종은 *Clostridium* spp.인 것으로 보고되고 있다(Hawkes et al., 2002) (Fig. 1)에 *Clostridium* spp.을 이용한 수소 생성 기작을 나타내었다. 수소는 acetate나 butyrate와 함께 생성되는데 그 과정에서 ATP가 많이 생성되므로 지수성장기에 유리한 반응으로 알려져 있다(Lay et al., 1999; Lin et al., 1999)

혼합 배양 미생물을 식종균으로 사용하여 실험실 규모에서 연속 운전을 수행한 결과들이 보고하고 있는 최적 운전 조건은 pH 5.5-6.7, 체류시간 8-12h 등이며 이러한 경우 1.61 - 2.63mole H₂/mole hexose의 수소가 발생하는 것으로 알려져 있다(Lin and Chang, 1999; Lay, 2000; Chen et al., 2001; Fang and Liu, 2002). 그러나 도출된 운전 인자들이 실제 공정에 적용되기 위해서 필수적인 장기간 운전 결과는 현재까지 보고된 바가 거의 없다. 실제로 제시된 운전 인자를 적용하는 경우에도 앞에서 언급한 원인들에 의해 수소 생성이 일주일 이상 지속되기

[Table 1] Experimental conditions in continuous operation

Phase	I	II	III	IV
Socrose (g COD/L)	5	5	5	30
Reactor type	CSTR	CSTR	CSTR	CSTR, ASBR
HRT (h)	9	9.6	14	14
Repeated heat treatment	No	Yes	No	No
pH control at 5.5	No	No	Yes	Yes

가 힘든 것으로 보고되고 있다(Noike *et al.*, 2002; Sung *et al.*, 2002). 이를 극복하고자 기질 자체를 열처리하거나 열처리를 반복하는 방법들이 제안되고 있으나 이들의 효과 역시 연속 운전을 통해 명확히 검증되지 못한 실정이다(Hawkes *et al.*, 2002).

본 연구에서는 반복 열처리, pH 조절, 기질 농도 변화 등을 통해 지속적이고 효율적인 혐기성 수소 생산 공정의 연속 운전 방법을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 실험장치 및 운전방법

본 연구는 $36 \pm 1^\circ\text{C}$ 온도 조건의 실험실 규모에서 수행되었다. 총 4 단계로 나누어 실험을 진행하였으며 각각에 적용된 실험 방법을 아래의 [Table 1]에 정리하였다.

식종균은 D시 하수처리장 내 혐기성 소화조 내의 슬러지를 1.41mm sieve로 거른 후 90°C 에서 15분동안 가열하여 사용하였다. 주입량은 초기 VSS 농도가 3,000mg VSS/L가 되도록 조절하였으며 매 단계가 끝날 때마다 반응조를 세척하고 다시 식종하였다. 유입수에는 자당의 양에 따라 COD:N:P:Fe 비가 100:5:1:0.033가 되도록 NH_4Cl , KH_2PO_4 , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 주입하였으며 그 외에 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.075g/L, peptone 2.1g/L, NaHCO_3 2g/L을 첨가하였다. 제조된 유입수는 4°C 의 냉장고 안에서 보관된 상태에서 반응조로 주입되었으며 pH는 7.0 ± 0.1 이었다. 사용된 반응조는 완전혼합형(CSTR, continuously stirred tank reactor)과 연속회분식(ASBR, anaerobic sequencing batch reactor)이었으며, 두 반응조 모두 유효부피가 3.3L, 교반 속도는 200rpm이었다. 단, ASBR에서는 3시간의 주기로 10분 주입, 2시간 30분 반응, 10분 침전, 10분 유출을 반복하였으며 침전 및 유출 시에는 교반을 중지하였다.

Phase II에서 적용된 반복 열처리는 일일 수소 생성량

이 0.2mole H_2 /mole glucose 이하일 때, 유입수 공급을 중단하고 반응조 내부의 mixed liquor를 모두 빼낸 후 그중 2.5L를 90°C 에서 15분동안 가열하여 다시 반응조에 넣고 유입수 공급을 시작하는 방식으로 수행되었다. 이 방법은 반응조내 수소 이용균의 활성 저하 혹은 wash-out으로 인해 식종균의 반복 주입이 필요할 경우 외부 주입을 대체하기 위하여 고안되었다.

Phase III, IV에서는 반응조내에 설치된 pH probe와 3N KOH를 이용하여 pH를 5.3으로 유지하였다.

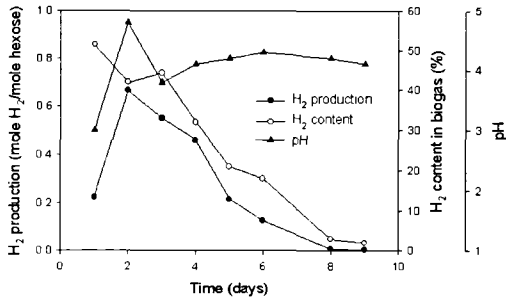
2.2 분석

기체의 조성은 TCD GC (Gow Mac series 580, USA)을 이용하여 측정하였다. 이 때 column은 N_2 , CH_4 , CO_2 분석에는 6ft×1/8inch stainless steel column with porapak Q(80/100 mesh), H_2 분석에는 6ft×1/8inch stainless steel column with molecular sieve 5A를 각각 사용하였으며 운반기체로는 헬륨을 사용하였다. VFA의 농도는 시료를 0.45 μm membrane filter로 거른 후 UV(210nm) HPLC(Spectrasystem P2000, USA)로 측정하였으며, column은 Aminex HPX-97H(300mm×7.8mm), 운반 용매는 0.005M 황산용액을 이용하였다.

3. 실험결과

Phase I에서의 수소 생성 효율과 수소분율은 (Fig. 2)에 나타낸 바와 같이 식종 후 3일 동안 약 0.55mole H_2 /mole hexose와 44%의 값을 보인 후 시간이 지남에 따라 감소하여 9일째에 수소 생성이 종료되었다. 운전 기간 동안 생성된 바이오가스는 수소와 이산화탄소로만 구성되었으며 수소 생성 효율이 저하된 후에도 메탄은 검출되지 않았다. 한편, pH는 기질 주입 후 1일만에 5 이하로 떨어져서 4.0-4.3의 값을 유지하였다.

일반적인 혐기성 조건에서 메탄 생성균은 수소를 소비



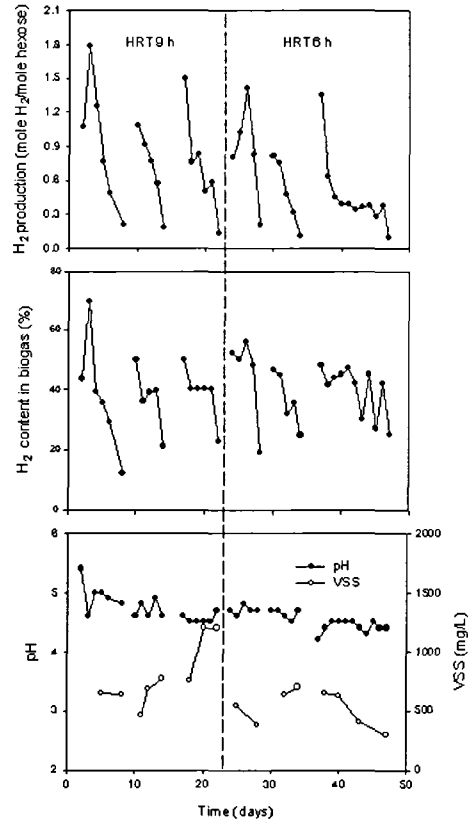
[Fig. 2] Hydrogen production, content and pH at sucrose 10 g COD/L

하므로 많은 연구자들이 수소 생성 과정의 효율 저하가 메탄 생성균과 관계 있는 것으로 보고한 바 있다(Chen *et al.*, 2001; Fang *et al.*, 2002). 그러나 본 경우에는 메탄 생성이 수소 생성 효율의 저하와 관계가 없는 것으로 나타났는데, 이는 식중 시 열처리를 통해 메탄균이 대부분 소멸되었고 낮은 pH와 HRT로 인해 미량 잔류한 메탄 생성균이 성장하기에 알맞은 조건이 제공되지 못했기 때문인 것으로 사료된다.

반복 열처리를 적용한 Phase II에서의 수소 생성 결과는 [Fig. 3]에 나타낸 바와 같다. 열처리를 적용한 직후 0.9mole H₂/mole hexose 이상의 높은 수소 생성 효율이 나타나고 9일 이내에 0.2mole H₂/mole hexose 이하로 감소하는 현상이 반복되었다. 바이오가스 내의 수소 분율 또한 수소 전환 효율과 유사한 경향을 보여주었으며 메탄은 전혀 관찰되지 않았다. 한편, 운전 도중 수리학적 체류 시간을 9시간에서 6시간으로 감소시켰으나, 공정 효율의 변화는 크게 나타나지 않았다.

이를 통해 반복 열처리를 이용하여 별도의 식중균 재주입 없이 효율이 감소된 수소 생성 공정을 원상태로 복구할 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나, 초기 열처리 식중균을 이용한 경우에 비해 생성 효율 및 생성 기간이 향상되지는 못하였으므로 본 경우에 있어 50일간의 운전기간 동안 5차례의 반복 열처리를 필요로 하였다. 열처리는 현재까지 알려진 Clostridium spp.의 선택 방법 중 효과가 가장 확실하고 비교적 간단한 장치를 이용하여 수행될 수 있는 방법이다. 그러나, 이를 전체 반응조에 대해 반복적으로 수행할 경우 소요되는 에너지는 수소 생성의 경제성을 저하시키므로 횟수를 최소화할 수 있는 운전 방법이 필요하다.

반응조 내의 미생물량은 300-1,200mg VSS/L의 값을

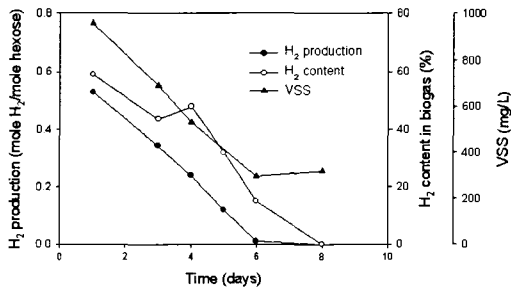


[Fig. 3] Hydrogen production, content, pH and VSS at sucrose 5 g/L with repeated heat treatment

보였다. 실제 수소가 생성되는 시점에서의 VSS는 600mg/L 이하인 반면, 수소 생성이 중지된 후에 미생물량이 계속 증가하는 현상이 나타나 수소 생성균 외의 다른 미생물이 성장하고 있었음을 유추할 수 있었다. 한편 운전 기간에 걸쳐 pH는 4.5-5.0을 유지하였다.

낮은 pH는 메탄 생성균의 활성을 저해하는데는 효과가 크지만 Phase I, II에서와 같이 메탄 생성균 외의 다른 요인으로 인해 수소 생성이 중지될 때는 오히려 수소 생성에 역효과를 줄 수 있다. 일반적으로 5.0보다 낮은 pH에서는 Clostridium spp.의 활성이 저하되며 alcohol을 생성하는 쪽으로 대사 경로가 바뀐다고 알려져 있다(Fang *et al.*, 2002; Hawkes *et al.*, 2002). 따라서 Phase III에서부터는 pH를 5.5로 자동 조절하여 실험을 수행하였다.

그러나 이 때에도 [Fig. 4]에 나타낸 바와 같이 기질 주입 후 1일째에는 0.53mole H₂/mole hexose의 수소 생성 효율과 59%의 수소 분율이 관찰된 후 지속적으로 감소하



[Fig. 4] Hydrogen production, content and pH at sucrose 5 g COD/L with pH control at 5.5

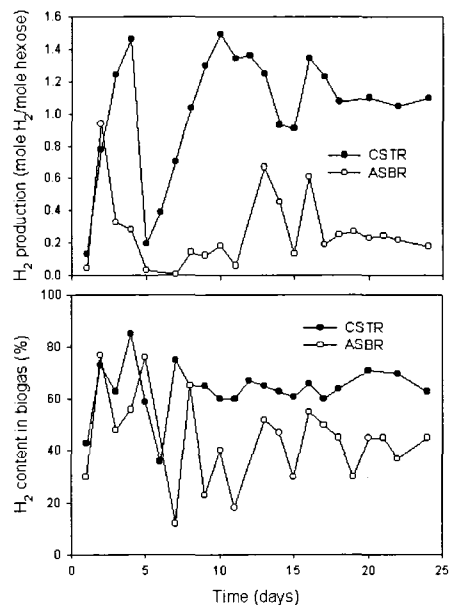
여 8일째에는 수소 생성이 완전히 중지되는 것으로 나타났다. 미생물량 역시 시간이 지남에 따라 지속적으로 줄어들어 6일째에 300mg VSS/L 이하로 줄어들었다. 수소가 생성 되는 공정내의 미생물 농도가 1,500-2,500mg VSS/L 인 것으로 미루어 이 경우 수소 생성 미생물 군체의 배양이 원활히 진행되지 못하였던 것으로 사료된다 (Hawkes et al., 2002). 한편, 유출수 내 자당 농도는 항상 50mg COD/L 이하로 유지되었으며, 용존성 유기물의 90% 이상이 n-butyrate와 acetate인 것으로 나타났다. n-Butyrate와 acetate는 *Clostridium spp.*이 수소를 생성할 때 생성되는 물질이다.

CSTR에서는 수리학적 체류시간과 생물학적 체류시간이 같아지므로 평형상태에서 희석율과 미생물의 성장속도가 같아지고, 미생물의 농도는 주입 기질 농도 및 수율에 의해 결정된다. 이러한 특징으로 인해 수소 생성 미생물 외의 다른 미생물들이 자랄 가능성을 배제하는데는 효과적인 반면, 주입 기질 농도가 낮은 경우에는 수소 생성 미생물을 고농도로 유지하기가 어렵다. *Clostridium spp.*의 수율이 0.1g VSS/g carbohydrate COD 인 것을 감안하면 Phase III에서의 낮은 VSS 농도가 필연적인 사실임을 알 수 있다(Chen et al, 2001). 열처리 직후 포자상태에서 발아된 수소 생성균은 경쟁자가 대부분 소멸된 상태에서 충분한 기질을 섭취하면서 지수성장하고 동시에 수소를 빠르게 생성하지만 수율의 제약에 의해 미생물 농도가 높게 유지되지 못해 운전이 계속됨에 따라 다시 포자를 형성하거나 다시 자라기 시작하는 다른 미생물과의 경쟁에서 밀리게 되는 것으로 사료된다.

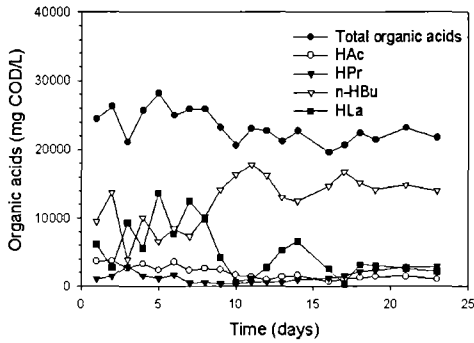
따라서 Phase IV에서는 충분한 양의 수소 생성 미생물을 배양하기 위해 기질의 농도를 30g COD/L로 높였다.

또한 CSTR 외에 수리학적 체류시간과 생물학적 체류시간이 분리되는 ASBR을 함께 운전하였다. 그리고 *Clostridium spp.*가 미처 발아하기 전에 wash-out되는 현상을 방지하기 위하여 식중 후 자당과 peptone을 각각 30g COD/L와 15g/L로 주입하여 1일간 회분식으로 운전하였다. 그러자 두 반응조 모두에서 0.6mole H₂/mole hexose의 수소가 발생하였으며 이 때부터 연속 운전을 시작하였다.

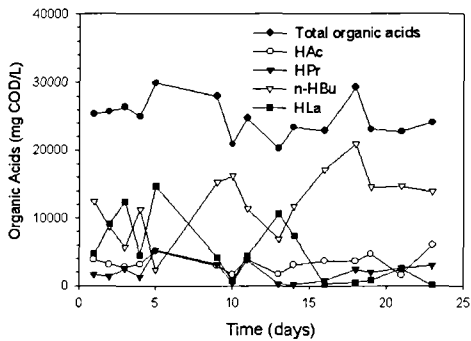
그 결과, [Fig. 5]에 나타난 바와 같이 두 반응조 모두 24일간 연속 수소 생성이 가능하였으며 어떠한 경우에도 메탄은 발생하지 않았다. CSTR의 경우 1.0-1.4mole H₂/mole hexose가 발생하였으며 수소 분율은 60-70%인 것으로 나타났다. 또한 미생물 농도와 자당 농도도 2,000-2,600mg VSS/L와 200-570mg COD/L를 각각 유지하였다. Phase III과 비교하였을 때 달라진 것은 기질의 농도일 뿐인데도 수소 발생 효율 및 지속성에서 큰 향상이 있었던 것은 연속 수소 생성에 있어 활성이 높은 미생물군을 고농도로 유지할 수 있었기 때문인 것으로 판단된다. ASBR의 경우에는 0.2-0.3mole H₂/mole hexose가 발생하였으며 수소 분율은 40-55%였다. 반응조 내 미생물 농도는 운전이 지속됨에 따라 점차 증가하여 운전 후 24일에 10,000mg VSS/L에 도달하였으며



[Fig. 5] Hydrogen production and content at sucrose 30 g COD/L with pH control at 5.5



[Fig. 6] Organic acids from CSTR at sucrose 30 g COD/L



[Fig. 7] Organic acids from ASBR at sucrose 30 g COD/L

유출수 내 미생물의 농도는 2,200-3,000mg VSS/L를 유지하였다. 또한 자당 농도는 90-190mg/L를 유지하였다. ASBR은 동일한 조건에서 운전된 CSTR 보다는 효율이 낮았지만 수소 발생이 지속되어 적용 가능한 운전 형태임을 보여주었다. 특히 CSTR 보다 높은 미생물량을 보유할 수 있어 낮은 기질 농도 또는 짧은 체류 시간에서 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 사료된다. 단, 수소 생성 미생물 외에도 다른 미생물들이 오랜 기간 체류하면서 활성을 되찾을 가능성이 있으므로 효율이 높은 CSTR의 유출수로 식종하고 초기 운전 시 침전시에도 교반을 하는 등의 방법을 통해 오염 가능성을 배제할 필요가 있을 것으로 사료된다.

한편, 두 반응조 유출수의 유기산은 용존성 유기물의 90% 이상을 차지하였으며 [Fig. 6, 7]에서 볼 수 있듯이 n-butyrate가 60-70%를 점유하였다. 반면, 환원된 조효소들이 유기물을 산화시킬 때 발생하여 수소 생산 효율을 감소시키는 lactate나 propionate는 운전이 정상상태에 도달한 이후에는 거의 발생하지 않았다.

4. 결론

열처리된 소화슬러지를 식종균으로, 자당을 기질로 사용하는 혐기성 수소 생산 공정을 운전하면서 반복 열처리, pH 조절, 기질 농도 변화 등을 통해 지속적이고 효율적인 혐기성 수소 생산 방법을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유입 기질의 농도가 5g COD/L인 경우 운전 초기에는 0.5mole H₂/mole hexose 이상의 수소가 발생하지만 9일 이상 지속되지 못하였다. 이러한 현상의 원인은 수소 생성균이 공정 내에서 고농도로 존재하지 못하기 때문인 것으로 판단되며 반응조 내의 pH를 5.3으로 유지하는 것만으로는 이 현상을 극복할 수 없었다.

2. 반복 열처리를 이용하여 별도의 식종균 재주입 없이 효율이 감소된 수소 생성 공정을 원상태로 복구할 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 이 경우에도 수소 생성 효율이 시간에 따라 감소하므로 열처리를 자주 해야 하는 문제가 발생했다.

3. 유입 기질의 농도가 30g COD/L인 경우 24일간 지속적인 수소 생성이 가능하였으며, CSTR의 경우 1.0-1.4mole H₂/mole hexose, ASBR의 경우에는 0.2-0.3 mole H₂/mole hexose의 생성 효율을 보였다.

4. 수소 생성 시 유출수 내 용존성 유기물의 90% 이상은 유기산이었으며 그 중 n-butyrate가 가장 많은 양을 차지하였다.

사사

본 연구는 국가지정연구실사업의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. Benemann J. 1996. Hydrogen biotechnology: progress and prospects. *Nature Biotechnology*, 14: 1101-1103.
2. Chen, C.-C., C.-Y. Lin and R.-C. Chang. 2001. Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. *Appl. Microbiol. biotechnol.* 57: 56-64.

3. Dincer I. 2002. Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. *Int. J. Hydrogen Energ.* 27: 265-285.
4. Fang, H.H.P. and H. Liu. 2002. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technol.* 82: 87-93.
5. Hawkes, F.R., R. Dinsdale, D.L. Hawkes, I. Hussy, 2002. Sustainable fermentative hydrogen production: Challenges for process optimisation. *Int. J. Hydrogen Energ.* 27: 1339-1347.
6. Lay, J.-J., Y.-J. Lee, T. Noike. 1999. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste, *Water Res.* 33(11): 2579-2586.
7. Lay, J.-J. 2000. Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen. *Biotechnol. Bioeng.*, 68(3): 269-278.
8. Lin, C.-Y. and R.-C. Chang. 1999. Hydrogen production during the anaerobic acidogenic conversion of glucose. *J. Chem. Technol. Biochem. Eng.* 74: 498-500.
9. Momirlan, M. and T. Veziroglu. 1999. Recent directions of world hydrogen production. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 3: 219-231.
10. Noike, T., H. Takabatake, O. Mizuno, M. Ohba, 2002. Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria, *Int. J. Hydrogen Energ.* 27: 1367-1371.
11. Okamoto M., T. Miyahara, O. Mizuno and T. Noike. 2000. Biological hydrogen potential of materials characteristic of the organic fraction of municipal solid wastes. *Water Sci. Tech.* 41(3): 25-32.
12. Sung, S., L. Raskin, T. Duangmanee, S. Padmasiri, J.J. Simmons. 2002. Hydrogen production by anaerobic microbial communities exposed to repeated heat treatments. Proc. of WEFTEC 2002, Chicago, USA, Sep. 28-Oct. 2.
13. Zajic J.E., N. Kosaric and J.D. Brosseau. 1978. Microbial production of hydrogen. *Adv. Biochem. Eng.* 7: 57-109. ☐