

Michał MORITZ - Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

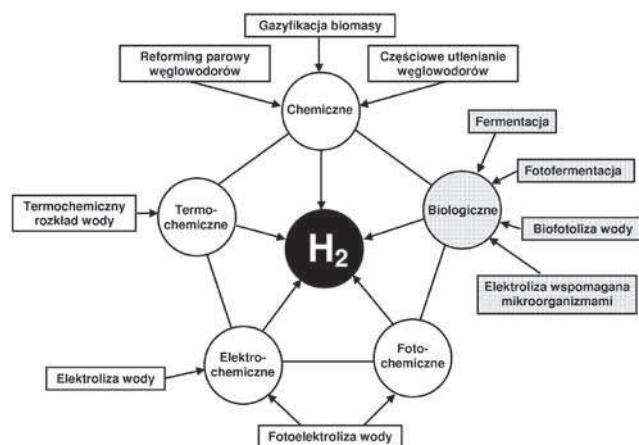
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 8, 827-834

Wstęp

Wzrost liczby ludności na świecie oraz postępujący rozwój przemysłu, zwłaszcza w krajach Azji i Ameryki Południowej, doprowadzić może, wg Międzynarodowej Agencji ds. Energii (IEA, ang. *International Energy Agency*) do wzrostu konsumpcji energii o ok. 50% do 2030 roku. Szczególnie uciążliwy i powodujący znaczny wzrost zanieczyszczenia powietrza (pył węglowy, tlenki węgla, ozon) w aglomeracjach miejskich jest transport drogowy, którego aktywność pod względem emisji CO₂ od początku lat 70. XX w. wzrosła o ok. 120% [1].

W przeciwdziałaniu kryzysowi energetycznemu oraz zanieczyszczeniu środowiska szczególne interesujące wydaje się wykorzystanie wodoru jako paliwa oraz uniwersalnego nośnika energii. Wodór jest pierwiastkiem powszechnie występującym na Ziemi i we Wszechświecie. Może on być otrzymany z wody oraz innych substratów, zaś produktem spalania jest woda. Wykorzystanie wodoru jako paliwa, o ile został on otrzymany w wyniku procesów odnawialnych, pozwoli w perspektywie długoterminowej nie tylko ograniczyć emisję zanieczyszczeń gazowych do atmosfery, ale może stać się jednym z ważniejszych rezerwuarów energii [2].

O wyborze wodoru jako nośnika energii decydują jego właściwości. Wodór odznacza się znacznym ciepłem spalania (~142 kJ/kg), które jest ok. trzykrotnie wyższe od benzyny, czy gazu płynnego (odpowiednio 47,4 i 48,8 kJ/kg) i prawie czterokrotnie wyższe od biodiesla (37,0 kJ/kg). Podczas spalania nie powstają toksyczne gazy, ani pyły. Jest powszechnie wykorzystywany w przemyśle chemicznym, spożywczym, metalurgicznym oraz ogniwach paliwowych. Ponadto substancja ta może być otrzymywana w wielu procesach wykorzystujących odnawialne i nieodnawialne źródła energii. Problemem wciąż nierozwiązanym jest przechowywanie skroplonego wodoru, wymagające niskich temperatur ($t_{\text{wrz}} -252,9^{\circ}\text{C}$) oraz jego bezpieczne użycie (przedział palności w mieszaninie z powietrzem wynosi 4 – 75% obj.) [3]. Wodór może być otrzymywany między innymi w procesach chemicznych (reforming parowy, częściowe utlenianie węglowodorów), podczas elektrolizy wody, czy w procesach biologicznych [4] (Rys. 1).



Rys. 1. Metody otrzymywania wodoru

Otrzymywanie i stosowanie wodoru jako paliwa nie jest pozbawione sensu wtedy, kiedy pierwotnym źródłem jego pozyskiwania są surowce (biomasa), względnie energia pochodząca z zasobów odnawialnych (energia wiatru, energia słoneczna) [5]. Procesy reformingu parowego węglowodorów czy gazyfikacja biomasy wiążą się z koniecznością rozdzielania wodoru od produktów ubocznych reakcji, stosowania katalizatorów, podwyższonego ciśnienia oraz temperatury. Podczas elektrolizy wody otrzymuje się wprawdzie wodór wysokiej czystości, jednak proces jest kosztowny energetycznie [6]. Rozwiązaniem tego problemu mogą być sposoby pozyskiwania wodoru przebiegające z udziałem bakterii. Procesy wydzielania wodoru przez mikroorganizmy zachodzą zwykle w temperaturze pokojowej, w środowisku wodnym oraz pod ciśnieniem atmosferycznym. Metody bioprodukcji tego gazu z udziałem mikroorganizmów obejmują między innymi: bezpośrednią fotolizę wody z udziałem alg czy cyjanobakterii, fotobiologiczny rozkład związków organicznych z udziałem heterotroficznych purpurowych bakterii beziarkowych, fermentację oraz procesy bioelektrochemiczne (bioelektroliza) [7]. Możliwe są także tzw. metody hybrydowe, będące połączeniem wspomnianych procesów. Warto zaznaczyć, że pierwotnym źródłem wodoru w metodach biologicznych jest głównie woda w przypadku biofotolizy lub substraty organiczne (fermentacja, fotofementacja), będące zanieczyszczeniami ścieków [7].

Fotobiologiczne metody otrzymywania wodoru

Biofotoliza wody

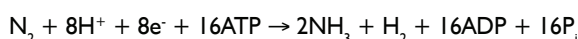
Promieniowanie słoneczne jest jednym z najbardziej dostępnych źródeł energii odnawialnej. Szacuje się, że roczna ilość energii docierająca do powierzchni Ziemi sięga ok. $5,7 \times 10^{24}$ J, zaś średnia moc tego promieniowania jest rzędu 1 kW/m². W przypadku procesów fotobiologicznych, energia promieniowania słonecznego w obecności mikroorganizmów ulega bezpośredniej lub pośredniej konwersji do wodoru [8].

Cyjanobakterie oraz zielone algi są organizmami, które mogą przeprowadzać zarówno procesy tlenowej fotosyntezy w warunkach naturalnych, jak i wydzielanie wodoru w warunkach beztlenowych [9]. Produkcja wodoru z udziałem tych organizmów może przebiegać podczas bezpośredniej lub pośredniej biofotolizy wody. Pierwszy proces polega na konwersji wody do tlenu oraz wodoru. Reakcja ta przebiega z udziałem kluczowego enzymu zwanego Fe-hydrogenazą, który redukuje protony do wodoru cząsteczkowego [10]. Początkowo energia promieniowania słonecznego przechwytywana jest przez fotosystemy PS I i PSII (ang. *Photosystem*) znajdujące się w chloroplastach tych mikroorganizmów. Podczas tego procesu następuje wzbudzenie barwników fotosyntetycznych (chlorofle), któremu towarzyszy przeniesienie elektronu z cząsteczki wody na Fe-hydrogenazę za pośrednictwem ferredoksyny. Następnie hydrogenaza redukuje protony obecne w środowisku reakcji do wodoru cząsteczkowego [9, 10]. Wrażliwość Fe-hydrogenazy na tlen sprawia, że proces ten zachodzi tylko w obecności niewielkich ilości tlenu (0,1% ogólnego ciśnienia parcyjnego gazów) [11]. Pośrednia biofotoliza wody jest zagadnieniem bardziej złożonym, w którym

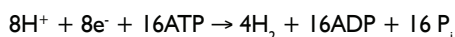
dotatkowo może uczestniczyć ATP-zależna nitrogenaza (w przypadku *Anabena cylindrica*). Pierwszy etap tego procesu polega na przyswajaniu CO₂ wobec światła słonecznego (fotosynteza), a następnie zgromadzona materia organiczna w obecności światła słonecznego spożytkowana jest na wydzielenie wodoru z udziałem Fe-hydrogenazy lub nitrogenazy [7, 10].

Rozkład związków organicznych przy współudziale energii słonecznej

Fotobiologiczne otrzymywanie wodoru z udziałem purpurowych bakterii bezsiarkowych znane jest już od ponad 60. lat [12]. Proces ten, zwany zwyczajowo fotofermentacją, przebiega w warunkach beztlenowych, w obecności światła oraz substratów organicznych. Purpurowe bakterie bezsiarkowe (PNS, ang. *Purple Non-Sulfur Bacteria*) z rodzaju *Rhodobacter* zdolne są metabolizować rozmaite substraty organiczne, takie jak kwasy organiczne, cukry proste, czy składniki odżywcze zawarte w ściekach przemysłowych i rolniczych [13]. Modelowym przykładem mikroorganizmu zaliczanym do tej rodziny jest *Rhodobacter sphaeroides*. Bakteria ta może fotosyntetyzować w warunkach beztlenowych, jak również odżywiać się heterotroficznie w warunkach aerobowych wobec braku światła [14]. Kluczowym enzymem biorącym udział w procesie otrzymywania wodoru z udziałem purpurowych bakterii bezsiarkowych jest nitrogenaza [13]. Enzym ten, będący w zasadzie kompleksem nitrogenazy oraz reduktazy nitrogenazy, jest zdolny do wiązania azotu cząsteczkowego zgodnie z równaniem reakcji [15]:



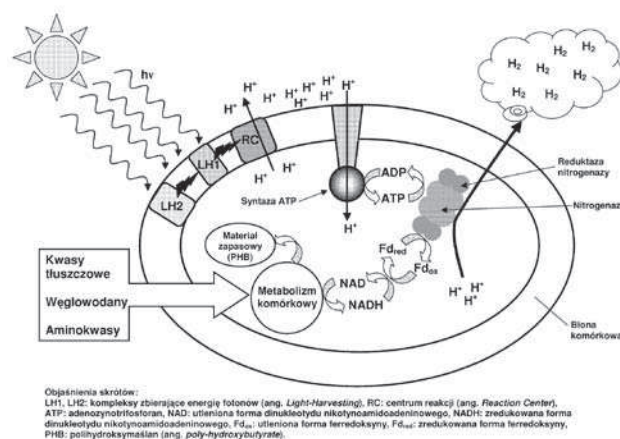
lecz w przypadku braku azotu może on katalizować przemianę [7]:



Aktywność nitrogenazy wymaga obecności zredukowanej formy ferredoksyny (donor elektronów) oraz ATP (adenozynotryfosforan) [15]. Uniwersalny nośnik energii na poziomie komórkowym, jakim jest ATP pozyskiwany jest w procesie fotosyntezy, dzięki powstawaniu gradientu protonowego w poprzek błony cytoplazmatycznej [13]. Jak widać z przedstawionych równań reakcji, obecność azotu cząsteczkowego działa konkurencyjnie na proces wydzielenia wodoru. Reakcja ta jest także hamowana przez tlen, wysoką wartość stosunku azotu aminokwasowego do zawartości węgla w pożywce [16] oraz obecność jonów amonowych [17]. Uproszczony schemat wydzielenia wodoru przez fotosyntetyzujące purpurowe bakterie bezsiarkowe zaprezentowano na Rysunku 2. Schemat ten uwzględnia kluczowe ogniwa tego procesu wraz z sekwencją kolejnych zdarzeń. Aparat fotosyntetyczny tych bakterii zlokalizowany jest w błonie komórkowej. Układ ten składa się z kompleksu zbierającego energię świetlną LHC (ang. *Light-Harvesting Complex*), centrum reakcji RC (ang. *Reaction Center*) oraz kompleksu cytochromów [14]. Początkowo kwant energii promieniowania słonecznego dociera do zewnętrznego kompleksu przechwytyującego energię LH2, następnie wzbudzenie przekazywane jest do kompleksu LHI związanego bezpośrednio z centrum reakcji RC [18, 19]. Centrum reakcji jest z kolei odpowiedzialne za przemieszczenie protonów w poprzek błony cytoplazmatycznej komórki bakteryjnej, co doprowadza do powstania gradientu protonowego, głównej siły napędowej procesu wytwarzania wodoru [14, 18, 20].

Poza energią słoneczną, niezbędnym czynnikiem warunkującym produkcję wodoru jest dostępność organicznych substratów, będących źródłem tzw. siły redukcyjnej, np. w postaci puli NADH (dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy), niezbędnego między innymi do redukcji ferredoksyny [13]. Jak już wcześniej wspomniano, purpurowe bakterie bezsiarkowe mogą metabolizować szeroką gamę or-

ganicznych substratów. W Tabelcy I zestawiono przykładowe źródła materii organicznej stanowiące pożywkę dla tych mikroorganizmów oraz warunki prowadzenia procesu.



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie metabolizmu komórki fotosyntetyzującej purpurowej bakterii bezsiarkowej

Tabela I
Zestawienie wybranych procesów fotobiologicznego otrzymywania wodoru

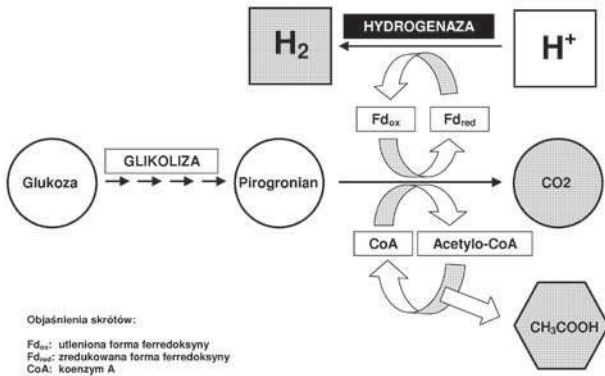
Mikroorganizm	Źródło węgla	Warunki prowadzenia procesu	Wydajność procesu (maksymalna)	Literatura
<i>Rhodobacter sphaeroides</i>	Kwas jabłkowy, kwas octowy, kwas mlekowy	Proces prowadzony w fotobioreaktorze płaskim o pojemności 6,5 dm ³ w temperaturze 32°C w warunkach beztlenowych (argon), źródło światła: lampa wolframowa, natężenie światła 110 klx	0,01 dm ³ /dm ³ pożywki/h	[21]
<i>Rhodobacter sphaeroides</i>	Ścieki mleczarski	Ampułki szklane o pojemności 25 cm ³ , temp. 28 ± 2°C, źródło światła: lampa wolframowo-rtęciowa, natężenie światła 5 – 40 klx	3,63 dm ³ H ₂ /dm ³ pożywki	[22]
<i>Rhodobacter sphaeroides</i>	Ścieki browarniczy	Ampułki szklane o pojemności 25 cm ³ , temp. 28 ± 2°C, źródło światła: lampa wolframowo-rtęciowa, natężenie światła: 9 klx, proces prowadzony w warunkach typu dzień-noc (12h: 12h)	2,24 dm ³ H ₂ /dm ³ pożywki	[23]
<i>Rhodobacter capsulatus</i>	Kwas octowy	Proces prowadzony w bioreaktorze rurowym (poj. 80 dm ³) z wymuszonym obiegiem pożywki	0,31 m ³ H ₂ /m ³ pożywki/h	[24]
<i>Rhodospseudomonas palustris</i>	Glicerol*	Szklane ampułki (poj. 125 cm ³), temp. 30°C, źródło światła: lampa halogenowa (3 klx)	6 moli H ₂ /mol substratu	[25]

* Jako produkt odpadowy podczas produkcji biodiesla

Procesy fermentacyjne

W odróżnieniu od anaerobowych procesów otrzymywania wodoru przebiegających z udziałem energii słonecznej, reakcje rozkładu związków organicznych w podobnych warunkach, lecz bez udziału

energii fotonów, zwane są ciemną fermentacją. Podczas tlenowego wzrostu mikroorganizmów akceptorem elektronów pochodzących od organicznych substratów jest tlen, natomiast w procesie fermentacji elektron może być przejmowany przez różne substancje, w tym protony, co skutkuje wydzielaniem przez mikroorganizmy wodoru cząsteczkowego [7]. W procesie fermentacyjnym, glukoza będąca pierwotnym źródłem węgla, ulega przemianie do pirogronianu podczas szlaku glikolitycznego. Następnie pirogronian utleniany jest do acetylokoenzymu A w obecności koenzymu A oraz utlenionej formy ferredoksyny. Ferredoksyna w postaci utlenionej powstaje podczas redukcji protonów do wodoru cząsteczkowego z udziałem hydrogenazy [7]. Schemat tego procesu zaprezentowano na Rysunku 3.



Rys. 3. Mechanizm fermentacyjnego procesu otrzymywania wodoru

Tablica 2

Przykłady fermentacyjnych sposobów bioprodukcji wodoru

Kultura bakteryjna	Źródło węgla	Warunki prowadzenia procesu	Wydajność procesu (maksymalna)	Literatura
<i>Thermoanaerobacter mathranii</i> A3N (bakteria termofilna)	Skrobia, glukoza, sacharozę, ksylizę	Proces prowadzony w ampulkach szklanych o poj. 125 cm ³ , w zakresie temperatur 40 – 80°C	9,3 mmol H ₂ /g s.m. kom. bakt./h (w przypadku użycia sacharozę)	[31]
Kultura mieszaną* pozyskana z osadu czynnego, instalacji przemysłu papierniczego lub obornika	Słoma ryżowa	Proces prowadzony w reaktorze o poj. 1,5 dm ³ w temp. 55°C (pH 6,5). Jako pożywkę stosowano słomę ryżową o różnym stopniu rozdrobnienia (bez uprzedniej hydrolizy)	0,024 dm ³ H ₂ /g słomy/h	[32]
Kultura mieszaną**	Stale odpady komunalne	Produkcja wodoru prowadzona w reaktorze o poj. 120 cm ³ w temp. 37°C z użyciem zmierzonych proporcji inokulów o różnym składzie kultur bakteryjnych	0,12 dm ³ H ₂ /dm ³ odpadów	[28]
Kultura mieszaną bakterii glebowych***	Glukoza	Proces prowadzony w reaktorze (10 dm ³) z mieszadłem mechanicznym, w atmosferze gazu obojętnego (N ₂)	2,8 mola H ₂ /mola substratu	[33]
Kultury bakteryjne osadu czynnego, <i>Rhodobacter sphaeroides</i>	Ścieki z przemysłu tłuszczowego	Proces hybrydowy. Początkowo fermentacja składników ścieku z udziałem bakterii osadu czynnego, następnie fotobiologiczna (<i>R. sphaeroides</i>) produkcja wodoru z wykorzystaniem produktów fermentacji	29 dm ³ H ₂ /dm ³ ścieków	[34]

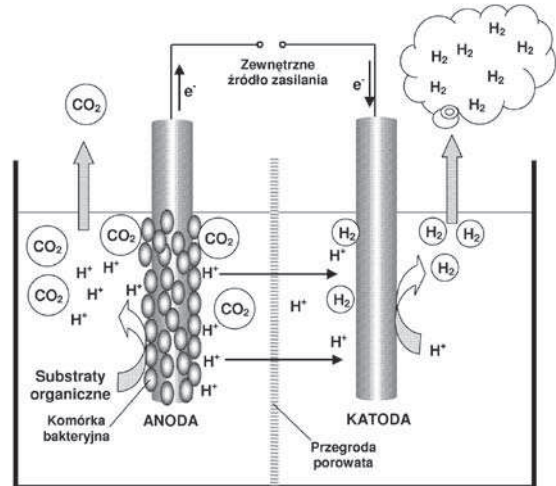
*Kultury bakteryjne zawierające między innymi: *C. pasteurianum*, *C. stercorarium*, *T. saccharolyticum*, **Kultury bakteryjne pozyskane z osadu ściekowego przefermentowanego oraz urządzeń (silosy) do magazynowania mączki sojowej. ***Hodowla otrzymana w wyniku termicznej obróbki gleby (2 h/100°C), zawiera głównie bakterie z rodzaju *Clostridium*

Ostatecznie produktami utleniania glukozy są kwasy organiczne (octowy, propionowy), dwutlenek węgla oraz wodór [7]. Otrzymywanie wodoru podczas fermentacji możliwe jest z udziałem wielu mikroorganizmów, między innymi z rodzaju *Clostridium* (*C. butyricum*, *C. pasteurianum*), *Enterobacteriaceae* (*E. coli*, *E. cloacae*), czy mikroorganizmów termofilnych z rodzaju *Thermoanaerobacterium* (*T. thermosaccharolyticum*) [26]. Kultury bakteryjne stosowane podczas fermentacyjnego otrzymywania wodoru pozyskuje się najczęściej z próbek stanowiących ich naturalne środowisko życia, takie jak osady ściekowe, osady pofermentacyjne, elementy aparatury przemysłowej [27, 28]. Najbardziej pożądanym źródłem materii organicznej, niezbędnej do wzrostu komórek oraz produkcji wodoru jest glukoza. Substancja ta może być otrzymana podczas przeróbki materiałów uznanych powszechnie za odpady. Li i wsp. [29] wykorzystywali słomę kukurydzianą poddaną hydrolizie z użyciem pary wodnej (scukrzenie celulozy) jako źródło węgla w procesie otrzymywania wodoru z użyciem *Clostridium butyricum*. Chen i wsp. [30] wykorzystywali natomiast odpadki żywnościowe podczas otrzymywania wodoru z udziałem bakterii zawartych w osadzie ściekowym (osad czynny). W Tabelicy 2 zestawiono przykłady kultur bakteryjnych oraz źródła węgla w procesach fermentacyjnej produkcji wodoru.

Fermentacja stanowić może także jeden z etapów produkcji wodoru metodą mieszaną (hybrydową). W tym przypadku procesowi fermentacji poddaje się złożoną mieszaninę substancji organicznych, stanowiących najczęściej produkt odpadowy lub ścieki technologiczne. Następnie uzyskane produkty stanowią pożywkę dla mikroorganizmów podczas bioprodukcji wodoru z udziałem energii promieniowania widzialnego (fotofermentacja) [34].

Bioelektroliza

Proces bioelektrochemicznej produkcji wodoru jest połączeniem klasycznej elektrolizy oraz zdolności metabolicznych mikroorganizmów. Przyłożenie zewnętrznego potencjału do zacisków bioelektrolizera (ang. MEC, *Microbial Electrolysis Cell*) powoduje utlenianie związków organicznych na powierzchni anody pokrytej biofilmem bakteryjnym oraz wydzielanie wodoru cząsteczkowego z powierzchni katody (najczęściej platynowej) związane z redukcją protonów [35]. Schemat takiego urządzenia przedstawiono na Rysunku 4.



Rys. 4. Budowa oraz zasada działania bioelektrolizera

Bioelektrochemiczna produkcja wodoru może odbywać się z wykorzystaniem produktów fermentacji lub zanieczyszczeń organicznych zawartych w ściekach [36]. Znane są procesy elektrolitycznego otrzymywania wodoru z użyciem mikroorganizmów z rodzaju: *Geobacter*, *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Desulfuromonas* czy *Klebsiella*. Bezpośrednią korzyścią wynikającą ze stosowania anody pokrytej biofilmem bakteryjnym jest obniżenie jej potencjału. Redukcja potencjału jest związana z gradientem stężenia substratów i produktów wewnątrz biofilmu

bakteryjnego, wewnątrzkomórkowego transportu elektronów, wynikającego z metabolizmu komórkowego oraz zewnątrzkomórkowego transportu elektronów do powierzchni anody [35]. Zjawisko to pozwala na obniżenie napięcia niezbędnego do przeprowadzenia procesu elektrolizy. Układ biologiczny zawierający anion octanowy o stężeniu 0,8 g/dm³ pozwala uzyskać potencjał bioanody równy ok. -0,300 V, zaś wartość potencjału, niezbędnego do redukcji protonów wynosi -0,414 V, co oznacza, że przyłożenie zewnętrznego napięcia, odpowiednio większego od różnicy potencjałów poszczególnych półogniw (wartości 0,114 V) zapoczątkuje proces elektrolizy [37]. W praktyce, napięcie przyłożone do zacisków bioelektrolizera musi być jednak nieco wyższe, rzędu 0,6 – 1,2 V [35], jest ono jednak niższe (korzyść ekonomiczna procesu) od tego, jakie jest wymagane podczas elektrolizy czystej wody. W przypadku elektrochemicznego rozkładu wody, potencjał odwracalny (równowagowy) procesu wynosi 1,2 V, jednak ze względu na nadpotencjał elektrod, czy opór elektryczny środowiska wodnego, napięcie niezbędne do zajścia elektrolizy jest znacznie wyższe [38].

Podsumowanie

Zanieczyszczenie środowiska wynikające ze spalania paliw kopalnych oraz wzrastająca konsumpcja energii przez ludzi sprawia, że biologiczne metody otrzymywania wodoru zyskują coraz większe znaczenie w rozwoju zrównoważonego systemu energetycznego. Procesy produkcji wodoru z użyciem mikroorganizmów pozwalają zarówno na wykorzystanie potencjalnie nieużytecznych produktów działalności człowieka (ścieki, odpady przemysłowe), jak i stwarzają możliwość przekształcania oraz magazynowania powszechnie dostępnej energii (promieniowanie słoneczne). Dynamiczny rozwój nauki w zakresie praktycznego użycia bakterii fotosyntetyzujących oraz mikroorganizmów fermentujących materię organiczną, pozwala żywić nadzieję na szybkie i powszechne wykorzystanie systemów taniej produkcji energii.

Literatura

- Ball M., Wietschel M.: *The future of hydrogen – opportunities and challenges*. International Journal of Hydrogen Energy 2009, **34**, 615.
- Momirlan M., Veziroglu T.N.: *The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a clear planet*. International Journal of Hydrogen Energy 2005, **30**, 795.
- Midilli A., Ay M., Dincer I., Rosan M.A.: *On hydrogen and hydrogen energy strategies I: current status and needs*. Renewable and sustainable energy reviews 2005, **9**, 255.
- Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y.: *An overview of hydrogen production technologies*. Catalysis Today 2009, **139**, 244.
- Turner J., Sverdrup G., Mann M.K., Maness P.-C., Kroposki B., Ghirardi M., Evans R.J., Blake D.: *Renewable hydrogen production*. International Journal of Energy Research 2008, **32**, 379.
- Levin D.B., Chahine R.: *Challenges for renewable hydrogen production from biomass*. International Journal of Hydrogen Energy 2010, **35**, 4962.
- Das D., Veziroglu T.N.: *Advances in biological hydrogen production processes*. International Journal of Hydrogen Energy 2008, **33**, 6046.
- Miyake J., Miyake M., Asada Y.: *Biotechnological hydrogen production: research for efficient light energy conversion*. Journal of Biotechnology 1999, **70**, 89.
- Hemschemeier A., Melis A., Happe T.: *Analytical approaches to photobiological hydrogen production in unicellular green algae*. Photosynthetics Research 2009, **102**, 523.
- Manish S., Banerjee R.: *Comparison of biohydrogen production processes*. International Journal of Hydrogen Energy 2008, **33**, 279.
- Hallenbeck P.C., Benemann J.R.: *Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes*. International Journal of Hydrogen Energy 2002, **27**, 1185.
- Gest H., Kamen M.D.: *Photoproduction of molecular hydrogen by Rhodospirillum rubrum*. Science 1949, **109**, 558.
- Keskin T., Abo-Hashesh M., Hallenbeck P.C.: *Photofermentative hydrogen production from wastes*. Bioresource Technology 2011, **102**, 8557.
- Vermeglio A., Joliot P.: *The photosynthetic apparatus Rhodospirillum rubrum*. Trends in Microbiology 1999, **7**, 435.
- Hinnmann B., Nørskov J.K.: *Catalysis by enzyme: the biological ammonia synthesis*. Topic in Catalysis 2006, **37**, 55.
- Koku H., Eroglu I., Gündüz U., Yücel M., Türker L.: *Kinetics of biohydrogen production by the photosynthetic bacterium Rhodospirillum rubrum*. International Journal of Hydrogen Energy 2003, **28**, 381.
- Waligórska M., Seifert M., Górecki K., Moritz M., Łaniecki M.: *Kinetic model of hydrogen generation by Rhodospirillum rubrum in the presence of NH₄⁺ ions*. Journal of Applied Microbiology 2009, **107**, 1308.
- Nichols D.G., Ferguson S.J.: *Bioenergetyka 2*. PWN Warszawa 1995, rozdz. 6, 185.
- Cogdell R.J., Gardiner A.T.: *Rings, ellipses and horseshoes: how purple bacteria harvest solar energy*. Photosynthetics Research 2004, **81**, 207.
- Paddock M.L., Feher G., Okumara M.Y.: *Proton transfer pathways and mechanism in bacterial reaction centres*. FEBS Letters 2003, **555**, 45.
- Eroglu I., Tabanoğlu A., Gündüz U., Eroglu E., Yücel M.: *Hydrogen production by Rhodospirillum rubrum O.U.001 in a flat plate solar bioreactor*. International Journal of Hydrogen Energy 2008, **33**, 531.
- Seifert K., Waligórska M., Łaniecki M.: *Hydrogen generation in photobiological process from dairy wastewater*. International Journal of Hydrogen Energy 2010, **35**, 9624.
- Seifert K., Waligórska M., Łaniecki M.: *Brewery wastewaters in photobiological hydrogen generation in presence of Rhodospirillum rubrum O.U.001*. International Journal of Hydrogen Energy 2010, **35**, 4085.
- Boran E., Özgür E., van der Burg J., Yücel M., Gündüz U., Eroglu I.: *Biological hydrogen production by Rhodospirillum rubrum in solar tubular photo bioreactor*. Journal of Cleaner Production 2010, **18**, 529.
- Sabourin-Provost G., Hallenbeck P.C.: *High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation*. Bioresource Technology 2009, **100**, 3513.
- Kapdan I.K., Kargi F.: *Bio-hydrogen production from waste materials*. Enzyme and Microbial Technology 2006, **38**, 569.
- Akutsu Y., Li Y.-Y., Harada H., Yu H.-Q.: *Effects of temperature and substrate concentration on biological hydrogen production from starch*. International Journal of Hydrogen Energy 2009, **34**, 2558.
- Lay J.-J., Lee Y.-J., Noike T.: *Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste*. Water Research 1999, **33**, 2579.
- Li D., Chen H.: *Biological hydrogen production from steam-exploded straw by simultaneous saccharification and fermentation*. International Journal of Hydrogen Energy 2007, **32**, 1742.
- Chen W.-H., Chen S.-Y., Khanal S.K., Sung S.: *Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation*. International Journal of Hydrogen Energy 2006, **31**, 2170.
- Jayasinghearachchi H.S., Sarma P.M., Lal B.: *Biological hydrogen production by extremely thermophilic novel bacterium Thermoanaerobacter mathranii A3N isolated from oil producing well*. International Journal of Hydrogen Energy 2012, in press, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.145.
- Chen C.-C., Chuang Y.-S., Lin C.-Y., Lay C.-H., Sen B.: *Thermophilic dark fermentation of untreated rice straw using mixed cultures for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy 2012, in press, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.036.
- Van Ginkel S.W., Logan B.: *Increased biological hydrogen production with reduced organic loading*. Water Research 2005, **39**, 3819.
- Eroglu E., Eroglu I., Gündüz U., Türker L., Yücel M.: *Biological hydrogen production from olive mill wastewater with two-stage processes*. International Journal of Hydrogen Energy 2006, **31**, 1527.
- Lee H.-S., Vermaas W.F.J., Rittmann B.E.: *Biological hydrogen production: prospects and challenges*. Trends in Biotechnology 2010, **28**, 262.
- Tartakovsky B., Manuel M.-F., Wang H., Guioit S.R.: *High rate membrane-less microbial electrolysis cell for continuous hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy 2009, **34**, 672.
- Call D., Logan B.E.: *Hydrogen production in single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane*. Environmental Science and Technology 2008, **42**, 3401.
- Nagai N., Takeuchi M., Kimura T., Oka T.: *Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy 2003, **28**, 35.

Dr Michał MORITZ jest absolwentem kierunku biotechnologia, Wydziału Biologii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu (2007), absolwentem kierunku farmacja Wydziału Farmaceutycznego Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu (2008). Stopień naukowy doktora nauk chemicznych uzyskał na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu (2011). Obecnie jest pracownikiem Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Zainteresowania naukowe: systemy dostarczania substancji leczniczych, materiały mezoporowate, kropki kwantowe, formułacja postaci leku, fotobiologiczne otrzymywanie wodoru.