

OBRÓBKA WSTĘPNA BIOMASY BOGATEJ W LIGNOCELULOZĘ  
W CELU ZWIĘKSZENIA WYDAJNOŚCI FERMENTACJI METANOWEJ  
(artykuł przeglądowy)

*Justyna Lalak, Agnieszka Kasprzycka, Aleksandra Murat,  
Ewelina Magda Paprota, Jerzy Tys*

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN  
ul. Doświadczalna 4, Lublin  
e-mail: j.lalak@ipan.lublin.pl

**Streszczenie.** Celem pracy jest przegląd metod obróbki wstępnej, które są innowacyjnymi technologiami w procesie optymalizacji produkcji biogazu. Obecnie zapotrzebowanie na energię odnawialną i paliwa kopalniane wciąż wzrasta. Biogaz posiada wiele zalet w przeciwieństwie do innych biopaliw. Odpadowa biomasa lignocelulozowa jest atrakcyjnym substratem do produkcji biogazu z uwagi na jej niską cenę, ilość i całoroczną stałą dostępność. Produkcja energii bazująca na odpadach roślinnych, których głównym komponentem jest celuloza i lignina, posiada zerową emisję gazów cieplarnianych. Ten typ biomasy nie jest w pełni biodegradowalny w procesie fermentacji metanowej w skali przemysłowej z uwagi na jej strukturę fizyko-chemiczną, co skutkuje niższym uzyskiem energii. Biodegradowalność odpadów lignocelulozowych można skutecznie polepszyć poprzez stosowanie obróbki wstępnej biomasy. Ostatnie wyniki badań pokazały, że obróbka taka może poprawić efektywność produkcji biogazu do ponad 90% surowców takich jak drewno, trawy i kukurydza.

**Słowa kluczowe:** biogaz, obróbka wstępna, fermentacja metanowa, lignoceluloza

#### WSTĘP

Priorytetem Unii Europejskiej są działania na rzecz ochrony globalnego klimatu. Zostały one wyrażone w tzw. pakiecie klimatycznym. Głównym jego założeniem jest redukcja emisji gazów cieplarnianych poprzez zastosowanie wysoko sprawnych, wydajnych i innowacyjnych technologii (Ryan i in. 2009). Zrównoważona polityka klimatyczna i energetyczna winna opierać się na oszczędzaniu energii, efektywności energetycznej oraz na energii odnawialnej. W ramach zobowiązań ekologicznych, Unia Europejska wyznaczyła na 2020 rok cele ilościowe, tzw. „3 x 20%”, tj.: zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych o 20% w stosunku do roku 1990, zmniejszenie zużycia energii o 20% w porównaniu z pro-

gnozami dla Unii Europejskiej na 2020 r., zwiększenie udziału odnawialnych źródeł energii do 20% całkowitego zużycia energii w UE, w tym zwiększenie wykorzystania odnawialnych źródeł energii w transporcie do 10% (Załącznik do uchwały nr 202/2009 Rady Ministrów z dnia 10 listopada 2009 r.).

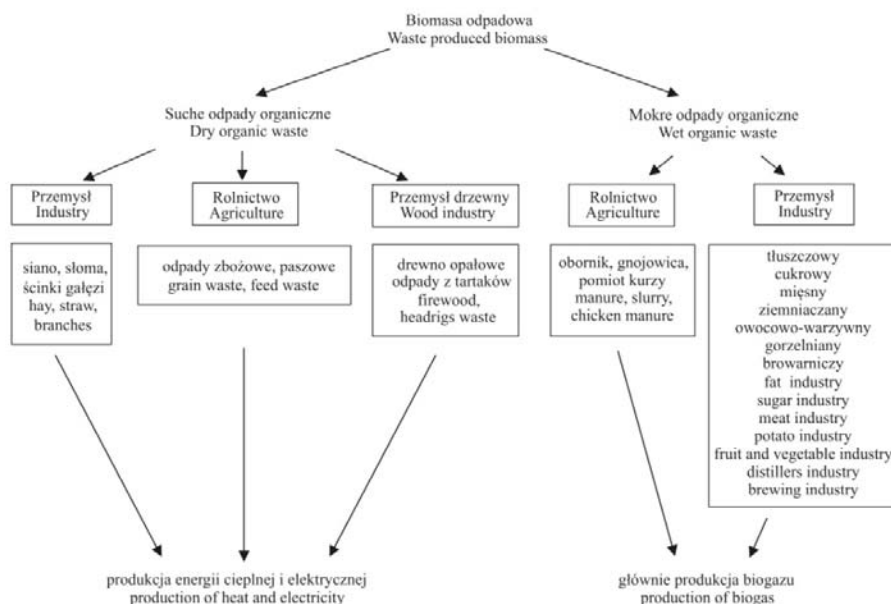
W ostatnich latach obserwuje się szybki rozwój technologii wykorzystania odpadów organicznych, w tym biomasy do wytwarzania energii. W Unii Europejskiej w strukturze energii pierwotnej pozyskiwanej ze źródeł odnawialnych 67% stanowi energia wytwarzana z biomasy, w tym 48,1% stanowi biomasa lignocelulozowa. Jest ona doskonałym źródłem biokomponentów dla przemysłu ze względu na wysoką zawartość polimerów lignocelulozowych (Tan i in. 2008, EIA 2009). Od wielu lat gatunki roślin uprawnych ocenia się poprzez pryzmat ich przydatności do produkcji biopaliw, w tym biogazu. Rośliny, np. miskant olbrzymi, mozga, topola charakteryzują się szybkim przyrostem biomasy i stanowią alternatywne oraz cenne źródło biopaliw w stosunku do surowców skrobiowych (kukurydza, burak cukrowy). Wzrost zależności ekonomicznej krajów, w których nie ma naturalnych złóż energetycznych od tych, które nimi dysponują oraz wzrost cen surowców paliwowych sprawiają, że wykorzystanie odnawialnych źródeł energii (OZE), w tym biomasy, staje się jednym z głównych priorytetów gospodarczych zarówno w krajach Unii Europejskiej jak i w Stanach Zjednoczonych (Balat i in. 2008).

### **Biomasa lignocelulozowa**

Biomasa bogata w lignocelulozę jest trudno rozkładalnym odpadem pochodzącym z różnych gałęzi przemysłu (rolno- spożywczego, papierniczego, drzewnego) (rys. 1). Rozwój technologii wykorzystywania biomasy lignocelulozowej skupia się głównie na biorafinacji, której produktami są: biopaliwa, biomateriały i biochemikalia (Balat 2011).

Technologiami wykorzystywanymi do produkcji nowoczesnych biopaliw są: wytwarzanie gazu syntezowego w procesie gazyfikacji biomasy oraz wytwarzanie paliw ciekłych dla sektora transportu. Możliwości wytwarzania odnawialnych i nieemitujących ditlenku węgla biopaliw z odpadów z biomasy stanowią dużą szansę dla rozwoju przemysłu, w tym poprawę rentowności i kondycji ekonomicznej (Kowalczyk-Juško 2009).

Lignoceluloza jest polimerem składającym się głównie z trzech frakcji: celulozowej 40-55% suchej masy, hemicelulozowej 24-40% suchej masy i ligninowej 18-25% suchej masy (Sun i Cheng 2002, Malherbe i Cloete 2002) (tab. 1). Substancje te stanowią surowiec do produkcji biogazu, ze względu na to, że są to długołańcuchowe polisacharydy, które są hydrolizowane do mieszaniny pentoz i heksoz (Tan i in. 2008).



Rys.

1. Biomasa lignocelulozowa

Fig. 1. Lignocellulosic biomass

Celuloza, stanowiąca podstawowy składnik ścian komórkowych roślin, składa się z kilkunastu do kilkaset tysięcy jednostek glukozy, połączonych wiązaniami  $\beta$ -1,4-glikozydowymi (Mora-Pale i in. 2011). Hydroliza celulozy może być przeprowadzona z wykorzystaniem enzymów:

- Endoglukanazy – hydrolizującej wewnętrzne wiązania  $\beta$ -1,4-glikozydowe;
- Egzoglukanazy – usuwającej mono- i dimery z końca łańcucha glukozy;
- Glukozydazy – hydrolizującej dimery glukozy,

oraz z zastosowaniem roztworów rozcieńczonych i stężonych kwasów (Leja i in. 2009).

Degradacja celulozy jest bardzo trudna, ponieważ mikrowłókna celulozy, stabilizowane przez wewnętrzne i zewnętrzne wiązania wodorowe i otoczone przez polisacharydy hemicelulozy (mannany i ksylany), złączone są za pomocą wiązań wodorowych i kowalencyjnych (Leja i in. 2009). Hemiceluloza jest liniowym heteropolimerem zbudowanym z cukrów – heksoz: D-galaktoza, L-galaktoza, D – mannoza, L – fruktoza i pentoz: L – ramnoza, arabinoza, ksyloza oraz kwasu D – glukoronowego. W zależności od rodzaju jednostek cukrowych wyróżnia się kilka typów hemiceluloz: rabinogalaktan, galaktoglukomannan, glukomannan, arabinoglukuronoksylan, i glukuronoksylan (Krajewski i Witomski 2003).

**Tabela 1.** Skład polimerów biomasy inaczej jest w piśmiennictwie  
**Table 1.** Composition of polymers in biomass

Biomasa – Biomass	Skład polimerów Composition of polymers (%)			Piśmiennictwo Reference
	Celuloza Cellulose	Hemicelulozy Hemicellulose	Lignina Lignin	
Rośliny energetyczne Energy crops	45	30	15	van Wyk (2001)
Proso różgowe Switchgrass	30-50	10-40	5-20	McKendry (2002)
Kukurydza zwyczajna Maize	12,4	30,8	1,4	Dale i in. (1996)
Wierzba Willow	37	23	21	Eklund i Zacchi (1995)
Sosna kalifornijska Pine	53	15,8	23,7	San Martin i in. (1995)
Odpady rolnicze Agriculture waste	38	32	17	van Wyk (2001)
Słoma pszeniczna Wheat straw	38	30	16,5	Sidiras i Koukios (2004)
Odpady z trzciny cukrowej Waste from sugar cane	43,1	31,1	11,4	Martin i in. (2007)
Odpady chmielu Spent hops	19,6	12,5	4,0	Ziemiński i in. (2012)
Odpady żywnościowe Food waste	55,4	7,2	11,4	Eleazer i in. (1997)
Wysłodki buraczane Sugar beet pulp	30	26,8	4,1	Ziemiński i in. (2012)
Wytłoki z produkcji oleju palmowego Pomace from oil palm production	40	24	21	Aziz i in. (2002)
Trawa Grass	39,67	16,89	17,64	Komilis i Ham (2003)

Hydroliza hemicelulozy jest łatwiejsza niż celulozy. Lignina – substancja lepiszczowa – to produkt kondensacji trzech monomerycznych alkoholi fenolowych: trans-*p*-kumarylowego, trans-*p*-koniferylowego oraz trans-*p*-sinapylowego (Zaldivar i in. 2001). Hydroliza ligniny jest procesem skomplikowanym ze względu na liczne wiązania węglowe C-C oraz eterowe (Kristensen i in. 2007).

Właściwości strukturalne lignocelulozy wpływają na efektywność produkcji biogazu. Głównym problemem produkcji biogazu z biomasy, w której determinującymi komponentami są celuloza i lignina, jest tzw. oporność (ang. *biomass recalcitrance*), przejawiająca się trudnościami w degradacji tych polimerów zarówno na drodze chemicznej jak i biochemicznej – enzymy (Sticklen 2006).

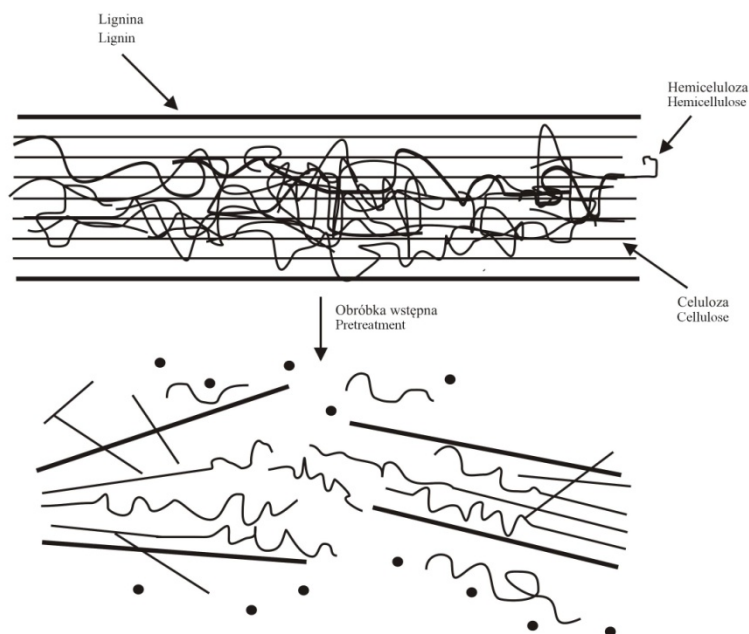
„Oporność” biomasy wynika z proporcji ligniny w stosunku do celulozy oraz zawartości jednostek syringilu i gwajacylu (S:G). Ponadto szczególną rolę odgrywają: specyficzne cechy gatunkowe roślin, które znajdują odzwierciedlenie w molekularnej organizacji polimerów celulozy i ligniny, obecność komórek sklerenchymatycznych, struktura epidermy oraz występowanie na jej powierzchni ochronnej warstwy kutikuli lub substancji woskowych (Himmel i in. 2007).

Proces pozyskiwania biogazu na drodze fermentacji materiału lignocelulozowego jest skomplikowany i wymaga optymalizacji w celu zwiększenia efektywności ekonomicznej poprzez skrócenie czasu przebiegu procesu oraz pełniejszego wykorzystania biomasy przez bakterie beztlenowe. Zwiększenie efektywności technologicznej procesów fermentacji metanowej substratów organicznych należy do jednych z głównych wyzwań stojących przed naukowcami. Z danych literaturowych (Zhang i in. 2011) wynika, iż osiągnięcie tego celu przy obecnym stanie techniki oraz wiedzy biotechnologicznej jest bardzo trudne. Wciąż jednak poszukiwane są alternatywne rozwiązania technologiczne wpływające bezpośrednio na ilość oraz skład jakościowy biogazu. Jednym z alternatywnych rozwiązań, skutecznie wspomagających proces beztlenowego rozkładu biomasy roślinnej może być wprowadzenie do układu technologicznego etapu obróbki wstępnej.

### **Obróbka wstępna biomasy**

W ostatnim dziesięcioleciu zaobserwować można wzrastające zainteresowanie badaniami dotyczącymi metod degradacji poszczególnych struktur lignocelulozowych, a w konsekwencji – maksymalizacji wydajności bioprocessów. Beztlenowy rozkład biomasy lignocelulozowej limitowany jest głównie szybkością i efektywnością pierwszej – hydrolitycznej fazy fermentacji metanowej (Monroy i in. 2000). Intensyfikację tej fazy można uzyskać w wyniku wstępnego przygotowania substratu, którego celem jest rozdrobnienie fazy stałej oraz uszkodzenie zwartej struktury lignocelulozy. Ponadto na etapie obróbki wstępnej biomasy dąży się do zwiększenia powierzchni kontaktu surowca z enzymami oraz zmniejszenia

szenia stopnia krystalizacji i polimeryzacji celulozy. Wyróżnia się między innymi trzy główne grupy metod wstępnej obróbki surowców lignocelulozowych: fizyczne, chemiczne i biologiczne (Moiser i in. 2005, Karki i in. 2011). W zależności od zastosowanej metody zachodzą różne przemiany w obrębie kompleksu lignocelulozowego (rys. 2). Z uwagi na dużą różnorodność surowców lignocelulozowych oraz różnice w ich właściwościach fizycznych i chemicznych niezbędne jest opracowanie takich sposobów postępowania, które gwarantowałyby uzyskanie pożądanych rezultatów przy minimalnych nakładach finansowych (Da Costa Sousa i in. 2009, Kristensen i in. 2009, Mudhoo i in. 2012).



**Rys. 2.** Wpływ obróbki wstępnej na biomasę lignocelulozową  
**Fig. 2.** Impact of lignocellulosic biomass pre-treatment

Do fizycznych metod obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej zalicza się rozdrabnianie, mielenie oraz szatkowanie mające na celu redukcję wielkości substratu, polepszenie dostępności powierzchni właściwej substancji bioaktywnych, zmniejszenie stopnia polimeryzacji (DP) i krystalizacji lignocelulozy (Sun i Cheng 2002). Wyciskanie jest to metoda polegająca na mechanicznym szatkowaniu biomasy przy jednocześnie podniesionej temperaturze i przeciskaniu próby przez specjalną prasę. Lignoceluloza w czasie tego procesu jest niszczone poprzez

rozrywanie jej mikrowłókien. Inną metodą zaliczaną do tej grupy jest obróbka wykorzystująca fale ultradźwiękowe. Ich działanie, przy odpowiednio dobranych parametrach – częstotliwość, czas, temperatura procesu, pozwala skrócić czas trwania procesu fermentacji metanowej dzięki dezintegracji struktur lignocelulozowych (Bussemaker i Zhang 2013).

Chemiczną obróbkę wstępną biomasy lignocelulozowej przeprowadza się z wykorzystaniem kwasów bądź zasad. Jedną z najpopularniejszych metod chemicznej obróbki biomasy jest hydroliza kwasowa. Przeprowadza się ją przy użyciu kwasu siarkowego bądź rzadziej kwasu solnego, w stężeniach 0,5%-10% v/v. Przez cały czas prowadzenia procesu, ciśnienie jest podwyższone, a temperatura wynosi 140-190°C (Zhang i Shahbazi 2011).

Podwyższenie temperatury w tym procesie może mieć negatywne skutki, tj. przyczynia się do powstawania związków inhibitujących późniejszy proces fermentacji, takich jak furfural i HMF (hydroksymetylo furfural). Pod wpływem podwyższonej temperatury mogą także powstawać kwasy chlorowe, azotowe i fosforowe. Po odpowiednim czasie adaptacji, bakterie metanowe tolerują obecność tych inhibitorów. Hydroliza kwasowa stanowi atrakcyjną metodą obróbki wstępnej, gdyż rozkład hemicelulozy, zachodzi z wydajnością 90% (Hendriks i Zeeman 2009).

Powszechnie stosowana jest także hydroliza zasadowa. Metoda ta powoduje mniejszą degradację cukrów niż obróbka kwasowa. Przeprowadza się ją przy użyciu wodorotlenku sodu, potasu lub wapnia, a także amoniaku, w stężeniach 0.5%-10% v/v, przy ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze pokojowej bądź temperaturze 100-150°C (w czasie od kilku sekund do nawet kilku dni). Metoda ta zwiększa podatność danego substratu organicznego na proces fermentacji metanowej dzięki degradacji w nim struktur ligniny i rozkładowi hemicelulozy (Kumar i in. 2009). Warto wspomnieć także o technice ozonowania jako, że jest to metoda efektywna, choć mało ekonomiczna z uwagi na wysoki koszt ozonu potrzebnego do jej przeprowadzenia. Gaz wykorzystywany jest w tej metodzie jako silny utleniacz, który dzięki swoim właściwościom usuwa ligninę oraz w mniejszym stopniu także hemicelulozę. Celuloza natomiast zostaje nienaruszona. Następnie można ją poddać obróbce enzymatycznej, która dzięki takiemu przygotowaniu jest pięciokrotnie wydajniejsza (Sun i Cheng 2002).

Ozonolizę przeprowadza się w temperaturze pokojowej i ciśnieniu otoczenia. Zaletą tej metody jest fakt, że w przeciwieństwie do innych metod obróbki chemicznej ozonowanie nie powoduje uwalniania toksycznych związków. Ozon ulega łatwemu rozkładowi, co wiąże się z minimalizacją zanieczyszczenia środowiska. Biomase lignocelulozową można także poddać obróbce przy użyciu rozpuszczalników organicznych takich jak metanol, etanol, aceton, glikol etylenowy i alkohol tetrahydrofurfurylowy. Podczas takiego traktowania, lignina jest uznawana za produkt uboczny reakcji. Proces przeprowadza się w temperaturze pod-

wyższej do 185°C. Utrudnieniem tej metody jest konieczność usunięcia rozpuszczalnika przed fermentacją metanową, gdyż będzie on inhibitorem procesu (Kumar i in. 2009).

Metody biologicznej obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej wykorzystują mikroorganizmy rozkładające ligninę (m.in. grzyby *Phanerochaete chrysosporium* oraz promieniowce *Nocardia* sp.) i celulozę (grzyby brązowej zgnilizny) oraz mikroorganizmy trawiące zarówno celulozę, jak i ligninę (grzyby białej i czerwonej zgnilizny) (Leya i in. 2009). W metodzie tej wykorzystywane są także enzymy takie jak: lakaza, peroksydaza manganowa, peroksydaza ligninowa, celulazy (Janusz i in. 2013). Stopień degradacji celulozy, hemicelulozy i ligniny zależy od gatunku i rodzaju mikroorganizmów (Muthangya i in. 2009). W porównaniu z pozostałymi metodami, biologiczna obróbka wstępna biomasy jest znacznie mniej energochłonna i nie potrzebuje drogiej aparatury. Ponadto, powstające przy tej metodzie zanieczyszczenia są na ogół mało uciążliwe dla środowiska (Himmel i in. 2007).

### **Proces fermentacji metanowej**

Najbardziej rozpowszechniony proces fermentacji metanowej, jest idealnym sposobem na utylizację lignocelulozowej biomasy odpadowej (Jawed i Tare 1999, Harada i Ohashi 2004, Matsu i Koik 2010). Należy on do procesów polegających na beztlenowym rozkładzie związków organicznych (Amon i in. 2007). Ubocznym produktem tego rozkładu jest mieszanina różnych gazów zwana biogazem. W optymalnych warunkach prowadzenia procesu, gaz fermentacyjny zawiera: metan 52-85%, ditlenek węgla 14-48%, siarkowodór 0,08-5,5%, wodór 0-5,5%, tlenek węgla 0-2,1%, azot 0,6-7,5%, tlen 0-1%. Skład gazu fermentacyjnego zależy głównie od rodzaju substancji, jakie ulegają rozkładowi w komorze fermentacyjnej. Gaz o największym udziale metanu (najlepszy jakościowo) uzyskuje się w wyniku rozkładu białka, natomiast ilościowo najczęściej gazu uzyskuje się z tłuszczu. Tempo rozkładu związków organicznych zależy przede wszystkim od charakterystyki i masy surowca, temperatury oraz optymalnie dobranej czasu trwania procesu (Frąc i Ziemiński 2012, Ziemiński i Frąc 2012). Oprócz biogazu, jako produkt procesu fermentacji metanowej, powstaje także wysokiej jakości nawóz pofermentacyjny.

Istnieje szeroki wachlarz wykorzystywanej biomasy w procesie fermentacji metanowej (Fricke i in. 2007, Frąc i Ziemiński 2012). Wybór odpowiedniego substratu dla danej instalacji biogazowej, uzależniony jest od wielu czynników. Główny z nich to dostępność surowców na lokalnym rynku, jak również rodzaj zastosowanej technologii produkcji biogazu. Kolejnym istotnym czynnikiem jest



sposób przygotowywania surowca (obróbka wstępna np. rozdrabnianie, mielenie, homogenizacja), rodzaj procesu fermentacji (sucha, mokra) oraz zastosowana temperatura procesu (25°C, 37°C, 52°C). Proces fermentacji metanowej może być prowadzony z wykorzystaniem jednego substratu (monofermentacja) jednak najczęściej stosowana jest tzw. kofermentacja czyli mieszanina różnych substratów (Wulf i in. 2006).

#### PODSUMOWANIE

Wzrost zużycia paliw kopalnianych, zanieczyszczenie środowiska i groźba efektu cieplarnianego wymusiły w ostatnich latach dynamiczny rozwój alternatywnych źródeł energii. W Polsce duże nadzieje pokłada się w biomase roślinnej, ze względu na znaczącą ilość odpadów rolno-spożywczych oraz arealu ziemi uprawnej, która może posłużyć do uprawy roślin energetycznych. Kompleks lignocelulozowy jest głównym elementem strukturalnym roślin. Dla biomasy trudno rozkładalnej stosuje się obróbkę wstępną, by podwyższyć efektywność i wydajność procesu fermentacji.

Stosowanie opisanych metod obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej pozwala na pełniejsze wykorzystanie wszystkich substancji wchodzących w skład kompleksu- celulozy, hemicelulozy i ligniny. Doniesienia literaturowe dużo uwagi poświęcają produkcji biogazu z niespożywczych surowców odpadowych. Optymalizacja technologicznego procesu degradacji lignocelulozy i związane z tym obniżenie kosztów produkcji biogazu a także pełniejsze wykorzystanie potencjału energetycznego substratów fermentacji metanowej ukierunkowana jest na usprawnienie procesu obróbki wstępnej.

#### PIŚMIENNICTWO

- Amon T., Amon B., Kryvoruchko V., Zollitsch W., Mayer K., Gruber L., 2007. Biogas production from maize and dairy cattle manure – influence of biomass composition on the methane yield. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 118, 173-182.
- Aziz A.A., Das K., Husin M., Mokhtar A., 2002. Effect of physical and chemical pretreatment on xylose and glucose production from oil palm press fibre. *J. Oil Palm Res.*, 14, 10-17.
- Balat M., 2011. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energ. Conver. Manage.*, 52, 858-875.
- Balat M., Balat H., Oz C., 2008. Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 551-573.
- Bussemaker M.J., Zhang D., 2013. Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(10), 3563-3580.
- Da Costa Sousa L., Chundawat S.P.S., Bala V., Dale B.E., 2009. 'Cradle-to-grave' assessment of existing lignocellulose pretreatment technologies. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 20, 339-347.

- Dale B.E., Leong C.K., Pham T.K., Esquivel V.M., Rios I., Latimer V.M., 1996. Hydrolysis of lignocellulosics at low enzyme levels. Application of the AFEX process. *Bioresour. Technol.*, 56, 111-116.
- EIA, Energy Information Administration, USA, 2009.
- Eklund R., Zacchi G., 1995. Simultaneous saccharification and fermentation of steam-pretreatment willow. *Enzyme Microb. Technol.*, 17, 255-259.
- Eleazer W.E., Odle W.S., Wang Y.-S., Barlaz M.A., 1997. Biodegradability of municipal solid waste components in laboratory-scale landfills. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 911-917.
- Fraç M., Ziemiński K., 2012. Methane fermentation process for utilisation of organic waste (2012), *International Agrophysics*, 26, 3, 317-330.
- Fricke K., Santen H., Wallmann R., Huttner A., Dichtl N., 2007. Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW. *Waste Manage.*, 27, 30-43.
- Harada, H., Ohashi A., Imachi H., 2004. Realization of super high-rate methane fermentation bioreactor and rRNA-based molecular analysis of sludge consortium (in Japanese). *Journal of Environmental Biotechnology*, 4, 19-27.
- Hendriks A.T.W.M., Zeeman G., 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.*, 100, 10-18.
- Himmel M.E., Ding S.-Y., Johnson D.K., Adney W.S., Nimlos M.R., Brady J.W., Foust T.D., 2007. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. *Science*, 315, 804-807.
- Jawed M., Tare V., 1999. Microbial composition assessment of anaerobic biomass through methanogenic activity tests. *Water SA*, 25, 345-350.
- Karki B., Maurer D, Jung S., 2011. Efficiency of pretreatments for optimal enzymatic saccharification of soybean fiber. *Bioresour Technol.*, 102, 6522-6528.
- Komilis D.P., Ham R.K., 2003. The effect of lignin and sugars to the anaerobic decomposition of solid waste. *Waste Manage.*, 23, 419-423.
- Kowalczyk-Juško A., 2009. Efektywność produkcji biogazu z odpadów rolniczych i przetwórstwa rolno- spożywczego, Rzeszów.
- Krajewski A., Witomski P., 2003. *Ochrona drewna*. Pod red. E. Ramus, Wyd SGGW w Warszawie.
- Kristensen J.B., 2009. Enzymatic hydrolysis of lignocelluloses. Substrate interactions and high solids loadings. *Forest & Landscape Research*, 42, 7.
- Kristensen J.B., Borjesson J., Bruun M.H., Tjerneld F., Jørgensen H., 2007. Use of surface active additives in enzymatic hydrolysis of wheat straw lignocellulose *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 888-895.
- Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J., Stroeve P., 2009. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 3713-3729.
- Leja K., Lewandowicz G., Grajek W., 2009. Produkcja bioetanolu z surowców celulozowych. *Bio-technologie*, 4(87), 88-101.
- Malherbe S., Cloete T.E., 2002. Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology*, 1, 105-114.
- Martin C., Klinke H.B., Thomsen A.B., 2007. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. *Enzyme Microb. Technol.*, 40, 426-432.
- Matsui T., Koik Y., 2010. Methane fermentation of a mixture of seaweed and milk at a pilot-scale plant. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 110(5), 558-563.

- McKendry P., 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol.*, 83, 37-46.
- Moiser N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Holtzapple M., Ladisch M., 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol*, 96, 673-686.
- Monroy O., Famà G., Meraz M., Montoya L., Macarie H., 2000. Anaerobic digestion for wastewater treatment in Mexico: state of the technology. *Wat. Res.*, 34(6), 1803-1816.
- Mora-Pale M., Meli L., Doherty T.V., Linhardt R.J., Dordick J.S., 2011. Room temperature ionic liquids as emerging solvents for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Biotechnol Bioeng*, 108, 1229-1245.
- Mudhoo A., 2012. Book of: Biogas production. Pretreatment Methods in Anaerobic Digestion. Wiley.
- Muthangya M., Mshandete A.M., Kivaisi A.K., 2009. Two-stage fungal pre-treatment for improved biogas production from sisal leaf decortication residues. *Int. J. Mol. Sci.*, 10, 4805-4815.
- Ryan L., Ferreira S. Convery F., 2009. Impact of fiscal measures on CO2 emissions from the automobile sector: Evidence from Europe. *Energy Economics*, 31(3), 365-374.
- San Martin R., Perez C., Briones R., 1995. Simultaneous production of ethanol and kraft pulp from pine (*Pinus radiata*) using steam explosion. *Bioresour. Technol.*, 53, 217s-223.
- Sidiras D., Koukios E., 2004. Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 94, 91-98.
- Steiklen M., 2006. Plant genetic engineering to improve biomass characteristics for biofuel. *Science*, 17, 315-319.
- Sun Y., Cheng J., 2002. Hydrolysis of lignocellulosic material for ethanol production: a review. *Bioresour. Technol.*, 83, 1-11.
- Sun Y., Cheng J., 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83, 1-11.
- Tan K.T., Lee K.T., Mohamed A.R., 2008. Role of energy policy in renewable energy accomplishment: the case of second-generation bioethanol. *Energy Policy*, 36(9), 3360-3365.
- van Wyk J.P.H., 2001. Biotechnology and the utilization of biowaste as a resource for bioproduct development. *Trends Biotechnol.*, 19, 172-177.
- Wulf S., Jäger P., Do H., 2006. Balancing of greenhouse gas emissions and economic efficiency for biogas-production through anaerobic co-fermentation of slurry with organic waste. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 112, 178-185.
- Zaldivar J., Nielsen J., Olsson L., 2001. Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration *Applying Microbiological Biotechnology*, 56, 17-34.
- Zhang B., Shahbazi A., 2011. Recent Developments in Pretreatment Technologies for Production of Lignocellulosic Biofuels. *J. Pet. Environ. Biotechnol.*, 2(2), 1-8.
- Ziemiński K., Frac M., 2012. Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms. *African Journal of Biotechnology*, 11(18), 4127-4139.
- Ziemiński K., Romanowska I., Kowalska M., 2012. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic wastes to improve biogas production. *Waste Management*, 32, 1131-1137.

PRETREATMENT METHODS OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS  
TO IMPROVE METHANE FERMENTATION PROCESS (a review)

*Justyna Lalak, Agnieszka Kasprzycka, Aleksandra Murat,  
Ewelina Magda Paprota, Jerzy Tys*

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences,  
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin  
e-mail: j.lalak@ipan.lublin.pl

**Abstract.** The aim of this paper is to review promising pre-treatment technologies which have greatly improved the production of biogas. The global need for alternative energy source is rapidly growing today. Biogas has many advantages compared to other biofuels. It can be produced from lignocellulosic materials. The lignocellulosic biomass is attractive as feedstock for biogas production because of its low cost, great abundance and sustainable supply. Especially, utilisation cycles and energy production based on raw biomass have near-zero greenhouse gas emissions on a life-cycle basis. Lignocelluloses are composed of cellulose, hemicellulose, lignin and several inorganic materials. This type of biomass is not fully biodegraded in methane fermentation process on industrial scale due to their complex physical and chemical structure, which results in lower energy recovery in terms of methane yield. The biodegradability of lignocellulosic waste can be increased by a pre-treatment. Recent findings have shown that pre-treatment can improve biogas yields to higher than 90% of the theoretical yield for biomass such as wood, grasses, and corn.

**Key words:** biogas, pre-treatment, methane fermentation, lignocellulose