

부들의 전처리를 통한 당의 추출과 소다펄프화에 관한 연구 (1) 당 추출

이성은¹ · 김완중² · 손미경¹ · 서영범^{2*}
(2010년 6월 1일 접수: 2010년 6월 21일 채택)

Sugar Extraction by Pretreatment and Soda Pulping From Cattail (*Typha latifolia* L.) (1) Extraction of Sugar

Sung-Eun Lee¹, Wan-Jung Kim², Mi-Kyung Son¹, Yung-Bum Seo^{2*}
(Received June 1, 2010; Accepted June 21, 2010)

ABSTRACT

Cattail (*Typha* L.) was used as a raw material for producing both bio-ethanol and pulp for papermaking at the same time. Pretreatments of cattail stems and leaves with acid (H_2SO_4) and alkali (NaOH) in three different addition levels were studied before soda pulping. The acid pretreatment gave reducing sugar of 15.2% of initial weight, but alkali pretreatment close to 1%. Soda pulping of the pretreated cattail gave 3% reduction in pulp yield and less bonding properties in paper; however, refining of the pulp from the pretreated cattail with alkali restored their fiber bondings up to that of the pulp from no-pretreated cattail at equivalent freeness.

Key words : Cattail, Pretreatment, Bio-ethanol, Pulp, Paper

1. 서론

목질계 바이오매스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌을 주성분으로 구성되어 있다. 목재표백화학펄프는 리그닌을 녹여내고 표백시켜 만들게 된다. 최근

목질계를 이용한 바이오에탄올 생산이 크게 주목받고 있다. 이미 목재표백화학펄프생산이 세계적으로 2008년도 기준으로 연간 1억3천만톤에 이르고 있으며, 목재를 화학적으로 가장 잘 다룰 수 있는 펄프공장들이 바이오에탄올의 대량생산에 최적지로 주목받고 있다. 펄

1 Nanotoxtec Co., Kyunggi Techno-park, Advanced Technology Center Room 906, Kyunggi-Do, Ahnsan City, Sangrok-Go, Sa-Dong 1271-11

2 Department of Bio-based Materials, Chungnam National University, Daejun, Yousung-Gu, Gung-Dong, 220 Republic of Korea

* Corresponding author. ybseo@cnu.kr

프공장에서는 목재칩을 펄프화시키기 전에 전처리하여 헤미셀룰로오스나 저분자 셀룰로오스를 뽑아내어 바이오에탄올을 생산하고 그 후에 정상적인 펄프화공정을 거쳐 펄프를 생산하는 시스템을 산업적으로 검토하고 있으며, 이러한 바이오에탄올과 표백화학펄프를 동시에 생산하는 공장들이 일부 파일럿상태로 운영중에 있다. 본 연구는 비목질계 다년생 식물인 부들을 이용하여 전처리를 실시하여 바이오에탄올의 제조원료를 획득하고, 특성이 우수한 부들펄프를 동시에 생산하기 위해 연구를 실시하였다. 부들은 전세계적으로 자라는 수생식물이며, 습지에 자라는 추수식물에 속하고, 또 환경을 정화하는 식물로 알려져 있다¹⁾. 부들은 단위면적당 많은 양의 바이오매스를 생산하는 것으로 알려져 있으며, 줄기부분이 헥타당 연간 전건량 기준으로 13-26톤의 바이오매스를 생산하고, 뿌리부분은 연간 전건량 기준 8톤의 바이오매스를 생산하여 총 헥타당 전건량 기준으로 20-34톤의 바이오매스를 생산한다¹⁾. 부들의 제지용 펄프로서의 이용에 대해서는 사실상 현재까지 알려진 바는 없다. 또한 바이오에탄올과 펄프를 동시에 생산하는 바이오리파이너리 개념이 시도된 예가 없다. 따라서 본 연구에서는 부들을 연구함으로써 새로운 부들의 이용가능성을 제시하고자 하였다.

산에 의한 단당류로의 가수분해는 역사적으로 1819년 프랑스의 화학자 Braconnot가 목재를 진한 황산으로 처리하여 단당을 생성시킨 이래, 190년간 세계 각국에서 많은 연구와 실용화가 시도되어 왔다.²⁾ 그래서 지금까지 연구된 전처리 과정을 크게 분류해보면 물리적 방법, 화학적 방법으로 나뉘고 있다. 먼저 물리적 전처리 방법에는 Chipping, Grinding, Shearing 그리고 Milling과 같은 여러 종류의 물리적 분쇄법이 있는데, 이 방법은 식물물질의 크기를 줄이는 동시에 효소가 반응할 수 있는 표면적을 넓히는 목적이 있다. 이러한 방법들은 어느 정도 셀룰로오스의 결정구조를 파괴하기도 하지만 처리비용이 비싸고 다른 방법의 도움이 없이는 리그닌이나 헤미셀룰로오스를 효과적으로 분해하거나 차후 효소분해가 증대되도록 구조를 변화 시키는 데 있어 어려움이 있는 단점이 있다.³⁾

화학적 전처리 방법에는 산 처리법과 알칼리법이 있는데, 산 처리법은 바이오매스 전처리법 중 가장 많이 사용되는 방법으로 인산, 황산, 염산, 과초산, 질산등 여러 종류의 산 처리법들이 제안되기도 하였으나 일반적

으로 공업적으로 값싼 농축 황산을 희석하여 고온에서 처리하는 황산희석법이 현재로 가장 경제성이 높고 공정이 간단한 방법으로 거론 되고 있다. 일반적으로 이 처리법은 산을 바이오매스와 섞어 고온(160~220℃)으로 적절한 반응시간을 두어 반응하게 하는 것이다. 특히 희석된 황산 전처리법은 바이오매스와 반응하게 되면 헤미셀룰로오스를 산 분해에 의하여 자일로오스와 같은 단당까지 분해되며 경우에 따라 프루프탈 물질까지 분해되기도 하는데 이 방법으로 공업용 프루프탈을 제조하기도 한다.^{4,7)} 이러한 프루프탈 화합물은 효소와 미생물의 활성저해물질들이기 때문에 바이오에탄올 생산에 바람직하지 않다. 그리고 산을 이용한 전처리 방법은 일반적으로 헤미셀룰로오스의 함량을 낮추고 처리강도가 심하게 되면 셀룰로오스의 함량까지도 낮추고 펄프의 수율과 강도를 심각하게 낮추는 단점을 또한 가지고 있다^{5,6)}. 알칼리 법은 보통 산 처리법 보다 낮은 온도에서 실행되며 심지어 실온에서도 수행되기도 하는데 수 시간에서 수일에 걸치는 반응시간이 필요하다. 가성소다, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 수산화암모늄 등 여러 종류의 알칼리들이 사용되고 있다. 알칼리 전처리 방법은 우선 리그닌을 제거하는데 효과적이고 헤미셀룰로오스의 아세틸기나 Uronic과 같은 잔가지를 제거함으로 남은 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 효소분해가 쉽게 이루어지게 한다는 장점이 있다. 하지만 산 처리 방법에 비하여 높은 농도의 약품을 요구하고 처리비용도 비싸다는 단점을 갖고 있다. 이중 가장 많이 사용되고 있는 방법은 가성소다를 이용한 전처리 방법이다.⁸⁾

본 연구에서는 새로운 비목재 바이오매스인 부들(*Typha L. Cattail*)의 화학적 성분 분석과 묶은 산 전처리법과, 알칼리 전처리를 통한 목질계 바이오매스인 부들의 주성분인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 단당화에 미치는 영향과 전처리에 의한 단당화가 소다펄프에 끼치는 영향을 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

본 연구에서 사용된 부들(*Genus Typha L.*)은 부들과(*Typhaceae*)에 속하는 다년생 초본으로 전 세계에 30

여종이 분포하며,(Cronquist, 1981; Dahlgren et al.,1985; Graebner, 1900; Kronfeld, 1889; Takhtajan, 1997) 한국에는 좁부들(*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들(*Typha latifolia*)의 세 가지 종류가 자생하고 있는 것으로 알려져 있고, 연간 헥타당 전건량 기준으로 약 20-34 톤의 바이오매스를 생산하는 식물이다 (Fig. 1)¹⁾. 또한 부들은 크게 포황, 줄기 또는 잎 그리고 뿌리부분으로 나눌 수 있으며, 포황은 이노작용과 지혈작용에 효과적으로 사용되어 정제된 포황은 고가로 판매되고 있고, 뿌리는 다량의 전분이 포함되어 있어 바이오에탄올 및 식용으로 사용될 수 있다. 하지만 부들의 줄기와 잎은 현재까지 쓰임은 극히 일부분만이 식용의 용도로 사용되고 있다. 본 연구에서 사용된 수종은 세 가지 국내 자생 수종 중 큰부들(*Typha latifolia*)의 줄기와 잎을 시료를 이용하였다 (Fig. 2 and Fig. 3).

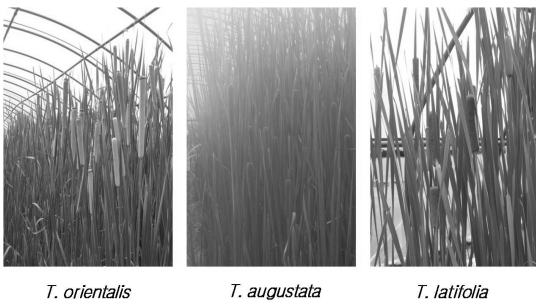


Figure 1. Pictures of three different species of Genus *Typha latifolia* L.

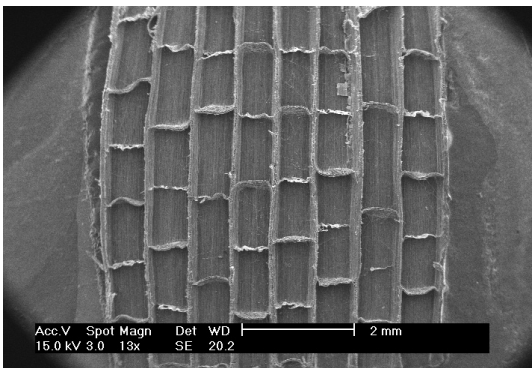


Figure 2. A cross section of the leaf of *Typha latifolia* L. (SEM)

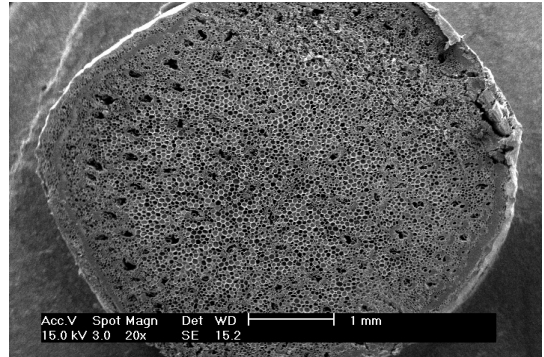


Figure 3. A cross section of the stem of *Typha latifolia* L. (SEM)

2.2 실험방법

화학적 성분 분석은 온수추출 및 알코올벤젠추출에 의한 추출 특성을 평가하기 위하여 잎과 줄기로 분리한 큰부들을 40~60 mesh 크기로 분말 시료를 준비하였다. 온수추출은 환류냉각기를 부착시켜 4시간 동안 가열 추출하였고, 알코올-벤젠추출(1:2)은 혼합용매로 4시간동안 Soxhlet 추출을 실시하였다.(TAPPI T204 cm-97). 시료 내의 무기성분은 연소로에서 525±25℃에서 4시간동안 연소시킨 후 잔류 ash의 함량을 평가하여 측정하였다, (TAPPI T211-om-02). Lignin은 Klason Lignin 제법을 사용하였다 (TAPPI T222-om-98). 시료 내의 셀룰로오스를 분석하기 위해 온수추출 및 알코올-벤젠추출이 이루어진 시료를 이용하여 빙초산과 아염소산나트륨을 이용하여 리그닌을 제거하여 측정하였고, Alpha cellulose는 위의 시료를 이용하여 17.5% 수산화나트륨 용액을 이용하여 측정하였다. Beta cellulose는 Alpha cellulose에서 얻은 거른액을 분취하여 30% 아세트산을 이용하여 측정하였다 (TAPPI T203 cm-99).

부들의 전처리 방법은 기존에 전처리 공정에 많이 사용되고 있는 황산을 이용한 묽은 산 방법과 수산화나트륨을 이용한 알칼리 전처리 방법을 사용하였다. 각각의 약품 함량을 사용하여 시료 500g(O.D)을 액비 8:1의 조건에서 165℃에서 1시간 반응시켜 약품에 의한 가수분해를 촉진시켰다 (Table 1). 액상 전처리 물질의 당화 정도를 분석하기 위해 HPLC(Waters Co. USA)을 사용하여 분석하였고, 이때 컬럼(NH4 column, Kromasil)

Table 1. The pretreatment conditions

Condition (%)	Temperature (°C)	Time (min)	Liquid/solid Ratio
H ₂ SO ₄	0.5	60	8/1
	1.0		
	1.5		
NaOH	1.0	60	8/1
	2.0		
	3.0		

Table 2. Pulping conditions

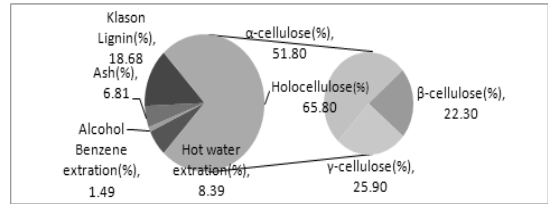
	Soda pulping
Active Alkali(%)	16
Heating time to cooking temperature(min)	45
Cooking time at maximum temperature(min)	120
Heating time to cooking temperature(°C)	165
Liquor ratio	5:1
H-factor	1000

과 검출기는 65°C로 조절하였고 1.0 ml/min의 유동상으로 분석하였다. 전처리에 의한 시료를 DNS법에 의한 환원당과, 전처리액의 추가적인 산 분해를 통해 최종으로 얻을 수 있는 당을 측정하였다. 소다 펄핑은 500g(O.D.)을 이용하여 Table 2의 조건으로 전처리 조건에 따라 분류하여 펄핑하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 큰부들(*Typha latifolia* L.)의 화학적 성분 분석

큰부들(*Typha latifolia* L.)의 잎과 줄기로 나눈 부들의 화학적 성분분석 결과를 Fig. 4, Table 3에서 보이고 있다. 큰부들(*Typha latifolia* L.)의 잎 및 줄기에서 많은 양의 열수추출물이 존재하는 것을 알 수 있었고 특히 줄기부분에서 열수추출물이 많은 것을 알 수 있었다. 무기물 함량은 기타 다른 초분류의 특성과 유사한 높은 함량임을 확인 할 수 있었고, 리그닌 함량은 잎이 줄기에

**Figure 4. The chemical components of *Typha latifolia* L.****Table 3. The chemical components of *Typha* L.**

	Leaf	stem	Mixed
Hot water extractive(%)	7.43	9.36	8.39
Alcohol Benzene extractive(%)	1.75	1.23	1.49
Ash(%)	6.10	7.53	6.81
Klason Lignin(%)	19.62	17.75	18.68
Holo-cellulose(%)	67.17	64.43	65.80
α-cellulose(%)	52.63	50.97	51.80
β-cellulose(%)	18.42	26.19	22.30
γ-cellulose(%)	28.95	22.85	25.90

비하여 많이 함유하고 있는 것을 확인 할 수 있었으며, 홀로셀룰로오스의 함량 역시 잎이 줄기보다 많은 것을 확인 할 수 있었다.

3.2 큰부들(*Typha latifolia* L.)의 산, 알칼리 전처리

큰부들의 산과 알칼리 전처리 후의 액상의 시료를 중성 pH로 조정하여 HPLC을 이용하여 당 분석을 실시하였다. 그 결과 헤미셀룰로오스의 주구성당인 자일로오스의 함량이 가장 많은 것으로 나타났으며, 셀룰로오스의 결정구조보다 헤미셀룰로오스의 비결정 영역이 쉽게 당화되는 것을 확인 할 수 있었다. Table 4은 전처리 시 추출된 물질의 양을 나타내고 있다. 산과 알칼리의 전처리에 의해 초기 중량의 21-28%의 물질이 추출된 것을 알 수 있었고, 환원당의 농도가 산과 알칼리의 경우 각각 25.35와 5.05 mg/ml 인 것을 알 수 있었다. 즉 알칼리 전처리의 경우 추출물은 많지만 환원당의 농도는 지극히 낮은 것을 알 수 있었다. 추출액은 산과 알칼리 전처리의 경우 공히 약 2,800-3000ml 씩 추출되었다. 추출액의 pH는 산전처리의 경우 2-3, 알칼리전처리의 경우 5-6으로 나타났다. 초기 산과 알칼리 첨가량에

Table 4. Analysis of extracts of the pretreated samples

	pH	Chemical addition (%)	Soilds from the extract (%)	Reducing sugar from the extract (mg/mL)	Total sugar from the extract (mg/mL)
Acid pretreatment	2-3	0.5	21.10	8.60	28.34
	2-3	1	27.87	25.35	45.70
	2-3	1.5	28.30	17.48	46.70
Alkali pretreatment	5-6	1	22.49	5.05	10.58
	5-6	3	22.18	3.00	8.60
	5-6	5	27.15	2.30	9.90

Table 5. The HPLC analysis of acid pretreatment extracts (g/500g *Typha latifolia* L.)

H ₂ SO ₄ (%)	0.5	1	1.5
Rhamnose	6.41	9.25	11.80
Arabinose	3.27	14.99	29.13
Xylose	12.36	43.82	8.60
Fructose	0.03	0.03	0.03
Glucose	2.02	5.57	2.86
Sucrose	0.66	0.00	0.00
Maltose or cellobiose	1.06	2.44	0.00
Total sugars	25.80	76.07	52.44
Others	79.70	63.28	89.06
Total extract	105.50	139.35	141.50

Table 6. The HPLC analysis of alkali pretreatment extracts (g/500g *Typha latifolia* L.)

NaOH(%)	1	3	5
Rhamnose	0.64	0.05	0.06
Arabinose	0.21	0.38	0.47
Xylose	3.25	1.59	1.11
Fructose	0.18	0.02	0.06
Glucose	0.89	1.98	3.29
Sucrose	0.03	0.32	0.02
Maltose or cellobiose	0.00	0.36	0.08
Total sugars	5.18	4.69	5.08
Others	107.24	106.21	130.67
Total extract	112.43	110.90	135.75

비해 추출액의 pH 는 일정한 경향을 보였다. Table 5 와 Table 6 는 산과 알칼리 당화의 결과물을 HPLC 로 분석한 자료이다.

분석결과, 1% 알칼리 전처리한 시료의 경우, 전처리를 통한 시료의 총당은 초기 시료(500g O.D)의 1%에 해당하는 환원당이 나왔으며 이때 xylose 함량은 전체 환원당의 62.7% 를 차지하였다. 알칼리 전처리 조건에서는 xylan이 xyloisosaccharic acid 나 xylometasaccharinic 형태로 분해되어 단당류로 잘 검출되지 않기 때문에 이러한 결과가 나왔다고 판단된다. 묽은산 전처리법에서는 추출액의 경우 1% 황산처리시 총 중량의 15.2% 가 추출액에서 환원당이 되는 것을 확인할 수 있었으며, 이때의 환원당 총량에 포함된 xylose의 함량은 57% 였다. 산과 알칼리 1% 농도의 처리에서는 산에 의한 전처리가 많은 환원당을 추출해 내었으며, 알칼리 전처리의 환원당으로 비교할 때에 25배의 차이를 나타내었다. 하지만 총 당을 비교하였을 때에는 알칼리나 산의 전처

리의 차이는 크게 나타나지 아니하였다. 전처리 추출액들은 주로 xylose 가 대량으로 추출되었고, glucose는 산이나 알칼리 추출 모두에서 적은 양이 추출되었다. 이는 xylose 의 원할한 바이오에탄올 전환 효소가 산업적으로 활성화될 때에 부들의 전처리액이 효과적으로 사용될 수 있음을 말하고 있다.

전처리를 거친 부들시료를 추가적으로 소다펄핑을 적용했을 때의 결과를 Table 7에 보이고 있다. 전체시료의 21-28% 가 전처리에 의해 제거된 부들시료들은 최종 펄프수율에 있어서 수율의 감소를 예상할 수 있다. 실제로 스크린을 거친 부들섬유의 수율은 약 3% 의 차이를 보이고 있었다. 또 전처리 시료들은 전처리과정에서 일차적으로 수용성리그닌 등이 빠져나감에 따라 카파값이 상당히 저하된 것을 알 수 있었다. 따라서 표백이 좀 더 용이한 장점이 있다고 할 수 있다.

Table 8은 소다펄핑에 의해 제조된 종이들의 물리적 성질을 나타내고 있다. 고해는 PFI mill 로 이루어졌으

Table 7. The soda pulping results of cattail (*Typha latifolia* L.)

	Total yield (%)	Extracts from pretreatment (%)	Screen yield (%)	Reject (%)	Kappa (#)	Lignin (%)
Soda pulping	39.27	0.00	35.34	3.93	23.30	3.43
Soda pulping (Acid pretreatment)	34.84	24.09	32.06	2.79	10.01	1.47
Soda pulping (Alkali pretreatment)	34.52	22.49	32.10	2.42	11.91	1.75

Table 8. Handsheet properties of bleached cattail pulp (*Typha latifolia* L.)

		Basis weight (g/m ²)	Density (g/cm ³)	Breaking Length (km)	Brightness (%)	Freeness (CSF)
Soda pulping	No	62.95	0.5	3.51	84.96	600
	Refining	61.51	0.63	5.54	83.44	275
Soda pulping (Acid pretreatment)	No	62.70	0.48	1.76	84.70	573
	Refining	63.22	0.55	2.68	85.63	348
Soda pulping (Alkali pretreatment)	No	62.68	0.52	2.86	83.24	516
	Refining	61.28	0.64	5.05	82.91	337

며, 60g/m² 수초지를 제조하여 물성을 간략히 비교하였다. 산 전처리를 겪은 수초지는 열단장이 매우 열악하여졌음을 알 수 있었다. 알칼리 전처리를 겪은 수초지도 다소 열단장이 떨어지기는 하지만 전처리를 실시하지 않은 소다펄핑 수초지와 비슷한 물성을 나타내었다. 특히 고해를 실시하지 않은 수초지의 경우 전처리를 겪은 시료들의 열단장이 매우 낮았지만, 고해에 의해 서서히 회복되어 알칼리 전처리를 실시한 시료의 경우, 전처리를 겪지 않은 시료와 비슷한 결과를 보여주었다 (알칼리 전처리시료: 열단장 5.05km, 여수도 337ml. 전처리하지 않은 시료: 열단장 5.54km, 여수도 275ml). 목재칩의 전처리를 실시하는 많은 연구들이 강도적 물성저하에 대해 본 연구결과와 유사한 결과를 도출하였다⁹⁻¹¹⁾.

4. 결론

본 연구에서는 비목재 바이오매스인 부들(*Typha L. Cattail*)의 화학적 구성성분과 묽은산 전처리법과 알칼리 전처리법을 통한 저분자 당의 추출과 추출이 실시된 부들시료를 추가적으로 펄프화 하였을 때에 나타나는 현상들을 소다 펄프화 방법을 이용하여 연구하였다. 결

과를 요약하면 다음과 같다.

부들(*Typha L. Cattail*)은 리그닌이 18~20%, Holocellulose는 65~70%의 구성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

묽은산 전처리법에 의해 추출된 저분자당의 환원당 수율이 15%로 측정되었으며, 이때 xylose의 함량은 환원당의 57%를 차지하고 있었다. 알칼리 전처리법에 의한 환원당 수율은 1%의 미미한 결과로 측정되었다.

각 전처리에 의한 영향을 연구하기 위한 소다 펄핑은 전처리의 의해 미표백 스크린펄프 수율은 3% 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

부들 묽은산 전처리법과, 알칼리 전처리를 실시한 시료들은 열단장이 낮아졌으며, 고해공정을 통해 상당히 회복되는 것을 볼 수 있었다. 하지만 산에 의한 전처리는 열단장의 회복이 어려웠다.

인용문헌

- Kim, Y.J., Ku, J.H, Effect of sodium hypochlorite pretreatment, Light intensity and depth of soil covering on germination of cattail (*Typha* spp.) seeds, Korean journal of turfgrass science v.19 no.2: p.115-123

- (2005)
2. Shin, S.J., Han, S.H., Cho, N.S., and Park, J.M., Relationship between biomass components dissolution (xylan and lignin) and enzymatic saccharification of several ammonium hydroxide soaked biomasses, *Journal of KTAPPI* vol 42 No.1: p35-40 (2010)
 3. Chung, Chang-Ho, Cellulosic ethanol production, *Korean journal of biotechnology and bioengineering*, v.23 no.1: p.1-7 (2008)
 4. Ballesteros, I., Ballesteros, M., Manzanares, P., Negro, M.J., Oliva, J.M., Saez, F, Dilute sulfuric acid pretreatment of cardoon for ethanol production. *Biochemical Engineering Journal*, v.42 no.1: p. 84-91 (2008)
 5. Helmerius, J., von Walter, J.V., Rova, U., Impact of hemicellulose pre-extraction for bioconversion on birch kraft pulp properties, *Bioresource technology* v.101 no.15: p.5996-6005 (2010)
 6. Girio, F.M., Fonseca, C., Carvalheiro, F, Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresource technology* 101: p4775 - 4800 (2010)
 7. Morinelly, J, E., Jensen, J, R. Browne, M., Kinetic characterization of xylose monomer and oligomer concentrations during dilute acid pretreatment of lignocellulosic biomass from forests and switchgrass, *Industrial & engineering chemistry research*, v.48 no.22: p.9877-9884 (2009)
 8. De Lopez, S., Tissot, M., Delmas, M., Integrated cereal straw valorization by an alkaline pre-extraction of hemicellulose prior to soda-anthraquinone pulping. Case study of barley straw. *Biomass and Bioenergy* vol 10 No. 4: p201-211 (1996)
 9. Amidon, T., Liu, S., Water-based woody biorefinery, *Biotechnology advances* 27, pp542-550 (2009)
 10. Liu, S., Mishra, G., Amidon, T., Grantien, K., Effect of hot-water extraction of woodchips on the kraft pulping of Eucalytus woodchips, *J. Biobased materials and bioenergy* 3(4), pp363-372 (2009)
 11. Hasan, A., Bujanovic, B., Amidon, T., Strength properties of kraft pulp produced from hot-water extracted woodchips within the biorefinery, *J. Biobased materials and bioenergy* 4(1), pp46-52 (2010)