

잔디 예지물의 혐기소화에서 사일리지 저장기간이 메탄 생산에 미치는 영향

여진^{a*}, 김태희^{b*}, 김창규^c, 이서영^b, 윤영만^{d,et}

Effects of silage storage period of grass clippings on methane production by anaerobic digestion

Jin Yeo^{a*}, Tae-Hee Kim^{b*}, Chang-Gyu Kim^c, Seo-Yeong Lee^b, Young-Man Yoon^{d,et}

(Received: Nov. 14, 2023 / Revised: Dec. 4, 2023 / Accepted: Dec. 6, 2023)

ABSTRACT: This study assessed the biochemical methane potential ($B_{u,p}$) of three grass species—*Poa pratensis* (PP), *Zoysia japonica* (ZJ), and *Agrostis stolonifera* (AS). $B_{u,p}$ values were determined as 0.330 $Nm^3/kg-VS_{added}$ for PP, 0.297 $Nm^3/kg-VS_{added}$ for ZJ, and 0.261 $Nm^3/kg-VS_{added}$ for AS. Notably, PP exhibited superior suitability for methane production. The investigation also examined the impact of silage storage duration on PP grass clippings, revealing a 19% decline in $B_{u,p}$ from an initial value of 0.269 $Nm^3/kg-VS_{added}$ on day 0 to 0.217 $Nm^3/kg-VS_{added}$ on day 180. Throughout the storage period, there were significant increases in neutral detergent fiber (NDF), acid detergent fiber (ADF), and crude protein (CP) contents, rising from 67.59%, 39.68%, and 3.02% on day 0 to 77.12%, 54.65%, and 6.24% on day 180, respectively. These findings highlight the influence of storage duration on the anaerobic digestibility of PP grass clippings. To effectively utilize grass clippings as a renewable resource for methane production, further studies considering factors such as initial moisture content, pretreatment methods, and potential effects of residual pesticides are necessary to optimize anaerobic digestion efficiency for herbaceous biomass.

Keywords: Anaerobic digestion, Biochemical methane potential, Grass clippings, Silage, Storage periods

초 록: 본 연구에서는 초본계 바이오매스인 잔디 예지물의 혐기소화 원료 가치를 평가하기 위하여 잔디 3종 (*Poa pratensis*, PP; *Zoysia japonica*, ZJ; *Agrostis stolonifera*, AS)의 생화학적 메탄퍼텐셜을 측정하였으며, 사일리지 저장기간 (0, 30, 60, 90, 120, 180일)에 따른 잔디 예지물 (PP)의 생화학적 메탄퍼텐셜 변화를 분석하여 사일리지 저장기간이 잔디 예지물의 혐기소화에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. Parallel first-order kinetics model에 의한 생화학적 메탄퍼텐셜 ($B_{u,p}$)은 PP, ZJ, AS에서 각각 0.330, 0.297, 0.261 $Nm^3/kg-VS_{added}$ 이었으며, PP의 잔디 예지물이 메탄생산

* These authors equally contributed to this paper

^a 환경국립대학교 바이오가스연구센터 연구원(Researcher, Biogas Research Center, Hankyong National University)

^b 환경국립대학교 식물생명환경전공 석사과정(Master's course, Department of Plant Life and Environmental Science, Hankyong National University)

^c 환경국립대학교 식물생명환경전공 박사과정(Ph.D. Candidate, Department of Plant Life and Environmental Science, Hankyong National University)

^d 환경국립대학교 바이오가스연구센터 센터장(Head, Biogas Research Center, Hankyong National University)

^e 환경국립대학교 식물생명환경전공 교수(Professor, Department of Plant Life and Environmental Science, Hankyong National University)

† Corresponding author(e-mail: yyman@hknu.ac.kr)

을 위한 혐기소화 원료로서 가장 적합하였다. PP의 잔디 예지물 사일리지의 $B_{u,p}$ 는 저장기간 0일 0.269 $Nm^3/kg-VS_{added}$ 에서 저장기간 180일 0.217 $Nm^3/kg-VS_{added}$ 로 약 19% 감소하였다. 또한, 잔디 예지물 사일리지 저장기간 0일에 NDF, ADF, BP 함량은 각각 67.59, 39.68, 3.02%인 반면, 180일에는 각각 77.12, 54.65, 6.24%로 나타나 저장기간 180일에 잔디 예지물 사일리지에서 세포벽 구성 물질의 함량이 크게 증가하였다. 잔디 예지물을 효율적으로 혐기소화하기 위해서는 사일리지 저장 방식 외에도 사일리지 제조과정에서 초기 수분함량, 효소 또는 알칼리 처리와 같은 전처리 방법, 잔류 농약에 의한 혐기소화 저해 영향 등에 관한 추가적인 연구가 요구된다.

주제어: 사일리지, 생화학적 메탄퍼텐셜, 잔디 예지물, 저장기간, 혐기소화

1. 서론

유기성 폐자원의 혐기소화 기술은 국가 탄소중립 달성을 위한 핵심적인 온실가스 감축 수단으로 평가되고 있다. 혐기소화 기술은 산소가 없는 혐기조건에서 유기물이 가수분해 (Hydrolysis), 산생성 (Acidogenesis), 아세트산생성 (Acetogenesis), 메탄생성 (Methanogenesis)의 단계적 미생물 화학반응을 거쳐 메탄 (CH_4)을 주성분으로 하는 바이오가스로 전환되는 기술이다¹⁾. 2021년 국내 유기성 폐자원 혐기소화 시설은 약 110개소가 가동되고 있으며, 주로 가축분뇨, 음식물류 폐기물, 하수슬러지를 유입 처리하고 있다²⁾. 국내에서 혐기소화 시설의 주요 원료로 이용되고 있는 가축분뇨는 주로 농촌지역에서 발생하는 바이오매스라는 점에서 혐기소화 시설 확대 보급에 유리한 측면이 있으나, 가축분뇨는 원료 중의 고형물 (TS) 함량이 약 5% 이하로 나타나는 양돈슬러리에 국한하여 이용되고 있다. 따라서, 혐기소화 시설의 낮은 경제성 (낮은 메탄생산성)으로 인하여 메탄잠재량이 높은 원료와의 통합 혐기소화 방식으로 시설계획을 추진하고 있다. 그리고, 음식물류폐기물은 높은 메탄생산성을 지니고 있어 우수한 혐기소화조의 원료로 평가되고 있으나, 주로 도시지역에서 발생하고 있어 농촌 지역에서는 원료 이용에 한계가 있다. 또한, 하수슬러지는 혐기적 유기물 분해율이 낮아 메탄생산 효율이 낮고, 음식물류폐기물과 마찬가지로 주로 도시지역에서 발생하고 있어 농촌 지역에서의 원료이용에 한계가 있다³⁾. 이에, 국내에서는 다양한 혐기소화조의 원료 발굴을 위하여 작물잔사 (벼짚, 보릿짚, 옥수수줄기, 감자줄기)⁴⁾, 억새⁵⁾, 케나프⁶⁾와 같은 초본계 바이오매스를 이용한 메탄생산 연구가

다수 진행되었으나, 상용화 운전중인 혐기소화 시설에서는 주로 양돈슬러리, 음식물류폐기물, 하수슬러지만을 유입처리하고 있으며, 농산부산물 등 초본계 바이오매스의 혐기소화 이용 사례는 전무한 상황이다. 반면, 독일 등 유럽에서는 메탄잠재량이 큰 다양한 바이오매스를 혐기소화의 원료로 활용하고 있으며, 에너지작물 (옥수수, 해바라기, 수단그라스 등), 농산부산물, 정원 예초물 등의 원료 투입 비중은 총 혐기소화조 투입원료 중에서 약 66% 수준을 차지하고 있다^{7,8)}. 따라서, 국내 바이오가스화 산업의 활성화를 위해서는 혐기소화조로 유입 처리하는 원료의 한계성을 극복하고, 바이오가스화 시설의 경제성을 향상시킬 수 있는 메탄 잠재량이 큰 미활용 바이오매스의 발굴이 시급하다.

잔디 예지물은 주로 운동시설 (골프장, 경기장 등), 장묘시설, 조경시설 등에서 발생하는 셀룰로오스계 바이오매스로서, 95% 이상의 높은 고형물 (TS) 함량을 지니고 있어 메탄생산 잠재력이 큰 혐기소화 원료로 평가되고 있다⁹⁾. 2021년 국내 등록된 골프장은 514개소로서 총면적은 약 510.2 km^2 로 보고되고 있다^{10,11)}. 그러나, 골프장에서 발생하는 잔디 예지물의 발생량은 통계 체계 미흡으로 정확한 발생량 파악에는 어려움이 있다. Ham¹²⁾은 2007년 기준 제주지역 35개 골프장 (면적 41.965 km^2)에서 3,392 톤/년의 잔디 예지물이 발생하는 것으로 보고한 바 있다. 이러한 연구 결과를 기초로 골프장에서 발생하는 잔디 예지물의 발생량을 추산하면 단위 면적당 발생량은 약 80.8 $톤/km^2$ 이다. 따라서, 국내 514개 골프장 (면적 510.2 km^2)에서 발생하는 잔디 예지물의 양은 약 41,239 톤/년으로 추산된다. 잔디 예지물은 퇴비, 녹비, 가축의 먹이 등으로 자원화 처리가 가능하

나 자원화 처리되는 비중은 매우 낮으며, 대부분 소각처리되는 것으로 보고되고 있다^{12,13}. 골프장에서 발생하는 잔디 예지물은 하절기 (5~8월)에 전체 발생량의 약 70%가 발생하는 계절적 편중 현상을 보이며, 농약 잔류에 대한 우려로 인하여 자원화 처리가 극히 제한되는 특성이 있다. 따라서, 발생 잔디 예지물의 처리 곤란으로 인하여 장기간 방치되거나 투기하는 사례가 빈번히 발생하고 있어 적절한 관리가 요구된다.

혐기소화조는 잔류농약 등 독성물질에 대한 대응력이 큰 공정 특성을 지니고 있다¹⁴. 따라서, 국외에서는 잔디 예지물의 혐기소화 특성, 저장 방법, 전처리를 통한 메탄생산성 향상 등에 관한 다양한 연구 결과가 보고되고 있다¹⁵⁻²¹. 그러나, 국내에서는 잔디 예지물을 축사의 깔짚으로 이용하는 경우, 우분뇨와 혼합 배출물의 혐기소화 효율 평가 정도가 보고되고 있으며²², 잔디 예지물 자체의 혐기소화에 관한 연구는 극히 미미한 상황이다. 일반적인 초본계 바이오매스의 저장 방법으로는 건조, 헤일리지 (Haylage), 사일리지 (Silage)가 있다. 건조와 헤일리지는 강우 빈도가 높은 국내 기후 특성상 장기 보관에 용이하지 않은 특성이 있다. 반면, 사일리지는 초본계 바이오매스를 별도의 건조과정 없이 수분을 포함하는 상태에서 사일로 (Siló) 혹은 밀폐 용기에 저장하는 기술이다. 사일리지는 저장기간 중 내부 조건을 혐기조건으로 유지하여 외부 환경에 대한 영향이 적고 저장기간 동안 영양소 손실이 적은 장점이 있다²³. 사일리지 저장은 초본계 바이오매스 내 가용성 탄수화물을 acetate, propionate, butyrate로 전환하며²⁴, 초본계 바이오매스를 건조 상태로 저장하는 것보다 셀룰로오스 분해효소 작용을 향상시킨다²⁵. 가수분해 단계가 반응속도 결정 단계로 작용하는 리그노셀룰로오스의 혐기소화에서 사일리지 저장방법은 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 가용화를 위한 효율적인 전처리 방법으로 제안되고 있다^{26,27}. 따라서, 본 연구에서는 초본계 바이오매스인 잔디 예지물의 혐기소화 원료 가치를 평가하기 위하여 잔디 3종 (*Poa pratensis*, *Zoysia japonica*, *Agrostis stolonifera*)의 생화학적 메탄퍼텐셜을 측정하였으며, 사일리지 저장기간 (0, 30, 60, 90, 120, 180일)에 따른 잔디 예

지물의 생화학적 메탄퍼텐셜 변화를 분석하여 사일리지 저장기간이 잔디 예지물의 혐기소화에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시시료

본 연구에서는 골프장에서 발생하는 잔디 예지물의 메탄퍼텐셜 분석을 위해 2022년 7월 경기도 이천시 소재 골프장의 티잉 구역 (Teeing area), 페어웨이 (Fairway), 퍼팅 그린 (Putting green)에서 각각 왕포아풀 (Kentucky bluegrass; *Poa pratensis*; PP), 한국잔디 (Korean Lawn Grass; *Zoysia japonica*; ZJ), 애기겨이삭 (Bentgrass; *Agrostis stolonifera*; AS) 3종의 잔디 예지물을 채취하였다. 잔디 예지물을 이용한 사일리지 제조는 티잉 구역에서 채취한 *Poa pratensis* (PP)의 예지물을 이용하였으며, 잔디 사일리지는 밀폐된 플라스틱 재질의 용기에 257.98 (±7.19) kg/m³로 압축하여 0, 30, 60, 90, 120, 180일 동안 상온에서 저장하였다. 잔디 예지물 사일리지는 메탄퍼텐셜 분석을 위하여 저장기간이 경과한 후 개봉하여 각각의 시료를 열풍건조기를 이용하여 60°C에서 48시간 건조시킨 후 분쇄하여 분말 형태로 균질화하였다.

2.2. 이론적 메탄퍼텐셜 분석

이론적 메탄퍼텐셜 (Theoretical methane potential; B_{th}) 측정은 시료의 원소분석 결과를 바탕으로 Boyle의 유기물 분해 반응식 (Eq. 1)을 화학양론적으로 계산하였으며, Eq. 2를 이용하여 B_{th}를 산출하였다²⁸.

$$\begin{aligned}
 & C_a H_b O_c N_d S_e + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2}\right) H_2 O \\
 & \rightarrow \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4}\right) CH_4 \\
 & + \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4}\right) CO_2 + dNH_3 \\
 & + eH_2S \tag{Eq. 1}
 \end{aligned}$$

$$B_{th} (Nm^3/kg - VS_{added}) = 22.4 \times \left(\frac{(4a + b - 2c - 3d - 2e)/8}{12a + b + 16c + 14d + 32e} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

2.3. 생화학적 메탄퍼텐셜 (Biochemical methane potential; BMP) 시험

접종액은 경기도 이천에 위치하는 양돈슬러리와 음폐수를 7:3 (w/w)의 비율로 유입·처리하고 있는 20 m³/day 규모의 중온 (38°C) 혐기소화조에서 채취하였다. 채취한 접종액은 중온 (38°C) 조건의 회분식 혐기 반응기에서 2주간 배양하여 접종액 내 잔여 유기물과 바이오가스를 제거한 후 BMP 시험에 사용하였다. PP, ZJ, AS의 잔디 3종의 BMP 시험에 사용한 접종액의 이화학적 성상은 Table 1과 같으며, 저장기간별 잔디예지물 (PP) 사일리지의 BMP 시험에 사용한 접종액의 이화학적 성상은 Table 2와 같다. BMP 시험을 위한 회분식 혐기 반응기는 160mL serum bottle을 이용하였으며, 접종액에서 발생하는 바이오 가스 생산량을 보정하기 위하여 접종액 100mL를 분주한 회분식 혐기 반응기를 바탕시험으로 운영하였다. 기질과 접종액의 휘발성 고형물 (Volatile solid; VS)의 비율 (S/I ratio)이 0.1과 0.3으로 낮은 경우 바탕시험과 시험구의 접종액에서 유래하는 메탄생산량 차이로 인해 메탄퍼텐셜이 과대평가될 수 있는

반면²⁹⁾, 그보다 높은 S/I 비율에서는 유기물의 과부하로 인해 메탄퍼텐셜이 감소할 수 있다³⁰⁻³²⁾. 따라서 생화학적 메탄퍼텐셜 측정에 S/I 비율 0.5가 적합한 것으로 판단하였으며, 이를 기준으로 반응기에 접종액을 분주한 상태에서 기질을 투입하였다. 회분식 혐기 반응기의 운영에서 반응기 상부의 여유 공간 (Head space)은 N₂ 가스로 충전하여 혐기 상태를 유지하였으며, 준비한 반응기는 butyl rubber septum stopper와 aluminum crimp seal을 이용하여 완전히 밀폐시킨 후 중온 조건 (38°C)에서 90일 동안 운영하였다. 바이오가스 발생량은 수주차식 가스량 측정기를 사용하였으며, 발생 바이오가스는 Eq. 3과 같이 온도와 수증기압을 보정하여 표준상태 (0°C, 1기압)에서의 건조 가스 부피로 환산하여 누적 메탄생산 곡선을 구하였다³³⁾.

$$V_{dry\ gas} = V_{wet\ gas\ at\ T^\circ C} \times \frac{273}{(273 + T)} \times \frac{(P - P_T)}{760} \quad (\text{Eq. 3})$$

$V_{dry\ gas}$: 표준상태 (0 °C, 1기압)에서의 건조 가스의 부피 (mL)

T : 반응기의 운전온도 (°C)

Table 1. Chemical Composition of Inoculum Used for BMP Assay of the Three Grass Clippings of *Poa pratensis* (PP), *Zoysia japonica* (ZJ), and *Agrostis stolonifera* (AS)

Parameters	pH	TS ¹	VS ²	TKN ³	NH ₄ ⁺ -N ⁴	COD _{Cr} ⁵	SCOD _{Cr} ⁶	Alkalinity (as CaCO ₃)	TVFAs ⁷ (as acetate)
	mg/L								
Inoculum	8.10	29,244	16,400	6,372	5,236	30,400	19,020	20,167	178

¹ Total solid, ² Volatile solid, ³ Total kjeldahl nitrogen, ⁴ Ammonium nitrogen, ⁵ Chemical oxygen demand, ⁶ Soluble chemical oxygen demand,

⁷ Total volatile fatty acids.

Table 2. Chemical Composition of Inoculum Used for BMP Assay of Grass Clippings Silage of *Poa pratensis* (PP)

Parameters	pH	TS ¹	VS ²	TKN ³	NH ₄ ⁺ -N ⁴	COD _{Cr} ⁵	SCOD _{Cr} ⁶	Alkalinity (as CaCO ₃)	TVFAs ⁷ (as acetate)
	mg/L								
Inoculum	8.04	58,050	31,333	6,826	4,993	38,383	15,758	22,306	198

¹ Total solid, ² Volatile solid, ³ Total kjeldahl nitrogen, ⁴ Ammonium nitrogen, ⁵ Chemical oxygen demand, ⁶ Soluble chemical oxygen demand,

⁷ Total volatile fatty acids.

$V_{wet\ gas\ at\ T^{\circ}C}$: 반응기 운전온도 (38 °C)에서의 습윤 가스의 부피 (mL)

P : 가스의 부피측정 당시의 대기압 (mmHg) = 760 mmHg

P_T : T °C (38 °C)에서의 포화수증기압 (mmHg)

2.4. 화학적 특성 분석

바이오가스의 성분분석은 TCD (Thermal conductivity detector)가 장착된 Gas chromatography (Clarus 680, PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, USA)를 이용하였다. 컬럼은 HayesepQ packed column (3mm × 3m, 80 ~ 100 mesh size)을 이용하였다. 또한, 고순도 아르곤 (Ar) 가스를 이동상으로 사용하여 flow 30 mL/min의 운전 상태에서 주입부 (Injector) 온도 150°C, 컬럼부 (Column oven) 90°C, 검출부 (Detector) 150°C에서 분석하였다³⁴). 총 고형물 (Total solid, TS), 휘발성 고형물 (Volatile solid, VS), 화학적 산소 요구량 (Chemical oxygen demand, COD_{Cr}), 용해성 화학적 산소 요구량 (Soluble chemical oxygen demand, SCOD_{Cr}), 총 질소 (Total kjeldahl nitrogen, TKN), 암모니아성 질소 (Ammonium nitrogen, NH₄⁺-N), 알칼리도 (Alkalinity), 휘발성 지방산 (Total volatile fatty acids, TVFAs)은 표준분석법에 따라 분석하였다³⁵). 조단백질 (Crude protein, CP), 조섬유 (Crude fiber, CF), 조지방 (Ether extract, EE)은 AOAC³⁶) 방법에 따라 분석하였으며, 중성세제 불용성 섬유 (Neutral detergent fiber, NDF)와 산성세제 불용성 섬유 (Acid detergent fiber, ADF)는 Van Soest et al.³⁷) 방법에 따라 분석하였다. 또한, 세포벽의 결합단백질 (Bound protein, BP)은 Eq. 4를 이용하여 산출하였다³⁸).

$$BP = (ADF - CP) / 6.25 \quad (\text{Eq. 4})$$

BP : 결합단백질의 함량 (%)

ADF : 산성세제 불용성 섬유의 함량 (%)

CP : 조단백질의 함량 (%)

2.5. 분석 모델

2.5.1. Modified Gompertz model

본 연구에서는 유기물의 혐기적 분해 반응속도를

분석하기 위하여 BMP 시험을 통해 얻은 누적 메탄 생산 곡선을 modified Gompertz model (Eq. 5)로 최적화하였다.

$$M = P \times \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_m \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (\text{Eq. 5})$$

M : 누적 메탄생산량 (mL)

t : 혐기소화 기간 (days)

P : 최종메탄생산량 (mL)

e : exp(1)

R_m : 최대메탄생산속도 (mL/day)

λ : 지체성장시간 (days)

2.5.2. Parallel first-order kinetics model

본 연구에서 유기물의 혐기적 분해 특성을 파악하기 위하여 BMP 시험을 통해 얻은 누적 메탄생산 곡선을 parallel first-order kinetics model (Eq. 6)로 최적화하였으며, Eq. 6에서 B_t 는 시간 t 에서의 메탄생산량 (mL), B_u 는 최종메탄생산량 (mL), f_c 는 병렬 1차 반응 분배계수 (g/g), k_1 , k_2 는 각각 병렬 1차 반응 속도 상수 (Kinetic constant)이다³⁹). 또한, parallel first-order kinetics model을 이용하여 혐기소화 과정에서 분해되는 기질 중의 유기물 특성을 Eq. 7과 같이 생분해성 (Biodegradable) 유기물 (VS_B)과 난분해성 (Non-biodegradable) 유기물 (VS_{NB})로 정의하였으며, VS_B 는 Eq. 9과 같이 혐기소화 과정에서 미생물 반응 초기에 분해되는 이분해성 (Easily biodegradable) 유기물 (VS_e)과 혐기소화 과정에서 미생물 반응 후기에 천천히 분해되는 분해저항성 (Persistently biodegradable) 유기물 (VS_p)로 구분하여 정의하였다³³).

$$B_t = B_{\max} \left\{ 1 - f_c e^{-k_1 t} - (1 - f_c) e^{-k_2 t} \right\} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$VS_T = VS_B + VS_{NB} \quad (\text{Eq. 7})$$

VS_T : 총 휘발성고형물 (VS; volatile solid)의 함량 (g)

VS_B : 분해성 (Biodegradable) VS의 함량 (g)

$$VS_{NB} = VS_T \times \left(1 - \frac{B_{u-P}}{B_{th}} \right) \quad (\text{Eq. 8})$$

VS_{NB} : 난분해성 (Non-biodegradable) VS의 함량 (g)

B_{u-P} : parallel first-order kinetics model에 의한 생

화학적 메탄퍼텐셜 ($\text{Nm}^3\text{-CH}_4/\text{kg-VS}_{\text{added}}$)

B_{th} : 이론적 메탄퍼텐셜 ($\text{Nm}^3\text{-CH}_4/\text{kg-VS}_{\text{added}}$)

$$VS_B = VS_e + VS_p = f_e \times VS_B + (1 - f_e) VS_B \text{ (Eq. 9)}$$

VS_e : 이분해성 (Easily biodegradable) VS의 함량 (g)

VS_p : 분해저항성 (Persistently biodegradable) VS의 함량 (g)

f_e : 이분해성 (Easily biodegradable) 유기물 분배 계수 (g/g)

2.6. 통계 분석

본 연구에서 modified Gompertz model과 parallel first-order kinetics model의 최적화 정도는 평균 제곱근 편차 (Root Mean Square Deviation, RMSD)를 이용하여 평가하였으며, 회분식 혐기 반응기의 운전기 간별 모델의 최적화 정도를 비교하기 위하여 반응기 운전 전기 (0~59일)과 후기 (60~90일)로 나누어 RMSD를 분석하였다 (Eq. 10).

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [B(t) - B'(t)]^2} \quad \text{(Eq. 10)}$$

t : 혐기배양기간 (days)

B : 반응속도 모델에 의한 추정치

B' : 측정치

3. 결과 및 고찰

3.1. 잔디 예지물의 화학적 조성 특성

잔디 예지물 3종 (PP, ZJ, AS)의 화학적 성분 분석 결과는 Table 3과 같다. PP, ZJ, AS의 TS는 각각 972,123, 964,562, 982,472 mg/kg였으며, VS는 각각 687,732, 915,192, 335,757 mg/kg로 나타났다. 이때, TS 대비 VS의 함량비는 각각 70.8, 94.9, 34.2%로 나타나 잔디 예지물의 종류에 따라 VS 함량비가 큰 차이를 보였으며, ZJ의 VS 함량비가 가장 큰 것으로 나타났다. 일반적으로 잔디 예지물의 VS는 건물기 준으로 68.1 ~ 89.0%의 범위를 보이는 것으로 보고 되고 있다^{9,40-42}. AS는 일반적인 잔디 예지물의 VS 함량과 비교하여 크게 낮았으며, AS의 낮은 유기물 함량은 골프장 잔디 관리에서 과도한 수분스트레스 대응을 위해 규산질 비료 사용을 통해 토양 중의 규소 (Si) 성분을 체내에 다량으로 축적하도록 유도하는 생리적, 재배적 관리 특성에서 기인하는 것으로 보인다⁴³. CP는 PP, ZJ, AS에서 각각 20.8, 13.6, 12.2% 이고, EE는 각각 1.6, 1.1, 0.4%였다. 따라서 CP와 EE는 PP에서 가장 높고, AS에서 가장 낮았다. 반면, 리그닌 (Lignin), 셀룰로오스 (Cellulose), 헤미셀룰로오스 (Hemicellulose), 규소 (Silica) 등 식물의 세포벽 구성 물질 함량을 나타내는 NDF 함량은 PP, ZJ, AS에서 각각 67.6, 81.5, 85.8%로 나타나 AS에서 NDF의 함량이 가장 높았으며, 리그닌, 셀룰로오스, 규소 등의 세포벽 구성 물질을 나타내는 ADF 함량도 AS에서 가장 높은 것으로 나타났다. 생물학적 분해능이 낮은 세포벽의 결합단백질 (BP) 함량은 PP, ZJ,

Table 3. Physico-chemical Composition of Grass Clippings

Grass clippings	TS ¹	VS ²	TKN ³	NH ₄ ⁺ -N ⁴	CP ⁵	CF ⁶	EE ⁷	NDF ⁸	ADF ⁹	BP ¹⁰
	mg/kg				%					
PP ¹¹	972,123 (110) ¹²	687,732 (7,875)	33,256 (326)	490 (21)	20.8 (0.2)	12.9 (0.3)	1.6 (0.2)	67.6 (0.1)	39.7 (0.4)	3.0 (0.1)
ZJ ¹³	964,562 (630)	915,192 (520)	21,214 (959)	95 (12)	13.6 (0.1)	27.6 (0.3)	1.1 (0.0)	81.5 (0.4)	39.4 (0.1)	4.1 (0.0)
AS ¹⁴	982,472 (2,305)	335,757 (33,942)	18,267 (2,114)	402 (21)	12.2 (0.0)	64.1 (0.7)	0.4 (0.0)	85.8 (0.1)	73.2 (0.1)	9.8 (0.0)

¹ Total solid, ² Volatile solid, ³ Total kjeldahl nitrogen, ⁴ Ammonium nitrogen, ⁵ Crude protein, ⁶ Crude fiber, ⁷ Ether extract, ⁸ Neutral detergent fiber, ⁹ Acid detergent fiber, ¹⁰ Bound protein, ¹¹ *Poa pratensis*, ¹² Standard deviation, ¹³ *Zoysia japonica*, ¹⁴ *Agrostis stolonifera*.

AS에서 각각 3.0, 4.1, 9.8%로 AS에서 가장 많은 함량을 보였다.

잔디 예지물 (PP)의 사일리지 저장기간 (0, 30, 60, 90, 120, 180일)에 따른 이화학적 성분 분석 결과는 Table 4와 같다. 잔디 예지물 (PP)의 사일리지 저장기간 중 TS 대비 VS의 함량비는 특이한 변동을 보이지 않았으며, TKN, NH₄⁺-N, CP 함량은 사일리지 저장기간 120일까지는 큰 변동을 보이지 않았으나 180일에서 함량이 감소하였다. 이와 함께 세포벽 구성 물질을 나타내는 CF, NDF, ADF, BP 함량은 사일리지 저장기간 120일까지는 큰 변동을 보이지 않았으나 저장기간 180일에서 함량이 크게 증가하였다. 잔디 예지물의 사일리지 저장기간 180일에서 TKN, NH₄⁺-N, CP 함량 감소는 저장기간 중 단백질의 분해에 의한 것으로 예상되며, Kim et al.⁴⁴⁾도 벚짚 사일리지의 저장기간이 6개월에서 10개월로 증가함에 따라 CP가 6.8%에서 4.8%로 감소하였다는 연구결과를 보고한 바 있다. 또한, 잔디 사일리지에 관한 Patterson et al.⁴⁵⁾의 연구에서도 CP와 가용성 탄수화물 함량이 저장기간 0일차에서 각각 13.0%와 12.7%였으나, 56일차에서 각각 12.1%과 10.5%로 감소한 결과를 보인 바 있다. 특히, Song et al.⁴⁶⁾은 보리 사일리지에서 저장기간 2, 4, 6, 12개월로 경과함에 따라 NDF와 ADF가 증가한 것으로 보고하고 있어, 사

일리지 저장기간 중 세포벽 구성 물질의 함량이 증가하는 것으로 보인다. 이러한 결과로 보았을 때 사일리지 저장기간 동안 가용성 유기물이 미생물 발효를 위한 기질로 소비되었으며⁴⁷⁾, 가장 긴 저장에서 기질 이용가능성의 제한으로 나타나는 미생물 활성의 저하는 단백질 분해의 최종산물인 NH₄⁺-N의 급격한 감소를 유도한 것으로 생각된다⁴⁸⁾. 또한, 가용성 유기물의 분해로 수반되는 세포벽 구성 물질의 증가는 잔디 사일리지의 혐기소화에서 메탄생산에 불리한 요인으로 작용할 수 있다.

3.2. 잔디 예지물의 메탄퍼텐셜 분석

잔디 예지물 3종 (PP, ZI, AS)의 이론적 메탄퍼텐셜 (B_{th})은 각각 0.495, 0.491, 0.494 Nm³/kg-VS_{added}로 분석되었으며, 잔디 예지물 3종에서 비슷한 B_{th}를 보였다. BMP 시험을 통해 구한 누적 메탄생산 곡선을 modified Gompertz model과 parallel first-order kinetic model로 최적화한 곡선은 Fig. 1과 같으며, 이때, 모델별 매개변수는 각각 Table 5와 Table 6에 나타내었다. 본 연구에서 modified Gompertz model에 의한 B_{u-G}는 PP, ZI, AS에서 각각 0.316, 0.277, 0.247 Nm³/kg-VS_{added}이었으며, R_m은 각각 14.82, 8.77, 11.20 mL/day를 보였다. Parallel first-order kinetics model에 의한 B_{u-P}는 PP, ZI, AS에서 각각 0.330, 0.297, 0.261 Nm³/kg-VS_{added}

Table 4. Physico-chemical Composition According to the Storage Periods of Grass Clippings Silage of *Poa pratensis* (PP)

Storage period	TS ¹	VS ²	TKN ³	NH ₄ ⁺ -N ⁴	CP ⁵	CF ⁶	EE ⁷	NDF ⁸	ADF ⁹	BP ¹⁰
days	mg/kg				%					
0	972,123 (110) ¹²	687,732 (7,875)	33,256 (326)	490 (21)	20.8 (0.2)	12.9 (0.3)	1.6 (0.2)	67.6 (0.1)	39.7 (0.4)	3.0 (0.1)
30	961,167 (2,581)	660,627 (38,086)	31,559 (1,229)	751 (75)	19.7 (0.8)	13.0 (2.0)	2.9 (0.1)	65.5 (0.4)	42.7 (1.1)	3.7 (0.2)
60	978,797 (775)	625,579 (27,619)	32,754 (1,337)	569 (57)	20.5 (0.8)	14.6 (0.0)	3.0 (0.2)	66.2 (0.9)	44.6 (1.4)	3.9 (0.3)
90	974,650 (694)	698,804 (22,737)	33,944 (1,668)	914 (123)	21.2 (1.0)	16.5 (0.4)	2.6 (0.1)	65.8 (0.8)	38.3 (1.8)	2.7 (0.3)
120	975,031 (932)	710,789 (25,988)	34,134 (1,845)	796 (34)	21.3 (1.2)	16.3 (0.9)	2.8 (0.1)	65.1 (0.8)	38.0 (0.1)	2.7 (0.2)
180	976,178 (1,988)	669,876 (13,094)	25,059 (321)	266 (49)	15.7 (0.2)	18.5 (1.1)	1.1 (0.1)	77.1 (0.6)	54.7 (4.7)	6.2 (0.8)

¹ Total solid, ² Volatile solid, ³ Total kjeldahl nitrogen, ⁴ Ammonium nitrogen, ⁵ Crude protein, ⁶ Crude fiber, ⁷ Ether extract, ⁸ Neutral detergent fiber, ⁹ Acid detergent fiber, ¹⁰ Bound protein, ¹¹ *Poa pratensis*, ¹² Stanard deviation.

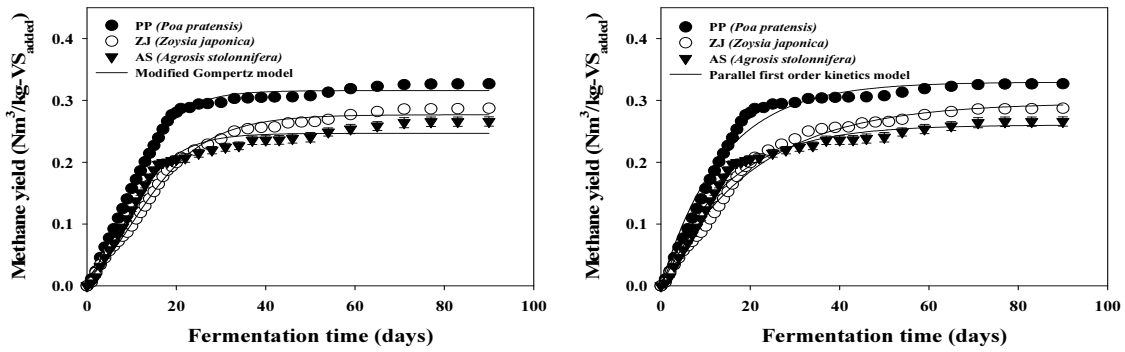


Fig. 1. Cumulative methane yield curves of grass clippings.

Table 5. Parameters by Modified Gompertz Model in the Anaerobic Digestion of Grass Clippings

Parameters	Unit	Grass clippings		
		PP ¹	ZJ ²	AS ³
B_{th} ⁴	Nm ³ /kg-VS _{added}	0.495	0.491	0.494
B_{u-G} ⁵	Nm ³ /kg-VS _{added}	0.316	0.277	0.247
VS _{r-G} ⁶	%	63.9	56.4	50.0
P ⁷	mL	259	227	202
R_m ⁸	mL/day	14.8	8.9	11.3
λ ⁹	day	1.1	0.7	1.1
	(0 ~ 90 day)	0.007	0.006	0.010
RMSD ¹⁰	(0 ~ 59 day)	0.006	0.006	0.008
	(60 ~ 90 day)	0.010	0.009	0.018

¹ *Poa pratensis*, ² *Zoysia japonica*, ³ *Agrostis stolonifera*, ⁴ Theoretical methane potential, ⁵ Biochemical methane potential by modified Gompertz model, ⁶ Ratio of degradation (B_{u-G}/B_{th}), ⁷ Cumulative methane production, ⁸ Maximum methane production rate, ⁹ Lag growth phase time, ¹⁰ Root mean square deviation according to fermentation time.

Table 6. Parameters by Parallel First-order Kinetics Model in the Anaerobic Digestion of Grass Clippings

Parameters	Unit	Grass clippings		
		PP ¹	ZJ ²	AS ³
B_{th} ⁴	Nm ³ /kg-VS _{added}	0.495	0.491	0.494
B_{u-P} ⁵	Nm ³ /kg-VS _{added}	0.330	0.297	0.261
VS _{r-P} ⁶	%	66.6	60.4	52.7
B_{max} ⁷	mL	270	243	214
f_c ⁸	-	0.558	0.620	0.668
k_1 ⁹	-	0.074	0.050	0.070
k_2 ¹⁰	-	0.073	0.048	0.067
VS _B ¹¹	VS _e ¹²	37.2	37.4	35.2
	VS _p ¹³	29.4	23.0	17.5
	VS _{NB} ¹⁴	33.4	39.6	47.3
	(0 - 90 day)	0.016	0.010	0.012
RMSD ¹⁵	(0 - 59 day)	0.017	0.011	0.013
	(60 - 90 day)	0.003	0.004	0.005

¹ *Poa pratensis*, ² *Zoysia japonica*, ³ *Agrostis stolonifera*, ⁴ Theoretical methane potential, ⁵ Biochemical methane potential by parallel first-order kinetics model, ⁶ Ratio of degradation (B_{u-P}/B_{th}), ⁷ Maximum methane production, ⁸ Distribution coefficient of the parallel first-order kinetics model, ^{9,10} Kinetic constant, ¹¹ Biodegradable volatile solid, ¹² Easily biodegradable volatile solid, ¹³ Persistent biodegradable volatile solid, ¹⁴ Non-biodegradable volatile solid, ¹⁵ Root mean square deviation according to fermentation time.

으로 도출되었다. 따라서 PP의 잔디 예지물이 메탄 생산을 위한 혐기소화 원료로서 가장 적합한 것으로 평가되었다. 이러한 잔디 예지물 (PP, ZJ, AS)의 B_u 는 Triolo et al.⁴⁹⁾가 잔디 예지물의 혐기소화를 통해 보고한 0.289 ~ 0.389 Nm³/kg-VS_{added}의 B_u 범위와 유사한 것으로 나타났다. 특히, 본 연구에서 PP의 NDF, ADF, BP 함량은 각각 67.6, 39.7, 3.0%였으며, ZJ의 NDF, ADF, BP 함량은 각각 81.5, 39.4, 4.1%, AS의 NDF, ADF, BP 함량은 각각 85.8, 73.2, 9.8%로 나타나 잔디 예지물의 NDF, ADF, BP 함량이 증가할수록 메탄퍼텐셜은 뚜렷하게 감소하는 경향을 보였다. 여러 연구자들은 초본계 바이오매스의 혐기소화에서 세포벽 구성 물질 (ADF, NDF, BP)이 낮은 메탄퍼텐셜을 유도하는 것으로 보고하고 있으며, 특히, 세포벽을 구성하는 리그닌 성분은 혐기소화과정에서 셀룰로오스의 분해를 크게 저해하는 것으로 보고하고 있다⁵⁰⁻⁵²⁾. 따라서, 본 연구에서 AS의 잔디 예지물의 높은 ADF, NDF, BP 함량이 낮은 메탄생산을 유도한 것으로 판단된다.

본 연구에서는 modified Gompertz model과 parallel first-order kinetics model의 두 개의 반응속도 모델을 적용하여 BMP 시험을 통해 얻은 누적 메탄생산 곡선을 최적화하였다. 두 모델은 모두 유기물의 생화학적인 메탄퍼텐셜 (B_u)에 관한 정보를 얻을 수 있으며, 일반적으로 modified Gompertz model은 회분식 혐기 반응기에서 메탄생산 초기 λ 와 R_m 을 추정하는데 효과적이고, parallel first-order kinetics model은 유기물의 혐기적 분해과정에서 유기물의 분해 특성을 이해할 수 있는 장점이 있다. 두 모델의 최적화도 비교를 위한 평균제곱근편차 (RMSD)는 회분식 혐기 반응기의 전체 운전기간 (0 ~ 90일) 중에서 modified Gompertz model의 경우 잔디 예지물 (PP, ZJ, AS)에 대하여 0.006 ~ 0.010의 범위를 보였으며, parallel first-order kinetics model의 경우 0.010 ~ 0.016를 보여 modified Gompertz model의 최적화도가 높은 것으로 나타났다. 그러나 회분식 혐기 반응기의 운전 전기 (0 ~ 59일)에는 modified Gompertz model의 RSMD가 0.006 ~ 0.008를 보였으며, parallel first-order kinetics model의 RSMD는 0.011 ~ 0.017을 보였다. 따라서 잔디 예지물의 회분식 혐기소화에서

운전 전기 (0 ~ 59일)에는 modified Gompertz model의 최적화도가 높았으며, 반대로, 회분식 혐기 반응기의 운전 후기에는 modified Gompertz model의 RSMD가 0.009 ~ 0.018, parallel first-order kinetics model의 RSMD는 0.003 ~ 0.005로 나타나 parallel first-order kinetics model의 최적화도가 높았다. 따라서, 잔디 예지물의 혐기소화에서 회분식 혐기 반응기의 운전 전기의 반응속도 특성을 나타내는 λ 와 R_m 은 modified Gompertz model을 이용하여 추정하는 것이 합리적인 것으로 평가되었으며, 회분식 혐기 반응기의 후기에 나타나는 생화학적 메탄퍼텐셜 (B_u) 수치는 parallel first-order kinetics model을 이용하는 것이 더욱 효과적인 것으로 평가되었다.

잔디 예지물 (PP, ZJ, AS)의 회분식 혐기소화에서 유기물의 분해 특성을 분석하여 VS_c, VS_p, VS_{NB} 함량을 추정하였다. PP, ZJ, AS의 잔디 예지물의 VS_c 함량은 각각 37.2, 37.4, 35.2%로 나타났으며, VS_p 함량은 각각 29.4, 23.0, 17.5%이었다. 따라서 잔디 예지물 (PP, ZJ, AS)의 혐기소화에서 메탄으로 전환이 가능한 유기물 (VS_B) 함량은 PP 66.6%, ZJ 60.4%, AS 52.7%로 평가되었다. 반면, PP, ZJ, AS의 난분해성 유기물 (VS_{NB}) 함량은 각각 33.4, 39.6, 47.3%로 PP의 잔디 예지물의 VS_{NB} 함량이 가장 낮은 것으로 평가되었다. 일반적으로 단백질은 탄수화물보다 혐기분해속도가 느리며, 혐기소화과정에서 단백질의 분해는 초기 빠른 분해단계와 두 번째 느린 분해단계를 거치는 것으로 알려져 있다^{53,54)}. 초기에 분해되는 단백질은 이분해성의 형태이며, 세포벽의 섬유질과 결합된 형태의 단백질은 혐기소화에서 분해 저항성을 가지게 된다. 따라서 NDF, ADF, BP는 회분식 혐기소화 후기에 서서히 분해되는 특성을 가진다. 따라서, 본 연구의 잔디 예지물 (PP, ZJ, AS) 혐기소화 과정에서 약 50일이 경과한 후 메탄생산이 지속적으로 증가하는 것은 이들 세포벽 구성 물질의 점진적인 분해에서 기인하는 것으로 생각된다.

3.3. 잔디 사일리지 저장기간에 따른 메탄생산 영향

사일리지 저장기간별 잔디 예지물의 메탄생산 특성을 평가하기 위하여 잔디 예지물 (PP, ZJ, AS) 중

에서 생화학적 메탄퍼텐셜이 가장 높은 것으로 평가된 PP의 잔디 예지물을 이용하여 사일리지를 제조하고, 저장기간 0, 30, 60, 90, 120, 180일에서 메탄퍼텐셜을 분석하였다. 반응속도 모델별 최적화 곡선은 Fig. 2와 같으며, 모델별 매개변수는 Table 7과 Table 8과 같다. 본 연구에서 modified Gompertz model을 이용하여 도출한 메탄퍼텐셜 (B_{u-G})은 0, 30, 60, 90, 120, 180일의 저장기간에서 각각 0.245, 0.221, 0.212, 0.217, 0.219, 0.198 $Nm^3/kg-VS_{added}$ 로 나타났으며, 저장기간의 증가는 메탄퍼텐셜을 감소시키는 경향을 보였다. R_m 도 0, 30, 60, 90, 120, 180일의 저장기간에서 각각 19.17, 16.18, 14.55, 15.48, 15.16, 14.27 mL/day로 저장기간의 증가와 함께 R_m 의 감소 경향을 보였다. 반면에 λ 는 저장기간 0일 2.78 day에서 60일 1.21 day까지 감소하였으나, 이후 저장기

간 90일 1.54 day에서 180일 1.86 day로 증가하였다. 일반적으로 초본계 바이오매스의 사일리지 저장은 세포벽 구성 물질인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 분해작용을 향상시키는 것으로 알려져 있다^{25,55}. 따라서 60일까지의 잔디 사일리지 저장기간 중에는 세포벽 구성 물질의 분해로 인하여 일시적으로 잔디 예지물 사일리지의 이분해성 유기물 분포가 증가하여 λ 의 단축 효과를 나타낸 것으로 보이며, 잔디 사일리지 저장기간 90일 이후에는 세포벽 구성 물질의 분해작용이 서서히 완화된면서 λ 의 단축 효과가 작아지는 것으로 추정된다. Parallel first-order kinetics model을 이용하여 구한 메탄퍼텐셜 (B_{u-P})은 0, 30, 60, 90, 120, 180일의 저장기간에서 각각 0.269, 0.244, 0.235, 0.239, 0.242, 0.217 $Nm^3/kg-VS_{added}$ 으로 modified Gompertz model을 적용하여 얻은 잔디 사

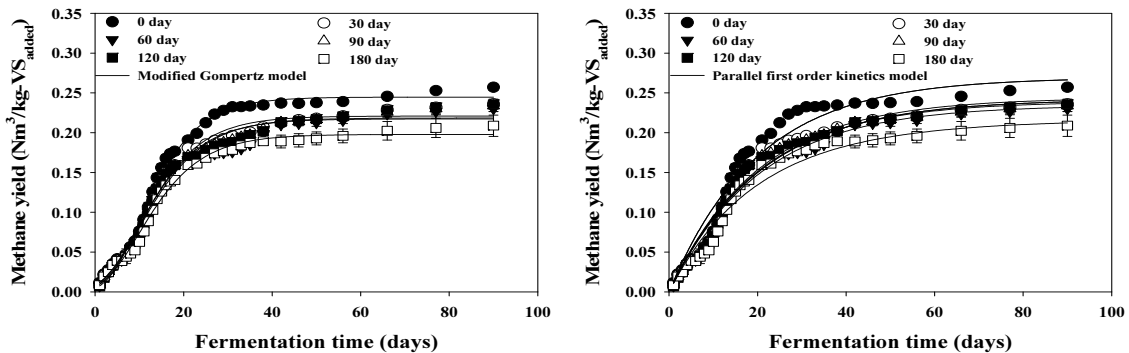


Fig. 2. Cumulative methane yield curves by storage periods in the anaerobic digestion of grass clippings silage.

Table 7. Parameters by Modified Gompertz Model by Storage Period in the Anaerobic Digestion of Grass Clippings Silage

Parameters	Storage periods	Storage period (Days)						
		0	30	60	90	120	180	
B_{th}^1	$Nm^3/kg-VS_{added}$	0.495						
B_{u-G}^2	$Nm^3/kg-VS_{added}$	0.245	0.221	0.212	0.217	0.219	0.198	
Modified Gompertz model	VS_{r-G}^3	%	49.5	44.6	42.8	43.9	44.2	40.0
	P^4	mL	383	346	332	341	342	310
	R_m^5	mL/day	19.2	16.2	14.6	15.5	15.2	14.3
	λ^6	day	2.8	2.0	1.2	1.5	1.6	1.9
RMSD ⁷	(0 - 90 day)		0.007	0.008	0.011	0.008	0.009	0.141
	(0 - 59 day)	-	0.007	0.007	0.010	0.008	0.008	0.133
	(60 - 90 day)		0.009	0.012	0.015	0.013	0.014	0.206

¹ Theoretical methane potential, ² Biochemical methane potential by modified Gompertz model, ³ Ratio of degradation (B_{u-G}/B_{th}), ⁴ Cumulative methane production, ⁵ Maximum methane production rate, ⁶ Lag growth phase time, ⁷ Root mean square deviation according to fermentation time.

Table 8. Parameters of Parallel First-order Kinetics Model by Storage Period in the Anaerobic Digestion of Grass Clippings Silage

Parameters	Storage periods	Storage period (Days)					
		0	30	60	90	120	180
B_{th}^1	$Nm^3/kg-VS_{added}$	0.495					
B_{u-p}^2	$Nm^3/kg-VS_{added}$	0.269	0.244	0.235	0.239	0.242	0.217
VS_{r-p}^3	%	54.4	49.3	47.4	48.4	48.9	43.8
B_{max}^4	mL	422	382	368	375	379	340
f_c^5	-	0.582	0.567	0.621	0.542	0.552	0.578
k_1^6	-	0.051	0.050	0.051	0.051	0.049	0.062
k_2^7	-	0.048	0.049	0.047	0.048	0.048	0.035
VS_B^8	$\frac{VS_e^9}{VS_p^{10}}$	31.7	28.0	29.4	26.2	27.0	25.3
	%	22.7	21.4	18.0	22.2	21.9	18.5
VS_{NB}^{11}		45.6	50.6	52.6	51.6	51.1	56.2
RMSD ¹²	(0 - 90 day)	0.018	0.014	0.012	0.012	0.012	0.013
	(0 - 59 day)	0.019	0.014	0.013	0.013	0.013	0.014
	(60 - 90 day)	0.011	0.006	0.002	0.004	0.004	0.003

¹ Theoretical methane potential, ² Biochemical methane potential by parallel first-order kinetics model, ³ Ratio of degradation (B_{u-p}/B_{th}), ⁴ Maximum methane production, ⁵ Distribution coefficient of the parallel first-order kinetics model, ^{6,7} Kinetic constant, ⁸ Biodegradable volatile solid, ⁹ Easily biodegradable volatile solid, ¹⁰ Persistent biodegradable volatile solid, ¹¹ Non-biodegradable volatile solid, ¹² Root mean square deviation according to fermentation time.

일리지의 저장기간별 B_{u-G} 와 동일한 경향을 나타내었다. 앞에서 서술한 바와 같이, parallel first-order kinetics model이 회분식 혐기 반응기의 후기에 나타나는 생화학적 메탄퍼텐셜 (B_u) 수치를 더욱 효과적으로 평가하는 것으로 나타났다.

본 연구에서 잔디 예지물 사일리지 저장기간 0일과 비교하여 180일에서 생화학적 메탄퍼텐셜은 약 19% 감소하였다. 잔디 예지물 사일리지의 저장기간별 화학적 구성을 보면 (Table 4), 잔디 예지물 사일리지 저장 초기 (0일) NDF, ADF, BP 함량은 각각 67.59, 39.68, 3.02%인 반면, 후기 (180일)에는 각각 77.12, 54.65, 6.24%로 나타나 잔디 예지물 사일리지에서 세포벽 구성 물질의 함량이 크게 증가하였다. 따라서, 180일간 저장한 잔디 예지물 사일리지에서 나타난 낮은 메탄퍼텐셜은 세포벽 구성 물질의 함량 증가로 인한 영향으로 평가된다. 이러한 결과는 다른 초본계 바이오매스의 사일리지 저장에서도 나타나고 있으며, 옥수수 사일리지에서 저장기간 44일에 메탄퍼텐셜이 0일 대비 13.31%까지 감소하였다는 Neureiter et al.⁵⁶⁾의 보고와 잔디 사일리지 저장기

간 180일에 메탄생산량이 12 ~ 29% 감소하였다는 Pakarinen et al.⁵⁷⁾의 보고가 있다. 그러나, 초본계 바이오매스를 건초, 헤일리지 형태로 저장하는 경우와 비교하였을 때, Luna-deRisco et al.⁵⁸⁾은 잔디 사일리지 저장이 건초 및 헤일리지 저장보다 약 10%의 높은 메탄퍼텐셜을 나타낸 것으로 보고하고 있어, 잔디 예지물의 사일리지 저장은 메탄생산성을 떨어뜨리나, 건초 및 헤일리지 저장과 비교해서는 상대적으로 메탄생산성을 높이는 저장방법으로 평가된다. 특히, Degola et al.⁵⁹⁾은 사료작물의 사일리지 저장에서 NDF 함량이 건초 및 헤일리지 저장과 비교하여 24 ~ 48%까지 낮았다고 보고하고 있어, 사일리지 저장은 건초 및 헤일리지 저장과 비교하여 세포벽 구성 물질의 함량 증가를 억제할 수 있는 저장방법으로 평가된다. 잔디 예지물 사일리지의 회분식 혐기소화에서 저장기간별 유기물의 분해 특성을 분석하여 VS_e , VS_p , VS_{NB} 함량을 추정하였다. VS_e 함량은 잔디 예지물 사일리지 저장기간 0일 31.7%에서 저장기간 180일 25.3%로 감소하였으며, VS_p 함량도 저장기간 0일 22.7%에서 저장기간 180일 18.5%로 감

소하였다. 따라서, VS_B 함량은 저장기간 0일 54.4%에서 180일 43.8%로 감소하였다. 반면, VS_{NB} 함량은 저장기간 0일 45.6%에서 저장기간 180일 56.2%로 증가하는 것으로 나타났다.

잔디 예지물 사일리지의 혐기소화에서 저장기간 외에도 사일리지의 총고형물 (TS) 함량, 전처리 여부, 잔류농약 등의 함량 등이 메탄생산에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. Pakarinen et al.⁵⁷⁾은 사일리지 저장에서 잔디의 TS 함량이 낮을수록 원료의 메탄수율을 보존하는데 효과적인 것으로 보고하였으며, 생분해성이 낮아 혐기소화 공정의 가수분해 속도를 저하시키는 리그닌 성분은 리그닌 분해 효소 첨가를 통해 리그노셀룰로오스의 가수분해를 촉진할 수 있다는 연구결과도 보고되고 있다⁶⁰⁻⁶²⁾. 또한, Nussbaum⁶³⁾은 이형발효 유산균 (Heterofermentative lactic acid bacteria) 첨가를 통해 호밀풀 사일리지에서 메탄생산량을 증가시킨 바 있다. 이외에도, 잔디 사일리지에 NaOH 용액을 첨가하여 리그닌의 효율적인 분해를 유도하고, 메탄 수율을 향상시킨 보고도 있다^{64,65)}. 특히, 골프장 잔디의 경우, 잔디 예지물에 잔류하는 농약 성분은 혐기소화에 관여하는 미생물의 활성도를 감소시키는 독성물질로 작용할 수 있다⁶⁶⁻⁶⁸⁾. 따라서, 잔디 예지물을 효율적으로 혐기소화하기 위해서는 사일리지 저장 방식외에도 사일리지 제조과정에서 초기 수분함량, 효소 또는 알칼리 처리와 같은 전처리 방법, 잔류 농약에 의한 혐기소화 저해 영향 등에 관한 추가적인 연구가 요구된다.

4. 결론

본 연구에서는 셀룰로오스계 바이오매스인 잔디 예지물 (*Poa pratensis*, PP; *Zoysia japonica*, ZJ; *Agrostis stolonifera*, AS)의 혐기소화를 위하여 생화학적인 메탄퍼텐셜을 분석하였으며, 잔디 예지물 (PP)의 사일리지 저장기간 (0, 30, 60, 90, 120, 180일)이 혐기소화에 미치는 영향을 평가하였다. 본 연구에서는 modified Gompertz model과 parallel first-order kinetics model의 두 개의 반응속도 모델을 적용하여 BMP 시험을 통해 얻은 누적 메탄생산 곡선을 최적

화하였다. 이때, modified Gompertz model은 잔디 예지물의 혐기소화 전기의 반응속도 특성 (λ 와 R_m)을 나타내는데 높은 최적화도를 보였으며, parallel first-order kinetics model은 혐기소화 후기에 나타나는 생화학적인 메탄퍼텐셜 ($B_{u,p}$)에 대한 높은 최적화도를 보였다. PP, ZJ, AS에서 R_m 은 각각 14.82, 8.77, 11.20 mL/day이었고, λ 는 각각 1.1, 0.7, 1.1일로 나타났으며, $B_{u,p}$ 는 PP, ZJ, AS에서 각각 0.330, 0.297, 0.261 $Nm^3/kg-VS_{added}$ 으로 PP의 잔디 예지물의 혐기소화 이용 효율이 우수한 것으로 평가되었다. PP의 잔디 예지물 사일리지의 저장기간별 메탄퍼텐셜 ($B_{u,p}$)은 0, 30, 60, 90, 120, 180일의 저장기간에서 각각 0.269, 0.244, 0.235, 0.239, 0.242, 0.217 $Nm^3/kg-VS_{added}$ 으로 나타나 잔디 예지물 사일리지 저장기간 0일과 비교하여 180일에서 생화학적인 메탄퍼텐셜은 약 19% 감소하였다. 잔디 예지물 사일리지의 저장기간별 화학적 구성을 보면, 잔디 예지물 사일리지 저장 초기 (0일) NDF, ADF, BP 함량은 각각 67.59, 39.68, 3.02%인 반면, 후기 (180일)에는 각각 77.12, 54.65, 6.24%로 나타나 잔디 예지물 사일리지에서 세포벽 구성 물질의 함량이 크게 증가하여 잔디 예지물의 사일리지 저장기간 중 세포벽 구성 물질의 함량 증가는 메탄생산 효율을 낮추는 것으로 예상된다. 따라서 잔디 예지물을 효율적으로 혐기소화하기 위해서는 사일리지 저장 방식 외에도 사일리지 제조과정에서 초기 수분함량, 효소 또는 알칼리 처리와 같은 전처리 방법, 잔류 농약에 의한 혐기소화 저해 영향 등에 관한 추가적인 연구가 요구된다.

사 사

본 연구는 농림축산식품부 및 농림식품기술기획평가원의 지원을 받아 수행되었습니다 (과제번호 : 321091-3).

References

1. Uddin, M. M., and Wright, M. M., "Anaerobic

- digestion fundamentals, challenges, and technological advances”, *Physical Sciences Reviews*. (2022).
2. ME (Ministry of Environment), “Status of organic waste biogasification facilities in 2021”. (2022).
 3. Yoon, Y., Kim, C., Kim, Y., and Park, H., “The economical evaluation of biogas production facility of pig waste”, *Korean Journal of Agricultural Management and Policy*, 36(1), pp. 137~157. (2009).
 4. Lim, J. H., and Park, Y. D., “The investigation of methane production by agricultural byproducts”, RDA (Rural Development Administration), 15, pp. 102~113. (1983).
 5. Yoo, J. S., Kim, C. H., and Yoon, Y. M., “Biochemical methane potential analysis for anaerobic digestion of giant miscanthus (*Miscanthus sacchariflorus*)”, *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 36(1), pp. 29~35. (2017).
 6. Kim, T. B., Shin, K. S., An, J. H., and Yoon, Y. M., “A Study on the Analysis of the Biochemical Methane Potential of the Kenaf (*Hibiscus cannabinus*)”, *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 54(2), pp. 161~173. (2021).
 7. Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Zollitsch, W., Mayer, K., and Gruber, L., “Biogas production from maize and dairy cattle manure—influence of biomass composition on the methane yield”, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 118(1-4), pp. 173~182. (2007).
 8. Nabil Abdalla, S. B., “Horst Fehrenbach, Susanne Köppen, Tim Janosch Staigl, Biomethane in Europe”, IFEU (Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg gGmbH). (2022).
 9. Wang, S., Tao, X., Zhang, G., Zhang, P., Wang, H., Ye, J., Li, F., Zhang, Q., and Nabi, M., “Benefit of solid-liquid separation on volatile fatty acid production from grass clipping with ultrasound-calcium hydroxide pretreatment”, *Bioresource Technology*, 274, pp. 97~104. (2019).
 10. KCA (Korea Consumer Agency), “Survey on golf course usage”. (2022).
 11. KGBA (Korea Golf Course Business Association), “National golf course user status in 2022”. (2023).
 12. Ham, E. S., “A study on the composting of grass clippings from golf courses at Jeju island”, Graduate School of Industry Jeju National University. (2009).
 13. Choi, H. H., Kang, Y. Y., Kim, W. I., and Oh, G. J., “Prediction of generation and estimation of recycling on waste artificial turf”, *Journal of Korea Society of Waste Management*, 31(5), pp. 526~534. (2014).
 14. Benjamin, M. M., Woods, S. L., and Ferguson, J. F., “Anaerobic toxicity and biodegradability of pulp mill waste constituents”, *Water Research*, 18(5), pp. 601~607. (1984).
 15. Yu, H. W., Samani, Z., Hanson, A., and Smith, G., “Energy recovery from grass using two-phase anaerobic digestion”, *Waste Management*, 22(1), pp. 1~5. (2002).
 16. Amon, T., Kryvoruchko, V., Amon, B., Zollitsch, W., and Pötsch, E., “Biogas production from maize and clover grass estimated with the methane energy value system”, in *Proceedings of the Conference, Engineering the Future (AgEng’04)*. (2004).
 17. Mahnert, P., Heiermann, M., and Linke, B., “Batch- and semi-continuous biogas production from different grass species”. (2005).
 18. Cirne, D., Lehtomäki, A., Björnsson, L., and Blackall, L., “Hydrolysis and microbial community analyses in two-stage anaerobic digestion of energy crops”, *Journal of Applied Microbiology*, 103(3), pp. 516~527. (2007).
 19. Wang, G., “Biogas production from energy crops and agriculture residues”. (2010).
 20. Murphy, J., Braun, R., Weiland, P., and Wellinger, A., “Biogas from crop digestion”, *IEA Bioenergy Task*, 37(37), pp. 1~23. (2011).
 21. Nizami, A., Orozco, A., Groom, E., Dieterich, B., and Murphy, J., “How much gas can we get from grass?”, *Applied Energy*, 92, pp. 783~790. (2012).

22. Ahn, J. H., Gillespie, A., and Shin, S. G., "Biogas potential estimation for mono-and co-digestion of cow manure and waste grass", *Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association*, 28(1), pp. 15~25. (2020).
23. RDA (Rural Development Administration), "Roughage (Agricultural Technology Guide 91)". (2022).
24. Weiland, P., "Biogas production: Current state and perspectives", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4), pp. 849~860. (2010).
25. Digman, M. F., Shinnars, K. J., Casler, M. D., Dien, B. S., Hatfield, R. D., Jung, H.-J. G., Muck, R. E., and Weimer, P. J., "Optimizing on-farm pretreatment of perennial grasses for fuel ethanol production", *Bioresource Technology*, 101(14), pp. 5305~5314. (2010).
26. Schumacher, B., Wedwitschka, H., Hofmann, J., Denysenko, V., Lorenz, H., and Liebetau, J., "Disintegration in the biogas sector-Technologies and effects", *Bioresource Technology*, 168, pp. 2~6. (2014).
27. Gallegos, D., Wedwitschka, H., Moeller, L., Zehnsdorf, A., and Stinner, W., "Effect of particle size reduction and ensiling fermentation on biogas formation and silage quality of wheat straw", *Bioresource Technology*, 245(1), pp. 216~224. (2017).
28. Boyle, W., "Energy recovery from sanitary landfills-a review", *Microbial Energy Conversion*, pp. 119~138. (1977).
29. Kim, S. H., Kim, H., Oh, S. Y., Kim, C. H., and Yoon, Y. M., "Effect of substrate to inoculum ratio on biochemical methane potential in the thermal pretreatment of piggery sludge", *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 45(4), pp. 532~539. (2012).
30. Hashimoto, A. G., "Effect of inoculum/substrate ratio on methane yield and production rate from straw", *Biological Wastes*, 28(4), pp. 247~255. (1989).
31. Raposo, F., Borja, R., Rincon, B., and Jimenez, A., "Assessment of process control parameters in the biochemical methane potential of sunflower oil cake", *Biomass and Bioenergy*, 32(12), pp. 1235~1244. (2008).
32. Lee, K. Y., Lee, H. D., and Kong, M. S., "Effect of substrate/inoculum ratio on batch anaerobic digestion of food waste leachate", *The Society of Convergence Knowledge*, 4(2), pp. 37~41. (2016).
33. Oh, S. Y., and Yoon, Y. M., "Energy recovery efficiency of poultry slaughterhouse sludge cake by hydrothermal carbonization", *Energies*, 10(11), pp. 1876. (2017).
34. Sørensen, A. H.-N., MargretheAhring, Birgitte K., "Kinetics of lactate, acetate and propionate in unadapted and lactate-adapted thermophilic, anaerobic sewage sludge: the influence of sludge adaptation for start-up of thermophilic UASB-reactors", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 34(6), pp. 823~827. (1991).
35. APHA (American Public Health Association), "Standard methods for the examination of water and wastewater". (1998).
36. AOAC (Association of official analytical chemists), *Association of official analytical chemists*, 18th ed.. (2007).
37. Van Soest, P. V., Robertson, J. B., and Lewis, B. A., "Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition", *Journal of Dairy Science*, 74(10), pp. 3583~3597. (1991).
38. Undersander, D., Mertens, D., and Thiex, N., "Forage analyses", *Information Systems Division, National Agricultural Library (United States of America) NAL/USDA*, pp. 10301. (1993).
39. Rao, M., SPSingh, AKSodha, MS., "Bioenergy conversion studies of the organic fraction of MSW: assessment of ultimate bioenergy production potential of municipal garbage", *Applied Energy*, 66(1), pp. 75~87. (2000).

40. Yu, L., Bule, M., Ma, J., Zhao, Q., Frear, C., and Chen, S., "Enhancing volatile fatty acid (VFA) and bio-methane production from lawn grass with pretreatment", *Bioresource Technology*, 162, pp. 243~249. (2014).
41. Fitamo, T., Boldrin, A., Boe, K., Angelidaki, I., and Scheutz, C., "Co-digestion of food and garden waste with mixed sludge from wastewater treatment in continuously stirred tank reactors", *Bioresource Technology*, 206, pp. 245~254. (2016).
42. Edwiges, T., Bastos, J. A., Alino, J. H. L., Frare, L. M., and Somer, J. G., "Comparison of various pretreatment techniques to enhance biodegradability of lignocellulosic biomass for methane production", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), pp. 103495. (2019).
43. Kim, Y.-S., Lee, C.-E., and Lee, G.-J., "Growth and quality changes of creeping bentgrass by application of liquid fertilizer containing silicate", *Weed and Turfgrass Science*, 5(3), pp. 170~176. (2016).
44. Kim, J. G., Chung, U. S., Seo, S., Park, G. j., and Yoon, S. h., "Effect of storing method and film layers on the quality of round baled fresh rice straw silage", *Journal of The Korean Society of Grassland and Forage Science*, 21(2), pp. 75~80. (2001).
45. Patterson, D., Mayne, C., Gordon, F., and Kilpatrick, D., "An evaluation of an inoculant/enzyme preparation as an additive for grass silage for dairy cattle", *Grass and Forage Science*, 52(3), pp. 325~335. (1997).
46. Song, T. H., Park, T. I., Park, H. H., Kim, Y. K., Park, J. C., Kang, C. S., Son, J. H., Kim, K. H., Cheong, Y. K., and Oh, Y. J., "Effect of film layers and storing period on the fermentation quality of whole crop barley silage", *Journal of The Korean Society of Grassland and Forage Science*, 35(1), pp. 6~11. (2015).
47. Aloba, T. A., Corea, E. E., Mendoza, M., Dickhoefer, U., and Castro-Montoya, J., "Effects of ensiling length and storage temperature on the nutritive value and fibre-bound protein of three tropical legumes ensiled alone or combined with sorghum", *Animal Feed Science and Technology*, 283, pp. 115172. (2022).
48. Heron, S. J., Edwards, R. A., and McDonald, P., "Changes in the nitrogenous components of gamma-irradiated and inoculated ensiled ryegrass", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 37(10), pp. 979~985. (1986).
49. Triolo, J. M., Pedersen, L., Qu, H., and Sommer, S. G., "Biochemical methane potential and anaerobic biodegradability of non-herbaceous and herbaceous phytomass in biogas production", *Bioresource Technology*, 125, pp. 226~232. (2012).
50. Bühle, L., Hensgen, F., Donnison, I., Heinsoo, K., and Wachendorf, M., "Life cycle assessment of the integrated generation of solid fuel and biogas from biomass (IFBB) in comparison to different energy recovery, animal-based and non-refining management systems", *Bioresource Technology*, 111, pp. 230~239. (2012).
51. Behera, S., Arora, R., Nandhagopal, N., and Kumar, S., "Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, pp. 91~106. (2014).
52. Khan, M. U., and Ahring, B. K., "Lignin degradation under anaerobic digestion: Influence of lignin modifications-A review", *Biomass and Bioenergy*, 128, pp. 105325. (2019).
53. Shao, L., Wang, T., Li, T., Lü, F., and He, P., "Comparison of sludge digestion under aerobic and anaerobic conditions with a focus on the degradation of proteins at mesophilic temperature", *Bioresource Technology*, 140, pp. 131~137. (2013).
54. Yang, G., Zhang, P., Zhang, G., Wang, Y., and Yang, A., "Degradation properties of protein and carbohydrate during sludge anaerobic digestion",

- Bioresource Technology, 192, pp. 126~130. (2015).
55. Kung Jr, L., Stokes, M. R., and Lin, C., "Silage additives", *Silage Science and Technology*, 42, pp. 305~360. (2003).
 56. Neureiter, M. S., J Teixeira PereiraLopez, C PerezPichler, HKirchmayr, RBraun, R., "Effect of silage preparation on methane yields from whole crop maize silages", In *Proceedings of the 4th International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, 31, pp. 109~115. (2005).
 57. Pakarinen, O., Lehtomäki, A., Rissanen, S., and Rintala, J., "Storing energy crops for methane production: Effects of solids content and biological additive", *Bioresource Technology*, 99(15), pp. 7074~7082. (2008).
 58. Luna-deRisco, M., Normak, A., and Orupöld, K., "Biochemical methane potential of different organic wastes and energy crops from Estonia". (2011).
 59. Degola, L., Trupa, A., and Aplocina, E., "Forage quality and digestibility for calculation of enteric methane emission from cattle", In *15th International Scientific Conference, Engineering for Rural Development*: Proceedings. (2016).
 60. Zhao, X., Liu, J., Liu, J., Yang, F., Zhu, W., Yuan, X., Hu, Y., Cui, Z., and Wang, X., "Effect of ensiling and silage additives on biogas production and microbial community dynamics during anaerobic digestion of switchgrass", *Bioresource Technology*, 241, pp. 349~359. (2017).
 61. Di Girolamo, G., MarcoBarbanti, LorenzoAngelidaki, Irini., "Effects of hydrothermal pre-treatments on Giant reed (*Arundo donax*) methane yield", *Bioresource Technology*, 147, pp. 152~159. (2013).
 62. Czubaszek, R., Wysocka-Czubaszek, A., Banaszuk, P., Zajac, G., and Wassen, M. J., "Grass from road verges as a substrate for biogas production", *Energies*, 16(11), pp. 4488. (2023).
 63. Nussbaum, H., "Effects of silage additives based on homo-or heterofermentative lactic acid bacteria on methane yields in the biogas processing", In *Proceedings XVI International Silage conference Hämeenlinna, Finland. The Scientific Agricultural Society of Finland*, pp. 452~453. (2012).
 64. Xie, S., Frost, J., Lawlor, P. G., Wu, G., and Zhan, X., "Effects of thermo-chemical pre-treatment of grass silage on methane production by anaerobic digestion", *Bioresource Technology*, 102(19), pp. 8748~8755. (2011).
 65. Antonopoulou, G., Vayenas, D., and Lyberatos, G., "Biogas production from physicochemically pretreated grass lawn waste: Comparison of different process schemes", *Molecules*, 25(2), pp. 296. (2020).
 66. Khalil, E., Whitmore, T., Gamal-El-Din, H., El-Bassel, A., and Lloyd, D., "The effects of pesticides on anaerobic digestion processes", *Environmental Technology*, 12(6), pp. 471~475. (1991).
 67. Chakraborty, N., Sarkar, G., and Lahiri, S., "Effect of pesticide (Tara-909) on biomethanation of sewage sludge and isolated methanogens", *Biomass and Bioenergy*, 23(1), pp. 75~80. (2002).
 68. Oh, S. Y., Park, N. B., Park, W. K., Chun, M. Y., and Kwon, S. I., "Effects of antimicrobials on methane production in an anaerobic digestion process", *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 30(3), pp. 295~303. (2011).