

# 부산항만 퇴적물의 성분분석 및 메탄발생량 산정 연구

## Physico-Chemical Properties and Methane Production Rates for Busan Harbor Sediments

최 보 람<sup>1)</sup> · 이 태 윤<sup>†</sup>

Choi, boram · Lee, taeyoon

**ABSTRACT** : The main objective of this study was to evaluate the current condition of harbor sediments and to estimate biochemical methane potentials from the harbor sediments. Sediment samples were collected from 10 different sampling sites. Ignition loss, elemental analyses, X-ray diffraction(XRD), X-ray fluorescence(XRF) tests were conducted to determine characteristics of the sediment. All sediments had similar elemental compositions and ignition loss were 8~10%. From the conventional BMP tests for 5 samples, cumulative methane production ranged from 11.9~15.5mL methane/(g of volatile solids), which were significantly lower than that for foods and paper. However, methane production rates for sediments were 5 to 20 times faster than those for foods and paper.

**Keywords** : Busan harbor, Sediments, Elemental analyses, Ignition loss, BMP test

**요 지** : 본 연구는 부산항만 내에 퇴적된 퇴적물에 대한 현재의 성분 및 혐기성 상태에서의 잠재메탄발생량을 평가하기 위해 수행되었다. 부산항만 내 10곳의 지점을 선정하여 퇴적물을 채취하였고, 퇴적물 특성을 파악하기 위해 특성을 강열감량, 원소분석, XRD, XRF 분석을 실시하였다. 모든 특성을 구성성분은 균일하였으며, 강열감량 경우 8~10% 높은 값을 보였다. 총 5개의 시료에 대한 BMP 실험 경우 최대메탄발생량은 11.9~15.5mL methane/g VS로 시료간에 편차가 존재하였다. 기존 연구와 비교 시 음식물과 종이류에 비해 발생하는 메탄양은 작으나 발생속도는 5배에서 20배가량 큰 값을 보여주었다.

**주요어** : 부산항, 퇴적물, 원소분석, 강열감량, BMP 실험

## 1. 서 론

우리나라 최대의 항만인 부산항은 1876년 개항 이래 1911년 부산 축항 제1기 공사, 2기, 및 3기 공사를 통해 대규모 해안매립사업과 북방파제가 건설되었으며, 1974년 해상교역량의 급증에 대비하기 위해 1974년 부산항 개발 제1단계를 시작으로 4단계 사업을 통해 현재의 부산항의 모습을 갖추게 되었다(고영찬 등, 2000). 부산항이 국제적인 항구로 위상을 높이기 위해서는 해상교역 외에 친수공간, 조경관리, 경관사용, 및 환경의 보전관리 측면도 고려해야 할 것이다.

지금까지 부산항 및 인접수역에 관한 연구로는 부산항 퇴적물 오염 조사연구(로영진 등, 1975), 해수 및 퇴적물 중금속 농도(박선영, 1975), 부유물질에 의한 해양생태계 변화연구(해양수산부, 1991)가 있으며, 오염지표종인 *Acartiaooorii*의 분포를 통해 항만의 오염도를 측정하는 연구도 수행되었다(홍세영 등, 1994). 또한 항만 주변해역과 표층퇴적물의 COD, 질소, 인 농도를 측정하여 부영양화 지수를 산정하였다(박영철

등, 1995). 부산항 퇴적물에 포함된 식물플랑크톤인 와편모조류(*Dinoflagellate Cyst*)의 측정을 통해 해역의 오염 정도를 측정하였으며(김현정 등, 2005), 와편모조류는 연안에서 적조를 일으키는 원인 종으로 알려져 있다(Matsuoka 등, 2000).

현재 부산항은 국내 경제의 급신장과 더불어 지속적으로 증가하는 화물 물동량으로 인해 추가 항만부지 조성을 위해 각종 매립 및 준설공사가 활발하게 수행되고 있다(김용, 2000). 항만내의 매립 및 준설공사는 공사 시 다량의 부유 퇴적물을 발생시키는데, 이때 발생된 부유사의 확산에 의하여 주변해역의 부유물질 농도가 증가하며 이로 인해 연안해역의 수질환경과 생태계에 영향을 줄 수 있다.

본 연구에서는 부산항만내의 퇴적물 시료채취 후 기본물성치 및 중금속 함량을 측정하였으며, 이를 통해 부산항의 퇴적물 오염상태를 알아보고자 하였다.

해양퇴적물에서 발생하는 메탄은 이산화탄소에 비해 지구온난화에 21배 이상 기여하고 있는 것으로 알려졌다(IPCC, 2007). 대기 중 메탄의 농도는 산업화의 영향으로 1%/year

1) 비회원, 부경대학교 환경해양대학 환경공학과 대학원

† 정회원, 부경대학교 환경해양대학 환경공학과 조교수(E-mail : badger74w@pknu.ac.kr)

의 속도로 지속적으로 증가하고 있는데(Cicerone 등, 1988), 주로 자연 습지, 논, 광산 채굴, 유기물의 혐기성분해 등을 통해 발생하고 있다. 해양퇴적물에 포함된 유기물은 미생물의 혐기성 분해에 의해 다량의 메탄을 방출하고 있어 발생된 메탄이 대기 중으로 유출될 경우 지구온난화에 악영향을 주게 된다. 심해에서 발생된 메탄은 발생지로부터 수직으로 수백미터까지 이동할 수 있으며 대부분은 쉽게 산화되어 이산화탄소 형태로 해수에 용해된다(Matveeva 등, 2003; Greinert 등, 2006; Sauter 등, 2006). 해수에 용해된 이산화탄소는 대기 중으로 유출되어 온난화에 영향을 주지만 메탄이 직접 대기 중으로 유출되는 경우보다 온난화에 미치는 영향은 작게 된다. 해양퇴적물에서 발생하는 메탄 버블은 이동양상은 온도, 용존산소, 염분 등을 고려한 수확모델로 표현이 되었으며(Leifer 등, 2002; Zheng 등, 2002), 수심이 100m 이내의 바다에서는 해양퇴적물에서 발생한 메탄 버블이 산화과정 없이 직접 대기 중으로 유출되는 것으로 알려졌다(Zheng 등, 2002).

부산항내의 수심이 최대 30m를 넘지 않는 점을 고려하면 항만 내 퇴적물에서 발생한 메탄은 직접 대기 중으로 유출될 것으로 예측된다. 따라서, 본 연구에서는 부산항만내의 퇴적물에 대해 Biochemical Methane Potential(BMP) 실험을 실시하여 발생한 메탄의 양을 측정하여 지구온난화에 미치는 영향을 간접적으로 측정하고자 한다. BMP 실험은 유기물의 잠재 메탄발생량을 평가하는 혐기성 회분식 실험방법으로 혈청병(serum bottle)에 혐기성 분해과정에서 필요로 하는 미생물 및 영양물질을 주입하고 외부온도, pH 등 최적 조건을 유지하면서 가스발생량과 조성변화를 파악하는 실험이다(Owen 등, 1979; Shelton 등, 1984). BMP 실험 시 사용되는 기질의 크기 및 농도, 미생물의 종류 및 주입량, 배양조건에 따라 잠재메탄 발생량이 다르게 측정될 수 있으

나, 유기물로부터 발생 가능한 메탄발생량을 간단하고 경제적으로 측정할 수 있는 방법이다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 시료채취 및 연구범위

부산항만 저층의 퇴적물을 채취하기 위해 부산 소재 P대학교의 600톤급 해양탐사선을 2010년 11월에 투입하여 약 3,000m 길이의 내항에 10개의 시료채취 장소를 설정한 후 그랩샘플러(Grab sampler)로 시료를 채취하였다. 퇴적물 시료는 시료의 균일성 확보를 위해 각 시료채취 장소를 기준으로 동서남북 30m에 위치한 4지점과 중앙에서 채취하여 균일하게 혼합한 뒤 실험실로 운반하여 4°C에서 냉장보관 후 해양환경 공정시험방법에 의거하여 분석을 실시하였다. 10개의 시료채취 장소는 그림 1에 표시되었다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 물리·화학적 특성 분석

본 연구에서는 항만 퇴적물에 대한 강열감량, 원소분석, XRD, XRF 분석과 광물 및 산화물 함량 분석을 실시하였다.

퇴적물의 유기물 함량을 나타내는 강열감량은 해양오염 공정시험법의 강열감량 시험방법에 따라 충분히 건조된 시료 5g을 550°C 전기로에서 2시간 동안 강열시킨 뒤 시료를 데시케이터 속에서 항량이 되도록 건조한 후, 강열 전·후의 무게 차로써 계산하였다.

퇴적물의 원소분석은 충분히 건조된 시료를 200mesh 이하로 분쇄한 후 Vario Macro and Micro Elemental Analyzer (Elementar, Germany)를 이용하여 수행되었다. 퇴적물의 광



Sites	Latitude	Longitude
P1	35° 06' 08.87"N	129° 02' 47.68"E
P2	35° 06' 16.34"N	129° 02' 58.65"E
P3	35° 06' 23.80"N	129° 03' 06.88"E
P4	35° 06' 30.02"N	129° 03' 14.80"E
P5	35° 06' 36.99"N	129° 03' 22.73"E
P6	35° 06' 42.71"N	129° 03' 30.04"E
P7	35° 06' 49.43"N	129° 03' 36.14"E
P8	35° 06' 55.40"N	129° 03' 42.24"E
P9	35° 07' 02.12"N	129° 03' 48.94"E
P10	35° 07' 09.59"N	129° 03' 55.96"E

그림 1. 부산항내의 시료채취 장소

물조성은 XRD 회절분석을 통해 규명되었고, 물리화학적 특성은 XRF 분석을 실시하여 퇴적물에 포함된 산화물의 함량을 조사하여 규명하였다.

### 2.2.2 BMP 실험

본 연구에서는 500mL(실용량 635mL)의 serum bottle에 질소가스를 주입한 후 미생물 배지 300mL와 식종슬러지 30mL를 주입하였다. 또한 시료의 양은 가수분해 및 산 형성 미생물에 의한 급격한 초기 유기산의 축적으로 인해 메탄생성이 저해되지 않는 범위에서 비율을 결정해야 하며, 본 실험에서는 Owen(1979)에 의해 사용된 2g volatile solid(VS)/L를 기준으로 퇴적물 시료를 주입하였다. 또한 반응조의 pH를 7.0(중성)으로 만들기 위해 1N NaOH와 1N HCl을 넣어서 조절하였으며, 산형성에 의한 pH 저하를 막기 위해 알칼리도 물질인 중탄산염(NaHCO<sub>3</sub>)을 1.2g L<sup>-1</sup> 주입하였다. 최종적으로 질소가스를 주입한 후 35°C의 항온조에서 폐기물의 혐기성 분해를 유도하였다. 실험 시작 후 serum bottle 내부

의 온도가 35°C가 되는 시간을 측정하여 그 시점을 실험 시작시간으로 하여 실험을 실시하였다.

총 가스발생량은 그림 2에 도시된 바와 같이 실리콘 마개(Silicon cap)에 유리제 syringe와 마노미터를 이용하였다. 가스가 발생하게 되면 일정한 액면을 유지하고 있던 마노미터 내의 액이 압력차로 인하여 액면차가 발생하게 되므로 주사기를 이용하여 최초 일정한 액면 상태까지 생성된 가스를 제거시키는 방법을 이용하였다. 총 메탄발생량 및 메탄 발생상수는 식 (1)을 이용하여 산정하였다.

$$B = B_u(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

여기서,

$B_u$  = ultimate methane yield(mL CH<sub>4</sub>/g VS)

B = accumulated methane yield(mL CH<sub>4</sub>/g VS)

따라서 유기물이 포함된 퇴적물에 대하여 BMP test를 실시함으로써 유기물의 특징변화에 따른 반응속도상수(k) 변화와 평가가 가능하다.

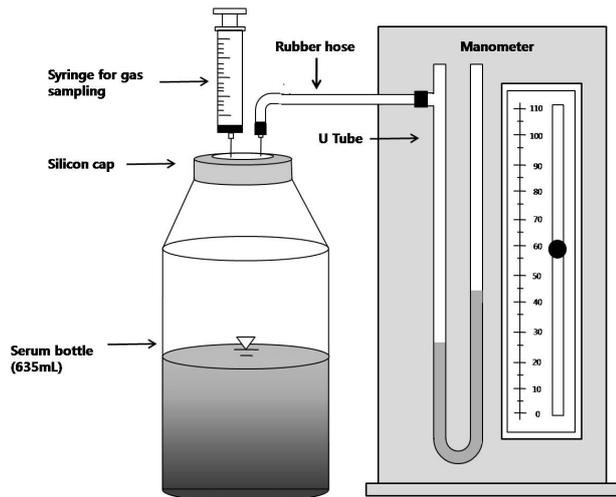


그림 2. BMP 실험 모식도

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 퇴적물 분석 결과

항만퇴적물 10개에 대한 원소분석과 강열감량 결과가 표 1에 요약되어 있다. 질소성분의 경우 0.286~0.452%, 황성분은 0.597~1.477%, 수소성분은 0.075~0.242%, 탄소성분의 경우 2.400~3.704%의 분포를 나타내었다. 강열감량의 경우 P5 시료는 8.4%로 가장 낮은 값을 보여주었고 P7의 시료는 10.7%로 가장 높은 값을 나타내었다. 원소분석과 강열감량 결과를 통해 연구대상 지역의 퇴적물들은 거의 동일한 원소로 구성되어 있고 또한 많은 양의 유기물이 포함되

표 1. 부산항만 퇴적물의 강열감량 및 원소분석 결과

Sampling sites	elemental analyses(wt, %)				ignition loss(wt, %)
	N	C	S	H	
P1	0.371	2.774	1.184	0.217	10.3
P2	0.413	2.974	1.373	0.242	10.3
P3	0.366	2.995	1.179	0.218	10.1
P4	0.400	3.704	1.477	0.212	10.6
P5	0.286	3.777	0.642	0.095	8.4
P6	0.335	2.750	0.597	0.156	10.0
P7	0.331	2.400	0.749	0.189	10.7
P8	0.281	2.669	1.030	0.224	10.6
P9	0.373	2.417	0.952	0.147	10.1
P10	0.452	2.442	0.994	0.075	9.3

표 2. 부산항만 퇴적물에 포함된 산화물의 종류(wt, %)

Sampling sites	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	CuO
P1	61.85	15.41	5.77	5.48	3.09	2.65	1.70	1.47	0.87	0.22	0.08	0.06	0.04	0.04
P2	60.36	15.22	5.58	5.43	3.09	2.75	2.41	1.98	0.89	0.25	0.06	0.06	0.05	0.04
P3	61.38	16.35	5.87	5.64	3.21	2.75	ND <sup>1)</sup>	1.84	0.86	0.27	0.09	0.06	0.06	0.05
P4	58.64	16.85	5.69	4.53	3.40	2.62	3.08	2.14	0.87	0.27	0.07	0.07	0.06	0.04
P5	55.93	14.29	5.59	12.5	2.98	2.46	2.31	1.49	0.73	0.28	0.06	ND	0.05	0.04
P6	59.85	15.24	6.21	7.14	3.20	2.69	1.36	1.67	0.79	0.19	0.10	0.06	0.03	ND
P7	61.19	14.94	5.94	6.52	3.03	2.68	1.72	1.46	0.84	0.19	0.09	ND	0.03	ND
P8	60.37	13.66	5.53	11.22	3.06	2.42	ND	1.64	0.75	0.16	0.08	ND	ND	ND
P9	62.06	15.15	5.71	5.49	3.02	2.53	2.03	1.57	0.83	0.17	0.07	ND	0.03	ND
P10	62.91	15.10	5.77	5.12	2.75	2.56	2.06	1.45	0.92	0.19	0.07	ND	0.04	ND

<sup>1)</sup> Non-detectable

어 있다는 것을 알 수 있다. 현재 국내에서는 퇴적물에 대한 오염평가 기준이 마련되어 있지 않기 때문에 전 세계적으로 가장 많이 인용되고 있는 퇴적물 환경기준인 미국환경보호청(USEPA)에서 배경농도법에 의해 설정한 오대호 퇴적물 분류기준 중 강열감량에 해당하는 기준을 적용하면 분석한 10개의 시료 모두 심하게 오염된 지역으로 분류된다. 미국 환경보호청에서 제시한 강열감량 기준은 <5%(비오염지역), 5~8%(중간오염지역), >8(심하게 오염된 지역)으로 세분화하여 제시되었다.

퇴적물 시료에 포함된 산화물에 대한 분석결과는 표 2에 요약되어 있다. 모든 시료에서 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO의 합이 90% 이상이였으며, 비슷한 산화물 구성을 보여주고 있으나, P5와 P8 시료의 경우 CaO의 함량이 12.50 및 11.22%로 다른 시료에 비해 2배 이상 높은 값을 나타내었다. 이는 시료 채취 도중 폐사한 조개류의 유입으로 CaO의 함량이 증가한 것으로 예측된다.

퇴적물 시료에 대한 광물분석은 XRD 분석을 통해 이루어졌으며 대표 XRD의 결과가 그림 3에 나타나있다. 모든 시료에서 SiO<sub>2</sub>, Na(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>8</sub>, CaCO<sub>3</sub>, NaCl 성분의 광물이

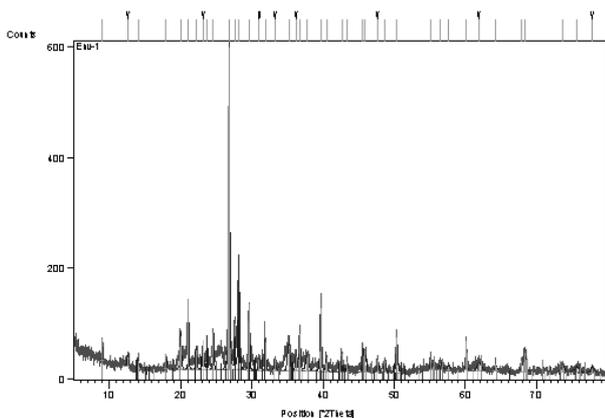


그림 3. P1 시료에 대한 XRD 다이어그램

검출되었으며, 다른 특이 광물은 검출되지 않았다.

### 3.2 BMP 실험 결과

부산항만에서 채취한 10개 시료 중 5개의 시료(P4, P5, P7, P9, P10)에 대한 누적 메탄 발생량 측정결과 대부분의 퇴적물 시료는 실험시작 후 전체가스의 90% 이상이 약 6일 안에 발생되었고 7일 이후의 발생량은 미미하였다. 위의 실험 결과는 각 시료별로 3번씩의 실험을 하여 평균한 값으로 누적 가스발생량의 편차가 7% 이내로 매우 우수한 재현성을 보였다. 최종 메탄발생량의 경우 P9의 경우 11.9mL CH<sub>4</sub>/g VS로 가장 적은 값을 보였고, P5의 시료의 경우 15.5mL CH<sub>4</sub>/g VS로 가장 큰 값을 나타내었다.

BMP 실험에서 유기물 분해는 식 (1)과 같이 1차 반응으로 나타낼 수 있으며, 여기서 발생속도상수(k)는 유기물의 분해속도를 의미한다. 그림 4에 측정데이터에 대한 모델 fitting 결과가 나타나 있으며, 표 3에 최종메탄발생량과 메

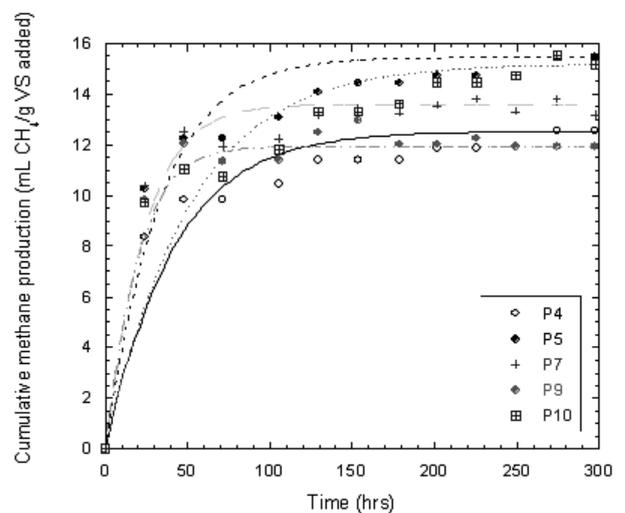


그림 4. 식 (1)을 이용하여 산정한 항만 퇴적물의 누적 메탄발생량

표 3. 항만 퇴적물 및 고형폐기물 종류별 최종메탄발생량

시료명	최종메탄발생량(B <sub>0</sub> , mL CH <sub>4</sub> /g VS)	메탄생성반응의 반응속도상수(k, 1/day)
부산항만 퇴적물 (in this study)	P4	12.5
	P5	15.5
	P7	13.6
	P9	11.9
	P10	15.2
송선호 (2004)	고무류	9.0
	종이류	144.3
	섬유류	19.5
	굴착토양	4.6
	음식물	315

탄반응속도상수가 다른 연구자의 실험결과와 같이 요약되어 있다. 본 연구에서 실험한 항만퇴적물의 최종메탄발생량은 11.9~15.5mL CH<sub>4</sub>/g VS로 시료간의 발생량 차이가 크지 않음을 알 수 있었으며, 기존 연구결과와 비교하면 고무류 및 섬유류에서 발생하는 최종메탄발생량과 유사한 값을 보여주고 있었다. 메탄발생상수의 경우 기존 연구의 결과보다(고무류의 경우) 약 2배가량 큰 값을 보여주었는데, 이는 항만퇴적물에서 메탄이 다른 매체보다 빨리 발생이 된다는 것을 알려준다. 표 3에 비교로 제시된 결과와 비교하면 항만 퇴적물의 메탄발생량은 종이류와 음식물에 비해 10배에서 20배 가량 적게 발생하지만 발생속도는 5배에서 20배 가량 빠르다는 것을 보여준다.

BMP 실험은 pH, 온도, 영양물질 등 메탄생성균의 영향 인지를 모두 동일하게 조정한 후 실험하는 방법이므로 퇴적물 내의 유기물질이 가장 중요한 변수라 할 수 있다. 이에 퇴적물의 유기물 농도와 메탄발생량과의 상관관계를 살펴 보았으나, 퇴적물의 유기물 농도 차이가 거의 없어 통계적으로 유의한 결과를 얻어낼 수 없었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 부산항만 내 총 10곳의 퇴적물 시료를 대상으로 물리화학적 분석과 BMP 실험을 실시하여 항만 내 각 지점별 강열감량, 산화물 종류, 광물 종류 등의 자료를 얻었으며, 이 중 5곳의 시료에 대해 메탄발생량 및 메탄발생상수 값을 도출하였다.

(1) 10개 지역에 대한 원소분석 결과 N, C, S, H 중 C의 값이 가장 컸으며, 함량은 2.40~3.77%의 범위로 시료 간 편차가 존재하였다. 강열감량의 경우 8.4~10.6%로 비교적 큰 값을 보여 분석한 모든 시료에 많은 양의 유기

물이 포함되어 있다는 것을 알 수 있었다. 미국환경보호청의 퇴적물 기준 중 강열감량의 기준만 본다면 부산항의 퇴적물은 심하게 오염된 것으로 간주할 수 있다.

- (2) 퇴적물에 포함된 산화물은 90% 이상이 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO로 구성되어 있으며, 시료간의 성분 차이는 거의 없었다. 다만 P5와 P8 시료에 포함된 CaO의 경우 다른 시료에 비해 2배 이상 큰 값을 보였는데, 이는 시료 채취 시 폐사한 조개류가 유입되어 다른 시료에 비해 높은 값을 보인 것으로 추정된다. 퇴적물에 포함된 광물성분 분석결과 모든 시료에서 SiO<sub>2</sub>, Na(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>8</sub>, CaCO<sub>3</sub>, NaCl 성분의 광물이 검출되었으며 다른 특이 광물은 검출되지 않았다.
- (3) BMP 실험을 통해 측정된 최종메탄발생량은 시료 간에 큰 차이가 없었으며, 기존 실험결과와 비교 시 음식물과 종이류에서 발생한 메탄보다는 10배에서 20배 가량 적게 발생되었다. 발생량만 고려할 때에는 고무류와 섬유류의 메탄발생량과 비슷한 값을 보여주었다. 음식물과 비교하였을 때 메탄발생속도상수는 약 6배에서 15배 가량 크게 나타났다.

#### 감사의 글

이 연구는 한국연구재단 일반연구지원사업(2010-0024598)의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. 고영찬, 김종인, 류청로(2000), 부산항의 개발단계별 수질환경 변동 특성에 관한 연구, *한국해양공학회지*, Vol. 14, No. 1, pp. 11~19.
2. 김용(2000), *부산항 매립 및 준설토 투기장 건설에 따른 부유*

- 사 확산의 시공간적 특성, 석사학위논문, 부경대학교, pp. 56~70.
3. 김현정, 문창호, 조현진(2005), 부산항 퇴적물속 외편모조류 시스템의 시공간적 분포 특성, *한국해양학회지*, Vol. 10, No. 4, pp. 196~203.
  4. 로영진(1975), 부산항 퇴적토내의 중금속 분포양상, *부산대학교 논문집*, Vol. 19, pp. 171~179.
  5. 박선영(1975), 부산항 연안해역의 중금속 분포 특성 연구, *한국해양대학교 논문집*, Vol. 10, pp. 169~178.
  6. 박영철, 양한섭, 이필용, 김평중(1995), 겨울철 부산항 주변해역의 수질과 표층퇴적물 환경특성, *한국수산학회지*, Vol. 28, No. 5, pp. 577~588.
  7. 송선호(2004), 매립폐기물의 안정화 평가지표로서 생분해도의 활용성에 관한 연구, 석사학위논문, 안양대학교, pp. 4~6.
  8. 해양수산부(1991), *부산항의 4단계 개발 단계별 환경영향평가*, 해양수산부, pp. 1~546.
  9. 홍세영, 마찬우, 강영섭(1994), 부산항내의 동물플랑크톤 군집 분포 연구, *한국해양학회지*, Vol. 40, pp. 213~220.
  10. Cicerone, T. and Oremland, I.(1988), Biogeochemical Aspects of Atmospheric Methane, *Global Biochemistry*, Vol. 2, pp. 301~309.
  11. Greinert, J., Artemov, Y., Egorov, V., Vatis, M. and McGinnis, D.(2006), 1300-m-high Rising Bubbles from Mud Volcanoes at 2080 m in the Black Sea: Hydroacoustic Characteristics and Temporal Variability, *Earth Planet Sci. Lett.*, Vol. 204, pp. 1~15.
  12. IPCC(2007), *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 996 p.
  13. Leifer, I. and Patro, K.(2002), The Bubble Mechanism for Methane Transport from the Shallow Sea Bed to the Surface: a Review and Sensitivity Study, *Cont. Shelf Res.*, Vol. 22, pp. 2409~2428.
  14. Matsuoka, K. and Y. Fukuyo(2000), *Technical Guide for Modern Dinoflagellate Cyst Study*, WESTPAC-HAB/WESTPAC/IOC, p. 101.
  15. Matveeva, T., Soloviev, V., Wallmann, K., Obzhirov, A., Biebow, N., Poort, J., Salomatin, A. and Shoji, H.(2003), Geochemistry of Gas Hydrate Accumulation Offshore NE Sakhalin Island (the sea of Okhotsk): Results from the KOMEX-2002 Cruise, *Geo-Mar. Lett.*, Vol. 23, pp. 278~288.
  16. Owen, W., Stuckey, D., Healy, J., Young, L. and McCarty, P. (1979), Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential & Anaerobic Toxicity, *Water Res.*, Vol. 13, pp. 485~492.
  17. Sauter, E., Muyakshin, S., Charlou, J., Schluter, M., Boetius, A., Klages, M.(2006), Methane Discharge from a Deep-sea Submarine Mud volcano into the Upper Water Column by Gas Hydrate-coated Methane Bubbles, *Earth Planet Sci. Lett.*, Vol. 243, pp. 354~365.
  18. Shelton, D. and Tiedje, J.(1984), General Method for Determining Anaerobic Biodegradation Potential, *Appl. Environ. Microbio.*, Vol. 47, pp. 850~857.
  19. Zheng, L. and Yapa, P.(2002), Modeling Gas Dissolution in Deepwater Oil/Gas Spills, *J. Mar. Syst.*, Vol. 31, pp. 299~309.
- (접수일: 2011. 1. 31 심사일: 2011. 3. 15 심사완료일: 2011. 4. 10)