

# 九龙江河口区 TEP 及其与铀、钍、钋同位素相关性的研究

彭安国, 黄奕普\*

(厦门大学海洋学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 对九龙江河口区不同粒级的 TEP 含量分布及其与<sup>238</sup>U、<sup>234</sup>U、<sup>234</sup>Th、<sup>232</sup>Th、<sup>230</sup>Th、<sup>228</sup>Th、<sup>210</sup>Po 的放射性比活度和 Chl-a 含量的相关性进行了研究. 结果表明: 悬浮颗粒物(SPM)和 TEP 的粒级分布及深度变化趋势明显不同, 这与两者的来源及其贡献不同有关, 同时也表明不同粒级的颗粒物在吸附 TEP 等过程中所起的作用有较大差异. TEP 与<sup>238</sup>U、<sup>234</sup>U、<sup>234</sup>Th 等核素的关系表明, 当用<sup>234</sup>Th/<sup>238</sup>U 和<sup>210</sup>Pb/<sup>210</sup>Po 不平衡估算海区的 POC 输出通量时, 应当重视 TEP 的作用与影响. TEP 与 Chl-a 有一定的正相关性, 表明该研究海域 TEP 与浮游植物有较密切的关系, 可能是由浮游植物的细胞外分泌物所形成.

**关键词:** 九龙江口; 透明胞外聚合物; 放射性核素; 悬浮颗粒物; 粒级

中图分类号: P 734

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2007)SI-0038-05

透明胞外聚合物(Transparent Exopolymer Particles, TEP)是海水和淡水中细胞外聚合物中的一种, 由浮游生物和细菌释放的溶解态胞外物质通过生物或非生物过程合成, 或直接通过生物体释放的胶体状颗粒物形成, 它是溶解态物质和固体颗粒之间的一个主要中间形态, 其化学组成和物理性质取决于释放者物种的变化及生长环境的差异<sup>[1]</sup>. 与固体颗粒物不同, 它性似凝胶, 有很强的柔韧性, 体积质量比值随着环境变化而变化, 粘性较强, 不仅能自身聚合, 还能聚合生源和非生源颗粒物, 促进不同粒级颗粒物之间的相互转化, 从而影响了各种颗粒动力学变化过程, 对颗粒活性元(核)素的生物地球化学行为有较大影响, 同时, 它所具有的这些独特性质因有别于固体颗粒物和溶解态而具有非常重要的研究价值.

早在 20 世纪 70 年代, TEP 由于透明或半透明的性质而逃脱了显微镜的观察<sup>[1]</sup>, 随后, 定量测定技术上的不完善使得 TEP 的研究一直进展缓慢, 直至 1993 年, Alldredge 等<sup>[2]</sup>提出用铜钛菁蓝染色、分光光度计比色半定量测定法以后, 其在海洋学中的重要性才逐渐得以显现. 据 Passow 等(1994)<sup>[3]</sup>和 Jackson 等(1995)<sup>[4]</sup>报道, TEP 由于具有较强的粘性而能自身聚合, 同时也能促进周围的小颗粒物以更快的速度形

成较大的颗粒物, 增大了小颗粒物转化成大颗粒物的聚集速率, 因而可影响颗粒动力学过程; Niven 等(1995)<sup>[5]</sup>、Tye 等(1996)<sup>[6]</sup>、Guo 等(2002)<sup>[7]</sup>和 Quigley 等(2002)<sup>[8]</sup>陆续报道了 TEP 或酸性多糖(acid polysaccharide, APS, TEP 的主要组分)对<sup>234</sup>Th、微量元素及有机络合物运移的影响, 影响程度取决于它们与 TEP 或 APS 的亲合力及含量; 同时, TEP 对碳循环不平衡、影响生源硅的沉积速率和生态物种结构的变化等的研究也具有非常重要的参考价值<sup>[9-12]</sup>. 但迄今为止, 关于不同粒级 TEP 与铀、钍等若干同位素相关性的报道很少. 在国内, 类似的报道几乎为空白, 这不利于深入探讨海水中元(核)素循环和输出及 TEP 对它们的影响. 因此, 本研究选取了厦门九龙江河口作为研究海区, 在国内首次分析了不同粒级 TEP 与颗粒物中铀、钍等若干同位素的含量, 并就它们的相关性做了分析, 为深入探讨 TEP 对不同核素的清除、迁出过程的影响提供基础数据.

## 1 方法

### 1.1 采样

2003 年 9 月, 乘“海洋一号”考察船, 在九龙江河口靠近屿仔尾的高盐度(32~34)区一时间系列站(118°04.82'E, 24°25.87'N, 水深 26 m)用蠕动泵采集了高潮时 4 个不同深度处(0、5、10、16 m)的水样, 用板框式压滤器, 采用相应孔径的聚碳酸酯膜依次过滤收集粒级为 < 0.2、0.2~0.4、0.4~2、2~10 μm 和 > 10 μm 共 5 个粒级的样品, 测定了溶解态和不同粒级

收稿日期: 2007-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(40376021, 40576037), 厦门大学科技创新课题(0059 K70014)资助

\* 通讯作者: yphuang@xmu.edu.cn

颗粒态中<sup>238</sup>U、<sup>234</sup>U、<sup>234</sup>Th、<sup>232</sup>Th、<sup>230</sup>Th、<sup>228</sup>Th、<sup>210</sup>Po 的放射性比活度和颗粒物的含量, 同时测定了各粒级颗粒物中 TEP 的含量, 不同粒级对应的编号分别用符号 iv (> 10 μm), ⑦(2~ 10 μm), ④(0.4~ 2 μm), ⑤(0.2~ 0.4 μm) 及 D (< 0.2 μm) 表示, 同时采集了部分水样测定了叶绿素(Chl a)。

## 1.2 TEP、<sup>238</sup>U 等核素、Chl a 及各粒级颗粒物含量的测定

(1) TEP: 用相应粒级的聚碳酸酯膜收集样品, 然后按 Passow 等(1994)<sup>[3]</sup> 提供的方法进行测定, 具体的操作步骤大致如下: 用相应粒级的聚碳酸酯膜收集不同粒级的颗粒物后, 用铜钼菁蓝染色 2~ 5 s, 再用去离子水洗去过多的染色液, 然后, 着色颗粒物溶解在 6~ 10 mL 的 80% 硫酸中, 浸泡 2 h, 然后在 1 000~ 1 500 r/min 转速下离心 5 min, 取上清液置于 1 cm 比色皿中, 在 787 nm 下测定消光值。以黄原胶(Xanthan gum)作为标准物质做出标准曲线( $y = 1.253x + 0.262$ ,  $R^2 = 0.993$ ), TEP 的含量以 g Xanthan gum equivalent/m<sup>3</sup> 表示, 简为 g Xeq/m<sup>3</sup>。

(2) <sup>238</sup>U 等核素: 各粒级样品收集后, < 0.2 μm 的样品加入比活度已知的<sup>229</sup>Th 和<sup>232</sup>U-<sup>228</sup>Th 平衡液做示踪剂, 按陈敏(1996)<sup>[13]</sup> 的程序进行 U、Th 的富集、分离、纯化与测定, 获得<sup>238</sup>U、<sup>234</sup>U、<sup>234</sup>Th、<sup>232</sup>Th、<sup>230</sup>Th、<sup>228</sup>Th 的比活度( $\times 10^3$  dpm · m<sup>-3</sup>)。其余各粒级的颗粒物样品移入 Teflon 烧杯中, 加入已知比活度的<sup>229</sup>Th、<sup>232</sup>U-<sup>228</sup>Th 平衡液示踪剂, 然后用 HClO<sub>4</sub> + HF + HNO<sub>3</sub> 消化, 得到透明溶液后亦按文献[13]处理, <sup>210</sup>Po 的富集、分离、纯化与测定见文献[14]。

(3) Chl a: 水样采回后立即用 0.45 μm 孔径的混合纤维素酯膜过滤, 过滤时往海水中加 3~ 5 滴 MgCO<sub>3</sub> 饱和溶液, 抽气使滤膜完全干燥后用 15 mL 90% 丙酮萃取, 将萃取管置于冰箱中冷冻过夜后测定, 具体的测定依据《海洋调查规范》(GB 12763-91) 进行。

(4) 各粒级颗粒物含量: 首先将聚碳酸酯膜放在真空干燥器中干燥, 称空白膜至恒重, 然后用相应粒级的空白膜收集不同粒级的颗粒物, 在同样条件下处

理样品膜, 称至恒重。两者差值与水样体积之比即可获得各粒级颗粒物的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同粒级颗粒物含量与 TEP 含量的关系

#### (1) 不同粒级颗粒物的粒级分布及深度变化

表 1 给出了不同深度处, 不同粒级颗粒物和 TEP 的含量。由表 1 可知: 总颗粒物中, 不同粒级所占的比例依次为: iv 最大, ⑦次之, ④和 ⑤较少, 这与 2002 年 9 月在厦门湾的研究结果非常一致<sup>[15]</sup>, 同时与沿岸河口区颗粒物粒级分布的大致趋势(即大颗粒物较多, 小颗粒物较少)是相吻合的<sup>[13]</sup>。各粒级颗粒物含量的深度变化趋势存在明显差异: iv、⑦粒级颗粒物含量随着深度的增大而增大(尤其是 iv 粒级, 表现得很明显), ⑦次之, ④趋势更弱, 而 ⑤粒级在整个水柱中基本上是均匀分布, 这种差异主要是由于重力作用和河流输入等过程对不同粒级颗粒物的运移产生了不同影响, 通常情况下, 粒级越大, 沉降越快, 随着深度而增大的现象表现得越明显。除此以外, 在不同水层, 颗粒物的不同来源(河流输入、浮游植物合成和沉积物的再悬浮)的贡献也会产生一定程度的影响。

#### (2) TEP 的粒级分布及深度变化

与颗粒物粒级变化不同, TEP 的粒级变化特征为: iv、④和 ⑤粒级在总量中所占比例较小, ⑦粒级所占比例最大, 没有出现随着粒级增大而增大的变化趋势(iv > ⑦ > ④ > ⑤), 同时, 不同粒级 TEP 含量的深度变化与相应粒级颗粒物含量的深度变化也不同。其中, ⑦粒级 TEP 含量随着深度的增大明显减小, 而 iv、④、⑤粒级 TEP 含量在表层和底层较大, 在中间层段却出现最小值, 这表明该研究海域水体中的 TEP 可能存在两个主要来源, 而不同粒级 TEP 的垂直变化往往取决于不同来源对不同粒级 TEP 的贡献。这两个来源一个是由表层的浮游植物、浮游动物或细菌的细胞外分泌物形成, 另一个是由底层的浮游植物、动物或细菌等细胞外分泌物形成或者表层沉积物的

表 1 不同粒级颗粒物与 TEP 的含量

Tab. 1 The contents of size-fractionated particles and TEP

深度/m	盐度	不同粒级颗粒物含量/(g · m <sup>-3</sup> )				不同粒级 TEP 含量/(g · m <sup>-3</sup> )			
		⑤	④	⑦	iv	⑤	④	⑦	iv
0	32.0	0.61	0.90	2.99	4.93	0.19	0.05	0.38	0.10
5	34.0	1.11	1.25	3.65	14.1	0.12	0.13	0.31	0.08
10	34.0	0.81	1.05	4.38	23.1	0.05	0.11	0.25	0.12
16	34.0	0.84	3.53	5.26	35.1	0.20	0.12	0.17	0.16

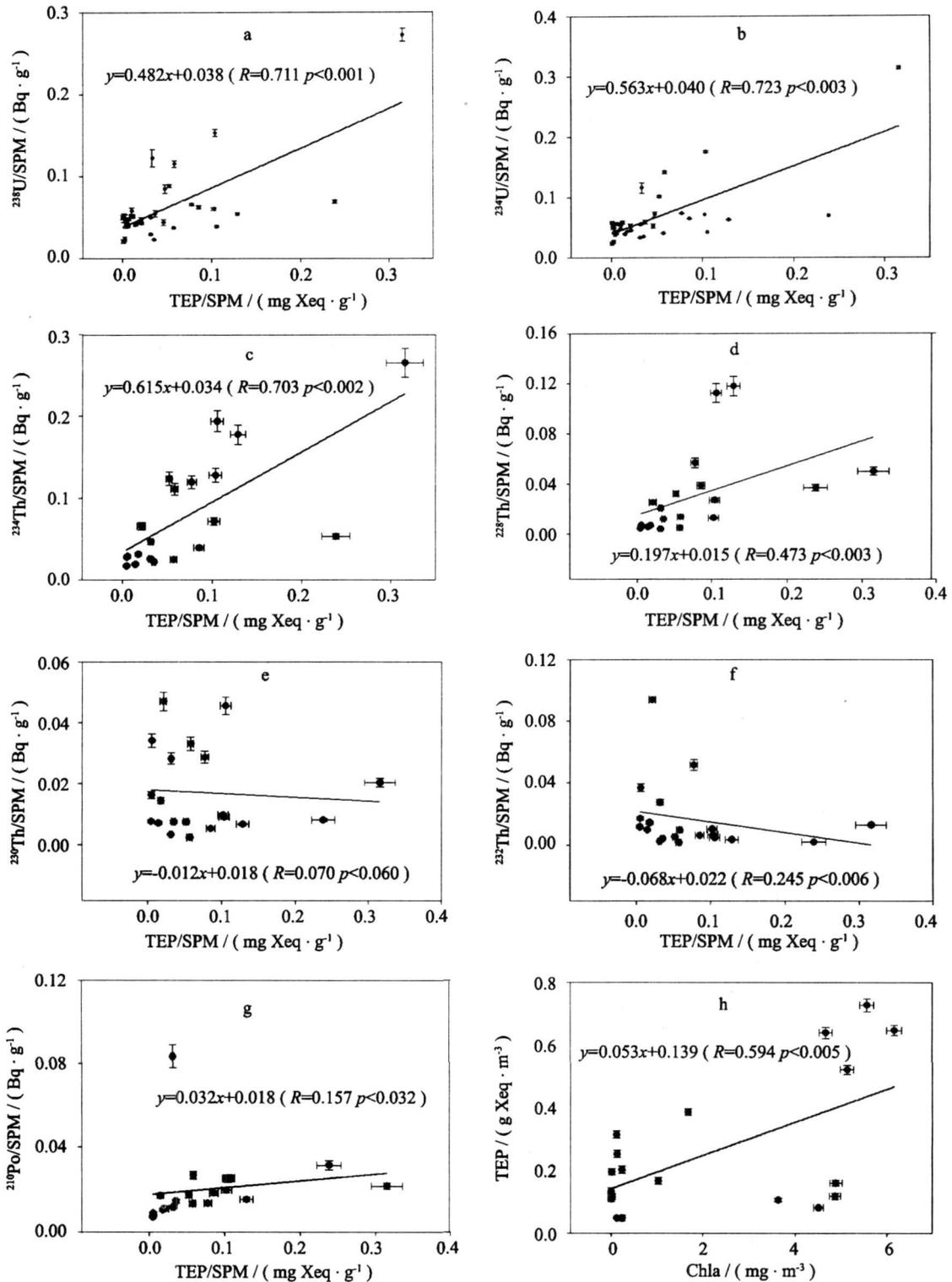


图1 TEP 与不同核素及叶绿素 a 之间的相关性

Fig. 1 The relationships between TEP and various nuclides and Chl-a

再悬浮直接输入。

(3) TEP 与颗粒物的粒级分布及深度变化的比较  
比较颗粒物和 TEP 的粒级分布及深度变化趋势发现, 两者的粒级分布及深度变化趋势明显不同, 表明不同粒级的颗粒物在吸附或形成 TEP (颗粒物中

包括有浮游植物、浮游动物等) 的过程中所起的作用有较大差异. 同时, 通过表 1 的数据, 还可以计算出不同粒级 TEP 与颗粒物的含量比值, 从比值的粒级变化趋势来看, 小粒级的比值较大, 大粒级的比值较小, 这证实了不同粒级颗粒物在吸附或形成 TEP 的过程

中的不同作用, 与 Guo 等 (2002)<sup>[7]</sup> 在墨西哥湾的研究结果是一致的, 原因可能是由于小颗粒物比表面积较大, 对 TEP 的结合能力较强等原因所致。

## 2.2 TEP 与 $^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{Th}$ 、 $^{210}\text{Po}$ 等核素及 Chl-a 的关系

图 1 给出了用相应粒级悬浮颗粒物 (SPM) 的含量归一化后的 TEP 与各核素、Chl-a 的相关性系列图。

(1) TEP 与  $^{234}\text{Th}$  等钍同位素的相关性: 不同粒级 TEP 与不同钍同位素之间的相关性存在很大差异, 相比较而言, 与  $^{234}\text{Th}$ 、 $^{228}\text{Th}$  相关性较强, 与  $^{232}\text{Th}$ 、 $^{230}\text{Th}$  相关性较差, 甚至出现负相关关系。这表明, 虽然同为强颗粒活性的钍同位素, 但由于来源、性质等方面存在很大差异, 使得它们与 TEP 的相关性明显不同。 $^{234}\text{Th}$  半衰期较短 ( $T_{1/2} = 24.1 \text{ d}$ ), 自溶解态母体  $^{238}\text{U}$  快速衰变产生后, 吸附至颗粒物上;  $^{228}\text{Th}$  半衰期次之 ( $T_{1/2} = 1.91 \text{ a}$ ), 主要是由溶解态母体  $^{228}\text{Ra}$  的衰变产生, 产生速率较  $^{234}\text{Th}$  慢; 而  $^{232}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1.41 \times 10^{10} \text{ a}$ )、 $^{230}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 7.52 \times 10^4 \text{ a}$ ) 半衰期较长, 来源主要是河流携带的陆源碎屑输入,  $^{230}\text{Th}$  由溶解态母体的现场输入量很少<sup>[16]</sup>。而就 TEP 的来源而言, 主要是由浮游植物、浮游动物和细菌释放的胞外分泌物通过生物或非生物过程合成或通过有机生物体释放的胶体状颗粒物直接形成<sup>[1]</sup>, 在形成过程中, 由于海水中溶解态  $^{234}\text{Th}$  和  $^{228}\text{Th}$  相对较多, 而 TEP 的粘性很强, 因此 TEP 的吸附量较大, 然而, 溶解态  $^{232}\text{Th}$ 、 $^{230}\text{Th}$  含量相对很少, 因此 TEP 对它们的吸附量就较小, 故以上所述的 TEP 与不同钍同位素相关性存在较大差异就不难理解了。

(2) TEP 与  $^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}$  的相关性: 从相关性来看, TEP 与弱颗粒活性核素  $^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}$  的相关性与颗粒活性核素  $^{234}\text{Th}$  相似, 呈现出较强的正相关性。虽然  $^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}$  颗粒活性很弱, 颗粒物吸附的铀极易解吸进入溶解态, 但由于沿岸海域的颗粒物浓度很大, 颗粒物对  $^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}$  的总吸附量仍然较大, 甚至超过溶解态铀的含量<sup>[15]</sup>。同时, 小颗粒物在吸附和解吸  $^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}$  时, 由于粒径较小, 比表面积较大, 吸附能力较强, 解吸相对较弱, 因此单位重量的颗粒物吸附  $^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}$  的量相对较大, 这和小颗粒物中 TEP 的含量相对较大, 大粒级颗粒物中 TEP 含量较小的粒级分布特点是非常相似的, 因此, 不同粒级的 TEP 与  $^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}$  相关性较强。

(3) TEP 与  $^{210}\text{Po}$  的相关性:  $^{210}\text{Po}$  的颗粒活性与  $^{234}\text{Th}$  相似, 半衰期也较短, 但从图 1 来看, TEP 与  $^{210}\text{Po}$ 、 $^{234}\text{Th}$  的相关性明显不同<sup>[4]</sup>。原因可能是: 由

于  $^{210}\text{Po}$  的母体是强颗粒活性核素  $^{210}\text{Pb}$ , 而  $^{210}\text{Pb}$  在近岸海水中主要以颗粒态形式存在, 颗粒态  $^{210}\text{Pb}$  衰变生成颗粒态  $^{210}\text{Po}$  后, 由于较强的颗粒活性, 不易于解吸进入溶解态中, 尤其是当  $^{210}\text{Po}$  与颗粒物组分蛋白质结合时, 亲和力很强<sup>[17-19]</sup>, 从而使得海水中溶解态  $^{210}\text{Po}$  的浓度较低, 因此 TEP 在形成后, 海水中可吸附的  $^{210}\text{Po}$  量较少, 从而表现出  $^{210}\text{Po}$  与 TEP 亲和力较差的现象。

(4) TEP 与 Chl-a 的相关性: 从图 1 来看, 两者之间存在一定的正相关性, Chl-a 越大, TEP 越高, 这表明: Chl-a 越大, 通常浮游植物量越大, 因此浮游植物、浮游动物或细菌的胞外分泌物就越多, TEP 含量就会较大。

## 3 小结

(1) 在该研究海域, TEP 和颗粒物的粒级分布及深度分布趋势明显不同, 表明不同粒级的颗粒物在吸附或生成 TEP 等过程中所起的作用有较大差异。

(2) TEP 与  $^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}$ 、 $^{234}\text{Th}$  等核素的相关性较强, 而与  $^{232}\text{Th}$ 、 $^{230}\text{Th}$ 、 $^{210}\text{Po}$  等核素的相关性较差, 它们的关系启示我们: 当用  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  和  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  不平衡估算海区的 POC 输出通量时, 应当重视 TEP 的作用与影响。

(3) TEP 与 Chl-a 有一定的正相关性, 表明浮游植物量越大, TEP 的形成量就会越多。

## 参考文献:

- [1] Passow U. Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments [J]. *Progress in Oceanography*, 2002, 55: 287- 333.
- [2] Alldredge A L, Passow U, Logan B E. The characteristics and transparent exopolymer (TEP) content of marine snow formed from the catedinoflagellates [J]. *Journal of Plankton Research*, 1993, 20: 393- 406.
- [3] Passow U, Alldredge A L, Logan B E. The role of particulate carbohydrate exudates in the flocculation of diatom blooms [J]. *Deep-Sea Research I*, 1994, 41: 335- 357.
- [4] Jackson G A. TEP and coagulation during a mesocosm experiment [J]. *Deep-Sea Research* (E), 1995b, 42: 215 - 222.
- [5] Niven S E H, Kepkay P E, Boraie A. Colloidal organic carbon and colloidal  $^{234}\text{Th}$  dynamics during a coastal phytoplankton bloom [J]. *Deep-Sea Research* (E), 1995, 42: 257- 273.
- [6] Tye R, Jepsen R, Lick W. Effects of colloids, flocculation, particle size, and organic matter on the adsorption of

- hexachlorobenzene to sediments[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15: 643– 651.
- [7] Guo L, Hung C C, Santschi P H, et al.  $^{234}\text{Th}$  scavenging and its relationship to acid polysaccharide abundance in the Gulf of Mexico[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 78: 103– 119.
- [8] Quigley M S, Santschi P H, Hung C C, et al. Importance of acid polysaccharides for  $^{234}\text{Th}$  complexation to marine organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47: 67– 377.
- [9] Michaels A F, Bates N R, Buesseler K O, et al. Carbon-cycle imbalances in the Sargasso Sea[J]. *Nature*, 1994, 372: 537– 540.
- [10] Passow U, Shipe R F, Murray A, et al. Origin of transparent exopolymer particles (TEP) and their role in the sedimentation of particulate matter [J]. *Continental Shelf Research*, 2001, 21: 327– 346.
- [11] Engel A, Passow U. Carbon and nitrogen content of transparent exopolymer particles (TEP) in relation to their Alcian Blue adsorption[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2001, 219: 1– 10.
- [12] Dilling L, Alldredge A L. Fragmentation of marine snow by swimming macrozooplankton: a new process impacting carbon cycling in the sea[J]. *Deep-Sea Research I*, 2000, 47: 1227– 1245.
- [13] 陈敏. 真光层的颗粒动力学—— $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  不平衡的应用[D]. 厦门: 厦门大学, 1996.
- [14] 杨伟锋.  $^{210}\text{Po}$ 、 $^{210}\text{Pb}$  的海洋生物地球化学及其颗粒物循环与输出的意义[D]. 厦门: 厦门大学, 2005.
- [15] 彭安国. 厦门沿岸海域铀、钍同位素的粒径谱及其变化[D]. 厦门: 厦门大学, 2004.
- [16] Andersson P S, Wasserburg G J, Chen J H, et al.  $^{238}\text{U}$ – $^{234}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$ – $^{230}\text{Th}$  in the Baltic Sea and in river water[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1995, 130: 217– 234.
- [17] LaRock P, Hyun J H, Boutelle S, et al. Bacterial mobilization of polonium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 4321– 4328.
- [18] Fisher N S, Burns K A, Cherry R D, et al. Accumulation and cellular distribution of  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in two marine algae [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1983, 11: 233– 237.
- [19] Friedrich J, Rutgers van der Loeff M M. A two-tracer ( $^{210}\text{Po}$ – $^{234}\text{Th}$ ) approach to distinguish organic carbon and biogenic silica export flux in the Antarctic Circumpolar Current [J]. *Deep Sea Research I*, 2002, 49: 101– 120.

## Study on TEP and Its Relationships with Uranium, Thorium, Polonium Isotopes in Jiulong Estuary

PENG An-guo, HUANG Yi-pu\*

(Department of Oceanography, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The relationships between size-fractionated TEP and suspended particulate matter (SPM), nuclides ( $^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}$ 、 $^{234}\text{Th}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{230}\text{Th}$ 、 $^{228}\text{Th}$ 、 $^{210}\text{Po}$ ) and Chl-a were investigated in the Jiulong Estuary. The results showed that the size spectra and vertical distributions of TEP were different from those of SPM in this studying area, which were due to their different sources and the different contributions of these sources. At the same time, it indicated that size-fractionated SPM played different roles in adsorption TEP. The relationships between TEP and the nuclides suggested that much attention should be paid to the roles of TEP and its influences when calculating the POC export fluxes through  $^{234}\text{Th}$ – $^{238}\text{U}$  and  $^{210}\text{Po}$ – $^{210}\text{Pb}$  disequilibria methods. Chl-a showed certain positive relationship with TEP, suggesting that TEP were probably produced by the excretion of phytoplankton.

**Key words:** Jiulong Estuary; TEP; nuclides; SPM; size classes