

二类水体颗粒吸收光谱两种测量方法的差异分析

董 强, 洪华生, 商少凌*

(近海海洋环境科学国家重点实验室(厦门大学), 福建 厦门 361005)

摘要: 对两种颗粒吸收光谱测量方法的差异性及在二类水体中的适用性进行了研究. 通过理论推导指出, 颗粒后向散射是 T 方法(Transmittance method)较 T-R 方法(Transmittance and Reflectance method)测量结果偏高的首要原因, 并且其偏高程度同时取决于颗粒的后向散射和吸收性质; 对福建沿岸典型二类水体同时采用两种方法测量的结果表明: 与 T-R 方法相比, T 方法测量所得总颗粒、非藻类颗粒、藻类颗粒的光学密度, 在 400~700 nm 波段的平均相对误差分别为 38.5%、40.0%、33.1%. 根据理论推导和实际测量分析结果, 提出在中国近海二类水体中需采用 T-R 方法来替代 T 方法测量颗粒吸收光谱的建议.

关键词: T 方法; T-R 方法; 颗粒吸收光谱; 二类水体

中图分类号: P 733.3

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2009)02-0293-05

近年来海洋生物光学在海洋水色遥感、海洋学中的应用越来越受到关注. 颗粒吸收系数作为海水固有光学参数, 实现其准确测量无疑具有重要意义. 目前普遍采用的测量方法是 QFT(Quantitative filter technique)^[1]. 该方法由 Yentsch^[2] 首次提出, Kishino 等^[3]、Bricaud 和 Stramski^[4]、Tassan 和 Ferrari^[5] 等分别提出通过物理萃取、数学统计、化学氧化等方法, 将总颗粒吸收分解为藻类颗粒吸收和非藻类颗粒吸收, 对 QFT 的完善起到了促进作用. QFT 根据具体操作的不同, 可分为两种方法: 即 T 方法和 T-R 方法. 其中 T 方法是美国 NASA(National Aeronautics and Space Administration)发布的生物光学测量方法协议中建议的标准方法^[6]; 而 T-R 方法由 Tassan 和 Ferrari 在 1995 年建立^[5], 该方法在 T 方法基础上增加反射率测量, 避免了颗粒散射作用对测量结果产生的不利影响. 对于大洋一类水体而言, 颗粒散射作用较小, 目前普遍采用 T 方法进行测量; 然而对于近岸二类水体, 随着颗粒散射作用增强, T 方法测量结果高估的趋势将增大, 而采用 T-R 方法则可以克服这一缺陷.

本文从操作原理上对两种方法之间的差异进行理论推导, 并选择福建沿岸典型二类水体为研究对象, 对两种方法的实际测量结果进行比较分析, 这对于国内外同行更好地认识两种颗粒吸收光谱测量方法的差异性及在二类水体中的适用性是具有参考价值的.

1 两种方法的操作原理分析

QFT 是采用定量化过滤技术将水体中的颗粒富集到滤膜上, 然后利用分光光度计对颗粒吸收系数进行测量的方法. 该方法首先对样品滤膜进行测量获得样品滤膜上颗粒的光学密度(OD), 然后经光程放大系数校正后得到悬浮液中颗粒的光学密度(OD_{sus})^[7-13], 最后样品颗粒吸收系数(a)按式(1)计算求得, 式中 A 为颗粒在滤膜上所占的实际面积, V 为过滤水样的体积.

$$a = 2.303 \times OD_{sus} \times A / V \quad (1)$$

采用 QFT 测量样品滤膜上颗粒的光学密度时, 根据操作的不同可分为 T 方法和 T-R 方法.

T 方法以空白滤膜为参比, 测量样品滤膜的透射率, 样品滤膜上颗粒的光学密度 OD_T 按式(2)计算, 式中 T_s^p 为在平行光下样品滤膜上颗粒的透射率, M 为样品颗粒与滤膜之间多次反射的系数^[5].

$$OD_T = \log_{10} \frac{1}{T_s^p \times M} \quad (2)$$

由式(2)可以看出, 颗粒后向散射是该方法测量误差的来源. T 方法通常基于颗粒在近红外波长处的吸收可忽略的前提条件下, 采用减去近红外(如 750 nm)波段光学密度值的方法, 对滤膜上颗粒的后向散射进行简单的校正. 然而颗粒的后向散射具有波长依存特性, 一般随着波长的减小, 其后向散射呈指数形式增加, 因此该方法不可能有效消除滤膜上颗粒后向散射的影响^[14-16].

T-R 方法在 T 方法的基础上, 增加了对空白滤膜

收稿日期: 2008-07-21

基金项目: 国家自然科学基金(40331044, 40376031), 国家 863 计划项目(2006AA09A302)资助

*通讯作者: slshang@xmu.edu.cn

的反射率和样品滤膜相对于空白滤膜的反射率的测量,则通过计算可以消除颗粒后向散射和样品颗粒与滤膜之间多次反射的影响,求得平行光下样品滤膜上颗粒的吸收率 a_s^p ^[5]. 根据 $OD = \log_{10} \frac{1}{1 - a_s^p}$ 和 $T_s^p + R_s^p + a_s^p = 1$ (式中 R_s^p 为平行光下样品滤膜上颗粒的反射率), 样品滤膜上颗粒的光学密度 OD_{TR} 则可按式(3)计算

$$OD_{TR} = \log_{10} \frac{1}{T_s^p + R_s^p} \quad (3)$$

根据式(2)、(3), 两种方法获得的滤膜上颗粒光学密度的差值(OD)可由式(4)计算.

$$OD = \log_{10} \frac{T_s^p + R_s^p}{T_s^p \times M} \quad (4)$$

假设无论在漫散射光下还是平行光下, 滤膜的反射率是一致的^[5], 表达为 R_f , 且该假设同样适用于样品颗粒, 反射率表达为 R_s , 则 M 系数可以按式(5)求得^[5]

$$M = 1 + R_s \times R_f + (R_s \times R_f)^2 + \dots \quad (5)$$

考虑到 $R_s \times R_f \gg (R_s \times R_f)^2 + \dots$, M 系数可按式(6)近似求得

$$M \approx 1 + R_s \times R_f \quad (6)$$

故而 OD 近似为

$$OD \approx \log_{10} \frac{T_s + R_s}{T_s + T_s \times R_s \times R_f} \quad (7)$$

由式(7)可以看出, 当 $R_s = 0$ 时, $OD = 0$, 即颗粒后向散射为零时, 两种方法的测量结果没有差异; 当 $R_s > 0$ 时, 由 $T_s + R_s > T_s + R_s \times T_s \times R_f$ 可以得出, $OD > 0$, 即当颗粒后向散射大于零时, T 方法测量结果将偏大.

根据 $T_s + R_s + a_s = 1$, 上式经整理变形可得到式(8)

$$OD \approx \log_{10} \frac{1 + \frac{R_s}{1 - a_s - R_s}}{1 + R_s \times R_f} \quad (8)$$

由该式可以看出 OD 是 R_s 和 a_s 的函数, 因此 OD 的大小同时取决于颗粒的后向散射和吸收性质. 在假定空白滤膜的反射率(R_f)为一常数的情况下, 当颗粒吸收(a_s)相同时, OD 随着 R_s 的增大而增大; 当 R_s 相同时, OD 随着 a_s 的增大而增大.

2 实际测量结果分析

2.1 样品采集

2004 年 9 月 11 ~ 18 日, 使用“延平 2 号”调查船, 采集具有典型二类水体特征的福建沿岸水样, 站位分布见图 1. 采样站位总计 20 个, 各站位水深为 6 ~ 50

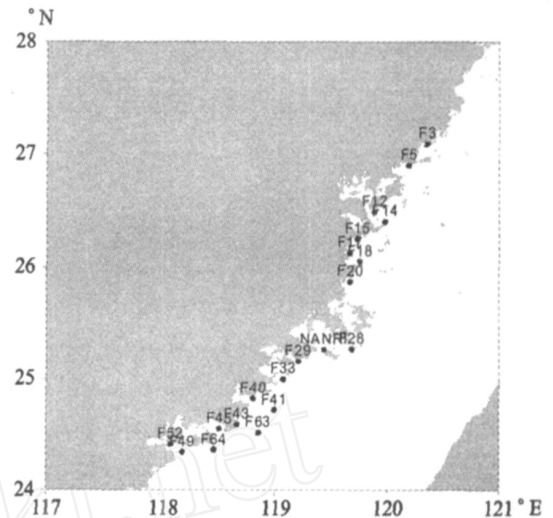


图 1 2004 年福建沿岸航次站位分布图

Fig. 1 Stations in the cruise for Fujian nearshore waters in 2004

m. 使用 Niskin 采水器采集水样, 共采集颗粒样品 33 组.

2.2 测量方法

颗粒样品的采集严格按照国际标准进行^[6], 具体的操作程序参考 Tassan 和 Ferrari^[17].

首先, 选用直径 25 mm、孔径 0.7 μm 的 GF/F (Whatman) 滤膜: (1) 过滤适量水样作为样品滤膜; (2) 置于孔径 0.2 μm 聚碳酸酯滤膜过滤水样后所得的滤液中, 浸泡约 1 h 以后作为空白滤膜. 然后, 采用分光光度计 (Varian Cary100, 附 70 mm 的积分球 (Labsphere, DRA-CA-30I) 及漫反射标准板 (Labsphere)) 分别在透过率模式与反射率模式下进行测量, 同时得到 T 方法、T-R 方法的总颗粒光学密度 $OD_{p,T}$ 、 $OD_{p,TR}$. 最后, 用 90% 的甲醇溶液浸泡样品滤膜、空白滤膜约 1 h, 待样品滤膜上的色素萃取完全以后, 采用上述同样方法进行测量, 分别获得 T 方法和 T-R 方法的非藻类颗粒光学密度 $OD_{d,T}$ 和 $OD_{d,TR}$. 两种方法藻类颗粒光学密度 $OD_{ph,T}$ 和 $OD_{ph,TR}$ 分别为各自方法中总颗粒与非藻类颗粒光学密度的差值.

Babin 和 Stramski^[18] 采用将 10 mm 比色皿置于 150 mm 积分球内测量的方法, 对藻类颗粒、非藻类有机颗粒、无机颗粒等不同类型颗粒直接测量的结果表明, 颗粒在 750 nm 附近的吸收可以忽略. 但 Tassan 和 Ferrari 认为颗粒在近红外的吸收不可忽略^[5]. 本研究参照 Babin 和 Stramski 的研究结果, 对两种方法的测量结果于 750 nm 波段进行了零点校正.

2.3 结果与讨论

根据 T-R 方法测量结果, 在 443 nm 处, 所有样品非藻类颗粒光学密度占总颗粒光学密度的比例最小值

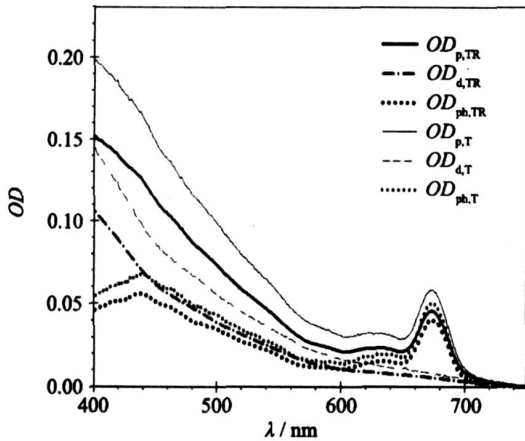


图 2 F20 站位两种方法光学密度测量结果比较
Fig. 2 Optical density spectra measured for a sample of station F20

为 54.8%,最大值为 99.5%,平均值为 85.3%,即非藻类颗粒的吸收是总颗粒吸收的主要贡献者。可见,研究区域水体主要受控于陆源输入,具备典型的二类水体特征。

总体而言,两种方法的测量结果存在明显差异。由具有典型代表性的 F20 站位的测量结果可以看出(图 2),与 T-R 方法相比,T 方法测量结果偏高,且随着波长的减小、光学密度的增加,其测量结果偏高的趋势增大,与 Tassan 和 Ferrari^[17]的测量结果类似。

若计算 OD,则可以很直观地看到 OD 随波长的变化趋势(图 3)。非藻类颗粒 OD 随着波长的减小而增大,这与其后向散射、吸收均随着波长的减小而增大的特性相一致;藻类颗粒 OD 随着波长的变化与其吸收特征类似,在藻类吸收峰波长附近(如 675 nm、440 nm 附近),其 OD 较大,与藻类颗粒吸收居主而散射较小的特性相一致。

同时,OD 总体上呈现随 OD_{TR} 的增大而增大的趋势(图 4),并且在相同吸收的情况下(即 OD_{TR} 相同),非藻类颗粒 OD 较大,藻类颗粒 OD 较小,这同样与藻类颗粒的后向散射较小的现象相吻合。

对所测量的 33 组数据进行统计分析,相对于 T-R 方法,T 方法测量的平均相对误差(%)按式(9)计算

$$= \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{OD_T(\lambda) - OD_{TR}(\lambda)}{OD_{TR}(\lambda)} \right| \right] \times 100\% \quad (9)$$

在 443 nm 波段,T 方法测量所得总颗粒、非藻类颗粒、藻类颗粒的光学密度,其平均相对误差分别为 33.4%、33.9%、29.7%。

图 5 给出了在不同波长下 T 方法测量的平均相对误差,可以看出,非藻类颗粒测量结果的平均相对误差较大,藻类颗粒测量结果的平均相对误差较小。对各波段的平均相对误差进行算术平均后,T 方法测量所

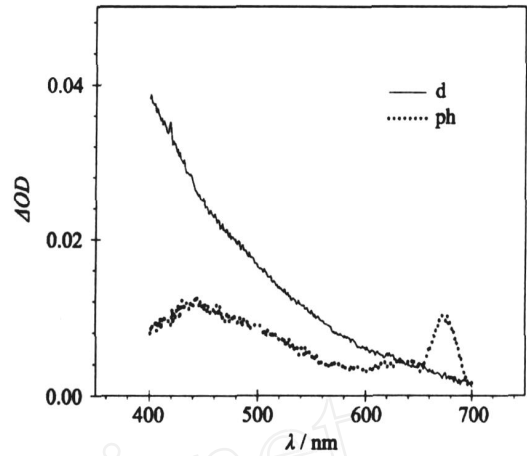


图 3 F20 站位两种方法测量结果的差异(ΔOD)与波长的关系
d 代表非藻类颗粒;ph 代表藻类颗粒

Fig. 3 Relationship between wavelength and difference of optical density in two measurement methods at station F20

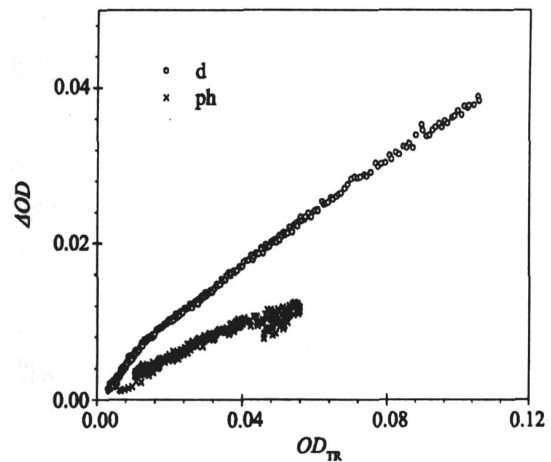


图 4 F20 站位两种方法测量结果的差异(ΔOD)与光学密度(OD_{TR})的关系
d 代表非藻类颗粒;ph 代表藻类颗粒

Fig. 4 Relationship between optical density measured by T-R method and difference of optical density in two measurement methods at station F20

得总颗粒、非藻类颗粒、藻类颗粒的光学密度,在 400~700 nm 波段平均相对误差分别为 38.5%、40.0%、33.1%。

3 结 论

通过对颗粒吸收系数 T 和 T-R 测量方法操作原理的理论推导,显见颗粒后向散射是导致 T 方法测量结果偏高的首要因素,OD 同时取决于颗粒的后向散射和吸收性质。当颗粒后向散射为零时,两种方法测量结果相同;当颗粒后向散射大于零时,随着颗粒后向散

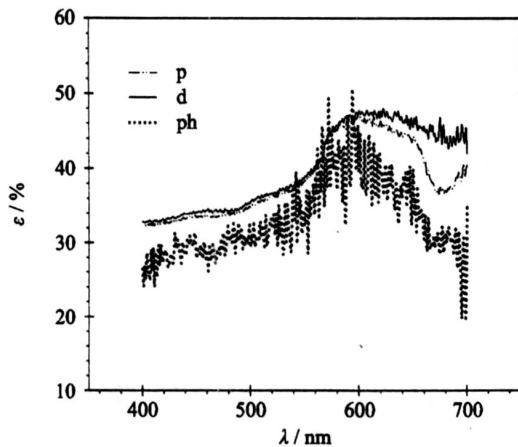


图5 T方法测量结果的平均相对误差(%)
p代表总颗粒; d代表非藻类颗粒; ph代表藻类颗粒

Fig.5 Average relative error (%) in T method

射、吸收的增大, T方法测量结果误差也随之增大. 采用T方法和T-R方法对福建沿岸水体同时进行颗粒吸收的实际测量并加以比较, 结果与理论推导吻合. 与T-R方法相比, T方法的测量结果存在着较大的误差, 在443 nm波段, T方法测量所得总颗粒、非藻类颗粒、藻类颗粒光学密度, 其平均相对误差分别可以达到33.4%、33.9%和29.7%, 据此认为T方法在具有高散射、高吸收特性水体中的适用性值得商榷, 并建议推广T-R方法在此类水体中的应用.

致谢: 感谢马晓鑫同学及延平二号全体船员给予的采样上的帮助!

参考文献:

- [1] Mitchell B G. Algorithms for determining the absorption coefficient of aquatic particulates using the quantitative filter technique (QFT) [C]//Proceeding of SPIE. Bellingham, WA, 1990, 1302:137 - 148.
- [2] Yentsch C S. Measurement of visible light absorption by particulate matter in the ocean [J]. Limnology and Oceanography, 1962, 7:207 - 217.
- [3] Kishino M, Takahashi M, Okami N, et al. Estimation of the spectral absorption coefficients of phytoplankton in the sea [J]. Bulletin of Marine Science, 1985, 37(2): 634 - 642.
- [4] Bricaud A, Stramski D. Spectral absorption coefficients of living phytoplankton and nonalgal biogenous matter: a comparison between the Peru upwelling area and the Sargasso Sea [J]. Limnology and Oceanography, 1990, 35(3): 562 - 582.
- [5] Tassan S, Ferrari G M. An alternative approach to absorption measurements of aquatic particles retained on filters [J]. Limnology and Oceanography, 1995, 40(8): 1358 - 1368.
- [6] Mitchell B G, Bricaud A, Carder K, et al. Determination of spectral absorption coefficients of particles, dissolved material and phytoplankton for discrete water samples [C]//Fargion G S, Mueller J L. Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation, Revision 2. Greenbelt, Maryland: NASA Goddard Space Flight Space Center, 2000: 125 - 153.
- [7] Butler W L. Absorption of light by turbid materials [J]. Journal of the Optical Society of America, 1962, 52: 292 - 299.
- [8] Cleveland J S, Weidemann A D. Quantifying absorption by aquatic particles: a multiple scattering correction for glass-fiber filters [J]. Limnology and Oceanography, 1993, 38(6): 1321 - 1327.
- [9] Moore L R, Goericke R, Chisholm S W. Comparative physiology of *Synechococcus* and *Prochlorococcus*: influence of light and temperature on growth, pigments, fluorescence and absorptive properties [J]. Mar Ecol Prog Ser, 1995, 116(1): 259 - 275.
- [10] Arbones B, Figueiras F G, Zapata M. Determination of phytoplankton absorption coefficient in natural seawater samples: evidence of a unique equation to correct the pathlength amplification on glass-fiber filters [J]. Mar Ecol Prog Ser, 1996, 137: 293 - 304.
- [11] Tassan S, Ferrari G M. Measurement of light absorption by aquatic particles retained on filters: Determination of the optical pathlength amplification by the Transmittance-Reflectance method [J]. Journal of Plankton Research, 1998, 20(9): 1699 - 1709.
- [12] Roesler C S. Theoretical and experimental approaches to improve the accuracy of particulate absorption coefficients derived from the quantitative filter technique [J]. Limnology and Oceanography, 1998, 43(7): 1649 - 1660.
- [13] 董强, 洪华生, 商少凌. 颗粒吸收系数 T-R 法测定中光程放大系数的研究 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2008, 47(4): 556 - 561.
- [14] Prieur L, Sathyendranath S. An optical classification of coastal and oceanic waters based on the specific spectral absorption curves of phytoplankton pigments, dissolved organic matter, and other particulate materials [J]. Limnology and Oceanography, 1981, 26(4): 671 - 689.
- [15] Maske H, Haardt H. Quantitative in vivo absorption spectra of phytoplankton: Detrital absorption and comparison with fluorescence excitation spectra [J]. Limnology and Oceanography, 1987, 32(3): 620 - 633.
- [16] Sathyendranath S, Prieur L, Morel A. A three-compo-

- ment model of ocean colour and its application to remote sensing of phytoplankton pigments in coastal waters[J]. International Journal of Remote Sensing, 1989, 10 (8) : 1373 - 1394.
- [17] Tassan S, Ferrari G M. A sensitivity analysis of the Transmittance-Reflectance method for measuring light absorption by aquatic particles[J]. Journal of Plankton Research, 2002, 24(8) :757 - 774.
- [18] Babin M, Stramski D. Light absorption by aquatic particles in the near-infrared spectral region[J]. Limnology and Oceanography, 2002, 47(3) :911 - 915.

Differences Between Two Methods for Particle Absorption Measurements in Case-2 Waters

DONG Qiang, HONG Hua-sheng, SHANG Shao-ling*

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science(Xiamen University), Xiamen 361005, China)

Abstract : There are two methods for absorption measurements of aquatic particles retained on glass-fiber filters, which are named as T and T-R method, respectively. The T-R method is modified from the T method by combining light-transmission and light-reflection measurements, so that the spurious contribution to the measured absorption generated by sample backscattering and multi-scattering between sample and filter may be removed. It is thus applicable to Case-2 waters with high suspended sediment content. In order to qualitatively and quantitatively evaluate how different these two methods are, we defined the differences between the optical densities measured by using the two methods as OD . On the basis of theoretical analysis, OD is a function of sample absorption and backscattering properties, of which the backscattering properties dominate. Measurements using both methods were carried out on samples collected from turbid waters alongshore Fujian. The average error of the optical density (400 ~ 700 nm) derived from T method relative to T-R method for total particles, phytoplankton and non-algal particles was 38.5%, 40.0%, and 33.1%, respectively. It is suggested to use T-R method in stead of T method for absorption measurements of aquatic particles in the coastal region of China Sea.

Key words : T method; T-R method; particulate spectral absorption; Case-2 waters