

# 非色素物质吸收光谱拟合方法比较

曾银东<sup>1</sup>, 商少凌<sup>1\*</sup>, 吴璟瑜<sup>1</sup>, 胡传民<sup>2</sup>, 李 炎<sup>1</sup>

(1. 近海海洋环境科学国家重点实验室(厦门大学), 福建 厦门 361005;

2. 南佛罗里达大学 海洋科学学院, St. Petersburg, FL 33701, USA)

**摘要:** 有色溶解有机物质(CDOM)与非色素颗粒物质的吸收皆有随波长增高而类指数函数递减的特征,二者统称非色素物质吸收,其光谱斜率  $S$  是海洋水色遥感半分析算法中的一个重要参数. 本文基于现场实测数据,比较 3 种获取该参数的拟合方法,结果表明,增加背景参数  $K$  的非线性方法能够有效校正长波段散射的影响,与利用自然对数-线性方法以及一般非线性方法(不含背景参数  $K$ )比较,  $R^2$  的标准偏差(SD)小,受水体类型的影响小,这一结果对于半分析算法的发展具有应用价值.

**关键词:** 半分析算法;非色素物质吸收;光谱斜率;拟合方法

中图分类号: TP 7

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2006)03-0388-05

水色遥感生物光学半分析算法通过结合辐射传输模型与经验方程实现水体组分的反演. 根据辐射传输理论,遥感反射率( $R_{rs}$ )可表示为水体后向散射系数( $b_b$ )与吸收系数( $a$ )的函数,如方程(1)所示:

$$R_{rs}(\lambda) = f \frac{b_b(\lambda)}{a(\lambda) + b_b(\lambda)}$$

式中  $f$  是几个参量的简化表达,在一定的假设前提下可以视作常数<sup>[1]</sup>. 吸收系数  $a$  又可表达为:

$$a(\lambda) = a_w(\lambda) + a_{ph}(\lambda) + a_d(\lambda) + a_g(\lambda),$$

其中  $w$ 、 $ph$ 、 $d$  和  $g$  分别表示纯水、浮游植物、非色素颗粒物质和有色溶解有机物质(CDOM).

CDOM 吸收有随着波长的升高呈类指数函数下降的特征<sup>[2]</sup>,在浮游植物蓝光吸收波段,CDOM 同时具有强吸收,往往导致遥感对叶绿素  $a$ (Chl $a$ )的高估;非色素颗粒物质包含无机与有机两种成分,其吸收光谱特征与 CDOM 的类似,呈类指数函数下降<sup>[3]</sup>. 因此在遥感应用上通常将二者合并,将其与浮游植物吸收分离,统称为非色素物质吸收<sup>[1]</sup>,用  $a_{dg}$  表示,表达为如下经验函数:

$$a_{dg}(\lambda) = a_{dg}(\lambda_0) \exp(-S(\lambda - \lambda_0)),$$

式中  $\lambda_0$  为参考波长,  $S$  为光谱斜率,它决定吸收随波长增加而下降的速率.

$S$  值的获取需通过对吸收光谱的函数拟合,拟合方法和选用的光谱范围不同,获得的  $S$  值也有差异<sup>[4]</sup>. 就 CDOM 而言,多数人采用对吸收的自然对数形式的线性拟合法,但是部分学者也指出非线性拟合法更为理想. Markager 等<sup>[5]</sup>提出了增加背景参数  $K$  的非线性拟合法:

$$a_g(\lambda) = a_g(\lambda_0) \exp(-S(\lambda - \lambda_0)) + K;$$

Stedmon 等<sup>[6]</sup>对其与线性和一般非线性方法(不含  $K$ )作了比较,指出增加背景参数  $K$  的非线性拟合法较为合适;在 Hu 等<sup>[7]</sup>和 Hong 等<sup>[8]</sup>的文中也采用增加背景参数  $K$  的非线性拟合法. 然而针对 CDOM 和非色素颗粒物质二者合并的非色素物质吸收的拟合方法比较尚未见报道,这项工作对于水色遥感半分析算法的发展十分重要. 本文根据一组福建近海实测吸收数据,对非色素物质吸收光谱的拟合方法进行探讨.

## 1 数据采集

2003 年 6 月 3 日在闽江口黄岐湾 6 个站点,2004 年 3 ~ 5 月在厦门西海域 7 个站点采样,站位分布见图 1.

闽江是福建第一大河,居全国各大河第七位,黄岐半岛位于闽江口外区北部,黄岐湾内是重要的海藻养殖区. 本研究采样期间正处于 2003 年 5 月 20 日 ~ 6 月 23 日黄岐半岛附近海域赤潮的末期,该赤潮持续 35 d,最大面积 100 km<sup>2</sup>,赤潮优势藻种包含夜光藻、裸甲藻和具齿原甲藻.

厦门西海域位于厦门岛的西部,九龙江由其西南端入海,属于半封闭海湾,春季易发生赤潮. 该海域海

收稿日期: 2006-01-06

基金项目: 863 青年基金(2002AA639540),国家自然科学基金(40376031)和国家自然科学基金重点项目(40331004)资助

作者简介: 曾银东(1978-),男,硕士. 现在福建省海洋环境与渔业资源监测中心工作.

\* 通讯作者: slshang@xmu.edu.cn

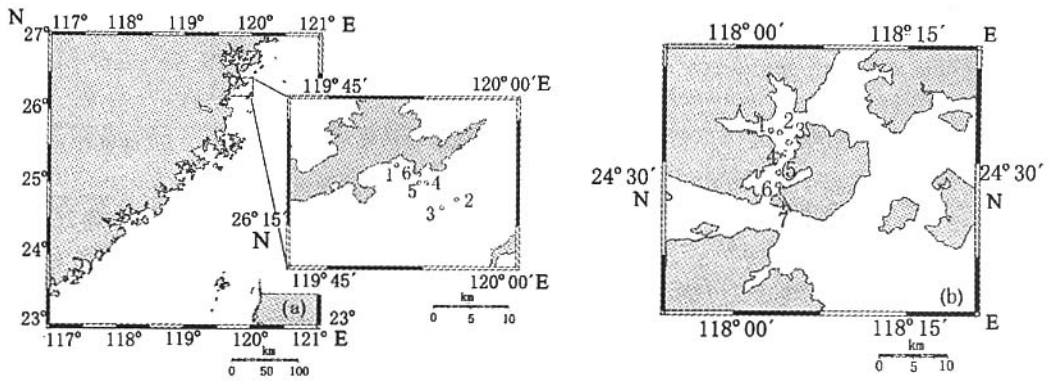


图 1 采样站位分布图

(a) 2003 年 6 月 3 日黄岐湾航次; (b) 2004 年 3 ~ 5 月厦门西海域航次

Fig. 1 Location of the sampling stations

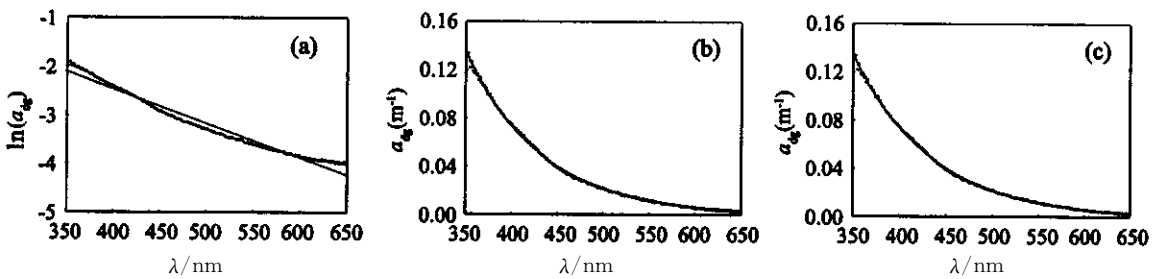


图 2 非色素物质吸收光谱和拟合曲线图

(a) 线性法; (b) 非线性法 1; (c) 非线性法 2

Fig. 2 Absorption spectra (dotted lines) and fitting curves (solid lines) of non-pigment matter

上交通繁忙,是一个典型的商务港口水体.本研究采样期间,正当春季浮游植物水华期的开始.

水样采集用 Niskin 瓶;浮游植物吸收、非色素颗粒吸收和 CDOM 吸收的相关过滤、测量与计算均严格按照 NASA 规范<sup>[9]</sup>进行,具体的可参考吴璟瑜等<sup>[10]</sup>.

## 2 非色素物质吸收光谱拟合方法的比较

本文取前人用于 CDOM 吸收光谱拟合的 3 种方法,获取非色素物质吸收的 S 值并进行比较,以下分别简称为线性法、非线性法 1、非线性法 2,方程与方法描述见表 1.其中在用线性法和非线性法 1 拟合之前需对吸收系数数据进行 700 nm 零点校正<sup>[2]</sup>.

参考波长  $\lambda_0$  的选择根据作者研究的焦点不同而定,考虑到外海水体的信噪比较低以及 CDOM 和非色素颗粒物质在紫外区域有强吸收,通常采用 355 nm 或更低值<sup>[11]</sup>.但本研究的聚焦点是遥感算法,关注 CDOM 和非色素颗粒物质在蓝光区对浮游植物吸收的影响,故选择参考波长  $\lambda_0 = 440 \text{ nm}$ <sup>[12]</sup>.拟合光谱范围取 350 ~ 650 nm.

图 2 为一个代表性样品采用 3 种方法估算 S 值的结果.由图可见,线性法和非线性法对实测曲线的拟合结果有所差异,而两种非线性法间未见显著差距.综合 27 组数据拟合结果(表 2),3 种方法的拟合值与实测值都有很高的相关性, $R^2$  均值非常接近,但其标准偏差(SD)有区别,增加背景参数 K 的非线性方法 2,显然结果最理想, $R^2$  的 SD 仅为  $0.51 \times 10^{-3}$ .

表 1 S 值获取方法

Tab. 1 Methods for deriving S

方 程	拟合方法	方法描述
$\ln(a_{dg}(\lambda)) = -S(\lambda - \lambda_0) + L$	线性法	自然对数 - 线性形式拟合
$a_{dg}(\lambda) = a_{dg}(\lambda_0) \exp(-S(\lambda - \lambda_0))$	非线性法 1	非线性形式拟合
$a_{dg}(\lambda) = a_{dg}(\lambda_0) \exp(-S(\lambda - \lambda_0)) + K$	非线性法 2	非线性形式拟合

表 2 3 种方法(线性法、非线性法 1、非线性法 2) 非色素物质吸收光谱拟合结果

Tab. 2 Fitting results for absorption spectra of non-pigment matter with three methods (linear method, nonlinear method 1 and nonlinear method 2)

方法	样品数量	S 均值 / (nm <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>-3</sup>	S 标准偏差 / (nm <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>-3</sup>	S 变化范围 / (nm <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>-3</sup>	R <sup>2</sup> 均值	R <sup>2</sup> 标准偏差 × 10 <sup>-3</sup>	R <sup>2</sup> 变化范围
线性法	27	13.07	1.27	10.23 ~ 15.58	0.997	5.44	0.970 ~ 0.999
非线性法 1	27	12.9	1	10.71 ~ 15.01	0.998	1.89	0.989 ~ 0.999
非线性法 2	27	13.58	1.22	11.63 ~ 15.94	0.999	0.51	0.998 ~ 1.000

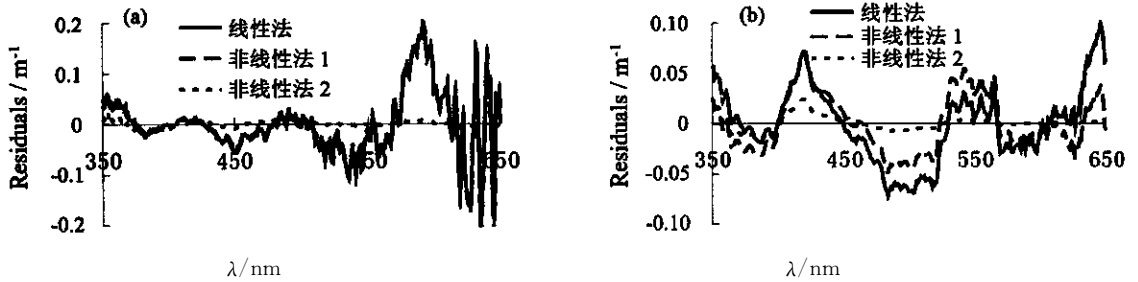


图 3 3 种方法非色素物质吸收光谱拟合残差的比较

(a) 黄岐湾 1 号站 0.2 米层; (b) 厦门湾 2 号站 0.2 米层

Fig. 3 Comparison among fitting residuals for non-pigment matter absorption derived from three different methods

以上与 Stedmon 等<sup>[6]</sup> 对单一 CDOM 拟合方法比较的结果一致,其道理相同。首先,非线性法优于线性法。线性法应用于该类数据存在缺陷,其拟合依据是使方差总和达到最小化,那么采用线性法就使得长波段低吸收区的权重增加、短波段高吸收区的权重降低<sup>[6]</sup>;而长波段非色素物质吸收信号低,容易受气泡、颗粒物散射<sup>[13]</sup>、海水与纯水折射率差异等的影响<sup>[14]</sup> 以及比色皿长度的限制<sup>[5]</sup>,测量误差大。因此,处于长波段数据的权重越大,拟合可信度就越低。与此相反,处于短波段数据的权重越大,拟合可信度就越高;非线性法恰恰可以增加测量误差较小的短波段吸收值的权重<sup>[5]</sup>。其次,线性法和非线性法 1 通过 700 nm 零点校正去除折射率差别、散射的影响<sup>[2]</sup>,其前提依据是 700 nm 吸收为零且以上因素的影响没有光谱依赖性,但这一假定并不一定成立,不同样品由于散射或折射率差异造成的影响难以去除;另一方面,虽然经过 700 nm 零点校正,500 nm 以上非色素物质吸收波动较大,可能出现负值,这就限制了线性法和非线性法 1 拟合的光谱范围。而非线性法 2 则是通过相当于基线修正 (baselineoffset) 的增加背景参数的方式,相对于 700 nm 零点校正去除折射率差别、散射的影响更为合理有效。

进一步挑选厦门西海域和黄岐湾两个有代表性的样品,比较不同水体中 3 种方法得到的残差,结果如图

3 所示。线性法和非线性法 1 的残差随着水体性质的变化而变化,对于非色素物质吸收相对较高的厦门西海域样品 ( $a_{dg}(375)$  为  $0.848 \text{ m}^{-1}$ ),短波段(350 ~ 500 nm)的残差较小,长波段(> 500 nm)的残差很大;而对于低吸收的黄岐湾赤潮样品 ( $a_{dg}(375)$  为  $0.575 \text{ m}^{-1}$ ),整个波段范围都显示很高的残差值。就非线性法 2 而言,长波段(450 ~ 650 nm)范围残差数值小,且不随水体类型的变化而变化;虽然在短波段(350 ~ 450 nm)范围两个不同水体样品的残差略有差异,但是就数值上来说,其值远远小于另外两种方法。

总之,就非色素物质吸收光谱的拟合而言,增加背景参数 K 的非线性方法 2,显然比基于 700 nm 零点校正的线性法和非线性法 1 要优越。

### 3 不同光谱范围 S 拟合效果的比较

在比较 3 种方法对 350 ~ 650 nm 非色素物质吸收光谱的拟合效果之后,以下采用非线性法 2 作为拟合方法,进一步考察波长范围的选择对 S 值的影响。

取间距为 100 nm 的 4 个不同波段范围(350 ~ 450 nm, 375 ~ 475 nm, 400 ~ 500 nm, 425 ~ 525 nm) 和 350 ~ 650 nm 的吸收光谱拟合获取 S 值,仍旧以 440 nm 为参考波长,27 个样品的平均结果如图 4 所示。就间距为 100 nm 的 4 个波段范围拟合,350 ~ 450 nm 的 S 最大,相应的标准偏差 SD 最小,这可能是短波段吸

收信号强,跳动小,而长波段易受散射等的影响,数据比较离散。但是, $S$ 数值并没有随着拟合波段范围的增大出现规律性变化,这与 Kopelevich 等<sup>[15]</sup>对 CDOM 的拟合结果不同,其发现,对于 CDOM 吸收曲线,当波长拟合范围增至 500 ~ 600 nm, $S$ 均值降至 0.011  $\text{nm}^{-1}$ 。当波段范围从紫外拓宽到红光波段,即 350 ~ 650 nm 时, $S$ 的 SD 值最小。

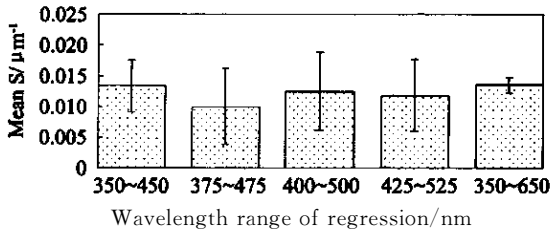


图4 不同光谱范围非线性法2拟合获取的 $S$ 均值及其标准偏差

Fig. 4 Mean value and standard deviation of  $S$  derived by nonlinear method 2 in different spectral ranges

显然光谱拟合范围不同,得到的 $S$ 值会有所差异,相应 $S$ 的SD也不同。但这里并不存在孰优孰劣的问题,应从需求出发来考虑。如果以 350 ~ 450 nm 波段范围拟合的 $S$ 值,就可能低估了较长波段的非色素物质吸收,影响其在遥感领域上的应用,因为遥感主要是将焦点集中在较长波段区域<sup>[6]</sup>;另一方面,在遥感算法中,通常以固定值表示非色素物质吸收光谱斜率 $S$ ,不同水体 $S$ 相应的SD小,则说明 $S$ 的变动不大,愈适合作为遥感算法参数。基于以上考虑,我们认为选用 350 ~ 650 nm 拟合非色素物质吸收光谱获取 $S$ 参数较为合适。

## 4 结 论

在水色遥感半分析算法中,CDOM 和非色素颗粒的光吸收通常被合并称为非色素物质吸收,其光谱斜率 $S$ 是算法中一个重要的参数。本文探讨了不同方法对非色素物质吸收光谱的拟合效果,结果表明,增加背景参数 $K$ 的非线性拟合方法(非线性法2)用以获取非色素物质吸收的光谱斜率 $S$ 值,与传统上通过 700 nm 零点校正后以自然对数-线性方法(线性法)和一般非线性方法(不含 $K$ ,非线性法1)相比,其效果最佳;该方法 $R^2$ 的SD小,且受水体类型变化的影响小,特别是对于长波段数据而言。以不同光谱范围拟合多样品的非色素物质吸收光谱,得到的平均 $S$ 值有所差异但无显著规律,相应 $S$ 的SD也不同,其中 350 ~ 650 nm 的 $S$ 的SD值最小,最适合遥感算法应用。以上结果对于遥感算法的发展具有参考价值。

## 参考文献:

- [1] Carder K L, Chen F R, Lee Z P, et al. Semianalytic Moderate Resolution Imaging spectrometer algorithms for chlorophyll a and absorption with bio-optical domains based on nitrate-depletion temperatures[J]. *J. Geophys. Res.*, 1999, 104: 5403-5421.
- [2] Bricaud A, Morel A, Prieur L. Absorption by dissolved organic matter in the sea (yellow substance) in the UV and visible domains[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 1981, 26: 43-53.
- [3] Roesler C S, Perry M J, Carder K L. Modeling in situ phytoplankton absorption from total absorption spectra in productive inland marine waters[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 1989, 34: 1510-1523.
- [4] Blough N V, Del Vecchio R. Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the coastal environment[C]// Hansell D, Carlson C, eds. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. San Diego, CA: Academic Press, 2002: 509-546.
- [5] Markager S, Vincent W F. Spectral light attenuation and the absorption of UV and blue light in natural waters[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 2000, 45(3): 642-650.
- [6] Stedmon C A, Markager S, Kasa H. Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal waters[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2000, 51: 267-278.
- [7] Hu C M, Muller-Karger F E, Zepp R G. Absorbance, absorption coefficient, and apparent quantum yield: A comment on common ambiguity in the use of these optical concepts[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 2002, 47: 1261-1267.
- [8] Hong H S, Wu J Y, Shang S L, et al. Absorption and fluorescence of chromophoric dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, South China[J]. *Mar. Chem.*, 2005, 97: 78-89.
- [9] 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, J L Mueller, McClain C R, eds. *Ocean Optics Protocols For Satellite Ocean Color Sensor Validation, Revision 2*. Greenbelt, Maryland: NASA Goddard Space Flight Center, 2000: 125-153.
- [10] 吴璟瑜, 商少凌, 洪华生, 等. 珠江口海域基于吸收测量的 MODIS 半分析算法修正[J]. *海洋科学进展*, 2004, 22(S): 90-94.
- [11] Højerslev N K, Aas E. Spectral light absorption by yellow substance in the Kattegat-Skagerrak area[J]. *Oceanologia*, 2001, 43(1): 39-60.
- [12] Carder K L, Steward R G, Harvey G R, et al. Marine humic and fulvic acids; their effects on remote sensing of o-

- cean chlorophyll[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 1989, 34: 68—81.
- [13] Aas E. Spectral Slope of Yellow Substance; Problems Caused by Small Particles. *Proc[C]*. Monaco: *Ocean Optics XV*, 2000: 16—20.
- [14] Green S A., Blough N V. Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 1994, 39: 1903—1916.
- [15] Kopelevich O V, Lutsarev S V, Rodionov V V. Light spectral absorption by yellow substance of ocean water [J]. *Oceanology*, 1989, 29: 409—414.

## A Comparison of Different Fitting Methods for Non-pigment Absorption Spectra

ZENG Yin-dong<sup>1</sup>, SHANG Shao-ling<sup>1\*</sup>, WU Jing-yu<sup>1</sup>, HU Chuan-min<sup>2</sup>, LI Yan<sup>1</sup>

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

2. College of Marine Science, University of South Florida, 140 7<sup>th</sup> Avenue South, St. Petersburg, FL 33701, USA)

**Abstract:** The absorption of Color Dissolved Organic Matter (CDOM) and non-pigment particulate matter are usually integrated as non-pigment matter absorption because they both decrease approximately exponentially in UV-Visible range. The absorption spectra slope ( $S$ ) of non-pigment matter is a key parameter for ocean color semi-analytical algorithm development. Three fitting methods for non-pigment absorption to derive  $S$  are compared in this paper, which are a linear method and a non-linear method both with null correction at 700 nm, as well as another non-linear method with a background parameter  $K$ . It is found that the non-linear method with  $K$  has the best fitting results with the lowest SD of  $R^2$  and small residual in the whole spectra range (350~650 nm) for different waters.

**Key words:** semi-analytical algorithm; non-pigment absorption; spectra slope; fitting methods