

# 颗粒吸收系数 T-R 法测定中光程放大系数的研究

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:** 由颗粒散射作用引起的光程放大效应是影响水体中颗粒吸收系数测量准确性的关键因素. 本文采用 T-R 测定方法 (Transmittance-Reflectance method) 和将比色皿置于积分球内的测定方法, 测量 6 种样品的颗粒在滤膜上、悬浮液中的光学密度, 计算光程放大系数, 利用传统拟合方法获得较为稳定的光程放大系数 ( $\tau^{-1} = 0.507 + 0.636 \times OD_f$ ). 测量结果同时表明, 光程放大系数具有波长依存特性, 呈现滞后效应; 本文提出新的引入波长 ( $\lambda$ )、滤膜上颗粒光学密度 ( $OD_f$ ) 2 个参数的二元非线性拟合方法, 得到  $\tau^{-1}(\lambda) = (0.135 + 0.225 \times OD_f(\lambda)) \times \lambda^{0.203}$ , 该方法实现了对光程放大效应更为精确的校正.

**关键词:** QFT (quantitative filter technique); T-R 方法; 光程放大系数; 滞后效应; 颗粒吸收光谱

**中图分类号:** P 733.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0438-0479(2008)04-0556-06

水体中颗粒的光吸收系数是影响水色的重要因子, 对该参数的准确测量对于水体生物-光学、水色遥感等诸多研究领域有着重要的意义.

在自然水体中由于颗粒物的浓度通常较低, 难以对其进行直接测量, Yentsch<sup>[1]</sup> 首次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进行其光吸收系数的测定, Mitchell<sup>[2]</sup> 将该方法定义为 QFT (quantitative filter technique, 定量化过滤技术). QFT 法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 (Transmittance-Reflectance method), 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<sup>[3]</sup>, T-R 法则由 Tassan 和 Ferrari 在 1995 年建立<sup>[4]</sup>.

在 QFT 方法测定过程中, 颗粒的散射作用导致了测量过程中的实际光程大于颗粒样品在悬浮状态下的几何光程, 因此产生光程放大效应, 故由 QFT 方法得到的结果需要采用光程放大系数进行校正<sup>[5]</sup>, 值按(1)式计算, 式中  $OD_f$  为 QFT 方法所测得的滤膜上颗粒的光学密度;  $OD_{sus}$  为悬浮液中颗粒的光学密度.

$$= OD_f / OD_{sus} \quad (1)$$

对 QFT 所得结果进行光程放大系数校正后, 即

将  $OD_f$  值转换成  $OD_{sus}$  值, 颗粒体积吸收系数  $a$  即可通过式(2)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.

$$a = 2.303 \times OD_{sus} \times A / V \quad (2)$$

在采用 T 方法进行光程放大系数的研究过程中, 一些研究者假定  $\tau$  值为常数<sup>[6]</sup>, 即  $\tau$  值不随  $OD_f$ 、波长变化而变化, 经实验测定  $\tau$  值大小介于 2.43 ~ 4.71 之间; Roesler<sup>[7]</sup> 在一些假定条件下经过理论推导认为  $\tau$  值为 2; 但更多研究者发现  $\tau$  值并不恒定, Bricaud 和 Stramski<sup>[8]</sup> 通过对 Mitchell 和 Kiefer<sup>[9]</sup> 的数据进行分析后, 认为  $OD_{sus}$  与  $OD_f$  存在着较好的幂函数关系; 但更多研究者<sup>[2, 10-12]</sup> 认为  $OD_{sus}$  与  $OD_f$  存在着如下一元二次函数关系:

$$OD_{sus} = C1 \times OD_f + C2 \times OD_f^2$$

或

$$\tau^{-1} = C1 + C2 \times OD_f \quad (3)$$

其中  $C1$ 、 $C2$  为常数,  $\tau$  值的倒数与  $OD_f$  呈线性关系, 且得出在高  $OD_f$  值区间  $\tau$  值的范围落在 1.0 ~ 3.0 之间, 表 1 列出了采用 T 方法获得的主要结果, 可以看出不同的样品、不同的研究者得到的  $\tau$  系数有较大差异.

而 Tassan 等采用 T-R 法测定, 同样以一元二次函数表达, 无论是纯藻种还是近岸水体样品, 得到了相同的  $\tau$  系数, 如下<sup>[4, 13-14]</sup>:

$$\tau^{-1} = 0.423 + 0.479 \times OD_f \quad (4)$$

细究方法原理, 笔者认为, 滤膜上颗粒后向散射、颗粒与滤膜之间多次反射是 T 方法所获得的  $\tau$  系数差别甚大的主要原因; 而 T-R 方法在 T 方法的基础上, 增加了对样品滤膜、参比滤膜反射率的测定, 通过

收稿日期: 2007-11-07

基金项目: 国家自然科学基金 (40331004, 40376031), 国家 863 计划项目 (2006AA09A302) 和厦门大学新世纪人才计划资助

\*通讯作者: slshang@xmu.edu.cn

表 1 不同研究者采用 T 方法得到的光程放大系数  
( $\tau^{-1} = C1 + C2 \times OD_f$ )

Tab. 1 Different optical pathlength amplification coefficient  
in T method

文献	样品	C1	C2
[2]	Various Cultures	0.392	0.665
[10]	Various Cultures	0.378	0.523
[4]	<i>Scenedesmus obliquus</i>	0.406	0.519
[11]	<i>Prochlorococcus marinus</i>	0.291	0.051
[11]	<i>Synechococcus WH8013</i>	0.304	0.450
[11]	<i>Thalassiosira weissflogii</i>	0.299	0.746
[12]	Various Cultures	0.380	0.420

理论计算消除了滤膜上颗粒后向散射、颗粒与滤膜之间多次反射的影响<sup>[4]</sup>,因而得到了相对稳定的系数。

然而, Tassan 等进行实验时,使用常规方法测定悬浮液中颗粒的光学密度,悬浮液中颗粒的散射影响可能还是难以消除的, Lorenzh<sup>[15]</sup>将 10 mm 比色皿置于 150 mm 积分球内测量,克服了悬浮液颗粒的散射影响,笔者认为这一方法值得在研究中加以借鉴。故此,本研究选择笔者所在地(亚热带近海)优势藻种培养液以及淡水池水样,结合 T-R 法与 Lorenzh 的方法进行测量,计算光程放大系数,与前人的结果进行对比分析。这对于国内外同行更好地认识 T-R 法的稳定性,深入的研究,是具有参考价值的。

## 1 方 法

### 1.1 材料与仪器

实验所用样品包括 4 个纯藻种(球形棕囊藻(*Phaeocystis globosa*)、绿藻(Chlorophyta)、聚球藻(*Cyanophyceae Synechococcus cf. elongates*)、长菱形藻(*Nitzschia longissima*)培养液以及 2 个淡水湖水样(厦门大学芙蓉湖、厦门大学水库)。

使用仪器为紫外可见近红外分光光度计(Perkin Elmer LAMBDA950),附 150 mm 直径的积分球检测器,仪器扫描范围 250~800 nm,光谱扫描数分辨率为 1 nm。

### 1.2 T-R 测定方法

具体的 T-R 方法操作程序参考 Tassan 和 Ferrari<sup>[16]</sup>。采用直径 25 mm、孔径 0.7  $\mu\text{m}$  的 GF/F (Whatman) 滤膜过滤适量水样作为样品滤膜,同样的滤膜用特定的滤液(0.2  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤水样得到)浸泡 1 h 以上后作为参比滤膜,然后用分光光度计在透过率模式与反射率模式下分别进行测定,得到参比滤膜的反射率  $R_f$ 、样品滤膜相对于参比滤膜的透过率  $\tau$ 、样品

滤膜相对于参比滤膜的反射率  $R_r$ 。滤膜上颗粒样品的光学密度  $OD_f$  按(5)式求得:

$$OD_f = \lg \frac{1 + R_f \tau}{R_f \tau + \tau - R_f \tau + R_f R_r} \quad (5)$$

为滤膜上颗粒在漫散射光条件下的后向散射折算为平行光条件下后向散射的校正系数,可参考 Tassan 和 Ferrari<sup>[16]</sup>的经验公式求得。

Babin 和 Stramski<sup>[17]</sup>采用将 10 mm 比色皿置于 150 mm 积分球内测定的方法,对藻类、非藻类有机颗粒、无机颗粒等不同类型颗粒的直接测量结果表明,颗粒在 750 nm 处附近的吸收可以忽略。本研究采用同样的方法进行测量,结果表明 6 个样品颗粒在 750 nm 处的吸收可以忽略(图 1),因此对 T-R 方法得到  $OD_f$  于近红外波长处(750 nm)进行了零点校正。

### 1.3 悬浮液光吸收测定方法

采用将 10 mm 比色皿置于 150 mm 积分球内测定的方法,具体操作过程可参考文献[15]。先取部分悬浮液样品用 GF/F (0.7  $\mu\text{m}$ ) 滤膜过滤,得到的滤液作为空白,然后另取部分悬浮液样品进行测定得到  $OD_{cuvette}$ ,采用(6)式将  $OD_{cuvette}$  折算成与上述 T-R 测定方法同样的几何光程,即得到悬浮液中颗粒样品的光学密度值  $OD_{sus}$ 。

$$OD_{sus} = OD_{cuvette} \times \frac{V}{S \times l} \quad (6)$$

其中  $S$  为颗粒在滤膜上所占的实际面积( $\text{m}^2$ ); $V$  为过滤的水样体积( $\text{m}^3$ ); $l$  为比色皿的光程长度(m)。

本实验中的淡水湖水样颗粒物浓度较高,藻类浓度也较高,不需要进行浓缩处理,6 个样品均为直接测定,所得到的  $OD_{cuvette}$  均小于 0.1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光程放大系数 T-R 法测量结果

对 6 个样品测量得到的吸收光谱  $OD_f$  及  $OD_{sus}$  呈现出不同特征,其中 2 个淡水湖样品包含了浮游植物吸收的同时,也包含了大量的颗粒碎屑的吸收。6 个样品的  $\tau$  值在不同波段具有不同的值,与样品的吸收光谱图相比,其  $\tau$  值随着  $OD_f$  值的增加呈减小变化的趋势,在 400~680 nm 范围, $OD_f$  的值在 0.031~0.386 之间, $\tau$  值变化范围落在 1.34~2.75(图 1)。

根据前人的研究,对本研究所有样品的  $OD_f$  与  $OD_{sus}$  的结果作散点图,进行一元二次函数拟合,选取拟合波长范围为 400~700 nm,得到结果如式(7),该拟合结果具有较高的相关系数,说明不同的样品采用 T-R 方法获得的系数具有较好的稳定性(图 2)。

$$\tau^{-1} = 0.507 + 0.636 \times OD_f,$$

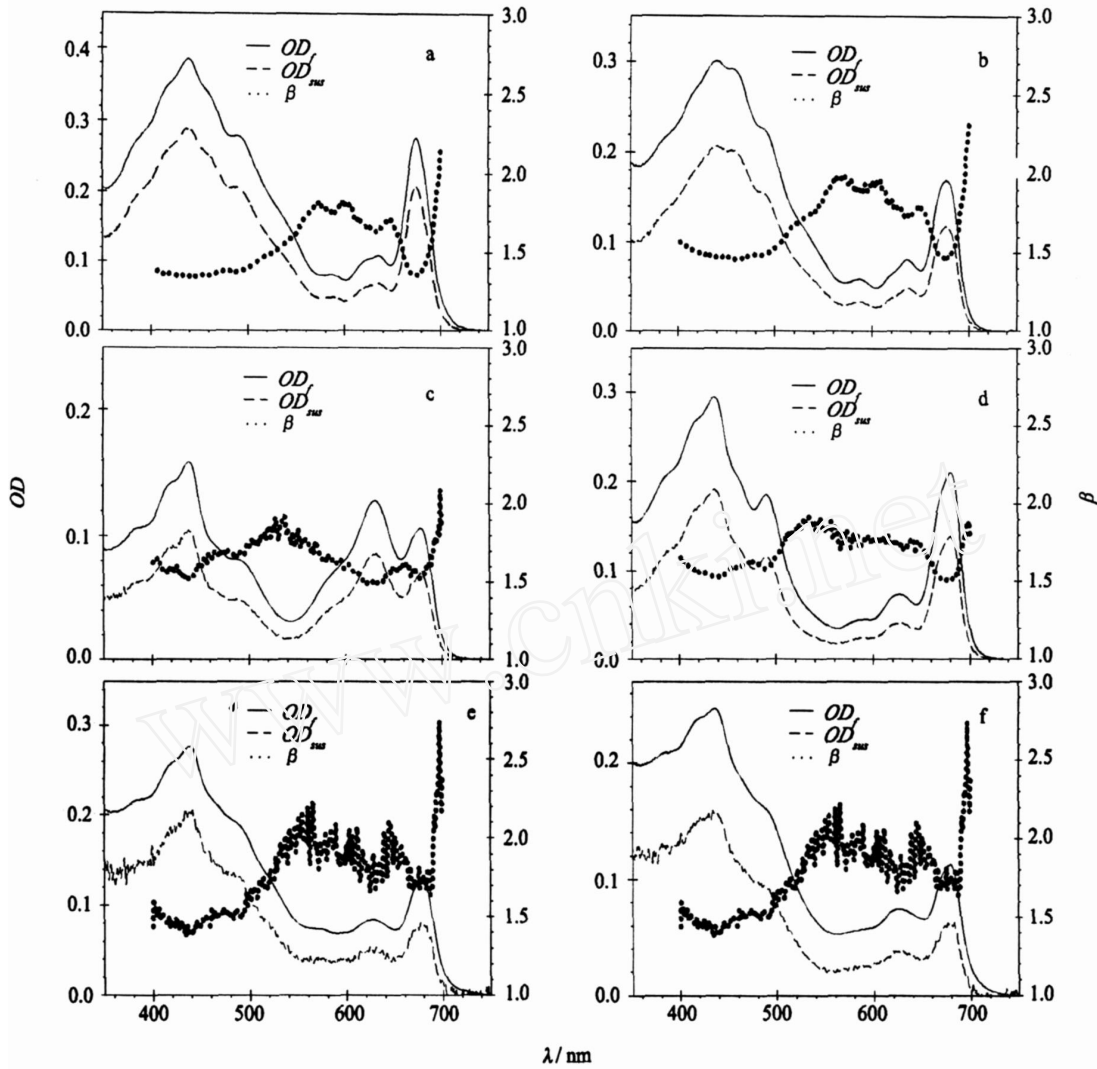


图1 各样品光学密度谱图及  $\beta$  值  
 a. 长菱形藻; b. 球形棕囊藻; c. 聚球藻; d. 绿藻; e. 厦门大学芙蓉湖水样; f. 厦门大学水库水样  
 Fig. 1 Spectra of optical density and  $\beta$  values obtained from measurements performed on samples of cultures and the pool water

$$R^2 = 0.993, n = 1800 \quad (7)$$

前人的结果与本研究相比(图2),前人采用 T 方法所得的结果偏大<sup>[2]</sup>,这是由于 T 方法无法消除滤膜上颗粒后向散射、颗粒与滤膜之间多次反射而导致测量过程中对颗粒吸收的高估引起而的。

Tassan 和 Ferrari 采用 T-R 方法所得到的结果与本研究也存在着一定的差异,其结果大于本研究结果但小于 Mitchell 采用 T 方法的研究结果。

分析 Tassan 的结果与本研究结果存在差异的原因如下:一是由于本研究对  $OD_f$  的测定结果于近红外波长处(750 nm)进行了零点校正,而 Tassan 和 Ferrari 则认为颗粒在近红外波长处的吸收不可忽略,故 Tassan 和 Ferrari 所得  $OD_f$  结果要大于本研究结果;二是 Tassan 和 Ferrari 在测定过程中将滤膜置于石英玻璃片上,然后对样品滤膜进行透过率、反射率测定,

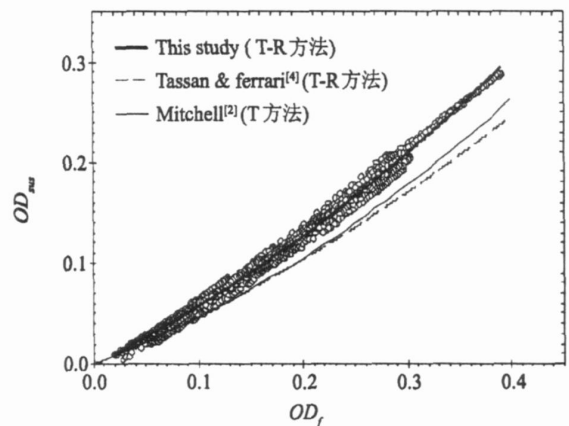


图2  $OD_f$  与  $OD_{sus}$  的散点图  
 Fig. 2  $OD_f$  versus  $OD_{sus}$  diagram of all the samples obtained in this study compared to the results of Tassan and Ferrari<sup>[4]</sup> and Mitchell<sup>[2]</sup>

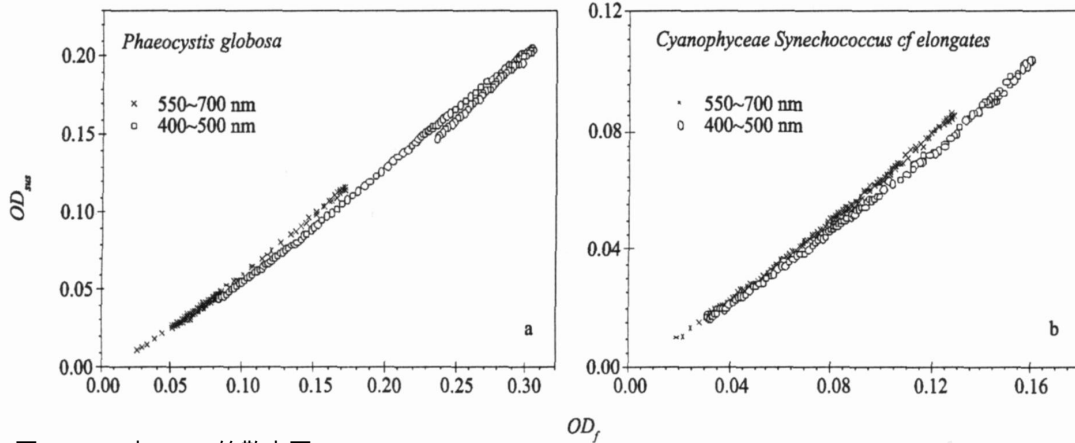


图 3  $OD_f$  与  $OD_{sus}$  的散点图  
a. 球形棕囊藻; b. 聚球藻

Fig. 3  $OD_f$  versus  $OD_{sus}$  diagram of *Phaeocystis globosa* and *Cyanophyceae Synechococcus cf. elongates* cultures

尽管该方法能使滤膜更好的处于平整状态,但石英玻璃片在测定过程中所产生的影响却难以估计,而本研究则采用大多数研究者的做法,直接对样品滤膜进行测定,在测定过程中尽可能保持滤膜的平整性;三是对于悬浮液中颗粒的测定,较之 Tassan 和 Ferrari 采用的常规测定方法,本研究采用了将比色皿置于积分球内部的测定方法,该方法能更好的消除测定过程中悬浮颗粒散射所带来的影响,因而所得  $OD_{sus}$  的结果更为准确.

### 2.2 光程放大系数的滞后效应

Bricaud 和 Stramski<sup>[8]</sup> 首次在中观察到光程放大系数存在着滞后效应(Hysteresis effect),即在相同的  $OD_f$  值下存在着不同的  $OD_{sus}$  值. Roesler<sup>[18]</sup>, Arbones<sup>[12]</sup> 等也相继在各自的研究中观察到该现象,与前人的研究类似,本实验中的 6 个样品都不同程度上出现了滞后效应,图 3 给出了球形棕囊藻、聚球藻的值滞后效应,在相同的  $OD_f$  值的情况下,  $OD_{sus}$  值在 550~700 nm 波段范围较 400~550 nm 波段范围的要小;观察 Lohrenz<sup>[15]</sup> 的结果发现,其样品在相同的  $OD_f$  值的情况下 675 nm 波长处的  $OD_{sus}$  值要小于 440 nm 波长处的值,亦符合这种现象. 由本实验结果以及前人的结果可以看出,存在着较为明显的波长依存特性,在相同的  $OD_f$  值的情况下,  $OD_{sus}$  值随着波长的减小而增大.

Arbones 等<sup>[12]</sup> 将滞后效应的产生原因归结于藻类颗粒样品中碎屑的影响,并采用 Bricaud 和 Stramski<sup>[8]</sup> 的数学统计方法,将碎屑吸收去除后,发现  $OD_{sus}$  的滞后效应有所减小,尽管如此,在其消除碎屑影响后  $OD_{sus}$  的滞后效应依然明显存在.

笔者认为,光程放大效应是因颗粒散射引起的,颗粒散射具有波长依存特性,所以  $OD_{sus}$  值亦具有波长依存

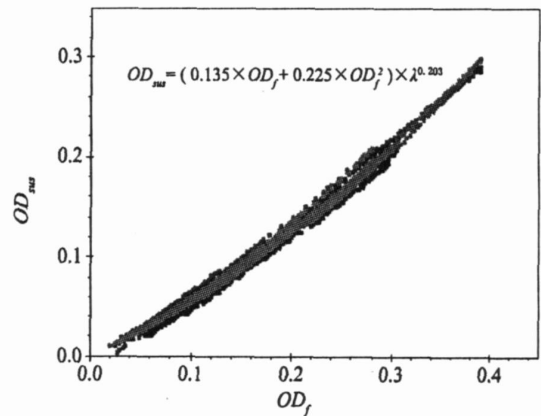


图 4 光程放大系数的二元非线性拟合结果

Fig. 4 Result of  $OD_f$  versus  $OD_{sus}$  with a bivariate nonlinear function

特性,即滞后效应.

### 2.3 光程放大系数的二元非线性拟合

根据以上分析,考虑到光程放大系数的波长依存特性,引入波长、滤膜上颗粒光学密度  $OD_f$  两个参数,采用式(8)对研究结果进行二元非线性拟合,选取拟合波长范围为 400~700 nm.

$$OD_{sus}(\lambda) = (C1 \times OD_f(\lambda) + C2 \times OD_f^2(\lambda)) \times \lambda^C \quad (8)$$

拟合结果如式(9)(图 4).

$$OD_{sus}^{-1}(\lambda) = (0.135 + 0.225 \times OD_f(\lambda)) \times \lambda^{0.203}, \quad R^2 = 0.995, n = 1800 \quad (9)$$

对两种拟合方法所得结果进行比较分析,与一元拟合方法相比采用二元拟合方法获得了更好的相关系数. 由于滞后效应的影响,采用一元拟合方法所得到的结果在长波段附近偏低,尤其是在长波段附近的高光学密度值区间表现尤为明显,如浮游植物 675 nm 的

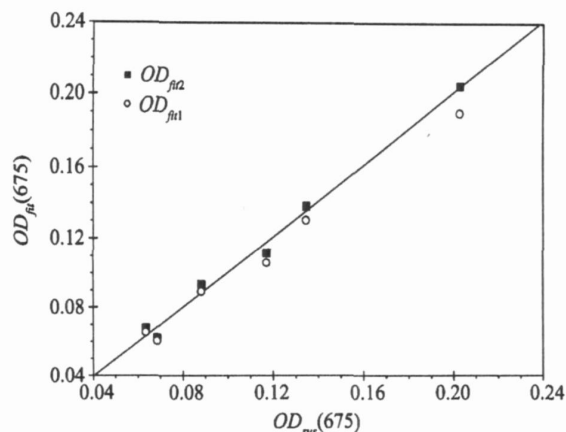


图5 两种拟合方法在 675nm 处的结果比较

$OD_{fit1}$  为一元函数拟合结果,  $OD_{fit2}$  为二元函数拟合结果

Fig. 5 The fitted OD at 675 nm derived from the bivariate function compared to that from a univariate nonlinear function

吸收峰附近的拟合结果明显偏低(图5),这种趋势随着  $OD_f$  的值增大而增大.对6个样品在 675 nm 拟合结果进行统计分析,一元拟合方法的平均相对误差为 6.0%,最大相对误差为 12.1%;二元拟合方法的平均相对误差为 4.9%,最大相对误差为 9.0%.如上所述,由于光程放大效应具有滞后效应,采用二元拟合方法使拟合结果的准确性得到了一定的改善.

### 3 总结

本研究对4种藻种培养液以及2个淡水湖水样,结合 T-R 法与 Lorenz<sup>[15]</sup> 的方法测量颗粒吸收与悬浮液吸收,计算光程放大系数,采用传统的一元二次方程拟合结果表明,对于不同的样品,采用 T-R 方法获得的系数较为稳定.测量结果同样呈现前人已发现的滞后效应,由此提出二元非线性拟合方法,该方法实现了光程放大效应更为精确的校正,减小了滞后效应所产生的不确定性影响.

致谢:文中所使用的藻种由厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室藻种室王大志老师、杨听林老师提供,对他们给予的大力支持表示感谢!

### 参考文献:

[1] Yentsch C S. Measurement of visible light absorption by particulate matter in the ocean[J]. *Limnology and Oceanography*, 1962, 7: 207 - 217.  
 [2] Mitchell B G. Algorithms for determining the absorption coefficient of aquatic particulates using the quantitative filter technique (QFT) [C]// *Proceedings of SPIE*. Belling-

ham, WA, 1990, 1302: 137 - 148.

- [3] 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.  
 [4] 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.  
 [5] Butler W L. Absorption of light by turbid materials [J]. *J Opt Soc Am*, 1962, 52: 292 - 299.  
 [6] 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.  
 [7] 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.  
 [8] 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.  
 [9] Mitchell B G, Kiefer D A. Chlorophyll a specific absorption and fluorescence excitation spectra for light-limited phytoplankton [J]. *Deep-Sea Res*, 1988, 35: 639 - 663.  
 [10] 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.  
 [11] 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.  
 [12] 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.  
 [13] 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.

- [14] Tassan S, Ferrari G M, Bricaud A, et al. Variability of the amplification factor of light absorption by filter-retained aquatic particles in the coastal environment [J]. *Journal of Plankton Research*, 2000, 22(4): 659 - 668.
- [15] Lohrenz S E. A novel theoretical approach to correct for pathlength amplification and variable sampling loading in measurements of particulate spectral absorption by the quantitative filter technique [J]. *Journal of Plankton Research*, 2000, 22(4): 639 - 657.
- [16] 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.
- [17] Babin M, Stramski D. Light absorption by aquatic particles in the near-infrared spectral region [J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(3): 911 - 915.
- [18] Roesler C S. The determination of in situ phytoplankton spectral absorption coefficients: direct measurements, modeled estimates, and applications to bio-optical modeling [D]. Washington: University of Washington, 1992.

## A New Approach to Correct for Pathlength Amplification in Measurements of Particulate Spectral Absorption by the Quantitative Filter Technique

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

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

**Abstract :** A new method is described that takes into account the hysteresis effect of pathlength amplification in measurements of particulate spectral absorption by the quantitative filter technique. Optical densities were measured on a variety of sample types, including phytoplankton cultures and pool waters. Optical densities of particles on glass-fiber filters  $OD_f$  were obtained by using T-R (Transmittance-Reflectance) method and those of particles in suspension  $OD_{sus}$  were obtained by placing samples inside an integrating sphere. A univariate function for pathlength amplification factor was thus derived, i. e.  $\tau^{-1} = 0.507 + 0.636 \times OD_f$ , which appeared consistently applicable to a variety of samples compared with previously published T method based formulae. However, the results also showed that  $\tau$  varied with wavelength, so called hysteresis effect. We therefore attempted to use a bivariate function of  $\tau$ , i. e.  $\tau^{-1}(\lambda) = (0.135 + 0.225 \times OD_f(\lambda)) \times 0.203 \cdot OD_{sus}$  predicted by the bivariate function fitted better with the measured  $OD_{sus}$  than that by the univariate function.

**Key words :** QFT (quantitative filter technique); T-R method; pathlength amplification factor; hysteresis effect; particulate spectral absorption