

光透射-光反射方法获取光程放大校正因子的关键技术研究

朱建华¹, 周虹丽¹, 韩冰¹, 李铜基¹

(1. 国家海洋技术中心, 天津 300112)

摘要: 光透射-光反射测量方法(T-R 方法)是测量悬浮颗粒物吸收系数的主要方法之一,其中 GF/F 滤纸水合程度以及光程放大校正因子模型是其关键问题。GF/F 滤纸水合程度对光学性质的影响实验分析结果表明,浸泡 60~80 min 的滤纸,其透射比、反射比和反射率误差最小,其值分别为 3.0%,0.5%和 0.5%。在此基础上,以小球藻为研究对象,对 T-R 方法的光程放大校正因子模型进行了研究,结果表明多项式回归模型优于线性和乘幂回归模型;选择二次多项式模型作为 T-R 方法的光程放大校正因子模型,其回归区间为[0.05,0.4],平均相对误差为 9.19%。

关键词: T-R 方法;光程放大校正因子;悬浮颗粒物;二次多项式

中图分类号: P733.3;P734.2⁺3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2011)04-0104-07

1 引言

悬浮颗粒物吸收系数是水色遥感最关心的参数之一,它在色素量指数、初级生产力以及各种光化学和光生物模型建立和应用上都起到十分重要的作用。Yentsch 等^[1]在 1962 年提出了光透射测量法(T 方法),1990 年 Mitchell^[2]改进了 T 方法。T 方法主要是采用玻璃纤维滤纸(GF/F)来富集海水中的颗粒物,通过分光光度计测量滤纸上颗粒物的光学密度,从而获得悬浮颗粒物的吸收系数。虽然 T 方法得到了广泛的应用,但其自身存在局限性,许多科学家为解决光透射方法存在的问题做了很多尝试^[3-5],1995 年 Tassan 和 Ferrari^[3]提出了光透射-光反射测量方法(T-R 方法),它提高了悬浮颗粒物吸收系数的测量精度。因此,T-R 方法被 SeaWiFS 计划推荐为悬浮颗粒物吸收系数的测量方法^[6]。

T 方法和 T-R 方法均采用 GF/F 滤纸来富集悬浮颗粒物,都必须对颗粒物在滤纸上的累积效应与 GF/F 高散射性质带来的光程放大效应进行校正,因

此滤纸的水合程度造成的误差和光程放大因子都是需要重点研究的对象。本文叙述了采用积分球装置,利用小球藻作为研究对象,对应用 T-R 方法获取光程放大校正因子的 T-R 方法测量误差和光程放大校正因子模型这两项关键技术进行实验分析。

2 T-R 方法的原理

T-R 方法通常是利用配置着积分球的分光光度计来进行测量,积分球具有硫化钡涂层,其底部内置光电倍增管的检测器,并附带耐用高反射材料的 Spectralon 反射板,图 1 是积分球装置示意图。测量过程中利用透射-反射模式来测量富集在滤纸上颗粒物的吸收,其中由反射测量模式得到的就是透射测量模式下的后向散射。结合两种测量方式,可以对后向散射效应进行校正,这种校正的依据是样品-滤纸系统之间的辐射平衡。Tassan 和 Ferrari^[3]综合考虑滤纸-样品系统的吸收情况,结合对后向散射的测量,认为 T-R 法测量的样品的光学密度采用下式计算:

收稿日期:2009-08-27;修订日期:2011-03-29。

基金项目:国家自然科学基金(40606039)。

作者简介:朱建华(1977—),男,浙江省江山市人,高级工程师,主要从事海洋遥感研究。E-mail:besmile@263.net

$$OD_{\text{fp-TR}}(\lambda) = -\log\left(1 - \frac{1 - \rho_T + R_f(\rho_T - \rho_R)}{1 + R_f\rho_T\tau}\right), \quad (1)$$

式中, ρ_T 是透射测量模式下测量得到的通过样品与

参比的光谱通量的比值; ρ_R 是反射测量模式下测量得到的样品与参比的光谱通量的比值; R_f 是空白 GF/F 滤纸的反射比; τ 取值为 1^[7]; $OD_{\text{fp-TR}}(\lambda)$ 为样品滤纸的光学密度。

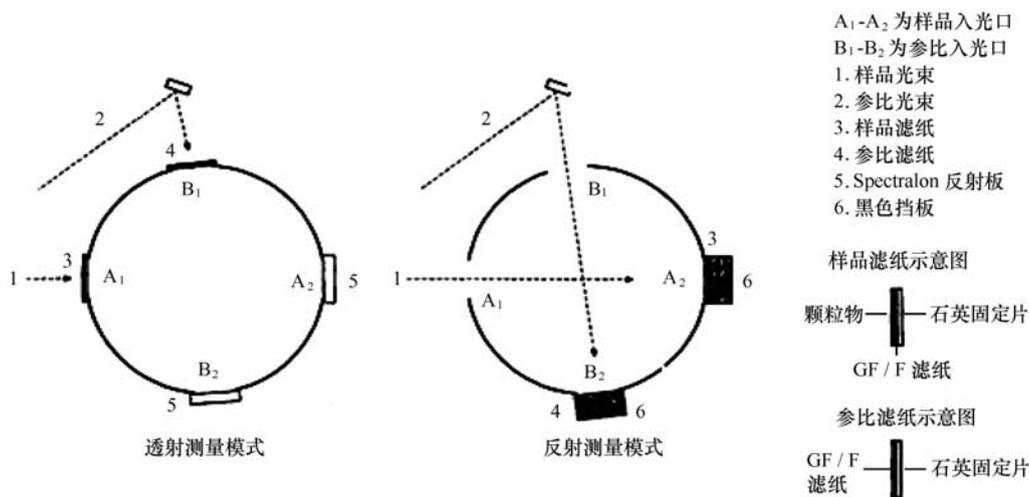


图1 T-R方法测量的积分球装置示意图

根据 T-R 方法的测量原理,在应用 T-R 方法获取光程放大校正因子时必须对涉及测量参数 ρ_T , ρ_R 和 R_f 的性质进行分析^[8-9],研究 GF/F 滤纸光学性质变化对 T-R 方法测量的各个步骤误差的影响,在本文中主要针对 GF/F 滤纸的水合程度影响开展研究,同时分析获取的光程放大因子的模型。

3 结果与分析

3.1 滤纸水合程度对滤纸光学性质的影响

为了分析滤纸水合程度对空白滤纸的光学性

质的影响,随机选择同一批次的 5 张空白滤纸,把它们浸泡在 $0.2 \mu\text{m}$ 的海水中,间隔一定时间(10 min)分别测量水合空白滤纸相对空气的滤纸透射比、反射比和滤纸反射率,并利用标准偏差与相对标准偏差来评价滤纸水合程度对滤纸光学性质的影响。图 2~4 是水合空白滤纸在浸泡 0~120 min 内的相对于空气的透射比、反射比和反射率测量结果以及不同滤纸在同一浸泡时间的标准偏差和相对标准偏差统计图。

从图 3~4 中可以看出,原始空白滤纸的光学性

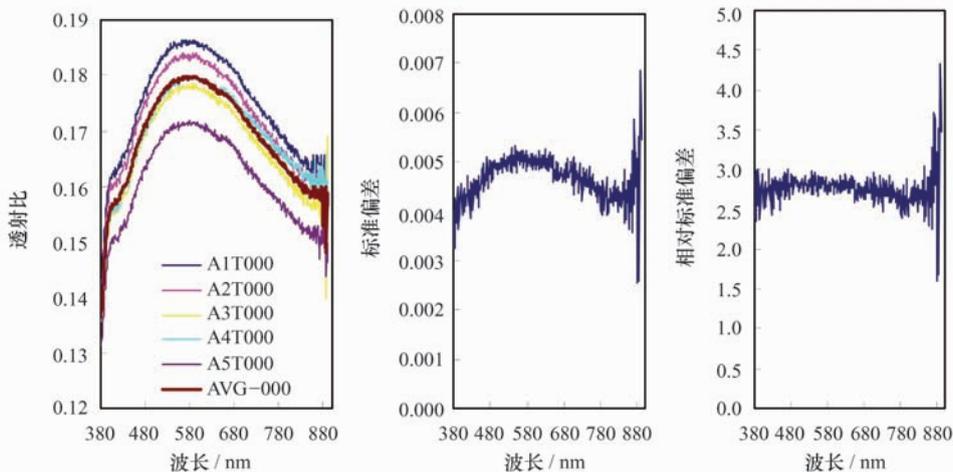


图2 5张空白滤纸原始状态下(0 min)相对空气的透射比

A1, A2, A3, A4, A5 表示 1, 2, 3, 4, 5 号滤膜; T000 表示 0 min, 即原始状态下

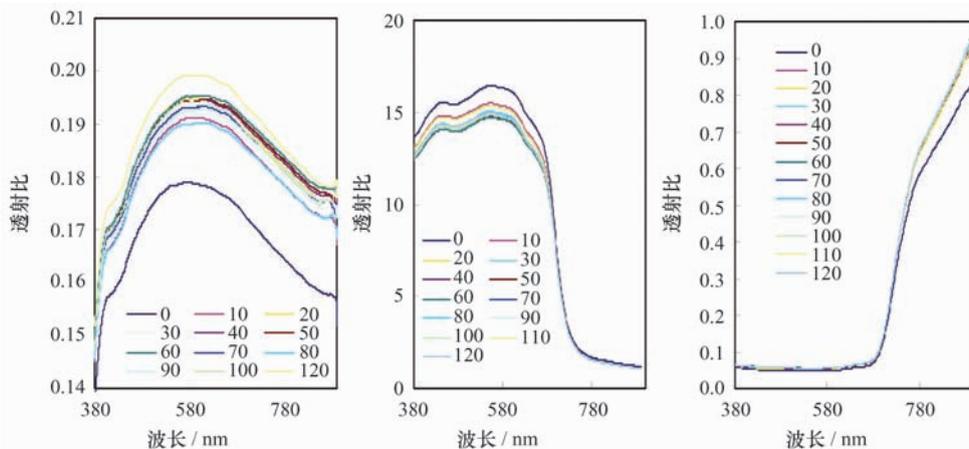


图3 空白滤纸在浸泡 0~120 min 内相对空气的透射比、反射比和反射率测量效果

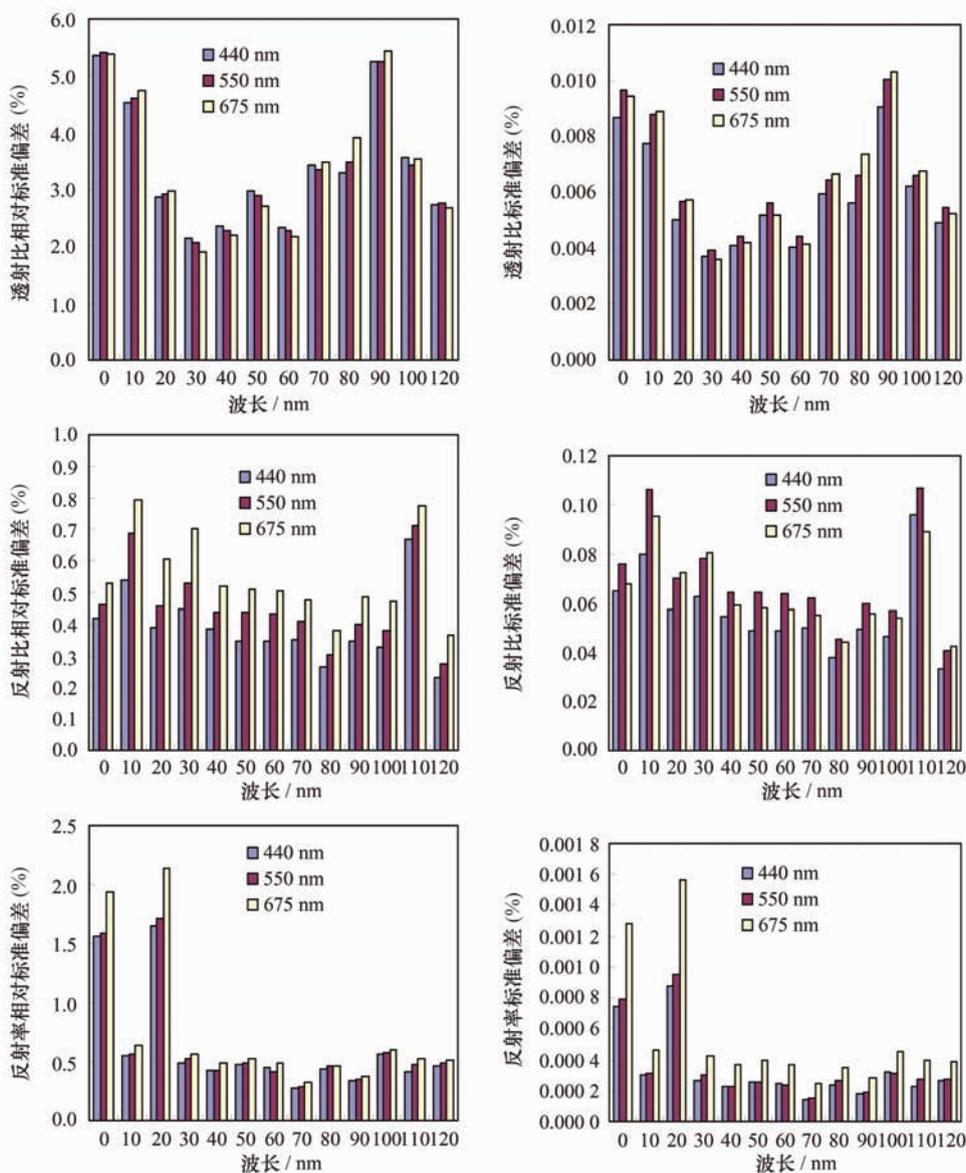


图4 水合空白滤纸在 0~120 min 内透射比、反射比和反射率变化的相对标准偏差和标准偏差的统计

质差异很大,经过浸泡以后,在0~120 min内5张不同滤纸之间透射比、反射比和反射率有变化,滤纸的光学性质差异总体上有所减小。从透射比的相对标准偏差来看,随着浸泡时间的增加,相对标准偏差呈减小(30~70 min)一增大(70~90 min)一减小(100~120 min)的趋势,在40~70 min相对标准偏差较小,在3%左右。从反射比的相对标准偏差结果来看,相对标准偏差变化表现为减小(0~100 min)一增大(100 min)一减小(120 min)的趋势,在80 min达到最小,相对标准偏差维持在0.4%左右。从反射率的相对标准偏差来看,当滤纸浸泡30 min以后,滤纸之间的差异很小,而且维持稳定,在0.5%左右。综合考虑空白滤纸的透射比、反射比和反射率的相对标准偏差,我们可以发现在GF/F滤纸浸泡60~80 min时,滤纸之间差异最小。因此,在进行样品过滤和使用水合空白滤纸时,最好事先将滤纸浸泡60~80 min,这时由水合空白滤纸的透射比、反射比和反射率带来的误差分别约为3.0%,0.5%和0.5%。

3.2 光程放大校正因子模型分析

光程放大校正因子不能由直接测量得到,也

不能按理论估计,但可以通过将浮游植物培养基分别收集在比色皿和滤纸上,测量光谱密度,然后进行计算得到。首先利用分光光度计的光透射测量方法(T方法)分别测量同一悬浮颗粒物在悬浮状态下的吸收 $[OD_{\text{sus}}(\lambda)]$ 与在玻璃纤维滤纸(GF/F)富集状态下的吸收 $[OD_{\text{fp}}(\lambda)]$,获取GF/F富集颗粒物引起的光程放大效应的校正因子 $\beta[\beta=OD_{\text{fp}}(\lambda)/OD_{\text{sus}}(\lambda)]$ 。

小球藻属于绿藻门、绿藻纲、绿球藻目、小球藻科,单细胞,单生或聚集成群体。细胞呈球形或椭圆形,直径为3~10 μm ,生殖期的直径可达23 μm 。这种近似球形的细小颗粒藻种可以有效减小不规则散射,因此较适合用于光程放大校正因子的研究。本项目通过配比测量获得5个梯度浓度 $OD_{\text{sus}}(\lambda)$, $OD_{\text{fp-TR}}(\lambda)$,其中 $OD_{\text{fp-TR}}(440)$ 分别为:0.11,0.18,0.21,0.26和0.37,以5 nm的波长间隔在380~700 nm波段范围内得到320个数据点^[10]。图5a是由积分球装置测量的藻液悬浮液的光学密度,已经过以790~800 nm光学密度平均值为零值的零值校正,图5b是用T-R方法测量样品滤纸得到的光学密度。

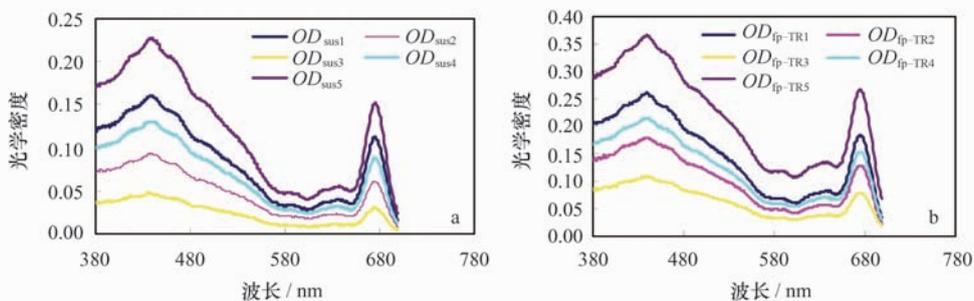


图5 5个浓度的小球藻悬浮藻液光学密度(a)及相应的过滤在滤膜上的T-R方法测量的光学密度(b)

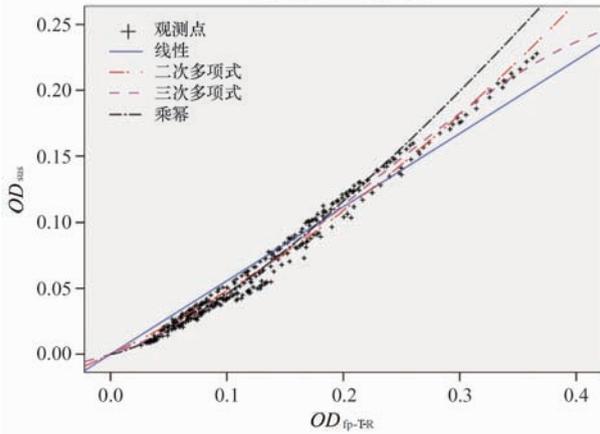
3.2.1 模型分析

Mitchell^[4]和Kiefer^[11]对富集在GF/C滤纸上的颗粒物与相应的悬浮状态的颗粒物进行了透射测量,并获得了经验方程 $\beta=f(OD_f)$ 。Mitchell得到的经验关系为 $OD_{\text{sus}}(\lambda)=0.392OD_f(\lambda)+0.665OD_f^2(\lambda)$ ^[2]。Cleveland和Weideman^[12]对7类48种浮游植物培养基利用相类似的透射测量方法(经GF/F滤纸过滤悬浮液)进行测量,得到结果: $OD_{\text{sus}}(\lambda)=0.378OD_f(\lambda)+0.523OD_f^2(\lambda)$ ^[4]。这两个经验关系都建立在 $OD_f(\lambda)$ 值在0~0.4的范围内。其他科学家也做了相类似的测量试验,得到相

类似的由 $OD_f(\lambda)$ 推导 $OD_{\text{sus}}(\lambda)$ 的经验关系^[12-13]。根据国外光程放大校正因子研究的经验,分别用线性、二次多项式、三次多项式和乘幂关系四种不同的关系模型对 $OD_{\text{fp-TR}}$ 和 OD_{sus} 进行回归分析。图6给出了四种关系模型的回归效果,表1给出了回归方程和相关统计量。

从表1可以看出,二次多项式和三次多项式回归模型的 r^2 最大(分别为0.994和0.996),而且残差最小(分别为0.01361和0.00989);线性和乘幂回归模型的 r^2 也很大(分别为0.986和0.980),但残差显著偏大(分别为0.03451和3.9965)。结合图

四种模型回归效果图

图 6 T-R 方法光程放大校正因子
四种模型回归效果图

6 给出的回归效果图,二次多项式和三次多项式回归效果最好。

3.2.2 模型反演及其适用范围分析

为了确定模型的适用范围,本文对二次多项式和三次多项式回归的相对偏差进行了统计,结果见表 2。表 2 给出了相对偏差限制在 $\pm 30\%$ 范围内时 OD_{ip-TR} 的不同取值范围内不同回归模型相对偏差的统计结果。表 2 中“ OD_{ip-TR} 范围”右侧括号内的数字表示该范围内观测数据数量,“区间”表示 OD_{ip-TR} 在左侧相应的范围时回归相对偏差在 $\pm 30\%$ 内的比例,“正序累积”表示 OD_{ip-TR} 小于左侧相应范围时相对偏差在 $\pm 30\%$ 内的比例,“逆序累积”表示 OD_{ip-TR} 大于左侧相应范围时相对偏差在 $\pm 30\%$ 内的比例。表中表格底色为浅蓝色表示比例超过 95%。

表 1 T-R 方法不同模型回归参数

	回归方程	r^2	残差
线性	$OD_{sus} = 0.557 2OD_{ip-TR}$	0.986	0.034 51
二次多项式	$OD_{sus} = 0.421 0OD_{ip-TR} + 0.613 8OD_{ip-TR}^2$	0.994	0.013 61
三次多项式	$OD_{sus} = 0.294 1OD_{ip-TR} + 1.955 7OD_{ip-TR}^2 - 3.028 66OD_{ip-TR}^3$	0.996	0.009 89
乘幂	$OD_{sus} = 0.887 1OD_{ip-TR}^{288.8}$	0.980	3.996 5

表 2 OD_{ip-TR} 的不同取值范围内回归模型相对偏差落在 $\pm 30\%$ 的比例统计

相对偏差落在 $\pm 30\%$ 内比例	二次多项式回归模型			三次多项式回归模型		
	区间	正序累积	逆序累积	区间	正序累积	逆序累积
OD_{ip-TR} 的范围						
[0.020,0.030](1)	0%	0%	91%	100%	100%	97%
[0.030,0.040](20)	5%	5%	92%	60%	62%	97%
[0.040,0.050](15)	67%	31%	97%	93%	75%	100%
[0.050,0.060](19)	95%	53%	99%	100%	84%	100%
[0.060,0.070](28)	96%	67%	99%	100%	89%	100%
[0.070,0.080](23)	96%	74%	100%	100%	92%	100%
[0.080,0.090](14)	100%	77%	100%	100%	93%	100%
[0.090,0.100](17)	100%	80%	100%	100%	93%	100%
[0.100,0.200](120)	100%	89%	100%	100%	96%	100%
[0.200,0.300](47)	100%	91%	100%	100%	97%	100%
[0.300,0.400](16)	100%	91%	100%	100%	97%	100%

二次多项式和三次多项式回归效果的相对偏差在 OD_{ip-TR} 的绝大部分范围都在 $\pm 30\%$ 内。从表 2 得出,回归相对偏差上下限为 $\pm 30\%$ 时,二次多项式模型最佳回归区间为大于 0.05 且小于 0.4,平均相对误差为 9.19%;三次多项式模型最佳回归区间

为大于 0.04 且小于 0.4,平均相对误差为 8.53%。

3.2.3 结论

从上面的分析可以看出,二次多项式和三次多项式回归效果很好,考虑到关系式的简洁性和与国外研究成果的可比性,本文采取二次多项式作为 β

关系,即

$$OD_{\text{sus}} = 0.421 0 OD_{\text{fp-T-R}} + 0.613 8 OD_{\text{fp-T-R}}^2 \quad (2)$$

回归相对偏差上下限为±30%时,式(2)的适用范围是 $OD_{\text{fp-T-R}}$ 大于0.05且小于0.4,平均相对误差为9.19%。

4 总结与讨论

本文的研究获得了空白滤纸水合程度对透射比、反射比和反射率的影响,在对样品过滤和使用水合空白滤纸时,事先将滤纸浸泡60~80 min为最佳,可以有效降低水合程度带来的影响。以小球藻为对象的光程放大校正因子及其模型获取过程研究表明二次多项式和三次多项式模型的拟合效果较好,从模型的简洁性和与国外研究者公布的结果比对性考虑,建议采用二次多项式作为光程放大校正因子的模型。

本文的研究借鉴了很多国外研究者的研究经验,与国外研究成果相比,本研究获得的结果还需要在以下两个方面进行进一步研究。

(1)研究结果给出了样品光学密度的适用范围在[0.05,0.4]。对颗粒物载量对光透射测量和光反射测量两个步骤的影响需要验证,用以评价T-R方法测量的累积误差。

(2)本文的结果是以小球藻藻液为研究对象,是优选的颗粒物类型,还需进一步用其他藻液和样品对光程放大校正因子进行重复性验证。为评价光程放大校正因子的适用性,还需采用更多类型的样品特别是现场水体样品来验证。

致谢:本项研究得到陈清莲、唐军武、丁永耀和孙仲汉等四位教授亲切指导,中国科学院海洋研究所为项目研究提供了藻种,特此表示感谢!

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)[J]. *Ocean Optics X*, 1990: 137—148.
- [3] TASSAN S, FERRARI G M. An alternative approach to absorption measurements of aquatic particles retained on filters[J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(1): 358—368.
- [4] ALLALI K, BRICAUD A, BABIN M, et al. A new method for measuring spectral absorption coefficients of marine particulates[J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(1): 526—523.
- [5] 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(1): 649—660.
- [6] MUELLER L James, FARGION S Giulietta. Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation[M]. NASA/TM-2002. 231—254.
- [7] 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: 659—668.
- [8] TASSAN S. Measurement of the light absorption by aquatic particulates retained on filters; determination of the optical pathlength amplification by the “transmittance—reflectance” method[J]. *Journal of Plankton Research*, 1998, 20(1): 699—709.
- [9] 朱建华, 等. 光透射-光反射方法的光程放大校正因子研究[J]. *海洋技术*, 2008, 27(1): 53—57.
- [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: 1321—1327.
- [11] NELSON N B, SIEGEL D A, MICHAELS A F. Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea[J]. *Deep-Sea Research*, 1998, 45: 931—957.

A study on a path-length amplification correction factor by a transmittance-reflectance method

ZHU Jian-hua¹, ZHOU Hong-li¹, HAN Bin¹, LI Tong-ji¹

(1. *National Ocean Technology Center, Tianjin 300112, China*)

Abstract: A transmittance-reflectance (T-R) method is one of the most important methods to measure the absorption coefficient of suspended particulate matter. The GF/F filter paper's hydration degree and the path-length amplification correction factor model play the key roles in the T-R method. The effect of the hydration degree of the GF/F filter paper on the optical properties was experimentally analyzed. The results show that the error of transmittance ratio, reflectances ratio and reflectance of the filter paper which is soaked 60~80 min, is the minimum, and their values are 3.0%, 0.5% and 0.5%. On this basis chlorella were used as a research object, the path-length amplification correction factor model of the T-R method was studied. The results show that a polynomial regression model is superior to a linear regression model and a power regression model; and a quadratic polynomial model is selected as the path-length amplification correction factor model of the T-R method. The regression interval is $[0.05, 0.4]$, and the average relative error is 9.19%.

Key words: transmittance-reflectance method; path-length amplification correction factor; suspended particulate matter; quadratic polynomial