

# 不同过滤条件下黄色物质的吸收光谱 演化特征分析\*

吴永森<sup>1</sup> 吴绍渊<sup>2</sup> 魏然<sup>3</sup> 张耀立<sup>3</sup>

(1. 国家海洋局 第一海洋研究所 青岛 266061; 2. 华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室 上海 200062;  
3. 中国海洋大学 海洋生命科学院 青岛 266003)

**提要** 在实验室对青岛近岸现场水样进行处理、分析, 获得了原始状态下水样和被过滤(0.22 $\mu\text{m}$ , 0.45 $\mu\text{m}$ )黄色物质水样的吸收光谱数据, 除进一步验证了黄色物质光谱分布模式外, 还测得黄色物质光吸收随滤膜孔径的变化。30 个现场样品在波长 380nm 处吸收系数统计平均值  $\overline{A_y(380)}$  分析表明, 当使用 0.45 $\mu\text{m}$  过滤器对水样进行处理, 所获得的  $\overline{A_y(380)}$  值要比未经过处理的现场水样所测得的  $\overline{A_y(380)}$  值高约 2.1%; 而用 0.22 $\mu\text{m}$  过滤器对现场水样进行处理, 所获得的  $\overline{A_y(380)}$  值要比未经过处理的现场样品所测得的  $\overline{A_y(380)}$  值高约 12.6%, 要比用 0.45 $\mu\text{m}$  过滤器处理的现场样品所测得的  $\overline{A_y(380)}$  值高约 10.3%, 这些数据的获得为现有已获黄色物质数据的“归一化”和统一评判以及未来黄色物质测量数据的准确性判断与比较提供了参考。

**关键词** 过滤, 黄色物质, 吸光光谱, 特征分析

**中图分类号** P733.3

黄色物质的研究之所以能引起人们的广泛关注, 源于卫星空间探测和海洋相关信息反演的需要, 特别在近些年来, 越来越多的遥感专家研究发现, 它的物理特性、生化特性的不了解已经直接或间接地制约了空间水色卫星数据的精确解译和相关学科研究的深入, 制约了其他海洋参数的精确测量(Tassan, 1988)。这种“测不准”问题已经成为科学家急需解决的技术和科学问题。分析黄色物质吸收对水色遥感数据叶绿素浓度反演的影响发现, 在沿岸水域, 若忽略了黄色物质的影响, 将使叶绿素浓度低估 35% (当叶绿素浓度=7mg/m<sup>3</sup>)到 60%(当叶绿素浓度=0.2mg/m<sup>3</sup>) (Bricaud *et al*, 1987)。这进一步表明了黄色物质研究的重要性。

对这种带色有机物的命名多见于“yellow substance”, “Gelbstoff”, “Chromophoric dissolved Organic Matter or Coloured Dissolved Organic Matter, 简写为

CDOM”。目前, 欧洲大多科学家用“yellow substance”; 而美国科学家有时用“yellow substance”, 但多用“CDOM”。本研究中作者将沿用欧洲科学家的命名——黄色物质(yellow substance)。在参数表征上, 目前世界大多科学家仍用光吸收系数来作为表征黄色物质浓度的有效参数 (Jerov, 1976; Hooker *et al*, 1992; Louis *et al*, 1981; Højerslev, 1989; Højerslev *et al*, 2001; Tassan *et al*, 1994; 张绪琴等, 1999; 吴永森等, 2002)。尽管它并不是真正意义上以 mg/L 来表示的绝对浓度, 但考虑到目前测量的可靠性和技术实现的可行性认为, 利用吸收系数可以比较准确的表征海水中所含黄色物质浓度, 并以 375nm 和 380nm 处的光吸收系数作为表征黄色物质浓度的居多。在测量方法上, 包括 NASA 的项目专家在内, 所采用的测量方法基本上与早些年来丹麦和瑞典科学家使用的方法一样。所不同的是, 有的科学家采用 0.45 $\mu\text{m}$  过滤

\* 国家自然科学基金资助项目, 60578060 号; 国家“863”高技术计划资助项目, 863A636010 号。 通讯作者: 吴永森, 研究员, E-mail: yswu@sina.com

收稿日期: 2007-12-26, 收修改稿日期: 2008-09-12

器对样品进行处理,而后,对黄色物质光吸收进行测量;而有的则采用 0.22 $\mu\text{m}$  过滤器。随着 SeaWIFS 的出现,人们越来越多地采用 SeaWIFS 光谱波段来研究和表征黄色物质的光吸收系数。这种多“形制”的处理与测量对数据的统一评判、利用和比较造成了一定的困难。

这里,之所以提出要对多种预处理方式下现场样品的光吸收特性和影响机制进行研究,目的在于获取同步现场样品条件下采用多形制过滤器对样品进行处理之后所获光吸收系数的差异及其变化规律,以对现有各国科学家由 0.45 $\mu\text{m}$ 、0.22 $\mu\text{m}$  两种过滤条件下所获得的黄色物质吸收系数数据进行统一和有效比较,为未来研究提供参考。

研究中,针对 0.45 $\mu\text{m}$ 、0.22 $\mu\text{m}$  过滤器和原始状态(未处理)条件下现场样品的黄色物质吸收光谱进行测量,对其变化特点和规律进行了探讨。

## 1 采样和方法

### 1.1 现场采样点

为了获取现场不同浓度的样品,在青岛前海近岸进行了多点取样,共设 3 个取样区,即团岛区、栈桥区和第一海水浴场(下简称“一浴”)区。每个区内以平行于离岸等间距分取水样 10 份。

现场取样时间为 2005 年 8 月 20 日,同步测量的环境参数包括水温、气温。所有参数均为同步观测值。海水取样均为表层水,每点取水样 50 ml。取样后,在现场按《海洋监测规范》要求进行避光处理。

### 1.2 样品预处理和测量方法

样品预处理和测量在中国海洋大学生物学开放实验室进行。根据研究的需要,对现场样品进行了三种不同的处理:1) 原始状态,按《海洋监测规范》,仅作沉淀处理;2) 采用 0.45 $\mu\text{m}$  过滤器对水样进行处理;3) 采用 0.22 $\mu\text{m}$  过滤器对水样进行处理。对三种不同处理方式下的同一现场水样进行同步吸收测量。测量所使用仪器的技术指标、测量过程和测量结果详见第 2 部分。

## 2 测量结果

### 2.1 吸收测量与分析

样品的吸光值测量使用的仪器为 TU-1800S 型 UV-VIS Spectrophotometer,其技术指标见表 1。

测量过程:仪器的操作均按照《仪器操作规范》进行,其中,扫描起始和终止波长以 1nm 为单位进行

设定,波长定位操作以 0.1nm 为单位进行设定。波段范围设定从 200nm 到 800nm。以高纯净水作为本实验基准并进行扫描,然后,对每个现场水样三种不同处理方式下获得的 3 份同步待测水样分别置于清洗过的石英槽,对样品进行光吸收测量。测量数据由计算机自动记录,并根据研究需要,对规定被选波长的测量数据进行读取。

表 1 TU-1800S 型 UV-VIS Spectrophotometer 的技术参数  
Tab.1 The technical parameters of TU-1800S UV-VIS Spectrophotometer

内容	参数
波长范围	200—1100 nm
光谱带宽	0.5, 1, 2, 5 nm (4 档)
波长显示	0.1 nm
波长准确度	$\pm 0.5$ nm (内置波长自动校正功能)
波长重复性	0.2 nm
测光系统	双光束比例监测记录系统
光度准确度	$\pm 0.002$ abs (0—0.5 abs) $\pm 0.004$ abs (0.5—1.0 abs) $\pm 0.3\%T$ (0—100%T)
光度重复性	$\pm 0.001$ abs (0—0.5 abs) $\pm 0.002$ abs (0.5—1.0 abs) $\pm 0.15\%T$ (0—100%T)
杂散光	0.3%T (220 nm)
基线平面度	$\pm 0.004$ abs (2nm 带宽, 中速扫描 200—1100 nm)
稳定性	$<0.002$ abs/60 min (预热 2 h, 2nm 带宽, 500 nm 处)

数据选定波长与处理:在设定波长范围(200—800nm)内,每间隔 10nm 设定一被选波长,其间,针对 SeaWIFS 水色卫星设计的 8 个通道 412nm、443nm、490nm、510nm、550nm、555nm、670nm、765nm 进行了专门加密,其中 490nm、510nm、550nm 和 670nm 为间隔 10nm 所设计的正对应波长,因此,只对 412nm、443nm 和 555nm 三个波长进行加密,读取吸光强度值,对数据进行处理。其中,吸收系数计算按下式进行:

$$A_y = 2.303D \frac{1}{r} \quad (1)$$

式中,  $A_y$  为吸收系数(单位:  $\text{m}^{-1}$ );  $D$  为吸光值(相对吸光强度);  $r$  为样品槽长度(单位: m)。数据初步处理结果如下。

### 2.2 黄色物质的吸收特性

海洋黄色物质是一种由多种生物分子组成的聚合物。在物理上,它在蓝紫光波段具有强烈的光吸收,

其吸收系数与波长的关系呈负指数形式, 且随波长增加而下降, 这已由 Jerlov 在 1976 建立的模式(2)所描述。后由多位科学家对此进行了验证(Højerslev *et al*, 2001; Stedmon *et al*, 2000), 本次现场取样样品测量数据也证实了 Jerlov 黄色物质光谱模式(Jerlov, 1976) :

$$A_y(\lambda) = A_y(\lambda_0)e^{-S(\lambda-\lambda_0)} + K \quad (2)$$

同样适合青岛近岸水域情况。式(2)中,  $A_y(\lambda)$ , 即波长为  $\lambda$  时的光吸收系数;  $A_y(\lambda_0)$  为在参考波长  $\lambda_0$  处的光吸收系数;  $S$  为斜率(其取值范围在 0.00166—0.02403 之间),  $K$  为截距。

### 2.3 不同过滤条件下的光吸收系数

现场水样中, 包含了各种尺度的大小不等的有机和无机物粒子, 它们的存在直接影响了光学测量, 为了减少这种影响, 最直接的方法就是对现场水样进行过滤处理, 而过滤器孔径的选择则决定于研究的对象。本研究测量中, 在第二(采用孔径为 0.45 $\mu\text{m}$  过滤器)和第三种(采用孔径为 0.22 $\mu\text{m}$  过滤器)处理中, 将对大于 0.45 $\mu\text{m}$  和 0.22 $\mu\text{m}$  的悬浮粒子(包括有机和无机物粒子)进行过滤处理, 这样, 有效地减少了由该尺度以上粒子引起的散射。经数据处理发现, 各水样获得的吸收光谱数据分布图有类似的形式。为了清楚期间, 这里以团岛区现场水样为例, 给出同一水样在三种处理条件下的三种原始吸收光谱数据合成图(图 1), 一浴区也有类似的数据分布(图 2)。

值得说明的是, 未经处理的水样测得的吸收系数数值总体上低于其他两种经过处理水样的吸收系数数值(图 1)。但个别情况下, 在 380nm 以下高于其他两种经过处理水样的吸收系数数值(如图 2)。研究发现,

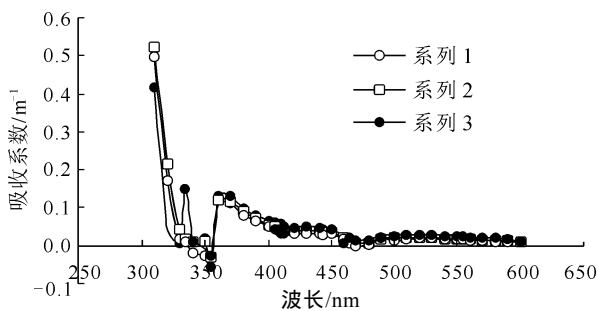


图 1 三种过滤状态下一浴水样吸收系数分布图

Fig.1 The variation in absorption coefficients in natural seawater sampled at No.1 Bathing Beach of Qingdao in three cases —○— 为未经处理的现场水样测量值; —□— 为用 0.45 $\mu\text{m}$  滤膜处理的现场水样测量值; —●— 为用 0.22 $\mu\text{m}$  滤膜处理的现场水样测量值

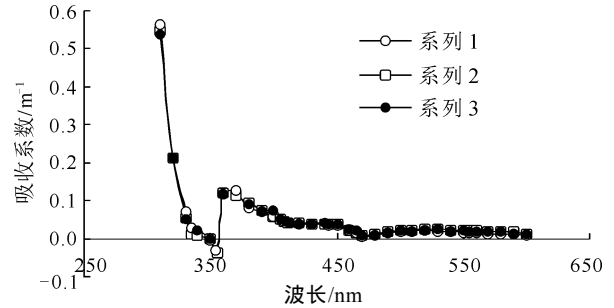


图 2 三种处理状态下的团岛水样吸收系数分布图

Fig.2 The variation in absorption coefficients in natural seawater sampled at TuanDao of Qingdao in three cases

这种情况大约占总取样点样品的 1/4。即有 1/4 的取样样品在 380nm 以下高于 0.45 $\mu\text{m}$  和 0.22 $\mu\text{m}$  两种滤膜处理水样的吸收系数值。造成这种状况的原因目前不清楚, 有待进一步研究。而图 2 中在波长 350nm 左右的数据为何比其他点测得的数据低, 出现低谷, 经多个点的数据核对, 均有此谷存在, 但也并不是每个点都是这样的, 因此认为, 并非仪器本身所致。分析认为, 这可能是由于现场水样中所含的物质成分不同有关。由于本试验中未对所含的物质成分做进一步的鉴定分析, 故, 在此无法作出肯定的结论。

由图 1 和图 2 可以看出, 现场黄色物质水样所呈现的吸收光谱曲线演化特征总体上服从 Jerov 模式。这在其他水样测量中也给出了同样类似的数据分布形式。对团岛区 10 个现场水样三种处理方式下 380nm 波长处的黄色物质吸收系数  $A_y(380)$  值进行了统计分析, 获得  $A_y(380)$  的统计结果见图 3。

值得说明的是在 380nm 以下, 未经处理的水样测得的吸收系数数值总体上低于其他两种经过处理水

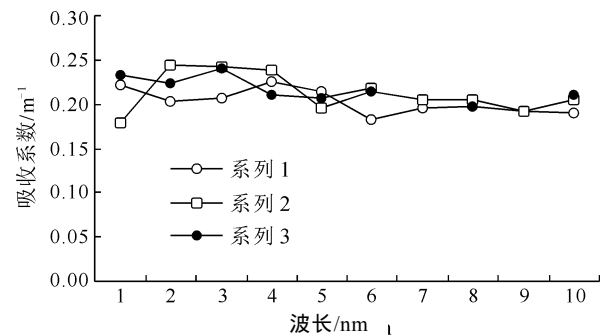


图 3 团岛三种处理方式下水样的  $A_y(380)$  值分布图

Fig.3 The  $A_y(380)$  distribution of seawater sampled at Tuandao, Qingdao —○— 未处理状态下, 380nm 吸收系数值; —□— 为 0.45 $\mu\text{m}$  处理状态下, 380nm 吸收系数值; —●— 为 0.22 $\mu\text{m}$  处理状态下, 380nm 吸收系数值

样的吸收系数(如图3和图4),个别情况下,数据稍有波动。统计发现,这种情况大约占总样品的1/4,即有1/4的水样样品在380nm以下高于0.45 $\mu\text{m}$ 和0.22 $\mu\text{m}$ 两种滤膜处理水样的吸收系数值。

对三个取样区30个现场水样在380nm处的黄色物质吸收系数均值进行统计,获得结果见图4。

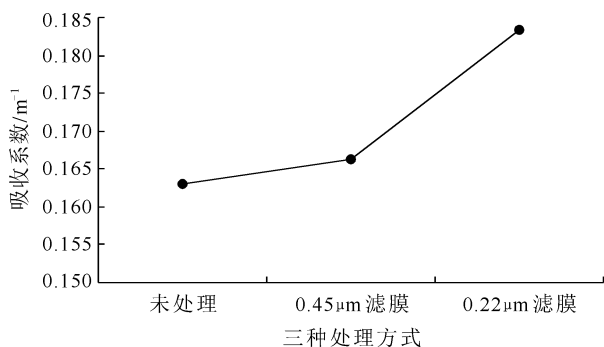


图4 三种处理方式下样品  $\overline{A_y(380)}$  值的分布图

Fig.4 The  $\overline{A_y(380)}$  distribution of all seawater samples

对现场取样样品在380nm波长处的黄色物质吸收系数的统计平均值( $\overline{A_y(380)}$ )进一步分析表明,当使用0.45 $\mu\text{m}$ 滤膜对现场水样进行处理,所获得的 $\overline{A_y(380)}$ 值要比未经处理的现场样品所测得的 $\overline{A_y(380)}$ 值高约2.1%;而用0.22 $\mu\text{m}$ 滤膜对现场水样进行处理,所获得的 $\overline{A_y(380)}$ 值要比未经处理的现场样品所测得的 $\overline{A_y(380)}$ 值高约12.6%,要比用0.45 $\mu\text{m}$ 滤膜处理的现场样品所测得的 $\overline{A_y(380)}$ 值高约10.3%。

### 3 讨论

#### 3.1 影响黄色物质光吸收的因素分析——水中悬浮粒子影响

影响黄色物质参数检测的因子很多,但主要的影响因子应该是粒子的散射影响。因此,在海洋光学测量中,采用对样品进行预处理的方法是减少样品中粒子影响的最有效的方法之一。当然,要完全消除粒子的影响也是不可能的。在常规测量中,多采用0.45 $\mu\text{m}$ 过滤器对水样进行预处理,这样,将所有粒径大于0.45 $\mu\text{m}$ 的粒子包括对散射影响最为显著的泥沙粒子和大于0.45 $\mu\text{m}$ 的有机物粒子过滤掉,从而大大降低了由散射产生对光吸收的影响。这样,所测到水样的吸收系数值可以基本上反映水中黄色物质的

存在状况。当然,采用0.22 $\mu\text{m}$ 过滤器对水样进行处理,将所有粒径大于0.22 $\mu\text{m}$ 的有机/无机物粒子过滤掉,就进一步降低了由于粒子散射产生对光吸收的影响。对此,所测样品的吸收系数值可以更有效地表征真实黄色物质的量值特征。因为,在这种尺度下所过滤的水样中已经基本上没有较大粒子引起的散射和吸收效应,加之,黄色物质是一种可溶性有机物,所以,采用0.22 $\mu\text{m}$ 孔径的过滤器对样品进行预处理,对它本身的浓度是不会产生影响的。

因此,分析认为,采用0.22 $\mu\text{m}$ 过滤器可以更有效地过滤水样中剩余粒子,所测得的黄色物质吸收系数能更有效的反映黄色物质本身的基本量值形态,其数据更为客观、可靠。

#### 3.2 不同预处理下的黄色物质吸收系数值的差异及可能引发的原因

为了对三种处理方式(原始未处理,0.22 $\mu\text{m}$ ,0.45 $\mu\text{m}$ )下在380nm波长所给出的吸收系数进行比较,利用所测数据对如下参数进行了计算,计算结果见表2。

表2 三种处理状态(未处理,0.22 $\mu\text{m}$ ,0.45 $\mu\text{m}$ )下所测量值的比较

Tab.2 Comparison in the results of filtrations (original, 0.22 $\mu\text{m}$ , 0.45 $\mu\text{m}$ )

计算内容	吸收系数数值	样本数/N <sup>1)</sup>
$\overline{A_y(380, \text{未处理})}$	0.16288	30
$\overline{A_y(380, 0.45)}$	0.16624	30
$\overline{A_y(380, 0.22)}$	0.18340	30
$\left( \frac{\overline{A_y(380; 0.45)}}{\overline{A_y(380; \text{未处理})}} \right)$	1.021	
$\left( \frac{\overline{A_y(380; 0.22)}}{\overline{A_y(380; \text{未处理})}} \right)$	1.126	
$\left( \frac{\overline{A_y(380; 0.22)}}{\overline{A_y(380; 0.45)}} \right)$	1.103	

1) / 表示除号

测量过程分析可见,在对原始水样的吸收测量中,只是按照常规的方法,对样品进行20min的沉淀,尔后,对样品进行吸收测量。20min的自然沉淀只是将较大的泥沙颗粒和其他体积和重量较大的有机颗粒物沉淀滤掉。因此,在这种测量中,所测到的吸收光谱数据不仅是由黄色物质引起的吸收,而且还包括了其他残留有机物成分的影响,包括了叶绿素和其他浮游植物在内的其他色素的影响以及由于其他

有机和无机物粒子存在对光吸收量值测量的影响, 因而干扰了真正黄色物质对光吸收能量值测量的表征。随着样品溶液进一步用  $0.45\mu\text{m}$  过滤器或用  $0.22\mu\text{m}$  过滤器进行处理, 对过滤后获得的黄色物质溶液在  $380\text{nm}$  处的  $\overline{A_y(380)}$  值进行分析给出三者间存在不同的比例倍数(表 2)。分析这种过程发现, 在没有改变任何实验条件(测量仪器、环境状况、操作等)的条件下, 所改变的只是所使用的过滤器的物理孔径, 即由  $0.45\mu\text{m}$  变为  $0.22\mu\text{m}$ , 而使同一样品在同一  $380\text{nm}$  波长条件下, 吸收系数值改变了近  $10.3\%$ 。研究中, 水样从原始状态到  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤再到  $0.22\mu\text{m}$  滤膜过滤, 使水中的粒子从自然状态的全尺度粒子到  $0.45\mu\text{m}$  以下尺度的粒子再到  $0.22\mu\text{m}$  以下的粒子, 这一过程构成了一个从原始状态, 即全粒子存在状态, 到用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤, 即将水样中大于  $0.45\mu\text{m}$  颗粒被过滤, 即水样粒子小于  $0.45\mu\text{m}$  的存在状态, 再到  $0.22\mu\text{m}$  滤膜过滤, 即将大于  $0.22\mu\text{m}$  颗粒被过滤, 即水样粒子小于  $0.22\mu\text{m}$  存在过程。在这个过程中, 黄色物质的吸收系数强度也随着过滤器物理孔径的进一步减小而增加(图 4)。当然, 是否是  $0.45\mu\text{m}$  以下尺度的粒子一定造成比原始状态下吸收系数值增加  $2.1\%$ , 而大于  $0.22\mu\text{m}$  粒子, 小于  $0.45\mu\text{m}$  尺度的悬浮粒子造成光吸收系数值增加  $10.3\%$ , 这种结论有待进一步研究探讨和证实, 但至少目前的测量结果支持了该原因的推论。

#### 4 结论

(1) 青岛近岸现场黄色物质水样的现场数据分析表明, 黄色物质的光吸收仍服从 Jerov 光谱模型——负指数模型。

(2) 随着过滤器孔径的减小, 光吸收系数值随之增大。当使用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜对现场水样进行处理, 所获得的黄色物质  $\overline{A_y(380)}$  值要比未经过处理的现场样品所测得的  $\overline{A_y(380)}$  值高约  $2.1\%$ , 而用  $0.22\mu\text{m}$  滤膜对现场水样进行处理, 所获得的黄色物质  $\overline{A_y(380)}$  值要比未经过处理的现场样品所测得的  $\overline{A_y(380)}$  值高约  $12.6\%$ , 比用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜处理的现场样品所测得的

$\overline{A_y(380)}$  值高约  $10.3\%$ 。

(3) 样品中粒子减少可能是造成黄色物质光吸收值随过滤器孔径的变小而增大的主要原因。

致谢 本实验测量曾得到中国海洋大学开放实验室吴以平老师的技术帮助, 谨致谢忱。

#### 参 考 文 献

- 张绪琴, 吴永森, 张士魁, 1999. 海水黄色物质的研究现状与展望. 黄渤海海洋, 18(1):90—92
- 吴永森, 张士魁, 张绪琴等, 2002. 海水黄色物质的光吸收特性实验研究. 海洋与湖沼, 33(4): 402—406
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 1998. 《海洋监测规范》第 4 部分: 海水分析. GB 17378.4
- Bricaud A, Morel A, 1987. Atmospheric correction and interpretation of marine radiances in CZCS imagery: use of a reflectance model. Oceanologica Acta, 33—50
- Højerslev N K, 1989. Surface water quality studies in the interior marine environment of Denmark. Limn Oceanogr, 34(8): 1630 — 1639
- Højerslev N K, Eyvind Aas, 2001. Spectral light absorption by yellow substance in the Kattegat-Skagerrak area. Oceanologia, 43(1): 39—60
- Hooker S B, Firestone E R, 1992. SeaWiFS Technical Report Series, NASA Technical Memorandum 1004566, Vol.5, 1992
- Jerov N G, 1976. Marine optics. Elsevier Scientific Publishing Company, 57—62
- Louis Prieur, Sathyendranath S, 1981. An optical classification of coastal and oceanic waters based on the spectral absorption curves of phytoplankton pigments, dissolved organic matter, and other particulate materials. Limn Oceanogr, 26(4): 671 —689
- Stedmon C A, Markager S, Kaas H, 2000. Optical Properties and Signatures of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Danish Coastal Waters. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 51: 267—278
- Tassan S, 1988. The effect of dissolved “yellow substance” on the quantitative retrieval of chlorophyll and total suspended sediment concentrations from remote measurements of water colour. International Journal of Remote Sensing, 9:787—797
- Tassan S, 1994. Local algorithms using SeaWiFS data for the retrieval of phytoplankton, pigments, suspended sediment, and yellow substance in coastal waters. Applied Optics, 33(12): 2369—2378

## CHARACTERISTICS OF YELLOW SUBSTANCE ABSORPTION SPECTRUM IN QINGDAO

WU Yong-Sen<sup>1</sup>, WU Shao-Yuan<sup>2</sup>, WEI Ran<sup>3</sup>, ZHANG Yao-Li<sup>3</sup>

(1. *First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao, 266061;*

2. *State Key Lab of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai, 200062;*

3. *The Marine Life College, The Ocean University of China, Qingdao, 266003*)

**Abstract** The absorption spectrum distribution of yellow substance were *in-situ* analyzed for 30 seawater samples taken in Qingdao coastal area that filtered by 0.22 and 0.45 $\mu\text{m}$  sieves. The result shows that the absorption coefficients vary with the sieve size. In terms of  $\overline{A_y(380)}$  value, i.e. the mean value of absorption coefficients at 380nm wavelength of sample, it was 2.1% higher for 0.45 $\mu\text{m}$  filtration than the control (un-filtrated); and for that of 0.22 $\mu\text{m}$  filtration, it was 12.6% and 10.3% higher than that of the control and 0.45 $\mu\text{m}$  one, respectively. Therefore, the filtration at 0.22 $\mu\text{m}$  outstood better for yellow substance recognition. The achieved result shall be referential to current data normalization and data acquisition criterion.

**Key words** Filter treatment, Yellow substance, Absorption spectrum, Characteristic analysis