

VU Research Portal

Yellow Matters

Laanen, M.L.

2007

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

Laanen, M. L. (2007). *Yellow Matters: Improving the remote sensing of Coloured Dissolved Organic Matter in inland freshwaters*. Water Insight BV.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

Samenvatting

Deze Nederlandse samenvatting van het proefschrift is speciaal geschreven voor leken op het gebied van remote sensing en waterkwaliteit.

De hoeveelheid opgeloste organische stoffen (Dissolved Organic Matter - DOM) in oppervlaktewater, en de samenstelling ervan, is een belangrijke graadmeter van de fysisch-chemische waterkwaliteit. Dit proefschrift beschrijft een drietal mogelijkheden om de concentratie van gekleurde opgeloste organische stoffen (Coloured Dissolved Organic Matter - CDOM) in natuurlijke Nederlandse oppervlaktewateren beter te kunnen afleiden uit metingen van de kleur van het water. CDOM kleurt (verder helder) oppervlaktewater lichtgeel tot donkerbruin. De precieze kleur van het water, een spectrum van uit het water opwellend licht (reflectiespectrum), kan worden gemeten met een spectrometer. Er bestaan draagbare spectrometers om losse spectra te meten maar er zijn ook beeldvormende spectrometers die zijn gemonteerd op satellieten of onder vliegtuigen, welke digitale multi-spectrale foto's produceren. Met behulp van een fysisch optisch model is het mogelijk om uit een reflectiespectrum concentraties van de gekleurde natuurlijke bestanddelen van het oppervlaktewater te bepalen. Deze bestanddelen zijn over het algemeen beperkt tot algen, slib en CDOM.

Tot een paar jaar geleden is er vooral gewerkt aan technieken voor het afleiden van concentraties algen en slib, eerst in optisch relatief simpele omgevingen als de open oceanen, later ook in complexer kust- en binnenwateren. CDOM is lange tijd genegeerd als parameter omdat het, zeker in oceaanoefwater, een relatief kleine bijdrage aan het spectrum levert en omdat deze bijdrage ook nog eens voornamelijk in de korte golflengtes (UV – blauw) voorkomt die met oudere generaties (satelliet)spectrometers niet goed konden worden waargenomen of goed konden worden atmosferisch gecorrigeerd.

Tegenwoordig is de techniek echter verder gevorderd. Ook is vastgesteld dat de nauwkeurigheid van de afgeleide concentraties algen en slib uit aardobservatiedata kan worden verhoogd door CDOM mee te nemen in het optisch model. Hiervoor is het echter wel noodzakelijk dat CDOM zelf ook goed kan worden afgeleid. Het doel van dit proefschrift is dan ook het vaststellen van de nauwkeurigheid waarmee CDOM in binnenwater kan worden afgeleid uit reflectiespectra en wat het effect is van drie voor de hand liggende mogelijke verbeteringen hiervoor. Deze drie mogelijke verbeteringen omvatten:

1. Het toepassen van de geavanceerde oplossingstechnieken op een fysisch optisch model van het onderwaterlichtklimaat
2. Het gebruik van een speciale integrerende bol (Point-Source Integrating-Cavity Absorption Meter - PSICAM) voor betere CDOM absorptie referentiemetingen in het laboratorium
3. Het opsplitsen van het absorptiespectrum van CDOM in de twee grootste groepen organische stoffen (humine en fulvine zuren) en deze apart te modelleren

Gekleurde opgeloste organische stoffen in oppervlaktewater

Opgeloste organische stoffen zijn niet alleen een belangrijke voedselbron voor microben en algen, maar spelen ook een grote rol binnen het waterlichaam als een buffer, waarbij het aquatische ecosysteem wordt beschermd tegen bijvoorbeeld vervuiling (zwarte metalen kunnen bijvoorbeeld worden gebonden aan het organische complex) en schadelijke ultraviolette zonnestraling die door DOM wordt geabsorbeerd. In feite bestaat DOM vooral uit de afbraakproducten

van ofwel de in het water aanwezige algen (autochtoon materiaal) ofwel van plantresten die door afspoeling in het water terecht zijn gekomen (allochtoon materiaal). Een andere onderverdeling van DOM is in humine en fulvine zuren (Humic and Fulvic acid - HA en FA), welke zich onderscheiden in complexiteit van de koolstofverbindingen wat weer bepalend is voor hun spectrale eigenschappen. Deze eigenschappen van opgeloste organische stoffen worden beschreven in hoofdstuk 2.

Omdat het lastig is om DOM rechtstreeks te meten, wordt voor de controle van het oppervlaktewater gekeken naar een verwante parameter, de concentratie opgelost organisch koolstof (Dissolved Organic Carbon – DOC) die wel relatief eenvoudig kan worden bepaald. DOC metingen worden routinematig uitgevoerd door waterbeheerders (waterschappen en het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling) en zijn tegenwoordig ook verplicht binnen de Europese Unie middels de Kaderrichtlijn Water (KRW).

Als een alternatief voor DOC kan de concentratie DOM ook worden benaderd door de hoeveelheid gekleurde opgeloste organische stoffen (Coloured Dissolved Organic Matter – CDOM) te bepalen. Hier zijn een aantal voordelen aan verbonden. DOC metingen bestaan uit het verzamelen van monsters op puntlocaties welke worden geanalyseerd in het laboratorium. CDOM concentraties kunnen echter worden afgeleid van optische puntmetingen zonder relatief dure en tijdrovende laboratoriumbepalingen. Verder is het mogelijk om met behulp van dezelfde technieken CDOM te bepalen uit aardobservatiedata zoals satelliet- en vliegtuigopnames zodat ook de ruimtelijke verspreiding inzichtelijk gemaakt wordt.

Waarnemingen van waterkleur

In de aardobservatie wordt gebruik gemaakt van twee verschillende rekenmethodes om informatie af te leiden uit gemeten reflectiespectra: empirische en analytische algoritmen. Empirische algoritmen maken gebruik van statistische relaties tussen de sterkte van het gemeten signaal en de aanwezige hoeveelheid van de te bestuderen grootheid. Bij analytische algoritmes is er sprake van een fysisch verband tussen deze twee.

Beide types algoritmen worden behandeld in hoofdstuk 3. Vanwege de vorm van het CDOM absorptiespectrum (vooral absorptie in de lastige korte golflengtes) en de relatief kleine invloed van CDOM op het totale reflectiespectrum is het tot op heden nog niet gelukt om goed werkende empirische CDOM algoritmes te ontwikkelen. Hierdoor is de keus voor dit onderzoek beperkt tot analytische algoritmes. Zoals gezegd zijn deze algoritmes gebaseerd op de inversie van een optisch model.

Uit de verschillende analytische algoritmes is ook weer een selectie gemaakt. Omdat neurale netwerken niet transparant zijn en dus geen inzicht verschaffen in de interactie tussen de verschillende parameters is besloten deze niet te gebruiken. Volledig analytische modellen waren helaas te veeleisend in termen van de benodigde invoerdata en vielen dus ook af. Hierdoor bleven de semi-analytische optische modellen over, welke nog steeds fysisch onderbouwd zijn maar enige versimpeling kennen.

Het modelleren van de waterkleur

Bij wijze van compromis tussen enerzijds de parameters die binnen het onderzoek gemeten konden worden en de tijd die beschikbaar was voor het opzetten van een model en anderzijds de benodigde nauwkeurigheid voor het afleiden van CDOM concentraties is ervoor gekozen om het semi-analytische

Yellow Matters – Improving the remote sensing of Coloured Dissolved Organic Matter in inland freshwaters

optische model van Gordon-Walker te gebruiken. Als geavanceerde inversietechnieken werden de Matrix Inversie Methoden (MIM) en de Levenberg-Marquardt (LM) optimalisatietechniek geselecteerd, mede omdat deze technieken het gehele spectrum kunnen oplossen.

Het Gordon-Walker model vraagt om zogenaamde inherente optische eigenschappen (IOP) en apparente optische eigenschappen (AOP). De IOP worden alleen bepaald door de absorptie- en verstrooiingseigenschappen van de gekleurde bestanddelen van water. Als AOP worden in deze studie de gemeten reflectiespectra gebruikt.

Metingen van specifieke inherente optische eigenschappen

Nadat het optische model was gekozen werd de invulling of parameterisatie ervan bepaald (hoofdstuk 5) door middel van gemeten IOPs. IOP data bestaan uit absorptie- en verstrooiingseigenschappen die *in situ* zijn gemeten of aan watermonsters in een laboratorium. De IOP en concentratie data voor het in deze studie gehanteerde model omvatten:

1. De absorptie en verstrooiing van puur water (uit de literatuur)
2. De absorptie en concentratie van CDOM
3. De absorptie en concentratie van alle in suspensie zijnde deeltjes met uitzondering van algenpigmenten
4. De verstrooiing en concentratie van alle in suspensie zijnde deeltjes
5. De absorptie en concentratie van alle algenpigmenten

Metingen van apparente optische eigenschappen

Het licht wat uiteindelijk door een spectrometer wordt geregistreerd heeft een lange weg afgelegd. Van het invallend zonlicht op het wateroppervlak dringt slechts een deel door in het water. Eenmaal in de waterkolom kan het licht worden geabsorbeerd of verstrooid door het water zelf of aan deeltjes of opgeloste stoffen in het water. Alleen het gedeelte van het licht dat wordt terugverstrooid en uiteindelijk weer door het wateroppervlak dringt wordt gemeten door een draagbare spectrometer. Indien er gebruik wordt gemaakt van satelliet- of vliegtuigsystemen wordt nog eens een groot deel van het uit het water gereflecteerde licht door de atmosfeer geabsorbeerd of verstrooid, en zal het signaal aan de spectrometer nog zwakker zijn.

In hoofdstuk 6 wordt beschreven hoe de boven water reflectiemetingen zijn uitgevoerd die zijn gebruikt als apparente optische eigenschappen voor de optische modellering in deze studie.

Gevoeligheidsstudie van het onderwaterlichtklimaatmodel

In de voorgaande hoofdstukken zijn er een aantal keuzes gemaakt met betrekking tot het soort optisch model en de IOPs en AOPs die nodig zijn om het model te voeden. Voordat het model nu toegepast gaat worden is het van belang om eerst de gevoeligheid van het model vast te leggen. In hoofdstuk 7 is daarom gekeken naar de invloed van verschillende voor de hand liggende onzekerheden die kunnen voorkomen op de nauwkeurigheid van de afleidingen van de concentraties van waterkwaliteitsparameters. Uit de gevoeligheidsstudie, uitgevoerd met een gesimuleerde dataset, bleek dat het geselecteerde Gordon-Walker model inclusief de gekozen parameterisatie geschikt is voor de nauwkeurige afleiding van de CDOM concentratie. Verder is vastgesteld dat de bepaling van waterkwaliteitsparameters met dit model het meest gevoelig is voor fouten in de gebruikte IOP set. Verbeteringen dienen dan ook vooral in deze richting gezocht te worden, wat ook is gedaan in dit proefschrift.

Het verbeteren van de afleiding van gekleurde opgeloste organische stoffen door middel van de modernste inversietechnieken

In hoofdstuk 8 zijn er gemeten spectra gebruikt als invoer van model inversie, waar tevens gemeten IOP data gebruikt zijn voor de parameterisatie en calibratie. Hiervoor is eerst een kwaliteitscontrole uitgevoerd op de gemeten data. Van de 52 monsterpunten bleek slechts de data verzameld op 24 punten van voldoende kwaliteit om een succesvolle inversie te verwachten, een score die overigens gemiddeld kan worden genoemd. Dit vanwege het grote aantal verschillende bepalingen per monsterpunt en de gevoeligheid van het optisch model.

Uit de inversies kwam naar voren dat CDOM met een nauwkeurigheid van $R^2 = 0.6$ en een structurele onderschatting van 20% kan worden afgeleid uit gemeten spectra.

Het verbeteren van de afleiding van gekleurde opgeloste organische stoffen door middel van verbeterde referentiemetingen in een PSICAM

Omdat het model vooral gevoelig voor fouten in de gebruikte IOP data is in hoofdstuk 9 een nieuwe methode getest om betere CDOM referentiemetingen uit te voeren in het laboratorium. Daarbij is gebruik gemaakt van een zogenaamde PSICAM. Dit apparaat kent twee voordelen ten opzichte van de standaard absorptiemeting in een cuvet:

1. In een PSICAM is er geen lichtverlies als gevolg van verstrooiing, zodat de ware absorptie gemeten wordt (in plaats van absorptie plus verstrooiing)
2. De gemiddelde padlengte van het licht in een PSICAM is veel langer dan in een cuvet, waardoor er veel lagere concentraties nauwkeurig gemeten kunnen worden.

De metingen met de PSICAM werden voorbereid door eerst een calibratie uit te voeren, gebaseerd op de relatie tussen concentratie en absorptie (Lambert-Beer). Een dergelijke calibratie was nog niet eerder uitgevoerd op een PSICAM.

In een case study in dit hoofdstuk is vervolgens aangetoond met behulp van de PSICAM dat de huidige Ocean Colour labprotocollen voor IOPs moeten worden aangepast, zeker voor gebruik in binnenwater. Wanneer namelijk de CDOM referentie concentratie wordt bepaald in een cuvet na filtratie over GF/F filters met een nominale poriëngrootte van $0.7 \mu\text{m}$ zorgen verstrooiende deeltjes in het filtraat ervoor dat de absorptie zo'n 7% te hoog wordt gemeten. Indien echter over $0.2 \mu\text{m}$ membraanfilters wordt gefiltreerd is de gemeten CDOM absorptie wel juist, maar mist er een significant deel van de totale absorptie omdat de absorptie van de gesuspendeerde deeltjes (algen en slib) slechts wordt bepaald tot $0.7 \mu\text{m}$.

Door het meten van de CDOM referentie absorptie in een PSICAM kon de nauwkeurigheid van de afgeleide CDOM concentraties uit gemeten spectra met 10 – 20% worden verhoogd terwijl de structurele onderschatting met 10 – 15% werd verminderd. Het belang van betere SIOP bepalingen is hiermee aangetoond.

Het verbeteren van de afleiding van gekleurde opgeloste organische stoffen door middel van het toepassen van een twee componenten CDOM model

De derde mogelijke verbetering voor het afleiden van CDOM uit reflectiespectra wordt besproken in hoofdstuk 10: het splitsen van CDOM in twee hoofdgroepen moleculen: humine en fulvine zuren (HA en FA). Vervolgens worden de

Yellow Matters – Improving the remote sensing of Coloured Dissolved Organic Matter in inland freshwaters

absorptiespectra en concentraties van deze twee groepen als aparte parameters meegenomen in het model.

Bij het splitsen van het CDOM absorptiespectrum in HA en FA waren er helaas teveel vrijheidsgraden om de absorptie en de hellingsparameters voor HA en FA te bepalen en moest er gewerkt worden met gefixeerde hellingsparameters.

Opvallend was dat bij het gebruik van een twee-componenten CDOM absorptie model de offset parameter met 50% kon worden verminderd, wat aangeeft dat het twee-componenten model het werkelijk gemeten absorptiespectrum veel beter kan benaderen.

Een verbetering van de nauwkeurigheid van de afgeleide CDOM concentraties uit gemeten spectra met behulp van HA en FA referentiedata kon helaas niet met zekerheid worden vastgesteld, vooral doordat de dataset erg klein was en er een aantal uitschieters voorkwamen.

Aanbevelingen

Zoal eerder genoemd dienen de gebruikte labprotocollen voor SIOP bepalingen te worden aangepast om CDOM absorptiemetingen zonder verstrooiingseffecten uit te voeren in een PSICAM. Het filtreren over 0.2 μm filters introduceert een lacune in de totale absorptie van een watermonster en is dus geen oplossing voor het verstrooiingsprobleem in een cuvet.

Het splitsen van de CDOM absorptie in HA en FA absorptie welke apart gemodelleerd worden lijkt een potentiële verbetering voor het optisch modelleren, maar kon niet worden vastgesteld in dit onderzoek. Hiernaar is nader onderzoek gewenst.

Vooruitblik

In deze studie is aangetoond dat het mogelijk is om de CDOM concentratie nauwkeurig af te leiden aan een gemeten spectrum. De gebruikte gemeten spectra voor dit onderzoek waren opgenomen met een draagbare spectrometer slechts ongeveer 1 - 2 meter boven het wateroppervlak. Of CDOM ook kan worden afgeleid van vliegtuig- of satellietdata is hiermee nog niet bewezen, aangezien het gemeten signaal in dergelijke gevallen nog significant wordt afgezwakt, vooral in het blauwe deel van het spectrum waar de informatie met betrekking tot CDOM zit. Uit een ruwe gevoeligheidsanalyse blijkt dat voor het kunnen onderscheiden van CDOM een satelliet- of vliegtuigsensor een signaal/ruis verhouding moet hebben die ongeveer 1,5 beter is dan nodig voor het onderscheiden van chlorofyl.

Verder is het wenselijk dat er vooruitgang geboekt wordt met de atmosferische correctie van bestaande satellietsensoren, niet alleen om het signaal in de blauwe golflengtes te verbeteren, maar ook om te kunnen corrigeren voor overstraling van binnenwater door het omringende vaste land in het infrarood (het zogenaamde adjacency effect).

Tenslotte zal het afleiden van CDOM uit aardobservatiebeelden niet alleen een ongeëvenaard inzicht geven in de hoeveelheid en verspreiding van de belangrijke waterkwaliteitsparameter opgeloste organische stoffen, maar zal een onderverdeling van CDOM in HA en FA tevens informatie verschaffen over de herkomst van het organische materiaal, hetgeen ook van belang is voor de waterbeheerder.