

水体 COD 光谱特性分析及遥感反演模型构建

陈瑶^{1,2}, 黄长平^{1*}, 张立福¹, 乔娜^{1,2}

1. 中国科学院遥感与数字地球研究所, 北京 100101

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 有机污染物是水体污染的主要来源, 水体有机污染程度可通过化学需氧量(COD)指标综合表示。与传统复杂专业的化学检测手段相比, 遥感技术因具有快速、实时、非接触、大面积等独特优势而广泛用于水体水质监测, 包括叶绿素、悬浮物和黄色物质等生色参数的定量反演。然而目前对于水体 COD 这一重要水质参数的遥感反演报道不足, 这主要是因为影响 COD 浓度的有机污染物复杂多变、光谱响应机理尚不明确。通过测量实验室配比的不同浓度 COD 标准液及野外实际水体的可见-短波红外反射光谱(350~2 500 nm), 分析了水体 COD 的光谱响应特性。研究发现, 随着 COD 浓度增加, 水体反射光谱在可见-短波红外范围内整体逐步上升, 但在 540~580 和 1 000~1 060 nm 波段范围内光谱响应快速增强, 表现出一OH 伸缩振动的三级倍频和一CH 伸缩振动与变形振动的合频吸收特征。利用上述敏感波段与全谱段分别对实验室 COD 标准液和野外实际水体建立偏最小二乘(PLS)回归模型, 其中, COD 标准液模型反演精度: (1)敏感波段, $R^2=0.972$, $RMSE=39.629 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (2)全谱段, $R^2=0.961$, $RMSE=46.639 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 实际水体模型反演精度: (1)敏感波段, $R^2=0.798$, $RMSE=32.037 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (2)全谱段, $R^2=0.658$, $RMSE=48.332 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结果表明, 不管是 COD 标准液还是实际水体, 基于敏感波段的 COD 反演模型精度均优于基于全谱段的反演模型。研究可为水体 COD 遥感反演提供重要的理论与技术支持。

关键词 COD; 光谱特征分析; 高光谱遥感; 遥感建模

中图分类号: X87 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0824-07

引言

有机污染物是引起水体污染的主要原因, 对水质、水中生物及生态平衡影响极为严重。由于有机污染物种类复杂, 在水质评价中多采用综合性指标来表征有机污染的程度。化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)便是评价水体受有机物污染程度的一个重要指标, 指以化学的方法测量水体中需要被氧化的还原性物质的量, 特别是有机污染物。COD 值越高, 表示水体有机污染越重。

COD 的检测方法主要包括化学方法和物理方法, 其中国标推荐的化学检测方法, 检测精度高, 但操作繁琐, 且易造成二次污染^[1]; 物理方法主要是通过紫外吸收法反演水体 COD, 能够在线快速反演^[2-3], 但缺点也十分明显, 仅能获得固定点的反演值^[4]。遥感技术具有实时、大面积、低成本、可重复的优势, 在水质监测方面得到越来越广泛的应用。目

前已有报道利用遥感影像大面积反演水体 COD 含量, 如解启蒙^[5]等利用 Landsat8OLI 数据, 建立了清河水库 COD 最小二乘支持向量机(LS-SVM)定量反演模型, 反演精度 R^2 达到 0.942 7; Yang 等^[6]利用 TM 时序影像对东洞庭湖 COD 参数构建波段比值回归模型, 反演精度 R^2 达到 0.663; 黄妙芬等^[7]基于辽东湾水体 COD 与 CDOM 之间的相关性, 利用 HJ-1/CCD 影像数据间接构建水体 COD 回归反演模型, 反演相对误差为 18%。然而这些研究均是基于统计经验模型, 其隐含的物理机制并不明确, 各个研究得到的 COD 敏感波段区间也不尽相同^[7-9]。水体光学特性主要受到叶绿素 a、悬浮物、黄色物质以及具有明显光谱特征的其他浮游植物色素的影响, 而受 COD、总氮、总磷等物质的影响相对微弱^[8]。由于其他生色成分和水体吸收的掩盖, 以及水体光谱影响机制的复杂多变性, 在真实环境中测量的水体光谱难以进一步剥离出 COD 的微弱信息, 因此目前对水体 COD 的具体光谱响应特征并不明确^[10]。为去除外界环境对水体光谱的干扰

收稿日期: 2018-12-10, 修订日期: 2019-03-13

基金项目: 中国科学院青年创新促进会项目(2017086)资助

作者简介: 陈瑶, 女, 1993年生, 中国科学院遥感与数字地球研究所硕士研究生 e-mail: chen Yao@radi.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: huangcp@radi.ac.cn

与掩盖,深入研究水体 COD 对水体光学特性的影响机制及光谱响应区间,在实验室环境下模拟配置了不同浓度的 COD 标准溶液,利用 PSR 高光谱仪测量了其在可见—短波红外波段范围内的反射光谱,并分析探讨了水体 COD 的具体光谱响应机制与实际水体 COD 反演的可行性。

1 实验部分

1.1 水样

(1) 实验室测量水样

根据 HJ 828-2017 环境保护标准,配置 5~700 mg·L⁻¹ 共 45 个不同浓度的 COD 标准溶液,标准溶液浓度范围设置参考了已有文献研究。具体方法以 500 mg·L⁻¹ 的 COD 标准溶液为例,利用分析天平称取 105 °C 干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾 0.425 1 g 溶于蒸馏水中,稀释至 1 000 mL 并混合均匀,得到的浓度为 2.082 4 mmol·L⁻¹ 的邻苯二甲酸氢钾溶液,即为理论上的 500 mg·L⁻¹ 的 COD 标准溶液。以同样的方法配置 5~700 mg·L⁻¹ 共 45 个梯度的等量 COD 标准溶液。此外实验室测量水样还包括北京市某污水处理厂提供的 3 个废水水样,污染主要来源于周边居民生活。水样静置 15 min 后取上层液体测量光谱,测量环境和观测几何与 COD 标准溶液测量保持一致。COD 浓度数据由污水处理厂实时提供。

(2) 野外实测水样

深圳市茅洲河水体有机污染严重,且水中叶绿素等物质含量较少,是水体 COD 反演研究的适宜对象。2017 年 12 月在茅洲河选取了 15 个观测点,每个观测点按照唐军武等^[11]提出的水面以上观测法重复采集 10 条光谱,并详细记录了各个观测点的现场状况,现场采集水体带回实验室参照《水和废水监测分析方法》(第四版增补版)水质-化学需氧量的测定-重铬酸盐法测定各个观测点 COD 含量,COD 浓度范围为 20~200 mg·L⁻¹。

1.2 测量方法

在实验室模拟环境中测量不同浓度 COD 标准溶液的反射光谱。为减少杂散光对光谱采集的影响,选择在黑色吸光布构建的光学暗室中进行。光源采用专用卤素灯,灯的高度和角度根据目标溶液位置可以调节。光谱采集设备为 PSR-3500 便携式地物光谱仪,视场角 FOV 为 25°,光谱范围为 350~2 500 nm,光谱分辨率在 350~1 000 nm 范围内为 3.5 nm。将目标溶液移至直径约 22 cm,内部高度约 10 cm 的黑色塑料桶内,加满 2 L 目标溶液后水面距离顶部约 3 cm,保持溶液体积不变。为了避免光源直射反射、镜面反射等,同时尽量与野外观测相联系,本实验水样观测几何采用水面以上观测法,定标采用 50% 的标准灰板。光源入射角约 50°,水样中心距离光谱仪探头及光源中心分别为 5 和 50 cm(见图 1)。同一目标连续采集 5 条光谱取平均作为该浓度下的反射光谱,并进行 Savitzky-Golay 滤波降噪处理。为了得到去除背景后的真实反射光谱,在实验开始之前测量了桶中加入等量纯水的反射光谱。

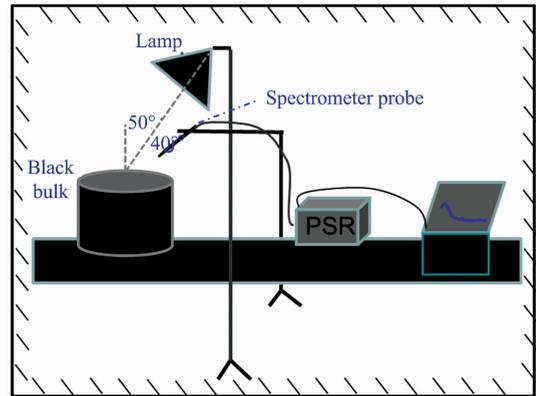


图 1 实验室水体反射率测量系统示意图

Fig. 1 Diagram of experimental system

实验室内测量水体反射光谱需要注意以下几点:(1)桶底和侧壁对水体反射率的影响是实际存在而不能忽视的,尤其是在 COD 标准溶液浓度较低的时候,因此本实验不能模拟实际河流环境^[12];(2)实验过程中,假设背景光谱是保持不变的,则水体反射光谱的变化是由于 COD 浓度的变化引起的;(3)为了突出水样中有机物主要功能团的光谱特征,用仪器测量的目标溶液反射光谱减去背景反射光谱得到差谱,然后在差谱的基础上进一步分析主要功能团的光谱特征;(4)本实验的主要目的是探索去除外界环境和其他水质参数的干扰与掩盖后的水体 COD 真实光谱响应机制,实际水体无需也无法计算差谱。

2 结果与讨论

2.1 原始光谱分析

实验室内测量的水体反射率可以用如式(1)表达

$$R_{(n,\lambda)} = \frac{DN_{\text{COD}(n)}}{DN_{\text{board}(\lambda)}} \times R_{\text{board}(\lambda)} = \frac{\pi L_{w(n,\lambda)}}{E_d(\lambda)} \quad (1)$$

其中, $R_{(n,\lambda)}$ 为不同浓度的 COD 标准液水体反射率,下标 n 表示 COD 标准液浓度(在 5~700 mg·L⁻¹ 区间内),下标 λ 表示反射率波长,340~2 210 nm。 $DN_{\text{COD}(n)}$ 为传感器接收到的 COD 标准液辐射信号, $DN_{\text{board}(\lambda)}$ 为传感器接收到的 50% 灰板的辐射信号, $R_{\text{board}(\lambda)}$ 为 50% 定标灰板的反射率,由仪器定标时提供。

经 Savitzky-Golay(SG)滤波处理后的不同浓度的 COD 标准液反射光谱(截取 340~2 210 nm)见图 2(a)。可以看出,在纯水中逐渐加入邻苯二甲酸氢钾,溶液 COD 浓度逐渐升高,反射光谱在可见-短波红外范围内整体逐步上升。为探索不同浓度的 COD 标准液反射光谱是否仅为简单的平移或偏移关系,并进一步突出光谱吸收和反射特征,增强光谱曲线各波段之间的对比性,引入多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)和包络线去除(continuum removal)方法,校正结果分别见图 2(b)和(c)。光的散射状态的变化主要引起光谱的基线平移,因此我们认为光散射状态的变化引起的光谱与“理想光谱”之间成线性关系,通过 msc 可以消除光散射引起的基线平移与偏移。对比发现,不同浓度的

COD 标准液光谱曲线经 *msc* 校正后均接近于标准曲线, 并在 360, 750, 960, 1 200 和 1 400 nm 附近形成明显的吸收峰。其中 750 nm 为氧气吸收特征; 后三者属于液态水的特征吸收, 分别为 O—H 伸缩振动的二级倍频、合频和一级倍频的吸收带, 360 nm 处的吸收特征可能为桶底材料的吸收光谱特征。这说明不同浓度的 COD 标准液反射光谱整体抬升很大程度是由分子散射变化引起的, 而 COD 浓度变化引起的光谱特征在原始光谱中并不明显。

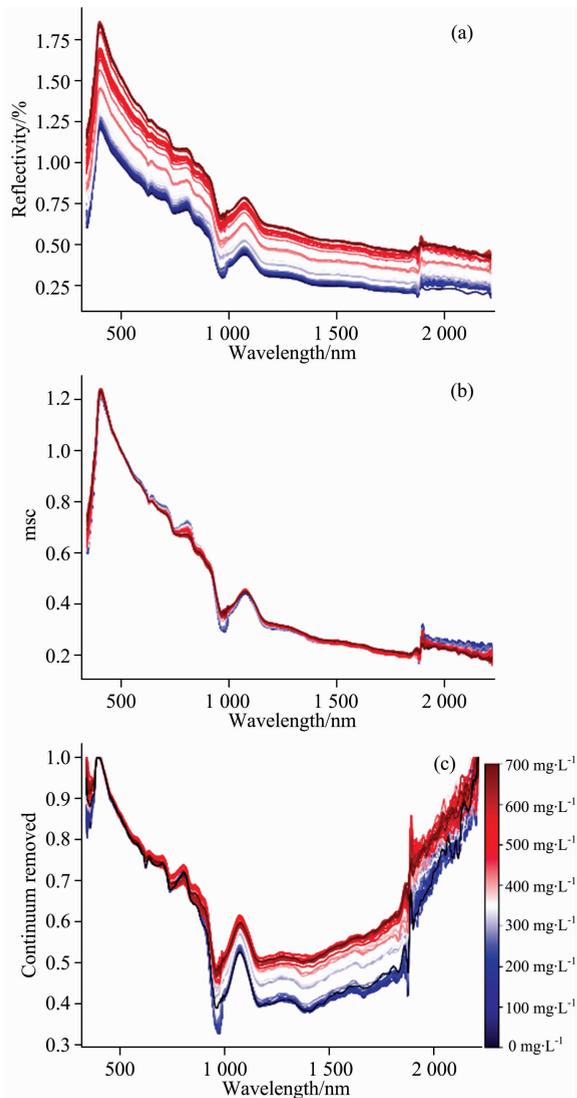


图 2 经 (a)sg 滤波、(b)msc 校正和 (c)包络线去除处理后的不同浓度的 COD 标准溶液反射光谱

Fig. 2 Processed reflectance spectra of standard solutions by SG filtering (a), *msc* (b) and continuum removal (c)

2.2 归一化反射率

为去除背景桶底和桶壁对光谱分析的影响, 将原始光谱直接减去桶中加入等量纯水的反射光谱, 得到真正的由于 COD 浓度变化引起的响应光谱, 这里我们统一叫做差谱 (difference reflectance, DR), 即

$$DR_{(n,\lambda)} = R_{(n,\lambda)} - R_{\text{water}(\lambda)} \quad (2)$$

其中, $DR_{(n,\lambda)}$ 为 $n \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ COD 标准液的差谱, $R_{\text{water}(\lambda)}$ 为同样环境下测得的等量纯水的反射率光谱。

相同成分组成的溶液的反射光谱具有相似的吸收特性, 为进一步扩大差谱的光谱响应, 按照式 (3) 计算归一化反射率^[13] (normalized reflectance, NR)

$$NR_{(n,\lambda)} = \frac{R_{(n,\lambda)} - R_{\text{water}(\lambda)}}{R_{(5,\lambda)} - R_{\text{water}(\lambda)}} \quad (3)$$

其中, $NR_{(n,\lambda)}$ 为 $n \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ COD 标准液的归一化反射率, $R_{(5,\lambda)}$ 为最低浓度即 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 COD 标准溶液反射率。若 COD 标准溶液在某波长处具有强吸收或反射特征, 则随着溶液浓度的增加, 溶液对此波长处光谱的吸收或反射越强, 高浓度溶液与低浓度溶液反射率光谱的差异逐步增大, 导致归一化反射率在此波长处呈现出随溶液浓度增大而快速增大

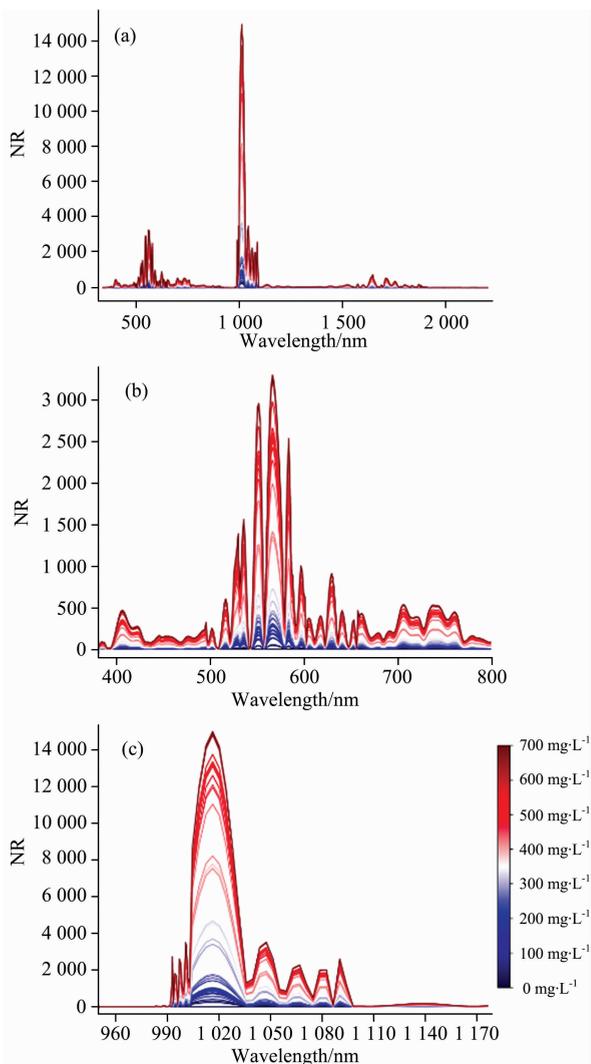


图 3 实验室内测得的不同浓度 COD 标准溶液在 (a) 340 ~ 2 210 nm 全波段范围内, (b) 380 ~ 800 nm 可见光局部范围内, (c) 950 ~ 1 180 nm 近红外局部范围内的归一化反射率光谱

Fig. 3 Normalized reflectance spectra of COD standard solutions measured in laboratory environment (a) 340 ~ 2 210 nm, (b) 380 ~ 800 nm and (c) 950 ~ 1 180 nm

的变化趋势。由图 3 可以看出,随着 COD 标准液浓度的增加,溶液归一化反射率逐步增加,并在 540~580 和 1 000~1 060 nm 波段区间快速响应,尤其是在 550, 565, 1 016 和 1 047 nm 附近形成明显峰值,说明 COD 标准溶液在 540~580 和 1 000~1 060 nm 波段具有显著的光谱响应特征。这与前人利用吸光度发现的 COD 标准液在 959 和 1 152 nm 附近存在明显的吸收峰特征^[13]相接近,这些峰分别为—OH 伸缩振动的三级倍频和—CH 伸缩振动与变形振动的合频吸收。此外在可见光部分也发现了吸收相对较弱的吸收特征波

段,这与前人研究的大多数有机物在紫外波段存在强吸收特征,而在可见-近红外吸收较弱的结论相一致^[14]。

取敏感波段处的归一化反射率与对应溶液的 COD 浓度值做线性回归见图 4,可以看出,随着 COD 标准溶液浓度的逐渐增大,在此 4 个敏感特征波长处的归一化反射率逐步上升,基本呈现线性增长的趋势,并在 COD 标准溶液浓度达到 550 mg · L⁻¹ 后保持平稳几乎不再变化,这可能是 COD 光谱响应在 550 mg · L⁻¹ 后达到饱和引起的。

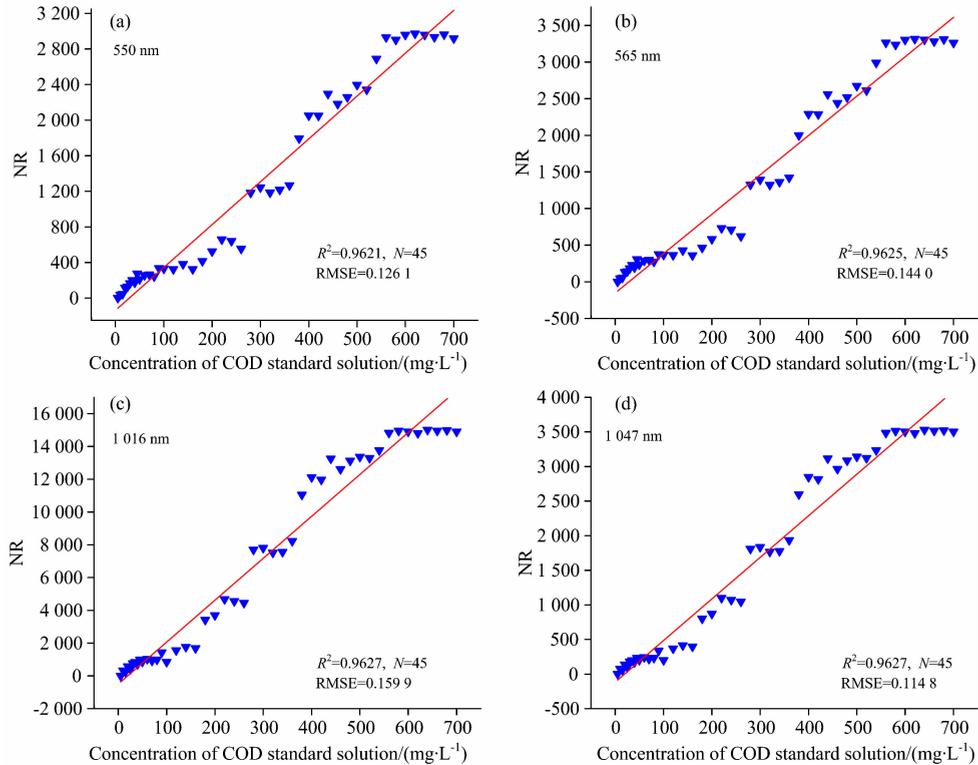


图 4 不同浓度的 COD 标准液在 550, 565, 1 016, 1 047 nm 处的归一化反射率

Fig. 4 Normalized reflectance of COD standard solution at 550, 565, 1 016, 1 047 nm

2.3 模型反演

已有研究表明,水体,特别是内陆水体反射光谱主要受到叶绿素 a、悬浮物、黄色物质等生色成分影响,而受其他有机物的影响相对微弱^[12]。内陆水体有机物的组成成分复杂多变,且各种成分之间相互联系、相互影响,使得水体反射光谱的影响机制十分复杂,而本研究的研究对象为 COD 标准液,成分单一简单。从实验室环境下测得的 COD 标准液与废水水样反射光谱对比图(图 5)可以看出,相同 COD 浓度的废水水样光谱与标准液光谱之间的差别远远大于不同浓度 COD 标准液之间的光谱差异,这进一步印证了 COD 浓度对实际水体反射光谱的影响十分微弱,容易被水体和其他生色成分的光谱特征掩盖。为进一步验证水体 COD 分别在标准液和实际水样中反演的可行性,对不同浓度的 COD 标准溶液反射数据和野外实测的深圳市茅洲河水体遥感反射率数据,分别采用偏最小二乘(PLS)的方法建模反演。

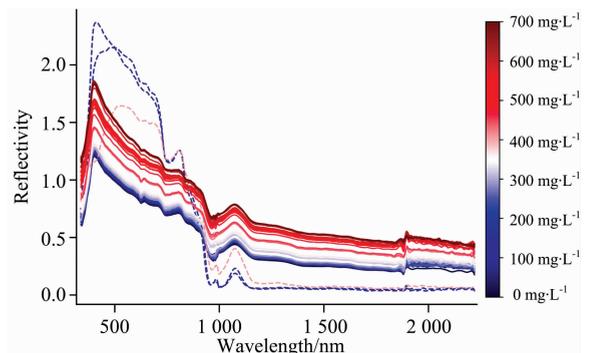


图 5 实验室环境测量的 COD 标准溶液(—表示)与废水水样(---表示)反射光谱

Fig. 5 Reflectance spectra of COD standard solutions (—) and wastewater samples (---) measured in laboratory environment

2.3.1 标准液的模型反演

将 45 个标准液反射光谱按照 2 : 1 的比例随机选取样本分别作为建模与测试数据集, 取 540~580 和 1 000~1 060 nm 波段范围内的反射光谱作为输入值, 构建标准液 COD 定量反演的 PLS 模型, 并用相关系数 R^2 和均方根误差 (root mean squared error, RMSE) 指标指示结果优异, 分析结果见表 1, 模型预测值与真实值的相关关系见图 6(a)。为进一步验证本研究选取的敏感波段范围的有效性, 按照上面的方法将 340~2 210 nm 全波段数据作为输入值同样构建 PLS 模

型, 模型预测值与真实值关系见图 6(b)。COD 标准液的模型反演精度较高, 其中基于敏感波段的模型预测值与理论值相关系数 R^2 达 0.972, 均方根误差 RMSE 为 $39.629 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而基于全波段数据的模型预测值与理论值相关系数 R^2 为 0.961, 均方根误差 RMSE 为 $46.639 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结果表明, 本研究得出的 COD 敏感波段区间对水体 COD 变化响应明显, 能够通过少量波段数据得到较高反演精度, 为 COD 遥感反演提供理论基础。

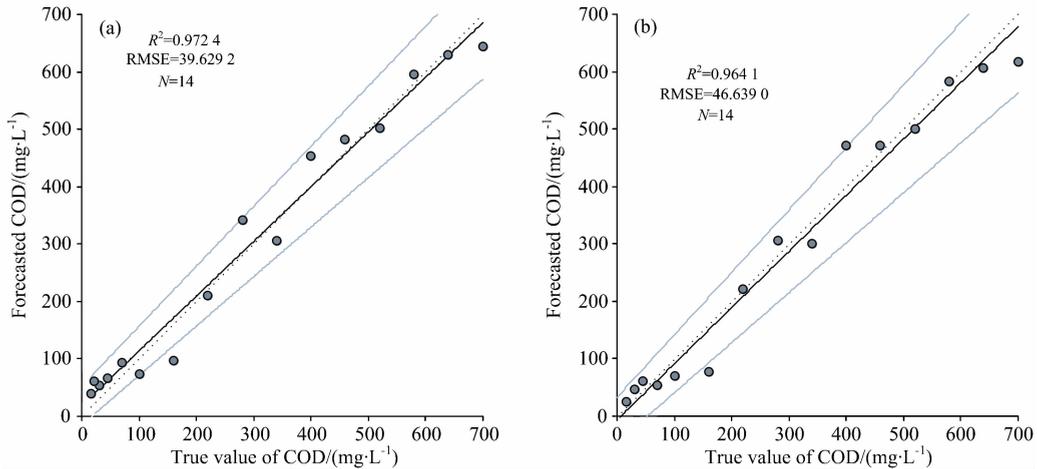


图 6 标准液的 COD 理论与基于敏感波段 (a) 和全波段 (b) 的 PLS 模型预测值关系

Fig. 6 COD values of standard solutions predicted by PLS models based on sensitive bands (a) and full-bands (b)

表 1 标准液与野外实测水样分别基于敏感波段与全波段 PLS 反演精度对比

Table 1 Results comparison of PLS models based on sensitive bands and full-bands for standard solutions and field-measured

水样	波段数	建模集				验证集			
		样本数	PCs	R^2	RMSE	样本数	PCs	R^2	RMSE
标准液水样	900	31	4	0.976	35.378	14	4	0.961	46.639
标准液水样	50	31	7	0.987	25.889	14	7	0.972	39.629
野外实测水样	900	11	6	0.993	5.254	4	6	0.658	48.332
野外实测水样	50	11	6	0.794	27.252	4	6	0.798	32.037

2.3.2 野外实测水样的模型反演

野外实测的茅洲河水体光谱数据同样按照上面的方法分别建模反演, 分析结果见表 1。可以看出基于敏感波段构建的模型预测值与真实值相关系数 R^2 为 0.798, 均方根误差 RMSE 为 $32.037 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 同样显著优于全波段构建的模型反演精度 0.658, 进一步验证了水体 COD 的光谱特征主要集中在 540~580 和 1 000~1 060 nm 波段范围内, 利用此波段范围光谱数据能够有效减低 COD 遥感反演时的数据要求, 减少无关波段信息的干扰影响, 提高模型的反演精度。

从实验结果来看, 虽然敏感波段能够有效提高水体 COD 的反演精度, 但是对于组成更为复杂的实际水样而言, 水体 COD 的遥感反演精度远低于成分单一的 COD 标准液, 侧面证实了真实水体光谱组成的复杂性及水体 COD 光谱特征的

微弱性。因此对于实际水体, 特别是二类水体的 COD 反演, 需要综合考虑其他因素的干扰。对于近红外波段光谱数据而言, COD 标准液在 1 016 和 1 047 nm 附近存在明显吸收峰, 而在此波段附近的水体光谱主要受到悬浮物、水体自身吸收等的影响; 对于可见光波段光谱数据而言, COD 在此波段区间的响应特征相对较弱, 且其在 550 和 565 nm 附近形成的吸收峰也会受到叶绿素等物质的影响。因此应进一步探索去除水体悬浮物、浊度等影响的方法, 从而提高水体 COD 的反演精度。此外, 本研究仅从有机物中常见的一种有机物溶液, 即 COD 标准液出发得出结论与建议, 而实际水体有机物复杂多变, 其他常见有机物的可见-近红外吸收波长有待进一步的研究。

3 结 论

利用遥感反演水体 COD 含量, 测量了实验室环境下不同浓度的 COD 标准液在 350~2 500 nm 范围内的反射光谱特征, 并基于包络线去除和光谱归一化的方法分析了 COD 标准溶液在可见—短波红外区域内的光谱响应机制与敏感波段。基于实验室光谱特性分析, 利用 PLS 方法构建了水体 COD 含量遥感反演模型, 得到结论如下:

(1) 水体反射光谱对 COD 含量变化敏感, 随着 COD 浓度的增加, 反射光谱整体逐步上升, 并在 540~580 和 1 000~1 060 nm 波段范围内光谱响应快速增强, 表现出一OH 伸缩振动的三级倍频和一CH 伸缩振动与变形振动的合频吸收特征。基于敏感波段构建的标准液水体 COD 反演模型, 理论值与预测值 R^2 为 0.972, RMSE 为 39.629 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而基于全波段构建的模型反演精度 R^2 为 0.961, RMSE 为

46.639 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此, 对于无外界干扰因素的 COD 标准液, 仅用少量敏感波段就能达到较高的反演精度, 甚至高于全波段反演模型。

(2) 将该反演模型应用于野外实测水体的遥感反射率高光谱数据, 模型反演结果与实验室水样化验结果对比, 敏感波段构建模型的 COD 化验值与预测值 R^2 为 0.798, RMSE 为 32.037 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而全波段模型反演结果 R^2 为 0.658, RMSE 为 48.332 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此, 对于成分复杂的实际水体而言, 基于少量敏感波段的反演方法能够有效提高水体 COD 的反演精度的结论同样适用, 效果更为显著。

本研究可为水体 COD 含量遥感反演和业务化遥感监测系统构建提供重要的理论和技术支撑。今后将研究其他常见有机物的吸收光谱特征及影响机制, 并尝试基于神经网络的水体 COD 遥感反演模型的构建, 以将水体 COD 光谱信息从悬浮物、水体吸收中提取出来。

References

- [1] Andreja Drovc, Janez Vrtovsek. *Bioresource Technology*, 2011, 101(11): 4228.
- [2] Hu Y, Wen Y, Wang X. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 227: 393.
- [3] Ma J. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2017, 14: 37.
- [4] Liu F, Zheng P, Huang B, et al. A Review on Optical Measurement Method of Chemical Oxygen Demand in Water Bodies. In Li D, Li Z (eds) *Computer and Computing Technologies in Agriculture IX*. CCTA 2015. IFIP Advances in Information and Communication Technology, Vol 478. Cham: Springer, 2016.
- [5] XIE Qi-meng, LIN Mao-sen, YANG Guo-fan, et al(解启蒙, 林茂森, 杨国范, 等). *China Rural Water and Hydropower(中国农村水利水电)*, 2017, (10): 57.
- [6] Yang B, Liu Y, Ou F, et al. *Procedia Environmental Sciences*, 2011, 10: 2703.
- [7] HUANG Miao-fen, SONG Qing-jun, MAO Zhi-hua, et al(黄妙芬, 宋庆君, 毛志华, 等). *Acta Oceanologica Sinica(海洋学报)*, 2011, 33(3): 47.
- [8] Gholizadeh M H, Melesse A M, Reddi L. *Sensors*, 2016, 16(8): 1298.
- [9] Kumar V, Sharma A, Chawla A, et al. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(3): 137.
- [10] ZHANG Bing, LI Jun-sheng, WANG Qiao, et al(张兵, 李俊生, 王桥, 等). *Hyperspectral Remote Sensing of Inland Water(内陆水体高光谱遥感)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2012.
- [11] WANG Xiao-yong, TANG Jun-wu, LI Tong-ji, et al(汪小勇, 唐军武, 李铜基, 等). *Ocean Technology(海洋技术)*, 2012, 31(1): 72.
- [12] Lu Y, Qian W, Lyu C, et al. *Optical Review*, 2013, 20(6): 509.
- [13] CHEN Yuan-yuan, WANG Zhi-bin, WANG Zhao-ba(陈媛媛, 王志斌, 王召巴). *Infrared and Laser Engineering(红外与激光工程)*, 2014, 43(8): 2715.
- [14] FENG Wei-wei, LI Ling-wei, LI Wei-ran, et al(冯巍巍, 李玲伟, 李未然, 等). *Acta Photonica Sinica(光子学报)*, 2012, 41(8): 883.

Spectral Characteristics Analysis and Remote Sensing Retrieval of COD Concentration

CHEN Yao^{1,2}, HUANG Chang-ping^{1*}, ZHANG Li-fu¹, QIAO Na^{1,2}

1. Institute of Remote Sensing and Digital Earth, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Organic pollutants are the main source of water pollution. The degree of organic pollution in water bodies can be comprehensively reflected by chemical oxygen demand (COD) indicator. Compared with the traditional methods, which are highly time-consuming and cause secondary pollution, remote sensing techniques can detect water COD quickly and effectively, particularly over large areas. However, due to complex composition of COD, detecting water COD using remote sensing technology is still insufficient, and the spectral response mechanism of COD in the visible-short-wave infrared range is not yet clear. To clarify the spectral response mechanism of water COD, the reflectance spectra of 45 different concentrations of COD standard solution (potassium hydrogen phthalate) were measured by using PSR hyperspectral instrument in the laboratory simulation environment in this study. The continuum removal and reflectance normalization methods were used to analyze the spectral characteristics of COD standard solution with different concentrations, and results showed that with the increasing of COD concentration, the water reflectance spectra increased gradually in the visible-short-wave infrared range, as well as the spectral response increased rapidly in the range of 540~580 and 1 000~1 060 nm, showing the three-stage frequency doubling of —OH stretching vibration and the combined frequency absorption characteristics of —CH stretching vibration and deformation vibration. In order to further verify the effectiveness of sensitive bands, the partial least squares (PLS) regression models were developed by using sensitive bands and full bands, respectively. The correlation coefficient and RMSE of COD standard solution based on the sensitive bands were 0.972 and 39.629 mg · L⁻¹, respectively, while the correlation coefficient and RMSE based on full bands were 0.961 and 46.639 mg · L⁻¹, respectively. It showed that for COD standard solution that is not interfered by external factors, high accuracy can be achieved with only a small number of sensitive bands, even higher than the full bands model. The model retrieval accuracy based on the sensitive bands was also significantly better than the accuracy based on full bands when the model are applied to the field-measured water spectra. The results suggested that using the 540~580 and 1 000~1 060 nm sensitive bands can effectively improve the accuracy of detecting water COD, and significantly advance our ability for large-area rapid monitoring of COD using remote sensing in practical cases.

Keywords COD; Spectral characteristics analysis; Hyperspectral remote sensing; Remote sensing modeling

(Received Dec. 10, 2018; accepted Mar. 13, 2019)

* Corresponding author