

张 芳,周 昊,徐 蓉,等. 红外光谱结合 PCA-LDA 判别道地和非道地山药[J]. 江苏农业科学,2018,46(24):217-220.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.24.060

# 红外光谱结合 PCA-LDA 判别道地和非道地山药

张 芳<sup>1</sup>,周 昊<sup>1</sup>,徐 蓉<sup>1</sup>,徐寸发<sup>1</sup>,韩 伟<sup>1</sup>,徐为民<sup>1</sup>,李 勇<sup>2</sup>

(1. 江苏省农业科学院中心实验室,江苏南京 210014; 2. 江苏省农业科学院农产品质量与安全营养研究所,江苏南京 210014)

**摘要:**采用红外光谱结合主成分分析(PCA)法和线性判别分析(LDA)法对山药样本的道地与非道地性进行了分析。共采集 9 个省 107 个山药样品,红外光谱波长测定范围为 4 000~525 cm<sup>-1</sup>,采用多元散射校正预去除散射干扰,结果表明,PCA 法不能完全区分道地和非道地山药;而采用 PCA-LDA 法能够有效区分道地和非道地山药,利用蒙特卡罗模拟方法随机筛选训练集和预测集,重复运行 1 000 次,道地山药判定的准确率为 97.53%,非道地山药判定的准确率为 98.88%。因此,利用红外光谱结合 PCA-LDA 法能够进行道地山药的判定,具有一定的可行性和应用价值,为山药道地性鉴别提供了一种新的方法。

**关键词:**红外光谱;道地山药;主成分分析(PCA);线性判别分析(LDA)

**中图分类号:**S632.101 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2018)24-0217-03

山药为薯蓣科植物薯蓣(*Dioscorea opposita*)的干燥根茎,作为药食两用的中药材,具有补脾养胃、生津益肺、补肾涩精功效,受区域气候特征、地质特点、生长习性等因素的影响,具有不同的产地特征。以广西、河北、河南等地为主的几大产地构成了国内主要山药栽培区。以河南怀庆府(今博爱、武陟、温县)所产最佳,历史悠久,质量上乘,入药疗效好,谓之“怀山药”,也称道地山药。传统的道地山药识别方法主要是感官评定法。感官评定法易受不同评定人经验和主观因素的影响,外界环境对感官评定法也会产生较大干扰,影响结果的客观性和准确性,因此,建立一种快速、可靠、方便的鉴别方法尤为重要。

红外光谱技术是一种分析物质结构和含量的有用工具,可用于未经化学方法提取样品的分析,并且具有快速、无损、灵敏等特点<sup>[1]</sup>,在化工、生物、医药等方面的应用<sup>[2-5]</sup>日渐广泛,逐步取代了繁琐的、可信度不高的传统分析方法。红外光谱中所反映的是样品的整体信息,是混合样品中所有成分的叠加,只要样品的处理方法统一,样品中各种化学成分的质和量相对稳定,则其红外光谱应该是相对稳定的,地域、种质、加工方法、贮存等外界因素的影响,从红外光谱上能够反映出各自的差异性。但是,由于红外光谱固有的复杂性及待测样本中所含化合物的多样性,红外光谱解析比较困难,特别是谱图仅有细微差别的样品,如同种植物不同产地或不同栽培条件样品的红外光谱,这类光谱的差别肉眼不能有效识别,即使有的差别能够识别,但是也不能确定哪些细微差别是鉴别的关键,而隐含的一些谱峰更是无法直接利用,因此,直接运用红外光谱进行样本鉴别存在较大局限。随着化学计量学的发展,

化学计量学方法被引入红外光谱数据处理领域,在数据分析方面发挥出独特优势。目前,化学计量方法结合红外光谱技术已广泛应用于食品、饮料、土壤有机质检测、矿物成分分析、药物等成分和品质分析<sup>[6-8]</sup>,以及产地和真伪鉴别<sup>[9-17]</sup>等领域。

本研究利用傅里叶变换红外光谱仪鉴别道地山药,采集样本全波长透射率谱图,通过化学计量学方法对光谱数据进行统一处理,以主成分分析(PCA)法、线性判别分析(LDA)法建立化学计量模型,实现对道地山药和非道地山药的有效鉴别。

## 1 材料与方法

### 1.1 样本来源与制备

本试验样本共 107 个,其中道地山药样本 56 个,采自河南省;非道地山药样本 51 个,采自河北省、江苏省、山西省、山东省、安徽省、浙江省、云南省、广东省。山药样品部分采购自原产地,部分由江苏省农业科学院经济作物研究所提供。样本用毛刷刷去表面泥土,洗净,过纯水,切片,置于表面皿中,在 60℃ 下干燥至恒质量,粉碎,过筛,装入密封袋并保存于干燥器中待测。

### 1.2 仪器设备与参数设置

试验所用的中红外光谱仪型号:美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS50 FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围为 4 000~525 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 32 次。采用衰减全反射模式,采集样本全波长透射率光谱数据。

### 1.3 统计分析与模型建立

采用主成分分析和线性判别分析(PCA-LDA)对山药道地性进行判别。光谱数据的采集和保持通过软件 OMNIC 9 (Thermo Nicolet, USA) 实现。数据分析前先将原始数据进行多元散射校正,然后采用 PCA 法对数据进行降维处理,通过蒙特卡洛法从各个区域中随机选定一部分样本,利用 LDA 进行建模,对剩余样本进行判别验证,重复 1 000 次,统计其准确率。所有数据分析均在 Matlab 环境中完成。

收稿日期:2017-06-30

基金项目:江苏省自然科学基金(编号:BK20160576);江苏省农业科学院基金(编号:6111691)。

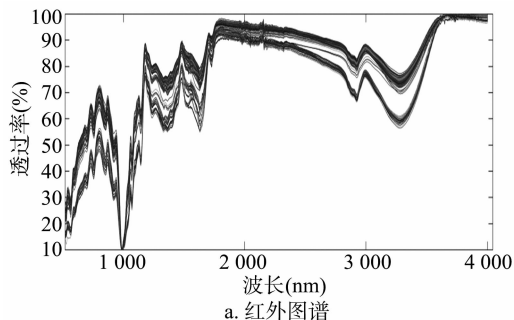
作者简介:张 芳(1989—),女,江苏徐州人,硕士,主要从事仪器分析研究。E-mail:fangznjust@163.com。

通信作者:徐为民,副研究员,主要从事仪器管理方面研究。E-mail:wmxjaas@163.com。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同产地山药样本红外光谱图的构建及预处理

山药不同产地代表样本的红外图谱(图 1-a)。从谱图中可以看出,不同产地山药的谱图极其相似,很难分辨出差别,这主要是由于山药中淀粉的含量为 20%~30%<sup>[18]</sup>,造成



图谱差异性不明显,凭借肉眼很难实现山药道地性鉴别,因此必须借助化学计量学技术对其图谱解析。

鉴于山药样本的不均一性,样品在处理中出现的诸如粒度不均匀、混合不充分,利用红外光谱测量样品时,会出现的光散射等问题,本试验利用多元散射校正预处理方法来消除散射的干扰<sup>[19]</sup>。经预处理后得到光谱(图 1-b)。

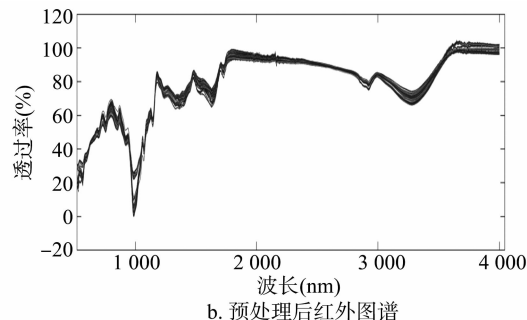


图1 107个山药样品的红外光谱

### 2.2 不同产地山药主成分分析

主成分分析(principal component analysis, PCA)是一种常用的提取光谱特征信息的方法,利用方差最大原则,对原始光谱数据所包含的多个自变量进行线性拟合,以新的低维变量代替原始高维变量,进而达到数据降维的目的<sup>[20]</sup>。主成分个数主要由累计贡献率来决定,通常达到 80%~90%时就可以用主成分代替原始变量作进一步的分析<sup>[21]</sup>。我们采用 PCA 对预处理后的原始数据进行降维处理,其中前 7 个特征矢量所对应的累积方差为 88.5%(>80%),能够有效地提取出数据中的信息,PC1、PC2、PC3、PC4、PC5、PC6、PC7 的权重分别为 33.66%、14.89%、14.03%、10.11%、6.91%、5.20%、3.73%。前人研究结果,前 3 个主成分就可以反映样本的大部分原始光谱信息,本试验需要 6 个主成分才能达到要求,可能是因为前人是选取某一段光谱进行研究,而本试验选取整个光谱进行分析,光谱信息量太大,故需要的主成分数也多。

经主成分分析法降维处理后,用不同主成分组成二维投影见图 2。PC1 和 PC2、PC2 和 PC3、PC3 和 PC4、PC4 和 PC5 组成的投影图中,两类样本混合在一起,均不能将道地和非道地山药进行有效区分,PC5 和 PC6、PC6 和 PC7 基本实现了道地与非道地山药的区分,但有些样本出现了重叠。所以,仅利用 PCA 不能有效区分道地和非道地山药。

### 2.3 不同产地山药 PCA-LDA 判别

线性判别分析(LDA)是用于判断样品所属类型的一种统计分析方法,首先找出特征向量 $w$ ,将 $k$ 组 $m$ 元数据投影到另一个更低维的方向,使得投影后组与组之间尽可能地分开,而同一组内的关系更加密切,从而在新空间对样本进行分类,使得 PCA 投影后不能再分的样本经 LDA 投影后则得到区分。通常在解决问题的过程中,LDA 抓住了样本的判别特征,而 PCA 抓住了样本的描述特征<sup>[22]</sup>。在 PCA-LDA 的分析过程中,利用蒙特卡罗模拟随机 86 个样品为训练集,利用 LDA 对前 10 个主成分进行模型建立,然后再对剩余 21 个样品进行预测分析。

以其中一次判别为例,利用 PCA-LDA 建立模型如下:

$$Y = 0.012\ 0 \times PC1 + (-0.055\ 5) \times PC2 + 0.030\ 6 \times PC3 + (-0.037\ 2) \times PC4 + 0.016\ 0 \times PC5 + 0.060\ 5 \times PC6 +$$

$$(-0.071\ 3) \times PC7 + 0.036\ 0 \times PC8 + 0.005\ 7 \times PC9 + 0.080\ 7 \times PC10 + (-0.004\ 1)。$$

式中: $Y$ 为判别函数,当 $Y > 0$ 时,样品为道地山药;当 $Y < 0$ 时,样品为非道地山药。

从图 3 可以看出,道地和非道地山药样本都得到了很好的区分,训练集中,地道山药样品 10、21、33、42 被错误识别为非道地山药,非道地山药样品 59 被错误识别为道地山药;验证集中,21 个样品均分类正确。在 1 000 次运行 PCA-LDA 后,训练集和验证集的分类结果,训练集鉴别道地山药的准确率为 97.53%,鉴别非道地山药的准确率为 98.88%;验证集中鉴别道地山药和非道地山药的准确率分别为 93.64%和 95.70%(表 1)。试验结果表明,PCA-LDA 能够有效区分道地和非道地山药。

## 3 结论

仅利用红外光谱进行山药道地性判别有一定难度,也存在局限性,本研究利用红外光谱结合建立主成分分析法(PCA)、线性判别分析(LDA)法建立模型,可实现对道地山药和非道地山药的有效判别。训练集鉴别道地山药的准确率为 97.53%,鉴别非道地山药的准确率为 98.88%,可见,采用 PCA-LDA 可以在一定程度上克服样本数目少于量测变量的不足。对未知样本进行预测,验证集中鉴别道地山药和非道地山药的准确率分别为 93.64%、95.70%,准确率均达到了 90%以上,取得了良好的鉴别效果。本研究结果表明,红外光谱结合主成分分析和线性判别分析法建立模型有较强的鉴别区分能力,可以作为一种快速鉴别道地山药的方法,也为鉴别其他样本提供参考。

### 参考文献:

- [1]刘敏娜,王桂清,卢其斌. 红外光谱技术的进展及其应用[J]. 精细化工中间体,2001,31(6):9-12.
- [2]Sun Z J, Yi J Y, Huang Y D, et al. Properties of asphalt binder modified by bio-oil derived from waste cooking oil[J]. Construction and Building Materials,2016,102(1):496-504.
- [3]Mehlretter A H, Wright D M, Smith M A. Variation in duct tape

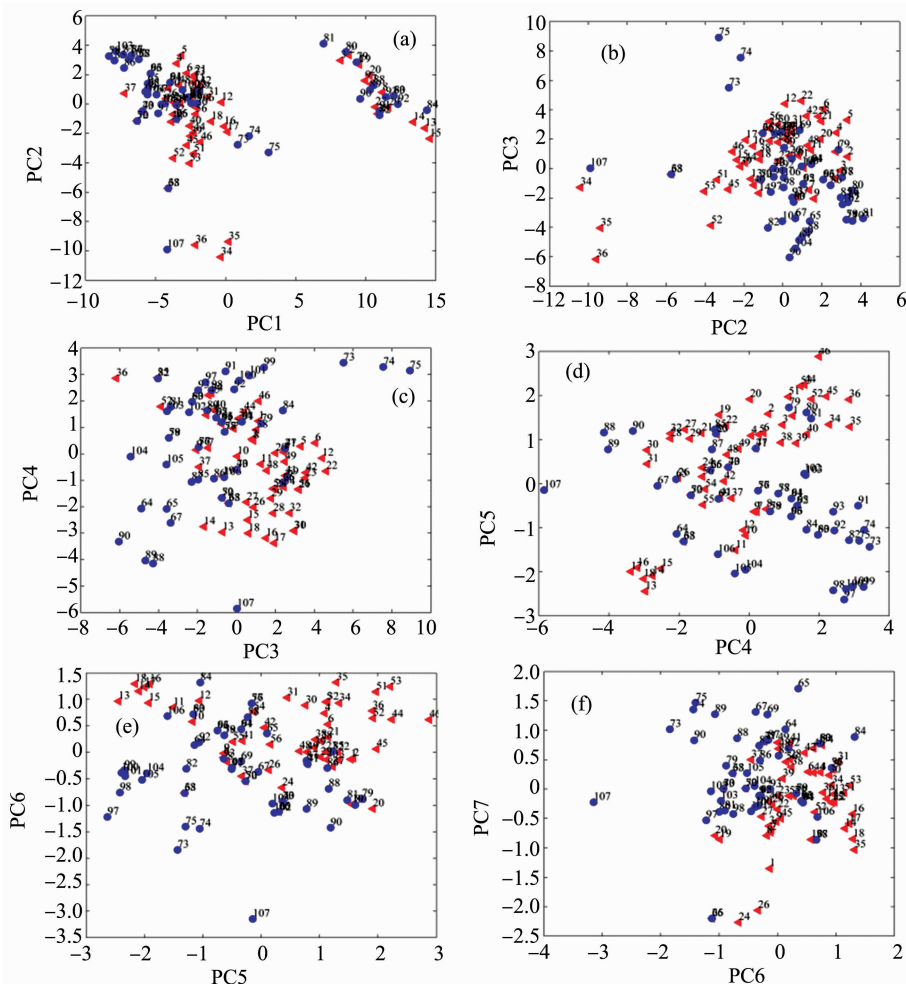


图2 PCA分析山药样本

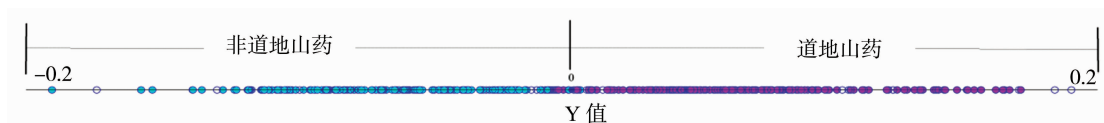


图3 采用 PCA-LDA 分析道地和非道地山药

表 1 1 000 次运行 PCA - LDA 分析结果

数据集	分类	样本数	判别率(%)	
			道地	非道地
训练集	道地	45	97.53	2.47
	非道地	41	1.32	98.88
验证集	道地	11	93.64	6.36
	非道地	10	4.30	95.70

products over time; physical measurements and adhesive compositional analysis by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Forensic Chemistry, 2017, 4; 1 - 8.

[4] Rizo R, Sebastian D, Rodriguez J L, et al. Influence of the nature of the carbon support on the activity of Pt/C catalysts for ethanol and carbon monoxide oxidation[J]. Journal of Catalysis, 2017, 348; 22 - 28.

[5] 陈 玲, 黄嫣然, 李晓玺, 等. 红外光谱在研究改性淀粉结晶结构中的应用[J]. 中国农业科学, 2007, 40(12): 2821 - 2826.

[6] 朱向荣, 李高阳, 黄绿红, 等. 近红外光谱与化学计量学方法用于镉污染稻米的定性鉴别[J]. 分析化学, 2015, 43(4): 599 - 603.

[7] Alamar P D, Carames E T, Poppi R J. Quality evaluation of frozen guava and yellow passion fruit pulps by NIR spectroscopy and chemometrics[J]. Food Research International, 2016, 85; 209 - 214.

[8] Petrakis E A, Polissiou M G. Assessing saffron (*Crocus sativus* L.) adulteration with plant - derived adulterants by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy coupled with chemometrics [J]. Talanta, 2017, 162; 558 - 566.

[9] Fan R Q, Yang X E, Xie H T, et al. Determination of nutrients in hydroponic solutions using mid - infrared spectroscopy[J]. Scientia Horticulturae, 2012, 144(3): 48 - 54.

[10] Alexandrakis D, Downey G, Scannell A M. Rapid non - destructive detection of spoilage of intact chicken breast muscle using near - infrared and Fourier transform mid - infrared spectroscopy and multivariate statistics[J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 5(1); 338 - 347.

[11] 刘明地, 李 仲, 吴启勋, 等. 枸杞产地的小波变换红外光谱的聚类分析鉴别[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2014, 48(6): 857 - 860, 866.

陈惠,王学军,宋居易,等.壳聚糖涂膜对蚕豆鲜荚采后生理及贮藏品质的影响[J].江苏农业科学,2018,46(24):220-223.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.24.061

# 壳聚糖涂膜对蚕豆鲜荚采后生理及贮藏品质的影响

陈惠,王学军,宋居易,王永强,吴春芳

(江苏沿江地区农业科学研究所,江苏如皋 226541)

**摘要:**研究不同浓度壳聚糖涂膜处理对蚕豆鲜荚采后生理及贮藏品质的影响。以蚕豆鲜荚为试验材料,壳聚糖浓度分别为 10、15、20 g/L 的溶液对蚕豆鲜荚进行涂膜处理,研究不同浓度的壳聚糖涂膜对采后蚕豆鲜荚多酚氧化酶 (polyphenol oxidase, PPO) 活性、褐变指数、质量损失率、硬度、维生素 C 含量、叶绿素含量的影响。壳聚糖涂膜处理抑制蚕豆鲜荚的 PPO 活性;减少其褐变指数、质量损失率、硬度的上升幅度;维生素 C 含量、叶绿素含量在整个贮藏阶段均高于对照。10 g/L 壳聚糖溶液涂膜处理蚕豆鲜荚的褐变指数、PPO 活性较低;而用 20 g/L 壳聚糖溶液涂膜处理的质量损失率最低,硬度变化及叶绿素含量损失较少。

**关键词:**蚕豆鲜荚;壳聚糖;采后生理;贮藏品质

**中图分类号:** S643.609+.3; TS255.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)24-0220-04

蚕豆 (*Vicia faba* L.), 别称胡豆、佛豆、利马豆等, 属豆科 (Leguminosae)、蝶形花亚科 (Papilionoideae)、野豌豆属 (*Vicia* L.)<sup>[1]</sup>。它营养丰富, 风味独特, 深受消费者青睐<sup>[2]</sup>, 是我国重要的豆类蔬菜之一。我国蚕豆常年播种面积在 100 万 hm<sup>2</sup> 左右, 产量在 150 万 ~ 200 万 t 之间<sup>[3]</sup>, 其中很大一部分用来以鲜荚形式直接进入市场。由于它采收期较短, 供应相对集中, 且多集中在高温季节, 在采摘后容易褐变、腐烂以及造成一些营养物质损失, 从而严重影响其质量品质及货架期。因

此蚕豆鲜荚贮藏有很大的经济效益, 其贮藏保鲜技术值得研究<sup>[4]</sup>。

近年来涂膜技术在果蔬贮藏保鲜中的应用日益受到重视, 它对于改善果蔬外观及内在品质, 延长果蔬产品的贮藏期和货架期都有重要的作用。随着科技的发展及生活水平的不断提高, 消费者对食品的营养性和安全性等提出了更高的要求, 使用何种涂膜材料既能够达到保鲜效果又能降低环境污染的问题引起人们的重视。食品科学界普遍认为, 开发具有良好的保鲜效果, 且安全性好、可生物降解的食品涂膜剂逐步成为研究的热点<sup>[5]</sup>。

壳聚糖作为一种新型的天然保鲜剂, 来源广泛, 无毒、无污染, 具有良好的生物安全性, 已有越来越多的科研人员致力于壳聚糖膜材料的研究<sup>[6]</sup>。以壳聚糖为主的涂膜保鲜技术应用研究较多, 如壳聚糖涂膜在黄瓜<sup>[7]</sup>、青椒<sup>[8]</sup>、猕猴桃<sup>[9]</sup>等多种果蔬上的研究<sup>[10-12]</sup>。目前, 国内外研究主要采用速冻、防腐剂处理, 热激处理, 包括涂膜等技术在蚕豆籽粒保鲜中应用<sup>[4, 13-15]</sup>, 而蚕豆鲜荚的保鲜研究未见报道。所以本试验立

收稿日期: 2017-07-13

基金项目: 江苏省南通市前沿与关键技术创新项目 (编号: MS22015022); 国家食用豆产业技术体系南通综合试验站项目 (编号: CARS-09-Z11); 江苏省农业科技自主创新资金 [编号: CX(18)2019]。

作者简介: 陈惠 (1975—), 男, 江苏海门人, 副研究员, 主要从事食品加工研究。E-mail: Chenwei55cn@sohu.com。

通信作者: 宋居易, 硕士, 主要从事食品加工及贮藏的研究工作。E-mail: songjuyi526@163.com。

[12] 姜雅静, 蔡皓, 刘晓, 等. 傅里叶变换红外光谱快速鉴别当归与硫磺熏蒸当归的研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37 (8): 1127-1132.

[13] Barsberg S, Sanadi A R, Jorgensen H. A new density functional theory (DFT) based method for supporting the assignment of vibrational signatures of mannan and cellulose - analysis of palm kernel cake hydrolysis by ATR-FT-IR spectroscopy as a case study [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85 (2): 457-464.

[14] 赵海燕, 郭波莉, 魏益民, 等. 近红外光谱对小麦产地来源的判别分析 [J]. 中国农业科学, 2011, 44 (7): 1451-1456.

[15] Chylinska M, Szymanska - Chargot M, Kruk B A. Study on dietary fibre by Fourier transform - infrared spectroscopy and chemometric methods [J]. Food Chemistry, 2016, 196: 114-122.

[16] Schawe R, Fetzter I, Tönniges A, et al. Evaluation of FT-IR spectroscopy as a tool to quantify bacteria in binary mixed cultures [J]. Journal of Microbiological Methods, 2011, 86 (2): 182-187.

[17] 齐路明, 王元忠, 张霁, 等. 薯蓣属 5 种药食同源植物红外光谱鉴别研究 [J]. 食品研究与开发, 2016, 37 (8): 139-143.

[18] 向洋, 凌静. 山药淀粉的研究进展 [J]. 食品研究与开发, 2009, 30 (1): 147-150.

[19] Wold S, Kettaneh N, Fridén H, et al. Modelling and diagnostics of batch processes and analogous kinetic experiments [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1998, 44 (1/2): 331-340.

[20] 袁玉峰, 陶站华, 刘军贤, 等. 红外光谱结合主成分分析鉴别不同产地黄柏 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31 (5): 1258-1261.

[21] 张新新, 李雨, 纪玉佳, 等. 主成分-线性判别分析在中药药性识别中的应用 [J]. 山东大学学报 (医学版), 2012, 50 (1): 143-146.

[22] 王晓慧. 线性判别分析与主成分分析及其相关研究评述 [J]. 中山大学研究生学刊 (自然科学、医学版), 2007, 28 (4): 50-61.