

不同品种牡丹花的傅里叶变换红外光谱研究

赵帅群 刘 刚 欧全宏 赵兴祥 任 静 徐 娟 郝建明

(云南师范大学物理与电子信息学院, 云南 昆明 650500)

摘要 基于形貌特征的常规鉴别牡丹花品种方法主观性强且缺乏化学信息,运用傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术结合主成分分析(PCA)来鉴别不同品种的牡丹花。各牡丹花品种的红外光谱整体上比较相似,主要由蛋白质、酚类、脂类、苷类、多糖及黄酮类化合物的振动吸收带组成。牡丹花一阶导数光谱在 $1800\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 区域有较大差异,选取该范围内的一阶导数数据,运用 Matlab 2010 编程实现主成分分析与相关分析,主成分分析的分类正确率达到 96%,相关分析与主成分分析结果相一致。结果表明,此方法可以作为牡丹花品种鉴别的一种可行性手段。

关键词 光谱学; 傅里叶变换红外光谱; 牡丹花; 主成分分析; 品种鉴别

中图分类号 O657.3 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.s115002

Study of Different Tree Peony Varieties by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Zhao Shuaiqun Liu Gang Ou Quanhong Zhao Xingxiang Ren Jing
Xu Juan Hao Jianming

(School of Physics and Electronic Information, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650500, China)

Abstract The conventional method to identify tree peony varieties is based on morphology, which is strongly subjective and lacks chemical information. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technology combined with principal component analysis (PCA) is applied to identify different varieties of tree peony flowers in this paper. The infrared spectra of tree peony samples are similar on the whole, which are mainly composed of the vibration absorption bands of proteins, phenols, lipids, glycosides, polysaccharides, flavonoids, and so on. First derivative spectra in the range of $1800\sim 700\text{ cm}^{-1}$ are selected to perform principal component analysis and correlation analysis using Matlab 2010 program. Correct classification amounting for 96% is observed. The results of principal component analysis and correlation analysis are identical with each other. It is demonstrated that FTIR-principal component analysis can be used as a possible means for the identification of different tree peony varieties.

Key words spectroscopy; Fourier transform infrared spectroscopy; tree peony; principal component analysis; variety identification

OCIS codes 140.3070; 300.6300; 300.6340; 300.6360

1 引 言

牡丹属芍药科芍药属落叶小灌木,有红、绿、蓝、紫、粉、白、黑、黄、复色等 9 大色系。我国牡丹的种植面积已达 $2\times 10^8\text{ m}^2$ [1]。

牡丹皮又名丹皮,具有清热凉血、活血祛瘀的功效,医用价值高,很多学者已对丹皮的化学成分进行

了研究 [2-3]。冯志文等 [4] 对不同品种牡丹花的抗氧化活性作了研究,研究表明,牡丹花瓣中富含黄酮、酚类化合物,其提取液初步显示出了良好的抗氧化功效,且不同品种牡丹花花瓣的抗氧化活性具有显著差异。史国安等 [5-6] 对不同品种牡丹花花瓣的营养与保健价值做出分析评论,结果表明,牡丹花中

收稿日期: 2013-10-20; 收到修改稿日期: 2013-11-08

基金项目: 国家自然科学基金(30960179)

作者简介: 赵帅群(1988—),女,硕士研究生,主要从事生物光谱学方面研究。E-mail: zhaosq9310@126.com

导师简介: 刘 刚(1966—),男,博士,教授,主要从事生物医学光谱学方面的研究。

E-mail: gliu66@163.com(通信联系人)

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

富含糖、粗蛋白、维生素,氨基酸种类齐全,且富含人体必需的矿物元素,但个别品种牡丹花中含有铬、砷、硒,若不慎将这几个品种研发为食用与保健性食品,将不利于人体的健康。鉴于以上的研究,筛选出抗氧化性强,营养价值丰富且不含有害矿物元素的牡丹品种显得尤为重要。对牡丹花品种的鉴别,一般是通过花型、花色、香型、芽、叶、枝干、根等,该方法快速,但主观性强、误差大,化学检测方法准确、可靠,但污染环境、复杂耗时。

傅里叶变换红外光谱技术以无污染、无损伤取样、实时性、使用方便等特点成为检测的首选^[7-9],目前已广泛用于植物的分类鉴别研究。罗庇荣等^[10]运用傅里叶红外光谱技术结合主成分(PC)分析(PCA)将杜鹃花科植物的一个属三个亚属进行了正确的鉴别分类。Shen等^[11]研究了山茶属4组63种2变种植物叶片的红外光谱,表明各分类群(种)的红外光谱具有高度特异性,为山茶属植物的分类提供了依据。覃小玲等^[12]运用红外光谱技术对16种金花茶组植物进行了鉴定研究。本文运用傅里叶

变换红外光谱方法结合主成分分析及相关分析对不同品种牡丹花的分类进行了初步研究。

2 材料和方法

2.1 仪器设备

实验所用光谱仪为美国 PerkinElmer 公司生产的 Frontier 型傅里叶变换红外光谱仪,光谱测定范围为 4000~400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 16 次。

傅里叶变换红外光谱仪是先将光源发出的光经迈克耳孙干涉仪变成干涉光,再让干涉光照射样品,经检测元件检测后获得干涉图,干涉图通过计算机进行傅里叶变换得到红外光谱图。

2.2 实验材料

实验所用的花瓣样品于 2013 年 4 月采自洛阳市国花园,见表 1,每种牡丹品种均采集 10 个花瓣样品。将样品清洗干净后晾干,取风干后的花瓣样品放入玛瑙研钵中研磨,加入溴化钾搅磨均匀,搅拌均匀后,压片测红外光谱。

表 1 10 种不同品种的牡丹花

Table 1 Ten different varieties of tree peony flowers

Sample	Variety	Code	Color	Flower type
a	Luo Yanghong	LY	Amaranth	Rose Form
b	Yao Huang	YH	Yellow	Crown Form
c	Zhao Fen	ZF	Pink	Crown Form
d	Dou Lü	DL	Yellow-green	Globular Form
e	Da Zongzi	DZ	Purple	Rose Form
f	Heihaisajin	HH	Dark purple	Lotus Form
g	Si Helian	SH	Amaranth	Rose Form
h	Xiang Yu	XY	White	Crown Form
i	Jin Ge	JG	Golden	Flore pleno
j	Hua Erqiao	EQ	Pretty in pink	Rose Form

2.3 光谱预处理及数据分析

所有光谱均扣除背景,光谱均进行基线校正、7 点平滑处理、纵坐标归一化处理。红外光谱采集使用的是 Spectrum 10,光谱处理使用 Omnic 8.0,运用 Matlab 2010 编程实现主成分分析和相关分析。

3 结果与分析

3.1 牡丹花瓣的红外光谱分析

图 1 为 10 种牡丹花品种的原始光谱图,可以看出牡丹花红外图谱整体上比较相似,具有一些典型的共有峰,归属分析如下:光谱范围 3426~3310 cm^{-1} 是羟基和氨基伸缩振动的叠加区;光谱范围 2800~3050 cm^{-1} 是甲基和亚甲基伸缩振动叠加

区,其中 2928 cm^{-1} 附近的吸收峰为亚甲基 CH_2 的不对称伸缩振动峰,2855 cm^{-1} 附近的吸收峰为亚甲基 CH_2 对称伸缩振动峰;光谱范围 1733 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为脂质和甘油三酸酯中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的混合吸收区^[13];光谱范围 1700~1600 cm^{-1} 区域主要为蛋白质酰胺 I 带 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动及芳香环骨架振动的叠加^[14],其中 1655 cm^{-1} 附近的吸收峰可能是酰胺 I 带、黄酮类化合物的混合吸收区,1606 cm^{-1} 附近的强吸收峰说明牡丹花中芳香类成分较多,这也与黄酮苷类化合物的强吸收有关;1510 cm^{-1} 附近为芳香环骨架振动的吸收峰,主要与黄酮苷类化合物的振动吸收有关^[15]。

光谱在 1500~1200 cm^{-1} 范围表现为蛋白质、

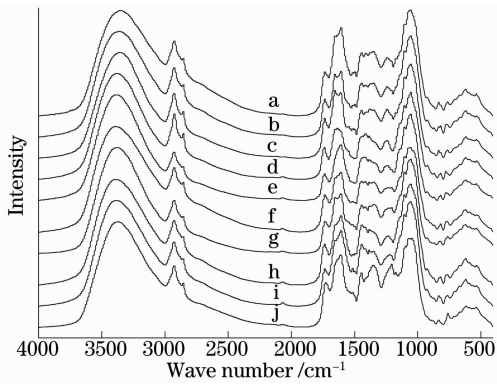


图1 10种牡丹花品种在4000~400 cm^{-1} 范围的原始光谱图

Fig. 1 Raw spectra of ten different varieties of tree peony flowers in the range of 4000~400 cm^{-1}

脂肪酸和多糖的混合振动吸收区,其中 1443 cm^{-1} 附近的吸收峰为花色苷类物质和细胞壁中 CH_3 基团 C-H 不对称变形振动以及氨基酸等化合物中的 N-H 变形振动的叠加峰^[16];光谱在 1440~1340 cm^{-1} 范围为蛋白质、纤维素中甲基和亚甲基对称弯曲振动及 CH_3 剪式振动的吸收区^[17];1243 cm^{-1} 附近的吸收峰是苯羟基和羧酸类中 C-O 键的伸缩振动叠加区^[17]。

光谱在 1260~1180 cm^{-1} 范围主要是酚类化合物 C-O 的伸缩振动^[18];光谱在 1200~950 cm^{-1} 范围内主要是多糖的吸收区,其中 1102 cm^{-1} 附近的吸收峰是苷类羟基伸缩振动及 C-O-C 反对称伸缩振动的叠加峰^[19],1060 cm^{-1} 附近吸收峰主要是 O-H 弯曲振动及 C-O-C 反对称伸缩振动的叠加区;光谱在 900~760 cm^{-1} 主要表现为 C-O、C-C、C-N 的弯曲振动,其间 822、776 cm^{-1} 附近的吸收峰为芳烃中 C-H 的面外弯曲振动^[20]。综上所述,牡丹花花瓣光谱主要是由蛋白质、酚类、脂类、苷类、多糖及黄酮类化合物的吸收带组成。

3.2 牡丹花的一阶导数图谱

比较 10 种牡丹花品种的光谱(见图 1),发现它们的原始光谱整体比较相似,样品之间的光谱差异不是十分明显,而导数光谱具有更高的分辨率,能够显示更多的信息,比较发现,一阶导数光谱数据比二阶导数数据的分类效果好,因此可以通过一阶导数光谱在 1800~700 cm^{-1} 范围内加以区别,方法选用 Savitsky-Golay。10 种牡丹花品种的一阶导数光谱如图 2 所示,分析表明不同品种牡丹花一阶导数谱主要区别出现在 1700~1500、1200~1100、1000~900 cm^{-1} 三个波段范围内。

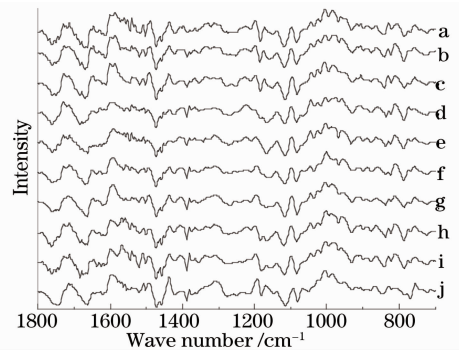


图2 10种牡丹花品种在1800~700 cm^{-1} 范围的一阶导数光谱图

Fig. 2 First derivative spectra of ten different varieties of tree peony flowers in the range of 1800~700 cm^{-1}

3.3 主成分分析

图 3 为所有花瓣样品在第一和第二主成分上的投影图,从图中可以看出:100 个牡丹花瓣样品分别聚合在 10 个区域,其中洛阳红、赵粉、大棕紫、黑海撒金、香玉、金阁、二乔分别单独聚在一起,大棕紫有一个样品被分在了豆绿样本区域,赵粉有两个样品被分在了姚黄样本区域,金阁样本中有一个样品被分在了似荷莲样本区域。分类正确率达 96%,说明前两个主成分 PC1、PC2 对 10 种不同品种牡丹花有

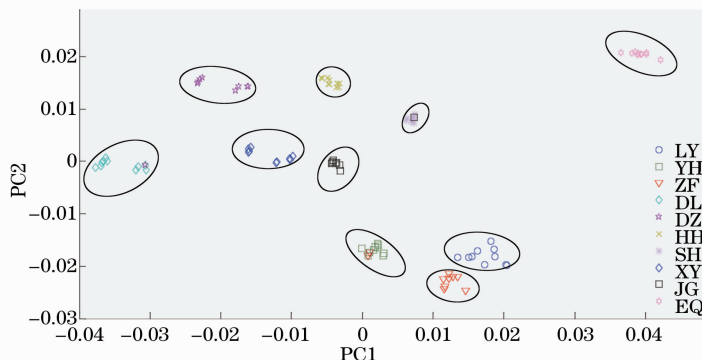


图3 100个牡丹花瓣样品一阶导数光谱主成分得分图

Fig. 3 Principal component scores of 100 tree peony samples on first derivative spectra

较好的分类作用。

3.4 相关分析

选取各牡丹花品种的一阶导数光谱在 1800~700 cm⁻¹范围内的平均光谱数据进行相关分析,各品种之间的相关系数如表 2 所示。从表 2 可以看出,每一种牡丹花与其以外的 9 种牡丹花两两相关系数最高的品种,由高到低的顺序为:姚黄和赵粉(0.984)、香玉与大棕紫(0.979)、香玉与金阁(0.973)、洛阳红与姚黄(0.967)、洛阳红与赵粉(0.963)、金阁与似荷莲(0.961)、黑海撒金与似荷莲

(0.959),说明它们两两品种牡丹花的亲缘关系比较近,二乔与其他各牡丹品种的相关系数明显较低,说明它与其他品种牡丹花的亲缘关系均比较远,粗略比较,10 种牡丹花的相关性系数与图 3 的主成分分析结果相吻合。结果表明,部分花型相同的品种两两相关系数较高,但部分花型不同的品种两两相关系数也较高,部分花色较接近的品种两两相关系数较高,但部分花色完全不同的品种两两相关系数也较高,这种现象说明分类结果与牡丹品种的性状(如花型、花色)间有一定的相关性,但并不完全相关。

表 2 10 种牡丹花品种之间的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between 10 varieties of tree peony flowers

	LY	YH	ZF	DL	DZ	HH	SH	XY	JG	EQ
LY	1.000	0.967	0.963	0.841	0.890	0.915	0.941	0.939	0.952	0.899
YH		1.000	0.984	0.906	0.918	0.942	0.956	0.956	0.953	0.857
ZF			1.000	0.884	0.885	0.920	0.951	0.931	0.939	0.876
DL				1.000	0.952	0.901	0.873	0.943	0.906	0.694
DZ					1.000	0.948	0.926	0.979	0.949	0.793
HH						1.000	0.959	0.962	0.948	0.876
SH							1.000	0.947	0.961	0.914
XY								1.000	0.973	0.836
JG									1.000	0.878
EQ										1.000

4 结 论

运用傅里叶变换红外光谱法研究了 10 种牡丹花花瓣的光谱,发现它们整体十分相似,表明 10 种牡丹花的主要化学成分较为相似。选取光谱在 1800~700 cm⁻¹范围内的一阶导数数据运用 Matlab 2010 编程来实现统计分析,主成分分析的分类正确率达 96%,主成分分析与相关分析结果相吻合。研究结果表明,傅里叶变换红外光谱技术结合化学统计学方法,可用于鉴别不同品种的牡丹花,这为牡丹花的研究和品种鉴别提供了一种新的快速、有效的工具,也对牡丹花食用与保健价值的研发具有重要意义。

参 考 文 献

- 1 Bai Xiting, Zhu Wenxue, Luo Lei, *et al.*. The antibacterial properties of the extract of peony seeds[J]. *China Brewing*, 2009, (3): 59-62.
白喜婷,朱文学,罗磊,等.牡丹籽提取物的抑菌特性研究[J].*中国酿造*, 2009, (3): 59-62.
- 2 Li Xiangyang, Tu Wanqian, Zhang Liuji. Determination of paeoniflorin and paeonol in cortex moutan by RP-HPLC[J]. *Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology*, 2011, (5): 563-565.
李向阳,屠万倩,张留记. RP-HPLC 法测定不同产地的牡丹皮中芍药苷和丹皮酚的含量[J]. *中药新药与临床药理*, 2011, (5):

- 563-565.
- 3 Gao Jinhong. Determination of ierrin in cortex moutan fading spectrophotometric[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2013, 52 (3): 669-671.
高锦红.牡丹皮中丹皮酚含量的测定[J].*湖北农业科学*, 2013, 52 (3): 669-671.
- 4 Feng Zhiwen, Yang Xianguang, Pan Jian, *et al.*. Antioxidation analysis of extracts from petals of 6 tree peonies in vitro[J]. *Journal of Northwest A & F University (Nat Sci Ed)*, 2009, 37 (1): 205-210.
冯志文,杨霞光,潘剑,等.6个品种牡丹花瓣的抗氧化活性分析[J].*西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2009, 37(1): 205-210.
- 5 Shi Guoan, Guo Xiangfeng, Gao Shuangcheng, *et al.*. Changes of antioxidative activity during florescence and flower senescence of peonies petal[J]. *Acta Horticulturae Sinica*, 2009, 36(11): 1685-1690.
史国安,郭香凤,高双成,等.牡丹花发育过程中花瓣抗氧化活性的变化[J].*园艺学报*, 2009, 36(11): 1685-1690.
- 6 Lü Yanna. The Chemical Regulation of Rose, Peony Petals and Peony Aging and the Analysis of Healthy Value[D]. Henan: Henan Normal University, 2010.
吕艳娜.月季、芍药花瓣衰老的化学调控及牡丹食用与保健价值分析[D].河南:河南师范大学,2010.
- 7 Li Qi, Dong Guofeng, Wang Qi. Object classification simulation for ladar passive-infrared imaging combination[J]. *Chinese J Lasers*, 2007, 34(10): 1347-1352.
李琦,董国峰,王骥.用于激光成像雷达和被动红外成像复合的目标分类仿真[J].*中国激光*, 2007, 34(10): 1347-1352.
- 8 Zhao Jun, Pan Gongpei, Chen Xi. Experimental study on infrared attenuation factors of foam[J]. *Acta Optica Sinica*,

- 2007, 27(10): 1883-1888.
- 赵军, 潘功配, 陈昕. 泡沫红外消光影响因素的实验研究[J]. 光学学报, 2007, 27(10): 1883-1888.
- 9 Li Ting, Li Li, Du Peng, *et al.*. Study of ocular nonselective attention with FNIRI and ERP[J]. Acta Optica Sinica, 2007, 27(3): 531-535.
- 李婷, 李黎, 杜鹏, 等. 视觉非随意注意的近红外脑功能成像技术与事件相关脑电位检测技术研究[J]. 光学学报, 2007, 27(3): 531-535.
- 10 Luo Birong, Liu Gang, Shi Youming, *et al.*. Discrimination of ericaceae using FTIR spectroscopy and principal component analysis[J]. Infrared Technology, 2009, 31(1): 39-43.
- 罗庇荣, 刘刚, 时有明, 等. FTIR 结合主成分分析对杜鹃花植物鉴别分类研究[J]. 红外技术, 2009, 31(1): 39-43.
- 11 Jin-Bo Shen, Hong-Fei Lu, Qiu-Fa Peng, *et al.*. FTIR spectra of camellia sect. oleifera, sect. paracamellia, and sect. camellia (Theaceae) with reference to their taxonomic significance[J]. Journal of Systematics and Evolution, 2008, 46(2): 194-204.
- 12 Qin Xiaoling, Shi Yancai, Li Chengzhuo, *et al.*. Study on camellia sect. chrysantha chang species identification by FTIR technology[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(10): 2685-2689.
- 覃小玲, 史艳财, 李承卓, 等. 基于 FTIR 技术金花茶组植物物种鉴定研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(10): 2685-2689.
- 13 Y W Mak, L O Chuah, R Ahmad, *et al.*. Antioxidant and antibacterial activities of hibiscus (*hibiscus rosasinensis* L.) and cassia (*sema bicapsularis* L.) flower extracts[J]. Journal of King Saud University-Science, 2013, 25(4): 275-282.
- 14 E Burattini, M Cavagna, R Dell' Anna, *et al.*. A FTIR microspectroscopy study of autolysis in cells of the wine yeast *saccharomyces cerevisiae*[J]. Vibrational Spectroscopy, 2008, 47(2): 139-147.
- 15 Sui Suqin, Zhou Qun, Chen Jianbo. Analysis of Traditional Chinese Medicine by Infrared Spectroscopy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. 125.
- 孙素琴, 周群, 陈建波. 中药红外光谱分析与鉴定[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010. 125.
- 16 Luo Birong, Liu Gang, Zhang Yubin, *et al.*. Differentiation of rhododendron based on the infrared spectra of petals [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(4): 943-948.
- 罗庇荣, 刘刚, 张玉宾, 等. 基于花瓣的傅里叶变换红外光谱鉴别分类杜鹃属植物[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(4): 943-948.
- 17 S T Gorgulu, M Dogan, F Severcan. The characterization and differentiation of higher plants by Fourier transform infrared spectroscopy Fourier transform infrared microspectroscopy, a novel and rapid tool for identification of yeasts [J]. Appl Spectrosc, 2007, 61(3): 300-308.
- 18 Wu Jinguang. Technique and Application of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Science and Technology[M]. Beijing: Science and Technology Literature Press, 1994.
- 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- 19 Xie Jingxi, Chang Junbiao, Wang Xuming. Application of Organic Chemistry and Pharmaceutical Chemistry by Infrared Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2001. 77.
- 谢晶曦, 常俊标, 王绪明. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 77.
- 20 Y K Choong, S Q Sun, Q Zhou, *et al.*. Determination of storage stability of the crude extracts of *ganoderma lucidum* using FTIR and 2D-IR spectroscopy[J]. Vibrational Spectroscopy, 2011, 57(1): 87-96.

栏目编辑: 史敏