

不同月季花品种的 FTIR 研究

于海超 刘 刚 马殿旭 李会梅 刘 艳

云南师范大学物理与电子信息学院, 云南 昆明 650500

摘要 利用傅里叶红外光谱(FTIR)技术结合化学计量学分析方法来鉴别不同品种的月季花。不同品种月季花瓣的红外光谱整体上大致相似,主要由酚类、脂类、黄酮苷类及多糖类化合物的振动吸收组成。月季花二阶导数光谱在 $1800\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 区域有较大差异,选取 $1800\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 区域内的二阶导数光谱作为主要研究区域,利用 SPSS 软件对光谱进行相关分析、主成分分析及系统聚类分析。结果表明在主成分图中所有月季花瓣样本正确分类,分类准确率为 100%,在系统聚类分析图中所有月季花样品都正确聚类。结果表明,FTIR 技术结合化学计量学分析方法可以作为鉴别月季花花瓣的方法。

关键词 光谱学; 傅里叶变换; 红外光谱; 月季花; 主成分分析; 聚类分析

中图分类号 O675.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.073003

Study of Different Chinese Rose Varieties by FTIR

Yu Haichao Liu Gang Ma Dianxu Li Huimei Liu Yan

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

Abstract Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technology combined with chemometric analysis is applied to identify different varieties of Chinese roses. The infrared spectra of Chinese rose samples are similar on the whole, which are mainly composed of vibration absorption bands such as phenolic, lipid, glycosides, flavonoids, polysaccharides. The second derivative spectra of Chinese rose samples are different in the range of $1800\sim 700\text{ cm}^{-1}$, the second derivative spectra in the range of $1800\sim 700\text{ cm}^{-1}$ are selected to perform correlation analysis, principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA). The PCA and HCA results show that all Chinese rose samples are classified correctly. It is demonstrated that FTIR technology combined with chemometric analysis method can be as a possible method for identifying different Chinese rose varieties.

Key words spectroscopy; Fourier transform; infrared spectroscopy; Chinese rose; principal component analysis; cluster analysis

OCIS codes 300.6340; 070.4790; 300.6300

1 引 言

月季花属蔷薇科蔷薇属,素有花中皇后的美誉,其主根细弱,大部分品种都有皮刺,奇数羽状复叶,原种产于中国。花色有朱红、大红、鲜红、粉红、金黄、橙黄、复色、洁白八大色系。南阳市石桥镇、莱州是月季之乡,江苏沭阳是华东最大的月季生产基地,其中江苏沭阳、河南南阳、山东莱州出产的月季驰名中外。月季四季开花,多深红、粉红,偶有白色,具有很高的观赏价值。月季花还有很高的药用价值,花、根及叶均可入药,可以治疗创伤性肿痛、筋骨疼痛、轻微跌打损伤以及腰膝肿痛。

在观赏价值方面,孟小华等^[1-2]对月季在园林中的应用进行了大量研究,与其他植物相比,月季应用于园林绿化,不仅是对植物资源的充分利用,还可以形成优美景观,给人以赏心悦目的视觉享受;另一方面,就药用价值而言,很多学者已对月季的化学成分进行了研究,王蕾等^[3]对月季花的抗氧化活性进行了研究,结果显示月季花中富含黄酮类化合物,其萃取液表现出良好的抗氧化活性功效,而且不同月季花的抗氧化活性

收稿日期: 2014-11-13; 收到修改稿日期: 2015-03-10; 网络出版日期: 2015-06-17

基金项目: 云南省高校科技创新团队支持计划

作者简介: 于海超(1989—),男,硕士研究生,主要从事生物医学光谱方面的研究。E-mail: 1240082167@qq.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)

具有显著差异。

鉴于以上研究,挑选出抗氧化性强、营养价值丰富的月季品种显得尤为重要。传统方法对月季花品种的鉴别一般依据外观鉴别,如看花型、花色、茎、叶、枝干、根等判断,该方法快速,但主观性比较强。化学方法准确、可靠,但耗费时间、污染环境。傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术已用于植物的分类、产品等级和大气稳定的鉴别研究,如邱璐等^[4]已用 FTIR 技术结合主成分分析将蔷薇科植物的亲缘关系进行了正确的鉴别分析。李伦等^[5]利用 FTIR 结合统计分析对竹类植物进行了鉴别分类。李伟星等^[6]用 FTIR 对辣椒进行鉴别,研究表明各分类群(种)的红外光谱具有高度的特异性,为以后的植物亲缘关系鉴定以及植物分类提供了依据。覃小玲等^[7]用红外光谱技术对 16 种金花茶组植物进行了鉴定研究。郭培源等^[8]用红外光谱技术对猪肉的新鲜等级进行了研究,王薇等^[9]利用 FTIR 技术连续测量环境大气中水汽的稳定同位素。

本文运用 FTIR 方法结合主成分分析及相关分析对不同品种月季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,扫描范围为 4000~400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 16 次。

2.2 实验材料

实验所用的花瓣样品于 2014 年 3 月采自昆明市斗南花卉基地,如表 1 所示,每种样品取 10 份。将样品风干,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后,压片测红外光谱。

表 1 7 种不同品种月季花

Table 1 Seven different varieties of Chinese rose

Number	Name	Code	Color
a	Fendela	FDL	Champagne
b	Hongmeigui	HMG	Red
c	Fenjiaren	FJR	Pink
d	Zihuanghou	ZHH	Purple
e	Baimeigui	BMG	Milk white
f	Suxing	SX	Brown
g	Shuangsefen	SSF	Yellow-purple

2.3 光谱预处理及数据分析

所得到光谱均扣除背景,光谱均进行基线校正、5 点平滑处理及纵坐标归一化处理。红外光谱采集使用机带 Spectrum 10 软件,光谱处理使用 OMNIC 8.0,使用 SPSS 软件实现主成分分析和相关分析。

3 结果与分析

3.1 月季花的红外光谱分析

图 1 为 7 种月季花的平均原始光谱图,由图 1 可以看出红外图谱整体上比较相似,具有一些典型的特征峰。3400 cm^{-1} 附近出现一个较宽的吸收峰,主要为羟基和氨基伸缩振动区;3050~2800 cm^{-1} 为甲基和亚甲基伸缩振动区;2923 cm^{-1} 附近的吸收峰为亚甲基 CH_2 的反对称伸缩振动;2855 cm^{-1} 附近的吸收峰为甲基和亚甲基中 C—H 对称伸缩振动;1733 cm^{-1} 附近的吸收峰主要来自归属于脂类中 C=O 伸缩振动的混合吸收^[10];1700~1600 cm^{-1} 范围主要为蛋白质酰胺 I 带 C=O 振动吸收及芳香环骨架振动的吸收叠加^[11];1655 cm^{-1} 附近的峰可能是酰胺 I 带、酯类、酮类化合物的混合吸收;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;1500~1200 cm^{-1} 区域表现为蛋白质、木质素、脂肪酸和多糖的混合振动吸收区^[12];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 N—H 变形振动的叠加峰^[13];1440~1330 cm^{-1} 范围内表现为蛋白质、纤维素中甲基、亚甲基对称弯曲振动吸收及 CH_3 剪式振动的吸收^[14];1247 cm^{-1} 附近是木质素中苯羟基和羧酸类中 C—O 键的吸收振动叠加^[15];1200~950 cm^{-1} 主要表现为多糖的吸收区;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^[16];900~760 cm^{-1} 主要表现为糖类的吸收区^[17]。综上所述,月季花瓣中主要含有酯类、脂类、苷类、多糖及黄酮类化合物。

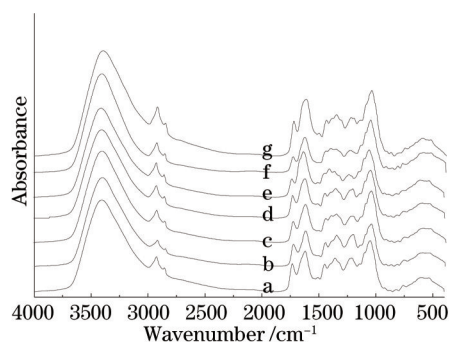


图1 7种不同品种月季花4000~400 cm^{-1} 范围的原始光谱图

Fig.1 FTIR spectra of seven different varieties of Chinese rose

3.2 月季花的二阶导数图谱

7种月季花品种的原始光谱整体上比较相似。为了进一步准确地鉴别月季花,提高分辨率,采用二阶导数光谱(图2)。从图2中可以明显看出月季花之间的差异,主要显示在1700~1500 cm^{-1} 、1200~1100 cm^{-1} 、1000~800 cm^{-1} 三个区域。在1737 cm^{-1} 附近,e的吸收明显增强,而b,c和f有较强的吸收,a,d和g发生了红移;在1448 cm^{-1} 附近,a,c,d,e和g均有双峰出现,b和f出现肩峰;在1183 cm^{-1} 附近,a的吸收增强,c,e和f吸收减弱,b和f吸收消失;在983 cm^{-1} 附近,g没有显示;在815 cm^{-1} 附近,f吸收明显。以上结果显示不同种类的月季花中脂类、苷类以及多糖的含量是不同的。

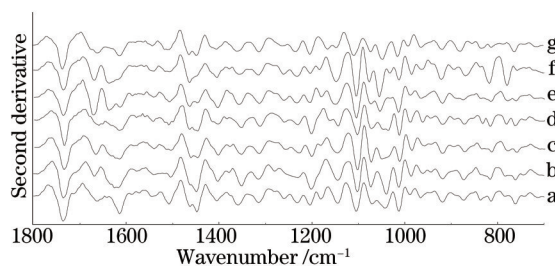


图2 7种不同品种月季花1800~700 cm^{-1} 范围内的二阶导数谱

Fig.2 Second derivative spectra of seven different Chinese rose varieties in the range of 1800~700 cm^{-1}

3.3 相关分析

表2为选取月季花1800~700 cm^{-1} 范围二阶导数图谱进行相关分析的结果,由表2可以看出粉佳人和紫皇后的相关系数最高(0.955),说明亲缘关系最为接近;双色粉和苏醒的相关系数最低(0.686),其他任意两个月季品种相关系数介于两系数之间,与图3的主成分分析结果相近。综上所述表明,部分月季花品种间相关系数较高,但部分不同的品种间相关系数也较高,说明月季品种的性状间存在有一定的相关性,但并不完全相关。

表2 7种月季花间的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between seven Chinese rose varieties

Correlation coefficient	FDL	HMG	FJR	ZHH	BMG	SX	SSF
FDL	1.000	0.879	0.945	0.922	0.827	0.773	0.900
HMG		1.000	0.910	0.909	0.719	0.741	0.756
FJR			1.000	0.955	0.892	0.894	0.844
ZHH				1.000	0.806	0.797	0.902
BMG					1.000	0.882	0.815
SX						1.000	0.686
SSF							1.000

3.4 主成分分析

图3为前三个主成分构成的月季花相关性的三维空间图。其中PC1占总方差的贡献率达到82.9%,PC2

占总方差的贡献率达到 5.5%, PC3 占总方差的贡献率达到 4.02%, 前三个主成分的累计贡献率达到了 92.5%。在三维图中, 横、纵、竖坐标分别表示三个主成分得分值, 从图 3 中可以看出, 芬德拉、红玫瑰, 白玫瑰、苏醒等品种各自聚为一类, 双色粉玫瑰分布和其他玫瑰相比略显分散, 但是每一个品种都聚到了一起, 没有出现某一个品种出现在其他样品区域中的情况, 整体效果比较好, 分类正确率达 100%。以上说明前三个主成分 PC1、PC2、PC3 对 7 种不同品种月季花有较好的分类效果。

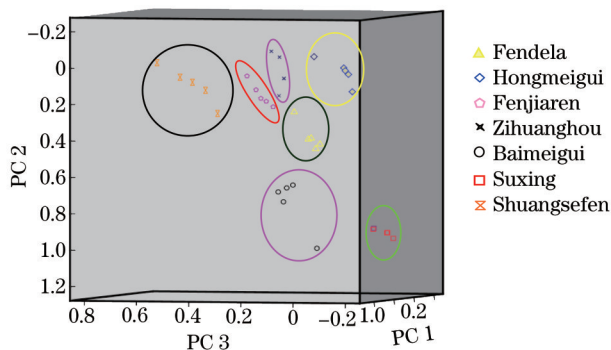


图3 35个月季花样品 1800~700 cm^{-1} 范围内二阶导数主成分分析图

Fig.3 Principal component score plot of 35 Chinese rose samples

3.5 系统聚类分析

月季花样品聚类分析结果如图 4 所示, 选取 1800~700 cm^{-1} 范围二阶导数谱, 用系统聚类法进行聚类分析, 从树状图可以看出在距离 3 以内月季花各自聚成一类; 在 3 以外, 紫皇后和粉佳人很好地聚集到一起, 说明亲缘关系很好, 与相关因子分析相吻合; 在距离 20 左右, 月季花聚为两大类; 在距离 25 处, 所有月季花样品聚为一类, 聚类效果较好。

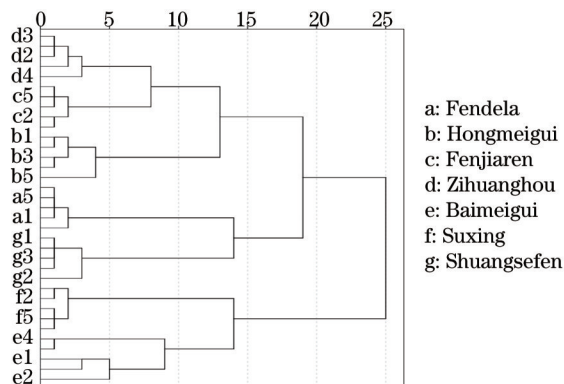


图4 35个月季花样品 1800~700 cm^{-1} 范围内聚类分析图

Fig.4 Hierarchical cluster diagram of 35 different Chinese rose samples

4 结 论

利用 FTIR 技术对 7 种不同品种月季花进行了研究, 得到的原始光谱差异比较小, 说明不同品种的月季花化学成分比较相似。选取 1800~700 cm^{-1} 范围求二阶导数光谱, 运用 SPSS 软件对其进行相关分析、主成分分析及系统聚类分析, 主成分分析的准确率达到 100%。结果表明, FTIR 技术结合化学分析的方法可用来鉴别不同品种的月季花, 有必要对不同产地、不同品种大量样品做进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Meng Xiaohua, Jiang Weibing, Weng Mangling. Real rose analysis and landscape application[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2013, 41(7): 173-176.
孟小华, 姜卫兵, 翁忙玲. 月季、玫瑰和蔷薇名实辨析及园林应用[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(7): 173-176.
- 2 Liu Linxing. The rose use in application and landscaping[J]. Horticulture and Seed, 2013, 5(6): 30-32.
刘林幸. 月季在园林绿化美化中的应用[J]. 园艺与种苗, 2013, 5(6): 30-32.
- 3 Wang Lei, Fu Ling, Jing Linlin, et al.. Study on the antioxidant activity of constituents of rose flowers[J]. Chemical

- Journal of Chinese Universities, 2012, 33(11): 2457-2461.
- 王 蕾, 符 玲, 敬林林, 等. 月季花抗氧化活性成分研究[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(11): 2457-2461.
- 4 Qiu Lu, Li Xiaoyong, Liu Peng, *et al.*. Analysis of leave FTIR of nine kinds of plants from Rosaceae with genetic relationship [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(2): 344-349.
- 邱 璐, 李小勇, 刘 鹏, 等. 九种蔷薇科植物叶片的傅里叶红外光谱与亲缘关系分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(2): 344-349.
- 5 Li Lun, Liu Gang, Zhang Chuanyun, *et al.*. Discrimination of bamboo using FTIR spectroscopy and statistical analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(12): 3221-3225.
- 李 伦, 刘 刚, 张川云, 等. FTIR 结合统计分析对竹类植物的鉴别分类研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(12): 3221-3225.
- 6 Li Weixing, Liu Gang, Zhao Xingxiang, *et al.*. Study of *Capsicum frutescens* L by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Chinese J Lasers, 2014, 44(s1): s115001.
- 李伟星, 刘 刚, 赵兴祥, 等. 辣椒傅里叶变换红外光谱研究[J]. 中国激光, 2014, 44(s1): s115001.
- 7 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): 2685-2688.
- 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): 2685-2688.
- 8 Guo Peiyuan, Lin Yan, Fu Yan, *et al.*. Research on freshness level of meat based on near-infrared spectroscopic technique [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(3): 033002.
- 郭培源, 林 岩, 付 妍, 等. 基于近红外光谱技术的猪肉新鲜度等级研究[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(3): 033002.
- 9 Wang Wei, Liu Wenqing, Zhang Tianshu. Continuous field measurements of stable isotopes in atmospheric water vapor by FTIR spectrometry[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(1): 0130003.
- 王 薇, 刘文清, 张天舒. 利用傅里叶变换红外光谱技术连续测量环境大气中水汽的稳定同位素[J]. 光学学报, 2014, 34(1): 0130003.
- 10 Mak Y W, Chuah L O, Ahmad R, *et al.*. Antioxidant and antibacterial activities of hibiscus (*Hibiscus rosasinensis* L.) and *Cassia* (*Senna bicapsularis* L.) flower extracts[J]. Journal of King Saud University - Science, 2013, 25(4): 275-282.
- 11 Gorgulu S T, Dogan M, Severcan F. The characterization and differentiation of higher plants by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2007, 61(3): 300-301.
- 12 Zhao Shuaiqun. Study of different peony varieties by FTIR[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(s1): s115002.
- 赵帅群. 不同牡丹花的傅里叶变换红外光谱研究[J]. 中国激光, 2014, 41(s1): s115002.
- 13 Rohman A, Riyanto S, Sasi A M, *et al.*. The use of FTIR spectroscopy in combination with chemometrics for the authentication of red fruit (*Pandanus conoideus* Lam) oil from sunflower and palm oils[J]. Food Bioscience, 2014, 9 (7): 64-70.
- 14 Sun Suqin, Zhou Qun, Chen Jianbo. Infrared Spectroscopy for Complex Mixtures[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 67-148.
- 孙素琴, 周 群, 陈建波. 复杂混合物的红外光谱[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 67-148.
- 15 Yang Guanming, Zhang Jinghua, Zou Weihua, *et al.*. Comparison of infrared spectra analysis before and after indus leaves copper ion[J]. Spectrographic Laboratory, 2006, 23(2): 390-392.
- 杨贯明, 张敬华, 邹卫华, 等. 梧桐树叶吸附铜离子前后红外光谱分析比较[J]. 光谱实验室, 2006, 23(2): 390-392.
- 16 Shi J T, Xing D, Li J. FTIR studies of the changes in wood chemistry from wood forming tissue under inclined treatment[J]. Energy Procedia, 2012, 16: 758-762.
- 17 Choong Y K, Sun S Q, Zhou Q, *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: 吴秀娟