

化学指纹图谱技术在食（药）用真菌研究中的应用

李妍^{1,2}, 张霁¹, 金航^{1,2}, 王元忠^{1,*}

(1. 云南省农业科学院药用植物研究所, 云南 昆明 650200; 2. 云南中医学院中药学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 化学指纹图谱依据化学成分种类及含量的综合信息, 从整体层面对物质群进行研究, 克服单一成分或几个化合物对样品定性和定量分析的局限性, 是目前食（药）用真菌研究中广泛使用的技术手段, 在物种和产地鉴别、质量评价等方面发挥重要作用。本文对化学指纹图谱技术在食（药）用真菌研究方面的国内外现状和进展进行了综述, 以为食（药）用真菌的深入研究和开发利用提供参考依据。

关键词: 食（药）用真菌; 化学指纹图谱; 模式识别

Application of Chemical Fingerprint in Studies of Edible and Medicinal Mushrooms

LI Yan^{1,2}, ZHANG Ji¹, JIN Hang^{1,2}, WANG Yuanzhong^{1,*}

(1. Institute of Medicinal Plants, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650200, China;
2. College of Traditional Chinese Medicine, Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650500, China)

Abstract: Chemical fingerprint is a widely applicable technology that can reflect the entire information on substances according to the comprehensive chemical components and their contents. It also can overcome the limitation of qualitative and quantitative analyses of samples for just one or several compounds. This technique plays an important role in the species and geographical discrimination as well as quality evaluation of edible and medicinal mushrooms. In this review, the current status and progress in the applications of chemical fingerprint in the studies of edible and medicinal mushrooms made by both domestic and foreign scholars have been summarized. This review may provide references for the development and utilization of edible and medicinal mushrooms.

Key words: edible and medicinal mushrooms; chemical fingerprint; pattern recognition

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201601039

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 01-0222-08

引文格式:

李妍, 张霁, 金航, 等. 化学指纹图谱技术在食（药）用真菌研究中的应用[J]. 食品科学, 2016, 37(1): 222-229.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201601039. <http://www.spkx.net.cn>

LI Yan, ZHANG Ji, JIN Hang, et al. Application of chemical fingerprint in studies of edible and medicinal mushrooms[J].

Food Science, 2016, 37(1): 222-229. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201601039.

<http://www.spkx.net.cn>

食（药）用真菌是自然界中宝贵的生物资源, 同时也是与人类健康保障密切相关的可再生资源宝库之一^[1-2]。此类物种富含多糖、蛋白质、氨基酸、维生素和许多有益于人类健康的矿物质元素^[3-4], 因独特的芳香和口感成为众多国家畅销的食物^[5-8], 在人们日常饮食生活中占有重要地位。此外, 作为民间传统药物, 真菌在中国、韩国、日本、印度等亚洲国家以及俄罗斯东部地区有着悠久的

药用历史^[9-12], 用于糖尿病、失眠、水肿、慢性疲劳综合征等疾病的治疗^[13-16]。

随着人类对天然产物资源的重视, 食（药）用真菌因特殊功效成为科学研究领域的热门课题^[17], 其特有的口感和疗效依赖于所含化学成分的复杂性及生物活性物质种类的多样性^[18]。由单一成分或几个化合物对某种食（药）用真菌进行定性和定量评价, 忽略了多种成分、

收稿日期: 2015-04-06

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (31460538)

作者简介: 李妍 (1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食（药）用真菌资源。E-mail: tuantuanyan0304@hotmail.com

*通信作者: 王元忠 (1981—), 男, 助理研究员, 硕士, 研究方向为药用植物和真菌资源。E-mail: boletus@126.com

机制的协同作用,难以全面衡量其品质和疗效。化学指纹图谱技术基于对物质群整体作用的认识,依据所含化学成分种类及含量,借助光谱和色谱等技术对化学成分进行分析,能较充分反映出复杂混合体系特征性成分种类和含量的整体状况^[19],已广泛用于药用植物^[20-21]、真菌^[22-23]和食品^[24-25]的鉴别、质量评价等方面研究。本文对化学指纹图谱技术在食(药)用真菌研究方面的国内外现状和进展进行综述,以期对食(药)用真菌的深入研究和开发利用提供有益参考。

1 光谱指纹图谱

在食(药)用真菌研究中,通过光谱技术得到的指纹图谱包括红外光谱指纹图谱、拉曼光谱指纹图谱、紫外光谱指纹图谱、核磁共振指纹图谱等。此类方法依据固体样品或提取物所含化学成分的结构信息得到特征图谱,对样品中特定的化学成分进行研究。

1.1 红外光谱指纹图谱

红外光谱根据分子内部原子间的相对振动和分子转动等信息,确定物质分子结构,进而鉴定样品所含化合物,从化学本质上反映物质的不同,是近年来迅速发展起来的无损检测技术,具有专属性强、操作简便、同时测定多种组分等特点^[26-28]。该技术已广泛用于食(药)用真菌特征性成分定性、定量分析及产地、物种鉴别等方面的研究。

赵德璋等^[29]分析了5种云南野生块菌的红外光谱,同时与多糖标准品的图谱进行对比,发现块菌样品所含糖类物质主要是 β 构型多糖;此外,正常块菌与霉变块菌的吸收峰强度有明显差异,表明块菌变质前后,其蛋白质和糖类含量发生一定变化。通过直观的红外光谱图比较,周继国等^[30]发现野生毛头鬼伞的多糖特征吸收峰强度高于人工栽培品种,表明野生样品的多糖含量明显高于人工栽培样品。Esquerre等^[31]采用可见-近红外光谱法对受到机械损伤的新鲜双孢菇样品进行研究,结果发现红外图谱能够真实反映样品化学成分的整体信息,二阶导数光谱与原始图谱相比,分辨能力明显提高,通过波段筛选可得到特定物质群组信息;光谱数据结合偏最小二乘回归分析得出,机械损伤对双孢菇化学成分有一定影响,与新鲜无损样品差异明显。整个分析过程简便、有效,建立从整体到局部的分析过程。为了快速鉴别不同品牌发酵冬虫夏草粉,Xu Ning等^[32]结合近红外光谱指纹图谱与模式识别法构建主成分-反向传播神经网络判别模型,对供试样品进行研究,结果发现,该方法能够剔除无效化学信息和干扰信息,对样品进行区分,同时对未知种类样品进行预测。徐宁等^[33]通过近红外光谱法对发酵冬虫夏草菌粉水分和腺苷进行定量分析,采用

筛选的特征波段建模,使得预测效果优于全波段建模,提高了建模的有效性。此方法快速、无损,对冬虫夏草粉生产过程中的质量控制具有重要意义,为生产实践中近红外的在线检测打下基础。

红外指纹图谱技术针对化学成分整体信息的分析也有利于食(药)用真菌产地、物种鉴别。在食用牛肝菌产地鉴别方面,周在进等^[34]比较分析了云南省5个不同地区的野生双色牛肝菌子实体红外光谱,同时将光谱数据进行主成分分析,结果显示,样品能够按照产地正确归类,达到鉴别目的。亦有学者通过对不同产地商品灵芝进行傅里叶变换红外光谱分析,获得具有指纹特征的红外吸收波段,辅以聚类分析对灵芝样品进行鉴别分类^[35]。为了对不同产地虎乳芝进行鉴别研究,Choong等^[36]通过傅里叶变换红外光谱技术和二维相关红外光谱法构建指纹图谱,探讨样品间的联系与差异,结果发现,二维相关红外光谱能够辨别原始光谱中的重叠信号,提高图谱分辨率,更适用于虎乳芝的产地鉴别。采用相同的方法,马芳等^[37]对大别山和云南产区的茯苓皮进行比较分析,结果发现,两个产区茯苓皮中糖类物质具有差异,产自大别山地区的样品成分含量相似,云南产区样品所含化学成分的含量有一定差别。汪虹等^[38]分别建立了灵芝、大球盖菇和4个香菇菌株的傅里叶变换红外光谱,发现3种真菌特征图谱具有一定差异,表明采用此方法可对不同种食(药)用真菌进行鉴别。时有明等^[39]通过对比松茸和姬松茸子实体傅里叶变换红外光谱,发现两者光谱中大部分特征峰出现的频率位置基本一致,结合系统聚类分析,能准确将松茸和姬松茸样品区分开,达到鉴别目的,为食用菌的快速鉴别和检验提供一种有效的方法。

1.2 拉曼光谱指纹图谱

拉曼光谱是基于拉曼效应,对与入射光频率不同的散射光谱进行分析,得到物质分子振动、转动方面信息,具有无需样品前处理、分析速度快、灵敏度高、重现性好等特点^[40],为食(药)用真菌的微量分析、质量控制等方面提供一种方便可靠的新方法。

de Gussem等^[41]建立了4种乳菇属真菌孢子的拉曼光谱指纹图谱,通过图谱比较得出,样品所含化合物相似,均含有糖类、脂肪、麦角固醇等物质,其中糖类化合物差异最大,蓝绿乳菇与其他3种乳菇属真菌差别最为明显。除此之外,王桂文等^[42]利用拉曼镊子技术研究单个红菇担孢子的主要成分,结果发现,红菇担孢子的主要成分相似,经过多年保存的孢子其主要成分不变,不同种类红菇担孢子的拉曼光谱基本相同,结合主成分分析发现,红菇属内同种类的孢子无法区分。相比而言,de Gussem等^[43]对裸脚菇属、红菇属、蜡蘑属、乳菇属、金钱菌属及小菇属共49种真菌进行拉曼光谱指纹图谱分

析研究,认为拉曼光谱在食(药)用真菌属的分类研究方面具有一定可行性。分析图谱发现,样品所含化合物具有明显差异,光谱通过Savitsky-Golay平滑、标准正态变量转换及扩展多元散射校正处理后,采用主成分分析及线性判别分析对图谱数据进行统计分析,样品可以被分为3类,对属的分类判别正确率为90%,在物种水平上分类效果较差。以上研究表明,拉曼光谱可用于分析食(药)用真菌成分的变化,但是应用于真菌分类的可能性有待进一步探究。

1.3 紫外光谱指纹图谱

紫外光谱是化合物的分子价电子在电子能级间跃迁所形成的带状光谱,得到的吸收曲线主要是与不同发色团及化合物的共轭结构有关^[44-45],具有指纹特征,可用于食(药)用真菌的分析鉴别。

杨天伟等^[46]分析了14种牛肝菌菌盖、菌柄的紫外指纹图谱,发现紫外光谱信息结合主成分分析能区分同一牛肝菌的不同部位,表明牛肝菌不同部位对化学成分的累积能力不同,该研究首次采用紫外指纹图谱对食用菌不同部位进行鉴别分析,为食用菌的市场质量控制提供理论依据。采用此法对不同产地、种类牛肝菌进行鉴别分析,结果发现,较夹角余弦而言,欧氏距离和主成分分析更适用于对样品紫外光谱数据进行解读,同时表明不同产地、种类牛肝菌的化学成分具有一定差异^[47]。Li Yan等^[48]通过构建低极性成分紫外指纹图谱,结合偏最小二乘判别分析和聚类分析,对云南3个地区茯苓样品进行研究,结果发现,相同产地样品所含低极性成分相近,不同产地样品差异较为明显,此方法能够快速鉴别茯苓产地,为药用真菌鉴别分析提供参考。目前,紫外指纹图谱对食(药)用真菌的研究局限于定性分析,从定量角度对食(药)用真菌品质特征的研究未见报道。

1.4 核磁共振指纹图谱

核磁共振是基于原子核对射频电磁波辐射的吸收,产生核磁能级共振跃迁的谱学技术^[49],具有高度的特征性和重现性,测定速度快,可提供样品初生和次生代谢产物的整体信息,但是灵敏度相对较低^[50-51],目前在食(药)用真菌研究方面亦有相关报道。

Cho等^[52]通过核磁共振指纹图谱技术结合主成分分析对不同等级、烹饪前后的松口蘑进行鉴别评价,结果发现,不同等级松口蘑能够较好区分,胆碱、海藻糖、苏氨酸、亮氨酸、琥珀酸、丙氨酸及富马酸对生鲜样品等级鉴别贡献比较大,琥珀酸、海藻糖和富马酸对鉴别经过烹饪的不同等级松口蘑贡献较大,该方法通过对松口蘑代谢产物的核磁共振图谱进行解析,全面客观反映出样品的差异,可作为松口蘑质量评价的辅助手段。Wen He等^[53]比较分析了中国和韩国栽培灵芝的核磁共振图谱,辅以正交偏最小二乘-判别分析,对两个产地的

样品进行区分,同时筛选出胆碱和丙氨酸作为标记化合物,以期为进一步的灵芝质量控制提供一种全面、可靠的方法。针对冬虫夏草的真伪鉴别,陈罡等^[54]构建了3个不同产地野生冬虫夏草、冬虫夏草野生抚育品及其伪品水提物和醇提物核磁特征指纹图谱,通过确定特征峰,考察图谱相似程度,发现野生虫草和冬虫夏草野生抚育品图谱具有高度相似性,表明其化学成分基本相同,此外,伪品与野生样品差异明显,能够较好区分。该方法具有较强的特征性和专属性,是鉴别冬虫夏草及其伪品的有效方法。

2 色谱指纹图谱

与光谱法相比,色谱指纹图谱在食(药)用真菌研究方面应用较广泛,包括薄层色谱指纹图谱、液相色谱指纹图谱、气相色谱指纹图谱及毛细管电泳指纹图谱等。不同的色谱技术具有其特定的优势,针对不同样品的性质,可选择合适的色谱方法。

2.1 薄层色谱指纹图谱

薄层色谱是快速分离和定性分析少量物质的一种重要实验技术,具有简便、直观、专属性强等优点,但是受环境影响较大,重现性较差^[55]。目前该方法主要用于食(药)用真菌物种、真伪鉴别研究等方面。

米莉莉等^[56]调查了不同产地天然虫草及不同厂家人工菌粉(丝)共14个样品中核苷类成分的含量,同时进行薄层色谱指纹图谱研究,结果发现,人工虫草菌丝体中核苷类成分含量明显高于天然虫草,品种的差异也会引起核苷类成分的不同,此法为食(药)用真菌的真伪鉴别提供参考。为探讨赤芝及其近缘种的区别,丁平等^[57]建立高效薄层色谱指纹图谱对37批样品进行分析比较,结合相似度分析和聚类分析,结果发现,商品灵芝中混杂的灵芝近缘种在化学成分上与赤芝差别较大,表明除赤芝、紫芝外,其他灵芝近缘种均为代用品,不可做灵芝使用。此外,市场上作为灵芝类型的赤芝、紫芝同样具有较大差异,是否考虑以后将赤芝与紫芝分开使用,有待进一步深入研究。此法在药用真菌安全、规范使用方面具有一定参考价值。

2.2 液相色谱指纹图谱

液相色谱指纹图谱在食(药)用真菌研究方面应用最为广泛,具有分离效能高、选择性好、检测灵敏度高和操作自动化等优点^[58],现阶段,该技术主要依据指标成分对供试样品进行量化分析,用于食(药)用真菌产地、物种、部位鉴别及质量评价等方面的研究。

俞忠明等^[59]结合相似度分析及聚类分析对10批不同产地火木层孔菌桑黄醇提物高效液相色谱指纹图谱进行研究,为有效地评价火木层孔菌桑黄的综合质量提供参考依据。王元忠等^[60]利用反相高效液相色谱法对不同

地区绒柄牛肝菌甲醇提取部位进行研究,确定主要共有峰,进而测定腺苷成分含量,发现该成分含量在不同样品间具有差异,表明环境因素对样品质量有一定影响,同时为大型食(药)用真菌的质量控制提供一种分析方法。蔡林君^[61]构建不同产地、不同种桑黄样品的高效液相色谱指纹图谱,结果发现样品种内相似度高,种间差异大于产地差异。在灵芝产地鉴别方面,Chen Yi等^[62]采用高效液相色谱技术建立6个产地灵芝的指纹图谱,筛选出4个指标成分,结果发现样品能够按照产地来源进行区分,不同产地样品的品质具有一定差异;何晋浙等^[63]构建不同产地灵芝样品醇提生物活性物质高效液相色谱指纹图谱,基于整体性和模糊性的特点,对灵芝品质进行质量评价,为灵芝原材料的优选提供科学依据;Chen Yi等^[64]采用两性离子-亲水相互作用液相色谱法分析灵芝中16个核苷和碱基的含量,发现不同产地的5种灵芝样品可以被区分开,表明该方法可用于灵芝活性成分的测定及质量控制,为食(药)用真菌的质量研究提供理论依据。

在物种鉴别方面,杨炎等^[65]利用反相高效液相色谱法同时分析食用菌中7种有机酸,发现不同食用菌中有机酸的种类和含量均差异显著($P<0.05$)。Barreira等^[66]提取了30种食(药)用真菌甘油三酯类成分,建立高效液相色谱指纹图谱,采用多元统计分析方法对数据进行处理,发现样品分别在物种级别和属的级别上分类正确,表明液相色谱指纹图谱结合甘油三酯类物质的定向分析在食(药)用真菌鉴别方面具有一定实用性。沈照鹏^[67]采用高效液相色谱指纹图谱比较分析了冬虫夏草、蛹虫草、高雄山虫草、虫花、球包虫草以及冬虫夏草种源相近的新型虫草,同时进行核苷成分测定,发现不同种属虫草样品其活性成分组成及含量具有差异,然而尿苷、鸟苷和腺苷成分在虫草各部分中含量均较高且稳定,可以用作质量评价指标。通过高效液相色谱指纹图谱技术结合化学计量学方法,张景丽等^[68]对不同种类灵芝菌株子实体进行分类研究,结果发现供试样品被分为紫芝、赤芝和美国大灵芝,在一定程度上反映了三者之间的亲缘关系。江丽青^[69]比较了美芝、韩芝、日芝与川北灵芝的脂溶性成分液相指纹图谱,发现样品差别较为明显。

除此之外,为了对茯苓不同药用部位进行鉴别及质量评价,李红娟等^[70]建立茯苓三萜酸类成分高效液相特征指纹图谱,结果发现,白茯苓、赤茯苓和茯神中三萜酸类成分差异显著,其中赤茯苓所含茯苓酸的含量最高,该研究为茯苓的质量评价提供参考。亦有学者通过柱前衍生化反相高效液相色谱构建不同产地、不同栽培方式灵芝子实体多糖部分酸水解产物的指纹图谱,指认10个单糖特征峰,建立相应的谱效关系多元线性方程,结果发现甘露糖为灵芝多糖促进巨噬细胞增殖活性的负相关峰,半乳糖醛酸的含量越高,对灵芝多糖促进巨噬

细胞增殖活性作用越大,该研究为灵芝多糖功效指纹图谱的研究提供科学依据^[71]。

2.3 气相色谱指纹图谱

气相色谱法主要应用于含挥发性成分较多的样品,目前在食(药)用真菌鉴别及质量评价等方面使用也较为广泛,针对食用菌风味物质的研究较多。

Marekov等^[72]通过建立气相色谱指纹图谱,分析15种食(药)用真菌脂肪酸类物质,同时对31个脂肪酸成分进行鉴定,筛选出3种十六烯酸为供试样品的特征成分,采用化学计量学分析图谱数据,发现所有样品在物种层面上分类正确。为鉴别评价不同产地冬虫夏草,Guo Lianxian等^[73]采用气相色谱指纹图谱技术对9个产地共32个样品进行分析,鉴定出17个脂肪酸类化合物,通过文献对比发现,相比其他药用真菌,冬虫夏草总不饱和脂肪酸含量更高,根据此类物质含量的差异,不同产地样品可以较好区分,表明温度和湿度等环境因素对样品所含脂肪酸含量具有一定影响,提出脂肪酸在鉴别冬虫夏草产地来源方面具有一定可行性。Öztürk等^[74]提取烤制前后松乳菇和黄枝珊瑚菌的脂肪酸成分,建立气相色谱指纹图谱,结果发现,无论样品是否经过烤制,所含棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸均为主要脂肪酸成分,未经过烤制的松乳菇所含营养成分和生物活性物质含量更高,黄枝珊瑚菌与之相反,说明烘烤可能改变食用菌某些化学成分含量,黄枝珊瑚菌更适合烹饪后食用。

2.4 毛细管电泳指纹图谱

毛细管电泳具有前处理相对简单、分辨率高、成本较低、无污染等特点,是一种快速微量的分离分析手段,在对基质复杂的样品进行分析和运行费用方面比高效液相色谱法及气相色谱法有着极为突出的优越性^[75],目前应用于食(药)用真菌定性、定量分析。

Yang Fengqing等^[76]采用毛细管区带电泳法同时测定9种食用菌(马勃、茶树菇、黑牛肝菌、黄牛肝菌、松口蘑、木耳、茯苓、猪苓和银耳)中的4种核苷类化合物和3种核苷酸,结果发现,样品的毛细管电泳色谱图具有一定差异,茯苓、猪苓和银耳中未检出所测核苷及核苷酸成分,此外,马勃中总核苷的含量最高。采用相同的方法,Hu Yuanyuan等^[77]同时测定鸡枞和猪肚菇中10种单糖成分的含量,从定性、定量角度对样品进行研究,为食用菌单糖分析提供一种有效、经济实用的方法。叶斌等^[78]利用高效毛细管电泳技术建立人工蛹虫草的指纹图谱,为控制人工蛹虫草内在质量提供有效手段。为鉴别冬虫夏草及其伪品,古今等^[79]建立高效毛细管电泳指纹图谱,结果发现,相比碱性蛋白提取法与酸性蛋白提取法,Tris-甘氨酸蛋白提取法更适于提取实验样品,冬虫夏草与亚香棒虫草、地蚕的图谱存在明显差异,该法可作为冬虫夏草及其伪品的有效鉴别方法。

3 多元化学指纹图谱

多元化学指纹图谱通过结合不同仪器的优势特征,弥补单一仪器自身存在的不足,从定性、定量角度综合分析供试样品,获得样品化学信息,进一步表征复杂物质体系整体化学特征,已逐渐用于食(药)用真菌鉴别评价等方面的研究。

Chen Jianbo等^[23]将红外光谱法和拉曼显微光谱法用于构建茯苓块和茯苓菌丝指纹图谱,进行鉴别分析。Xia Bing等^[80]采用液相色谱-质谱联用技术对不同产地茯苓进行研究,结果发现,产地对茯苓代谢物有一定影响,同时,通过此法筛选出对样品分类贡献最大的10种三萜类成分,达到鉴别目的。为了对不同产地赤芝进行区分,Chen Yi等^[81]通过液相色谱-质谱法研究3个产地共29批赤芝样品,结果显示,图谱中有19个共有峰,与相关文献对比,初步鉴定出其中11个共有峰,结合相似度分析发现,产地不同导致赤芝的质量具有差异,提出若要保证赤芝质量一致,采集地点应当相对固定,表明液-质联用技术对药用真菌鉴别评价具有一定可行性。除此之外,Wang Weihao等^[82]利用超高效液相色谱-质谱联用技术结合多元统计分析对茯苓不同部位进行质量评价,同时测定9种三萜酸类成分含量,结果发现,茯苓不同药用部位能够较好区分,去氢土莫酸等4种三萜类成分对鉴别茯苓不同部位贡献最大,茯苓皮中所测三萜酸类成分的总含量高于白茯苓。为了探讨产地对金针菇质量的影响,Jing Pu等^[83]结合傅里叶变换红外光谱指纹图谱与高效液相色谱指纹图谱研究浙江、四川和福建地区金针菇子实体的多糖提取物,结果发现,不同产地金针菇子实体所含多糖成分具有一定差异。多种仪器联用获得样品指纹图谱,增加多种化学成分信息,更全面、综合地反映样品特征,在食(药)用真菌研究方面具有一定优势。

4 指纹图谱分析方法

化学指纹图谱包含大量的数据信息,在得到图谱的同时,提取、分析有用的化学信息,排除干扰显得尤为重要。模式识别方法通过解析数据,最大限度提取有效信息,已广泛应用于化学指纹图谱数据分析及模型建立,该方法主要包括监督的模式识别和无监督的模式识别。

4.1 监督模式识别方法

监督模式识别方法是将已知类别的样本作为训练集,基于训练样本建立分类器,使各类样品达到最大分离,利用建立的参数模型预测未知样本^[84]。常用方法包括:线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)、偏最小二乘法(partial least squares, PLS)、偏最小二乘-判别分析(partial least square discriminant

analysis, PLS-DA)、主成分回归分析法(principal component regression, PCR)、簇类独立软模式分类法(soft independent modeling of class analogy, SIMCA)、人工神经网络技术(artificial neural networks, ANN)和支持向量机(support vector machine, SVM)等^[85-89]。

4.2 无监督的模式识别方法

无监督的模式识别方法未将描述的样本特征量与分类属性关联起来,能够将复杂的实验数据通过建模得到分类图,进行系统分析^[90]。常用方法包括系统聚类分析(hierarchical clustering analysis, HCA)和主成分分析(principle component analysis, PCA)等^[91-93]。

模式识别作为化学指纹图谱研究的辅助手段,为图谱信息挖掘提供了有力的方法和模型。但是,并非所有的模式识别方法均能充分反映样品内在化学物质信息,选择合适的分析方法解读指纹图谱信息显得尤为重要。现阶段,仍未有统一的标准和原则用以指导模式识别方法的选择。

5 结 语

化学指纹图谱从整体层面上反映样品的化学成分信息,能够最大程度综合评价样品质量,是食(药)用真菌研究领域中的有力手段。随着分析技术的发展,多种指纹图谱方法被用于食(药)用真菌鉴别分析和质量评价研究,尤其是仪器联用技术也展现出其应用于食(药)用真菌研究方面的潜力。在研究过程中,指纹图谱应该被扩展应用的空间还是很大,单方面定性或定量分析仍显不足,评价指标的选择、分析方法的优化筛选、质量标准体系的建立仍是亟待解决的问题。深入开展指纹图谱技术在食(药)用真菌品质鉴定、质量控制方面的应用研究,可为真菌资源合理开发利用提供更好的检测手段和科学数据,将有效地推动我国真菌产业健康、有序发展。

参考文献:

- [1] WASSER S P. Current findings, future trends, and unsolved problems in studies of medicinal mushrooms[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2011, 89(5): 1323-1332. DOI:10.1007/s00253-010-3067-4.
- [2] 魏江春. 菌物生物多样性与人类可持续发展[J]. 中国科学院院刊, 2010, 25(6): 645-650. DOI:10.3969/j.issn.1000-3045.2010.06.010.
- [3] KALAČ P. Chemical composition and nutritional value of European species of wild growing mushrooms: a review[J]. Food Chemistry, 2009, 113(1): 9-16. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.07.077.
- [4] KALAČ P. A review of chemical composition and nutritional value of wild-growing and cultivated mushrooms[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2013, 93(2): 209-218. DOI:10.1002/jsfa.5960.
- [5] CHRIISTENSEN M, BHATTARAI S, DEVKOTA S, et al. Collection and use of wild edible fungi in Nepal[J]. Economic Botany, 2008, 62(1): 12-23. DOI:10.1007/s12231-007-9000-9.

- [6] JARVIS M C, MILLER A M, SHEAHAN J, et al. Edible wild mushrooms of the Cofre de Perote region, Veracruz, Mexico: an ethnomycological study of common names and uses[J]. *Economic Botany*, 2004, 58(Suppl 1): 111-115. DOI:10.1663/0013-0001(2004)58[S111:EWOTC]2.0.CO;2.
- [7] PEI F, SHI Y, GAO X Y, et al. Changes in non-volatile taste components of button mushroom (*Agaricus bisporus*) during different stages of freeze drying and freeze drying combined with microwave vacuum drying[J]. *Food Chemistry*, 2014, 165(15): 547-554. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.05.130.
- [8] WIEJAK A, WANG Y Z, ZHANG J, et al. Bioconcentration potential and contamination with mercury of pantropical mushroom *Macrocybe gigantea*[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2014, 49(11): 811-814. DOI:10.1080/03601234.2014.938549.
- [9] OYETAYO O V. Medicinal uses of mushrooms in Nigeria: towards full and sustainable exploitation[J]. *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, 2011, 8(3): 267-274. DOI:10.4314/ajtcam.v8i3.65289.
- [10] PALA S A, WANI A H, BHAT M Y. Ethnomycological studies of some wild medicinal and edible mushrooms in the Kashmir Himalayas (India)[J]. *International Journal of Medicinal Mushrooms*, 2013, 15(2): 211-220. DOI:10.1615/IntJMedMushr.v15.i2.100.
- [11] LULL C, WICHES H J, SAVELKOUL H F J. Antiinflammatory and immunomodulating properties of fungal metabolites[J]. *Mediators of Inflammation*, 2005, 2005(2): 63-80. DOI:10.1155/MI.2005.63.
- [12] KIM H, SONG M J. Analysis of traditional knowledge for wild edible mushrooms consumed by residents living in Jirisan National Park (Korea)[J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2014, 153(1): 90-97. DOI:10.1016/j.jep.2013.12.041.
- [13] WANG Y Z, ZHANG J, ZHAO Y L, et al. Mycology, cultivation, traditional uses, phytochemistry and pharmacology of *Wolfiporia cocos* (Schwein.) Ryvarden et Gilb.: a review[J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2013, 147(2): 265-276. DOI:10.1016/j.jep.2013.03.027.
- [14] WASSER S. Medicinal mushrooms as a source of antitumor and immunomodulating polysaccharides[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, 60(3): 258-274. DOI:10.1007/s00253-002-1076-7.
- [15] ZHANG L X, FAN C, LIU S C, et al. Chemical composition and antitumor activity of polysaccharide from *Inonotus obliquus*[J]. *Journal of Medicinal Plants Research*, 2011, 5(7): 1251-1260.
- [16] LU M K, CHENG J J, LIN C Y, et al. Purification, structural elucidation, and anti-inflammatory effect of a water-soluble 1, 6-branched 1, 3- α -D-galactan from cultured mycelia of *Poria cocos*[J]. *Food Chemistry*, 2010, 118(2): 349-356. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.04.126.
- [17] 戴玉成, 周丽伟, 杨祝良, 等. 中国食用菌名录[J]. *菌物学报*, 2010, 29(1): 1-21.
- [18] PHAN C W, DAVID P, NAIDU M, et al. Therapeutic potential of culinary-medicinal mushrooms for the management of neurodegenerative diseases: diversity, metabolite, and mechanism[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2014, 35(3): 1-14. DOI:10.3109/07388551.2014.887649.
- [19] 李强, 杜思邈, 张忠亮, 等. 中药指纹图谱技术进展及未来发展方向展望[J]. *中草药*, 2013, 44(22): 3095-3104. DOI:10.7501/j.issn.0253-2670.2013.22.001.
- [20] ZHANG Y N, LI F, HUANG F J, et al. Metabolomics analysis reveals variation in *Schisandra chinensis* metabolites from different origins[J]. *Journal of Separation Science*, 2014, 37(6): 731-737. DOI:10.1002/jssc.201301242.
- [21] PAN Y, SHEN T, PAN J, et al. Development and validation of a UPLC-MS/MS method for the simultaneous determination and detection of four neurotoxic compounds in different parts of *Gentiana rigescens* Franch using multiple reaction monitoring and precursor ion scanning[J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(6): 1782-1787. DOI:10.1039/C3AY41923A.
- [22] O'GORMAN A, BARRY-RYAN C, FRIAS J M. Evaluation and identification of markers of damage in mushrooms (*Agaricus bisporus*) postharvest using a GC/MS metabolic profiling approach[J]. *Metabolomics*, 2012, 8(1): 120-132. DOI:10.1007/s11306-011-0294-3.
- [23] CHEN J B, SUN S Q, MA F, et al. Vibrational microspectroscopic identification of powdered traditional medicines: chemical micromorphology of *Poria* observed by infrared and Raman microspectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 128(7): 629-637. DOI:10.1016/j.saa.2014.03.010.
- [24] FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ A, MONTEJO-BERNARDO J M, RODRÍGUEZ-PRIETO H, et al. Easy-to-use analytical approach based on ATR-FTIR and chemometrics to identify apple varieties under Protected Designation of Origin (PDO)[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2014, 108: 166-172. DOI:10.1016/j.compag.2014.07.009.
- [25] DING R, HUANG X Y, HAN F K, et al. Rapid and nondestructive evaluation of fish freshness by near infrared reflectance spectroscopy combined with chemometrics analysis[J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(24): 9675-9683. DOI:10.1039/C4AY01839G.
- [26] LIU L, COZZOLINO D, CYNKAR W U, et al. Preliminary study on the application of visible-near infrared spectroscopy and chemometrics to classify Riesling wines from different countries[J]. *Food Chemistry*, 2008, 106(2): 781-786. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.06.015.
- [27] LIU F, HE Y. Classification of brands of instant noodles using Vis/NIR spectroscopy and chemometrics[J]. *Food Research International*, 2008, 41(5): 562-567. DOI:10.1016/j.foodres.2008.03.011.
- [28] LU Y Z, DU C W, YU C B, et al. Classifying rapeseed varieties using Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy (FTIR-PAS)[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2014, 107(3): 58-63. DOI:10.1016/j.compag.2014.06.005.
- [29] 赵德璋, 刘刚, 宋鼎珊, 等. 块菌的傅里叶变换红外光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(8): 1445-1448. DOI:10.3321/j.issn.1000-0593.2006.08.017.
- [30] 周继国, 刘刚, 刘剑虹, 等. 毛头鬼伞的红外光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(2): 321-323. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593.2008.02.020.
- [31] ESQUERRE C, GOWEN A A, O'DONNELL C P, et al. Initial studies on the quantitation of bruise damage and freshness in mushrooms using visible-near-infrared spectroscopy[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(5): 1903-1907. DOI:10.1021/jf803090c.
- [32] XU N, LUO W Q, YANG H Q. Rapid discrimination of fermented *Cordyceps mycelium* powder by near-infrared spectroscopy (NIRS)[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 302: 189-193. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.302.189.
- [33] 徐宁, 魏莹, 任冰, 等. 发酵冬虫夏草菌粉水分腺苷的近红外光谱定量分析及波段选择[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(7): 1762-1765. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2012)07-1762-04.
- [34] 周在进, 刘刚, 任先培. 不同产地双色牛肝菌FTIR光谱鉴别研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(4): 911-914. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2010)04-0911-04.
- [35] 刘宁. 灵芝药材的质量标准及指纹图谱研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2009: 42-49. DOI:10.7666/d.y1572307.

- [36] CHOONG Y K, XU C H, LAN J, et al. Identification of geographical origin of *Lignosus* samples using Fourier transform infrared and two-dimensional infrared correlation spectroscopy[J]. Journal of Molecular Structure, 2014, 1069(26): 188-195. DOI:10.1016/j.molstruc.2014.04.001.
- [37] 马芳, 张方, 汤进, 等. 不同产地茯苓皮药材红外光谱的识别[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(2): 376-380. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2014)02-0376-05.
- [38] 汪虹, 曹晖, 崔星明, 等. 几种食用菌的傅里叶变换红外光谱鉴别研究[J]. 食用菌学报, 2005, 12(3): 52-55. DOI:10.3969/j.issn.1005-9873.2005.03.010.
- [39] 时有明, 刘刚, 孙艳琳, 等. FTIR 光谱结合系统聚类分析鉴别松茸和姬松茸的研究[J]. 光散射学报, 2010, 22(2): 171-174.
- [40] BOYACI İ H, UYSAL R S, TEMİZ T, et al. A rapid method for determination of the origin of meat and meat products based on the extracted fat spectra by using of Raman spectroscopy and chemometric method[J]. European Food Research and Technology, 2014, 238(5): 845-852. DOI:10.1007/s00217-014-2168-1.
- [41] de GUSSEM K, VANDENABEELE P, VERBEKEN A, et al. Raman spectroscopic study of *Lactarius spores* (Russulales, Fungi)[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005, 61(13/14): 2896-2908. DOI:10.1016/j.saa.2004.10.038.
- [42] 王桂文, 彭立新, 姚辉璐, 等. 基于光镊与拉曼光谱的红菇担孢子分析[J]. 激光生物学报, 2008, 17(2): 186-190. DOI:10.3969/j.issn.1007-7146.2008.02.010.
- [43] de GUSSEM K, VANDENABEELE P, VERBEKEN A, et al. Chemotaxonomical identification of spores of macrofungi: possibilities of Raman spectroscopy[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(8): 2823-2832. DOI:10.1007/s00216-007-1150-1.
- [44] GAD H A, EL-AHMADY S H, ABOU-SHOER M I, et al. A modern approach to the authentication and quality assessment of thyme using UV spectroscopy and chemometric analysis[J]. Phytochemical Analysis, 2013, 24(6): 520-526. DOI:10.1002/pca.2426.
- [45] ROSHAN A R A, GAD H A, EL-AHMADY S H, et al. Authentication of monofloral Yemeni Sidr honey using ultraviolet spectroscopy and chemometric analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(32): 7722-7729. DOI:10.1021/jf402280y.
- [46] 杨天伟, 崔宝凯, 张霁, 等. 食用牛肝菌不同部位紫外指纹图谱鉴别分析[J]. 菌物学报, 2014, 33(2): 262-272. DOI:10.13346/j.mycosystema.130262.
- [47] 杨天伟, 李涛, 张霁, 等. 紫外光谱结合欧氏距离和主成分分析法快速鉴别牛肝菌[J]. 食品科学, 2014, 35(16): 105-109. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201416020.
- [48] LI Y, ZHANG J, ZHAO Y L, et al. Characteristic fingerprint based on low polar constituents for discrimination of *Wolfiporia extensa* according to geographical origin using UV spectroscopy and chemometrics methods[J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2014, 2014: 519424. DOI:10.1155/2014/519424.
- [49] YANG X F, FURUKAWA T, FUJITA T, et al. Precision measurement of laser RF double resonance spectra with an effective compensation of residual magnetic field[J]. Hyperfine Interactions, 2014, 227(1/3): 147-156. DOI:10.1007/s10751-013-0962-y.
- [50] HE X G, SELEEN J. Chemical analysis as a quality control method for medicinal mushroom and fungi extracts[J]. International Journal of Medicinal Mushrooms, 2004, 6(3): 253-261. DOI:10.1615/IntJMedMushr.v6.i3.50.
- [51] ZHAO H Y, XU J, GHEBREZADIK H, et al. Metabolomic quality control of commercial Asian ginseng, and cultivated and wild American ginseng using ¹H-NMR and multistep PCA[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2015, 114: 113-120. DOI:10.1016/j.jpba.2015.05.010.
- [52] CHO I H, KIM Y S, CHOI H K. Metabolomic discrimination of different grades of pine-mushroom (*Tricholoma matsutake* Sing.) using ¹H NMR spectrometry and multivariate data analysis[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2007, 43(3): 900-904. DOI:10.1016/j.jpba.2006.09.002.
- [53] WEN H, KANG S, SONG Y, et al. Differentiation of cultivation sources of *Ganoderma lucidum* by NMR-based metabolomics approach[J]. Phytochemical Analysis, 2010, 21(1): 73-79. DOI:10.1002/pca.1166.
- [54] 陈罡, 黄亮, 李文佳, 等. 冬虫夏草核磁特征指纹图谱建立及鉴别研究[J]. 世界科学技术(中医药现代化), 2014, 16(11): 2371-2379. DOI:10.11842/wst.2014.11.015.
- [55] HIMMELSBACH M, WASER M, KLAMPFL C W. Thin layer chromatography-spray mass spectrometry: a method for easy identification of synthesis products and UV filters from TLC aluminum foils[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(15): 3647-3656. DOI:10.1007/s00216-014-7639-5.
- [56] 米莉莉, 张素文, 孙家进, 等. 冬虫夏草及人工虫草核苷类成分的 TLCs 研究[J]. 中成药, 2003, 25(5): 402-405. DOI:10.3969/j.issn.1001-1528.2003.05.021.
- [57] 丁平, 余琼希, 梁英娇, 等. 灵芝及其近缘种高效薄层色谱指纹图谱的研究[J]. 中国药理学杂志, 2009, 44(24): 1854-1857. DOI:10.3321/j.issn.1001-2494.2009.24.004.
- [58] HE X Y, LI J K, ZHAO W, et al. Chemical fingerprint analysis for quality control and identification of Ziyang green tea by HPLC[J]. Food Chemistry, 2015, 171: 405-411. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.09.026.
- [59] 俞忠明, 董宇, 李洪玉, 等. 火木层孔菌桑黄醇提物的 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中药材, 2014, 37(1): 38-41.
- [60] 王元忠, 刘鸿高, 张金渝, 等. 绒柄牛肝菌有效部位指纹图谱定性和有效成分定量分析研究[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(12): 3074-3076. DOI:10.3969/j.issn.1008-0805.2009.12.083.
- [61] 蔡林君. 药用真菌: 桑黄指纹图谱研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2007: 33-50. DOI:10.7666/d.y1041479.
- [62] CHEN Y, ZHU S B, XIE M Y, et al. Quality control and original discrimination of *Ganoderma lucidum* based on high-performance liquid chromatographic fingerprints and combined chemometrics methods[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 623(2): 146-156. DOI:10.1016/j.aca.2008.06.018.
- [63] 何晋浙, 黄霄芸, 张安强, 等. 灵芝醇提生物活性物质的指纹图谱分析及质控评价[J]. 中草药, 2011, 42(6): 1125-1129. DOI:10.7501/j.issn.0253-2670.
- [64] CHEN Y, BICKER W, WU J Y, et al. Simultaneous determination of 16 nucleosides and nucleobases by hydrophilic interaction chromatography and its application to the quality evaluation of *Ganoderma*[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(17): 4243-4252. DOI:10.1021/jf300076j.
- [65] 杨焱, 谷镇, 刘艳芳, 等. 反相高效液相色谱法测定食用菌中7种有机酸的研究[J]. 菌物学报, 2013, 32(6): 1064-1070.
- [66] BARREIRA J C M, FERREIRA I C F R, OLIVEIRA M B P P. Triacylglycerol profile as a chemical fingerprint of mushroom species: evaluation by principal component and linear discriminant analyses[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(42): 10592-10599. DOI:10.1021/jf302442s.
- [67] 沈照鹏. 虫草主要活性成分分析及指纹图谱研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012: 56-75. DOI:10.7666/d.y2158061.
- [68] 张景丽, 罗霞, 郑林用, 等. 运用色谱指纹图谱与化学计量学方法对灵芝进行分类[J]. 色谱, 2009, 27(6): 776-780. DOI:10.3321/j.issn.1000-8713.2009.06.008.

- [69] 江丽青. 川北灵芝质量标准及其指纹图谱研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2013: 38-63.
- [70] 李红娟, 李家春, 胡军华, 等. 茯苓不同药用部位中三萜酸类成分HPLC指纹图谱研究[J]. 中国中药杂志, 2014, 29(21): 4133-4138. DOI:10.4268/cjcm20142110.
- [71] 杨慧. 灵芝子实体多糖的分离分析及其免疫活性与色谱指纹图谱的相关性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 25-28.
- [72] MAREKOV I, MOMCHILOVA S, GRUNG B, et al. Fatty acid composition of wild mushroom species of order Agaricales-Examination by gas chromatography-mass spectrometry and chemometrics[J]. Journal of Chromatography B, 2012, 910(23): 54-60. DOI:10.1016/j.jchromb.2012.10.025.
- [73] GUO L X, XU X M, WU C F, et al. Fatty acid composition of lipids in wild *Cordyceps sinensis* from major habitats in China[J]. Biomedicine & Preventive Nutrition, 2012, 2(1): 42-50. DOI:10.1016/j.bionut.2011.07.002.
- [74] ÖZTÜRK M, TEL G, ÖZTÜRK F A, et al. The cooking effect on two edible mushrooms in Anatolia: fatty acid composition, total bioactive compounds, antioxidant and anticholinesterase activities[J]. Records of Natural Products, 2014, 8(2): 189-194.
- [75] TIMERBAEV A R. Element speciation analysis using capillary electrophoresis: twenty years of development and applications[J]. Chemical Reviews, 2012, 113(1): 778-812. DOI:10.1021/cr300199v.
- [76] YANG F Q, LÜ R, ZHANG Y L, et al. Comparison study on nucleosides and nucleotides in edible mushroom species by capillary zone electrophoresis[J]. Analytical Methods, 2012, 4(2): 546-549. DOI:10.1039/C2AY05793J.
- [77] HU Y Y, WANG T, YANG X B, et al. Analysis of compositional monosaccharides in fungus polysaccharides by capillary zone electrophoresis[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102(3): 481-488. DOI:10.1016/j.carbpol.2013.11.054.
- [78] 叶斌, 宋丽艳, 于荣敏. 人工蛹虫草药材高效毛细管电泳指纹图谱研究[J]. 中药材, 2007, 30(1): 28-30. DOI:10.3321/j.issn:1001-4454.2007.01.012.
- [79] 古今, 刘萍, 冯建涌. 用高效毛细管电泳法鉴别冬虫夏草及其伪品[J]. 药学服务与研究, 2006, 5(3): 230-233. DOI:10.3969/j.issn.1671-2838.2005.03.006.
- [80] XIA B, ZHOU Y, TAN H S, et al. Advanced ultra-performance liquid chromatography-photodiode array-quadrupole time-of-flight mass spectrometric methods for simultaneous screening and quantification of triterpenoids in *Poria cocos*[J]. Food Chemistry, 2014, 152(2): 237-244. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.11.151.
- [81] CHEN Y, YAN Y, XIE M Y, et al. Development of a chromatographic fingerprint for the chloroform extracts of *Ganoderma lucidum* by HPLC and LC-MS[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2008, 47(3): 469-477. DOI:10.1016/j.jpba.2008.01.039.
- [82] WANG W H, DONG H J, YAN R Y, et al. Comparative study of lanostane-type triterpene acids in different parts of *Poria cocos* (Schw.) Wolf by UHPLC-Fourier transform MS and UHPLC-triple quadrupole MS[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2015, 102: 203-214. DOI:10.1016/j.jpba.2014.09.014.
- [83] JING P, ZHAO S J, LU M M, et al. Multiple-fingerprint analysis for investigating quality control of *Flammulina velutipes* fruiting body polysaccharides[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(50): 12128-12133. DOI:10.1021/jf504349r.
- [84] BERRUETA L A, ALONSO-SALCES R M, HÉBERGER K. Supervised pattern recognition in food analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1158(1): 196-214. DOI:10.1016/j.chroma.2007.05.024.
- [85] 付小环, 胡军华, 李家春, 等. 应用近红外光谱技术对茯苓药材进行定性定量检测研究[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(2): 280-286. DOI:10.4268/cjcm20150222.
- [86] WOLD S, SJÖSTRÖM M, ERIKSSON L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2001, 58(2): 109-130. DOI:10.1016/S0169-7439(01)00155-1.
- [87] TISTAERT C, THIERRY L, SZANDRACH A, et al. Quality control of *Citri reticulatae* pericarpium: exploratory analysis and discrimination[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 705(1/2): 111-122. DOI:10.1016/j.aca.2011.04.024.
- [88] CHEN Y, XIE M Y, ZHANG H, et al. Quantification of total polysaccharides and triterpenoids in *Ganoderma lucidum* and *Ganoderma atrum* by near infrared spectroscopy and chemometrics[J]. Food Chemistry, 2012, 135(1): 268-275. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.04.089.
- [89] WEI X, XU N, WU D, et al. Determination of branched-amino acid content in fermented *Cordyceps sinensis* Mycelium by using FT-NIR spectroscopy technique[J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(1): 184-190. DOI:10.1007/s11947-013-1053-4.
- [90] BOSQUE-SENDRA J M, CUADROS-RODRÍGUEZ L, RUIZ-SAMBLÁS C, et al. Combining chromatography and chemometrics for the characterization and authentication of fats and oils from triacylglycerol compositional data: a review[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 724(8): 1-11. DOI:10.1016/j.aca.2012.02.041.
- [91] LIN, CHE Y Y, ZHANG L, et al. Fingerprint analysis of *Ophiopogonis Radix* by HPLC-UV-ELSD coupled with chemometrics methods[J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2013, 22(1): 55-63. DOI:10.5246/jcps.2013.01.007.
- [92] LUO C P, HE T, CHUN Z. Discrimination and chemical phylogenetic study of seven species of *Dendrobium* using infrared spectroscopy combined with cluster analysis[J]. Journal of Molecular Structure, 2013, 1037(14): 40-48. DOI:10.1016/j.molstruc.2012.10.048.
- [93] SÂRBUC C, NAȘCU-BRICIU R D, KOT-WASIK A, et al. Classification and fingerprinting of kiwi and pomelo fruits by multivariate analysis of chromatographic and spectroscopic data[J]. Food Chemistry, 2012, 130(4): 994-1002. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.07.120.