

除草剂胁迫下大麦叶片丙二醛含量的光谱快速检测方法

孔汶汶, 刘飞, 方慧, 何勇*

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310058)

摘要: 丙二醛 (MDA) 是植物衰老和抗性生理研究中的一个重要指标, 传统检测方法程序复杂, 检测费时。该研究应用近红外光谱技术实现了除草剂胁迫下大麦叶片丙二醛 (MDA) 含量的简便、无损、快速检测。采集 75 个大麦叶片样本的近红外光谱数据, 比较了 Savitzky-Golay 平滑 (SG)、变量标准化 (SNV)、多元散射校正 (MSC) 等 7 种预处理方法, 建立了大麦叶片丙二醛含量预测的最优偏最小二乘法 (PLS) 模型, 将 PLS 提取的特征向量 (LV) 作为最小二乘-支持向量机 (LS-SVM) 模型的输入变量, 建立了 LV-LS-SVM 模型。选用回归系数 (RC) 方法提取原始光谱的特征波长, 将其分别作为 PLS、MLR 和 LS-SVM 的输入变量建立相应模型。将相关系数 (r) 和预测集均方根误差 ($RMSEP$) 作为模型的主要评价指标。结果表明, LV-LS-SVM 模型效果优于 PLS 模型, LV-LS-SVM 模型在 SNV 及 MSC 预处理后预测效果相同, 其预测的 r 和 $RMSEP$ 分别为 0.9383 和 10.4598, 获得了满意的预测效果。说明应用光谱技术检测大麦叶片中 MDA 含量是可行的, 且预测精度较高, 为大麦生长状况的大田监测及除草剂胁迫对大麦抗性等生理信息的快速检测提供了新的途径。

关键词: 近红外光谱, 偏最小二乘法, 支持向量机, 丙二醛, 大麦

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.02.030

中图分类号: O657.33, S565

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-02-0171-05

孔汶汶, 刘飞, 方慧, 等. 除草剂胁迫下大麦叶片丙二醛含量的光谱快速检测方法[J]. 农业工程学报, 2012, 28(2): 171-175.

Kong Wenwen, Liu Fei, Fang Hui, et al. Rapid detection of malondialdehyde in herbicide-stressed barley leaves using spectroscopic techniques[J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(2): 171-175. (in Chinese with English abstract)

0 引言

大麦是世界上最主要的、最古老的栽培作物之一, 播种面积和总产量仅次于玉米、小麦、水稻, 居谷类作物第四位^[1]。大麦具有早熟、耐旱、耐盐、耐低温冷凉、耐瘠薄等特点, 因此栽培非常广泛, 中国大麦的分布在栽培作物中最为广泛^[2]。大麦的生长状况对其产量和品质有重要影响。叶片是进行光合作用最主要的器官, 叶片的衰老会导致光合作用下降、引起叶片同化功能减退及一些早衰现象, 极大的影响并限制作物产量潜力的发挥, 因此研究大麦叶片衰老和抗逆性对大麦生产理论研究和应用等方面都具有十分重要的意义。丙二醛 (malondialdehyde, MDA) 是植物器官在衰老时或逆境条件下发生脂质过氧化的最终产物, 它的浓度可以反映脂质过氧化程度, 在植物衰老和抗性生理研究中是一个很重要的指标^[3]。传统的测定丙二醛含量的方法为硫代巴比妥酸 (thiobarbituric acid, TBA) 比色法, 该方法程序复杂, 检测费时, 测定过程

包括丙二醛提取、化学反应、吸光度测量、含量计算步骤, 单个样本测试耗时 30 min 以上, 无法实现大麦生长过程中丙二醛的连续监测, 因此研究一种简便、快速、无损的大麦叶片丙二醛含量检测方法是十分必要的, 对实现大麦生长状况的大田监测具有重大意义。

近红外光谱是近十年来发展最为迅速的高新分析技术之一^[4], 几乎所有的有机物的主要结构和组成都可以在近红外光谱中找到信号, 而且谱图稳定。同时近红外光谱法 (near infrared reflectance spectroscopy, NIRS) 还具有快速、简便、无损等特点, 在食品、石油、化工、医药等行业的定性或定量分析中得到广泛应用^[5-7]。光谱技术在大麦病害识别、品质分析等方面已经有所应用^[8-9]。但目前通过光谱方法来研究大麦叶片中 MDA 含量, 国内外还鲜有报道。本研究通过对经除草剂处理后的大麦叶片的近红外光谱分析, 结合化学计量学方法, 比较不同模型效果, 建立预测模型, 经过光谱采样和光谱数据分析 2 个步骤在 1 min 内完成大麦叶片 MDA 含量的测定, 实现了大麦叶片 MDA 含量的简便、快速、非接触性的测定。为实现大麦生长过程中的生理状况实时监测提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

光谱测定仪器: 美国 ASD (analytical spectral device) 公司生产的 Handheld FieldSpec 光谱仪。主要工作参数:

收稿日期: 2011-05-31 修订日期: 2011-11-24

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2011AA100705); 国家自然科学基金项目 (31071332); 浙江省自然科学基金重点项目 (Z3090295); 浙江省现代农业装备与设施产业创新团队 (2009R50001) 和中国博士后科学基金项目 (2011M501009) 资助。

作者简介: 孔汶汶 (1987-), 女 (汉族), 博士生, 研究方向: 光谱和多光谱检测技术。杭州 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 310058。

Email: zjukww@163.com

*通信作者: 何勇 (1963-), 男, 教授, 博士生导师。杭州 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 310058。Email: yhe@zju.edu.cn

谱区范围 325~1 075 nm, 采样间隔为 1.5 nm, 探头视场角为 20°, 光源为 14.5 V 卤素灯, 试验采用漫反射模式。分析软件为 ASD View Spec Pro, Unscrambler V9.8、MATLAB V7.0。

1.2 大麦样本制备

试验所用样本来自浙江大学试验农场, 大麦品种为皮大麦浙农大 3 号(*Hordeum vulgare* L. cv. Zhenongda 3), 采用一般的大麦田间管理方法, 对大麦施用丙酯草醚除草剂(叶面喷施), 质量浓度梯度为 0, 50, 100, 500 和 1 000 mg/L。试验共收集 75 个样本, 每个浓度梯度 15 个样本, 分别在 5 个不同的生长阶段收集。每个浓度梯度随机选择 2/3 的样本作为建模集样本($n=50$), 剩余的样本作为预测集样本($n=25$)。

1.3 光谱采集及大麦叶片 MDA 含量的测定

用 ASD 光谱仪采集大麦叶片样本的光谱曲线, 每个样本保留 3 条光谱曲线, 取其平均值得到该样本的光谱曲线, 将获得的光谱曲线结合化学计量学方法, 实现大麦叶片中 MDA 的快速无损检测。大麦叶片的 MDA 含量的测定方法为硫代巴比妥酸比色法^[10], MDA 含量单位为 nmol/g。

1.4 光谱数据预处理

近红外光谱包含有一些与待测样本性质无关的因素带来的干扰, 如样品的状态、光的散射、杂散光及仪器响应等的影响, 导致了近红外光谱的基线漂移和光谱的不重复, 因此对原始光谱进行预处理是必要的^[11]。光谱预处理方法直接影响着所建分析模型的预测能力和可靠性, 本文采用了 Savitzky-Golay 平滑(SG)、变量标准化(SNV)、多元散射校正(MSC)、一阶求导(1-Der)、二阶求导(2-Der)、去趋势法(De-trending)和直接正交信号校正(DOSC)等 7 种预处理方式, 以期通过比较获得一种最优预处理方法。光谱数据在采集时首末两端会产生部分噪声, 为了消除这种噪声, 截取 400~1 000 nm 波段的光谱数据进行分析。

1.5 光谱建模方法

本文对比了线性及非线性 2 种建模方法的预测效果。偏最小二乘法(PLS)是一种多元统计数据分析方法, 在近红外光谱技术中应用广泛^[12-13]。该方法对光谱数据进行特征向量提取, 实现了光谱数据的压缩和降维, 建模时采用交互验证方法来保证模型的有效性和适应性。该模型的主要评价指标为相关系数(r)和预测集均方根误差(RMSEP), 相关系数越接近 1, 预测集均方根误差越小, 模型预测能力越强。支持向量机(SVM)是一种新型的非线性建模方法, 最小二乘支持向量机(LS-SVM)是一种经典 SVM 的改进方法^[14-15]。LS-SVM 在训练过程中也遵循结构风险最小化原则, 将不等式约束改为等式约束, 将经验风险由偏差的一次方改为二次方, 将求解二次规划问题转化为求解线性方程组, 能够有效解决小样本、高维数等实际问题, 充分挖掘光谱数据的有效信息, 提高模型精度。构建 LS-SVM 模型需要合适的输入变量、核函数和模型参数。本研究中输入变量为应用 PLS 提取

的特征向量, 核函数采用径向基函数(RBF), 对 2 个重要模型参数 γ 和 σ^2 采用带有交互验证的网格搜索(Grid-search)法来确定。模型的评价指标同样采用相关系数(r)和预测集均方根误差(RMSEP)。

2 结果与分析

2.1 大麦叶片反射光谱图及 MDA 含量统计值

图 1 所示为 75 个大麦叶片样本的原始可见/近红外反射光谱图, 横坐标为分析谱区波长范围 400~1 000 nm, 纵坐标为光谱反射率。施用不同浓度除草剂的大麦叶片光谱曲线的总体趋势相似, 但不同波段的上升下降趋势不同, 在 680 nm 处吸收较为强烈, 这些可能是由大麦叶片内部化学成分差异引起。表 1 所示为大麦叶片中 MDA 含量的统计值。除草剂胁迫下大麦建模和预测样本的 MDA 范围较广, 有益于建立的模型的稳定性和适用性。

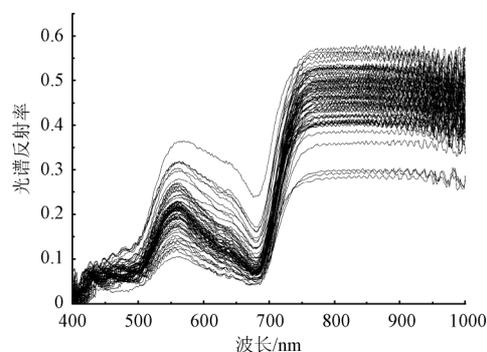


图 1 大麦叶片原始近可见/红外反射光谱

Fig.1 Original Vis/NIR reflectance spectra of barley leaves

表 1 大麦叶片中丙二醛含量的统计值
Table 1 Statistical values of MDA in barley leaves

数据集	样本数	统计值/(nmol·g ⁻¹)	均值/(nmol·g ⁻¹)	标准方差/(nmol·g ⁻¹)
建模集	50	37.63~167.39	83.11	30.066
预测集	25	43.33~165.49	83.56	30.849
所有样本	75	37.63~167.39	83.26	30.121

2.2 PLS 模型

把经过不同预处理后的光谱数据作为 PLS 模型的输入变量, 通过特征向量的提取和留一交互验证, 建立了大麦叶片 MDA 含量预测的 PLS 模型。表 2 所示为基于 7 种不同预处理方法的 PLS 模型对大麦叶片中 MDA 含量的预测结果。通过比较可知, 直接正交信号校正(DOSC)预处理方法建立的 PLS 模型获得了最优的结果, 预测的相关系数(r)和预测集均方根误差(RMSEP)分别为 0.9157 和 12.8839。通过表 2 预处理方法效果比较, 较好的预处理方法还有多元散射校正(MSC)及变量标准化(SNV), 将其用 PLS 进行特征向量提取作为后续数据处理的输入变量, 建立大麦叶片丙二醛含量预测的 LS-SVM 模型。

表 2 不同预处理下 PLS 模型对 MDA 含量的预测结果
Table 2 Prediction results of MDA by PLS with different pretreatment

预处理	LV	r	RMSEP	Bias	Slope	Offset
Raw	12	0.8497	16.1061	-0.7308	0.7846	17.2694
SG	11	0.8366	16.7502	-1.9631	0.7438	19.4466
SNV	11	0.8479	16.5168	-0.1015	0.8310	14.0220
MSC	11	0.8468	16.5791	-0.0467	0.8304	14.1293
1-Der	10	0.7800	19.0177	-0.9004	0.6540	28.0157
2-Der	9	0.8311	17.3378	-0.7039	0.5756	34.7561
De-trending	6	0.7872	18.7093	-1.2640	0.5933	32.7190
DOSC	1	0.9157	12.8839	-2.9054	0.9347	2.5476

注: Raw: 原始光谱; SG: Savitzky-Golay 平滑; SNV: 变量标准化; MSC: 多元散射校正; 1-Der: 一阶求导; 2-Der: 二阶求导; De-trending: 去趋势法; DOSC: 直接正交信号校正; LV: 隐含变量; r: 相关系数; RMSEP: 预测集均方根误差; Bias: 偏差; Slope: 斜率; Offset: 截距。(下同)

2.3 LV-LS-SVM 模型

把经 PLS 提取的特征向量作为 LS-SVM 模型的输入变量, 采用径向基函数 (RBF) 为核函数, 建立了大麦叶片 MDA 含量预测的 LV-LS-SVM 模型。RBF 作为核函数的 LS-SVM 模型主要有 2 个待定参数: 超参数 γ 和 RBF 核函数参数 σ^2 , 这 2 个参数对最小二乘支持向量机的学习能力和预测能力有决定性的影响, 模型参数 (γ, σ^2) 的取值范围设定为 $10^{-3} \sim 10^6$ 。本文采用基于留一交叉验证和网格搜索 (Grid-search) 法得到模型对应的 (γ, σ^2) 最优组合。寻优过程包括粗选和精选 2 个步骤。表 3 所示为用预测集样本对所建模型进行验证得到的预测结果。由表 3 分析可知, 3 种不同预处理方法结合 LV-LS-SVM 建模方法均获得了满意的预测精度, 预测相关系数均在 0.9 以上, 其中变量标准化 (SNV) 和多元散射校正 (MSC) 2 种预处理方法结合 LV-LS-SVM 建模方法的预测精度最高, 且其预测效果优于 PLS 模型。LV-LS-SVM 在 SNV 及 MSC 预处理后预测效果均为 $r=0.9383$, $RMSEP=10.4598$, 此时模型参数的最优组合为 $\gamma=14.3526$, $\sigma^2=34.7442$, 图 2 为预测样本集的真实值与预测值的散点分布图。2 种建模方法比较, LS-SVM 模型的预测结果优于 PLS 模型, 其原因可能在于 LS-SVM 模型能充分利用光谱数据中的线性和非线性信息, 而 PLS 模型只能利用光谱数据中的线性信息。

表 3 不同预处理下 LS-SVM 模型对 MDA 含量的预测结果
Table 3 Prediction results of MDA by LS-SVM with different pretreatment

预处理	r	RMSEP	Bias	Slope	Offset
Raw	0.9371	10.8708	-1.9424	0.9322	3.7207
SNV	0.9383	10.4598	-0.4353	0.8822	9.4057
MSC	0.9383	10.4598	-0.4437	0.8817	9.4391
DOSC	0.9158	12.8839	-2.9071	0.9348	2.5444

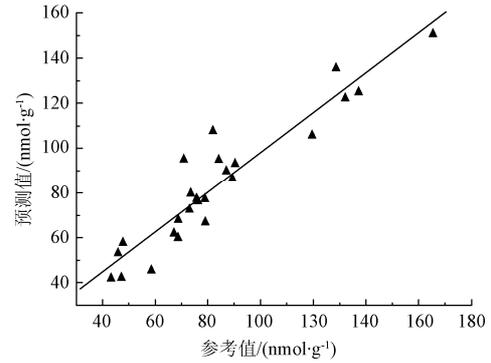


图 2 应用 LS-SVM 模型对大麦叶片 MDA 含量的预测散点分布图

Fig.2 Predicted vs reference values of MDA in barley leaves by LS-SVM model

2.4 基于回归系数 RC 的建模分析

全波段建模存在数据的冗余, 增加计算处理时间, 为缩短数据处理时间以及充分挖掘原始光谱中预测大麦叶片 MDA 最有效的信息, 需要对全波段数据进行特征波长提取^[16-17]。本文根据所建 PLS 模型的结果, 选用回归系数 (RC) 方法提取原始光谱的特征波长, 将其分别作为 PLS、MLR 和 LS-SVM 的输入变量, 大麦叶片 MDA 含量作为输出变量, 建立大麦叶片 MDA 含量的预测模型。原始光谱数据 PLS 模型的回归系数见图 3, 应用回归系数方法提取的特征波长为 404、409、959、981 和 997 nm。基于 RC 方法的模型预测结果如表 4 所示, 其中最优模型为 RC-LS-SVM, 其预测结果为 $r=0.8952$, $RMSEP=13.7974$ 。RC 特征波长减少了输入变量的数据,

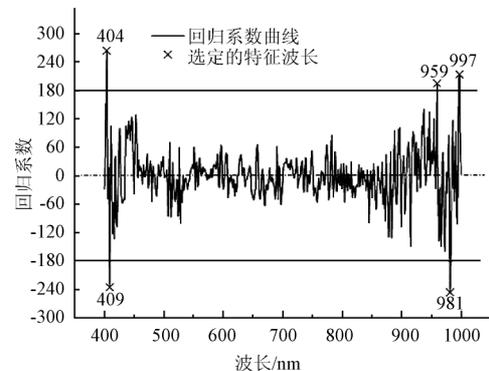


图 3 应用回归系数提取的特征波长分布

Fig.3 Plots of regression coefficient and selected EWs by RC

表 4 基于 RC 特征波长的不同模型对 MDA 的预测结果
Table 4 Prediction results of MDA by different models with selected EWs by RC

模型	隐含变量数/特征波长数/ (γ, σ^2)	预测集		预测集	
		R_c	RMSEC	R_v	RMSEP
PLS	4/5/-	0.8159	17.2077	0.7942	18.6050
MLR	-/5/-	0.8251	16.8140	0.8508	15.9192
LS-SVM	-/5/(12.6872,5.0456)	0.9667	7.8672	0.8952	13.7974

注: PLS: 偏最小二乘法; MLR: 多元线性回归; LS-SVM: 最小二乘-支持向量机; R_c : 建模集相关系数; RMSEC: 建模集均方根误差; R_v : 预测集相关系数; RMSEP: 预测集均方根误差。

降低了运算时间和难度,其结果与全波段建模相比没有明显变差,因此可以认为 RC 方法是一种适用的特征波长选取方法。综上所述,近红外光谱技术结合 LV-LS-SVM 模型可以实现大麦叶片中 MDA 含量的快速、无损检测,预测精度较高。

3 结 论

应用近红外光谱技术对除草剂胁迫下大麦叶片丙二醛含量进行了检测,通过比较不同的光谱数据预处理方法、特征波长提取方法和建模方法,可以得到以下结论:

1) 近红外光谱技术结合最小二乘-支持向量机方法 (LS-SVM) 实现了除草剂丙酯草醚胁迫下大麦叶片中 MDA 含量的简便、快速、无损检测。其结果能够满足大麦生长状况的大田监测要求。

2) 以偏最小二乘法 PLS 提取的特征向量作为输入变量得到的 LV-LS-SVM 模型为最优预测模型,结合变量标准化 (SNV) 的预处理方法得的预测结果的相关系数 r 、均方根误差 $RMSEP$ 和偏差 Bias 分别为 0.9383、10.4598 和 -0.4353。

3) 基于回归系数提取特征波长是一种适用的特征波长提取方法。近红外光谱方法为植物生理生化指标的检测提供了一种新的途径。

[参 考 文 献]

- [1] 张晓勤, 吴克利, 薛大伟. 湿害对不同大麦基因型抗氧化酶系统的影响[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2009, 35(3): 315—320.
Zhang Xiaoqin, Wu Keli, Xue Dawei. Effects of waterlogging stress on antioxidative enzyme system in different barley genotypes[J]. Journal of Zhejiang University: Agric and Life Sci, 2009, 35(3): 315—320. (in Chinese with English abstract)
- [2] 卢良恕. 中国大麦学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1996.
- [3] Marvin L. Salin. Toxic oxygen species and protective systems of the chloroplast[J]. Physiologia Plantarum 1988, 72(3): 681—689.
- [4] 严衍禄, 赵龙莲, 韩东海. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- [5] 刘贤, 韩鲁佳, 杨增玲, 等. 近红外光谱快速分析青贮饲料 pH 值和发酵产物[J]. 分析化学, 2007, 35(9): 1285—1289.
Liu Xian, Han Lujia, Yang Zengling, et al. Rapid prediction of pH value and fermentation products in silage by near infrared spectroscopy[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(9): 1285—1289. (in Chinese with English abstract)
- [6] Liu F, Zhang F, Jin Z L, et al. Determination of acetolactate synthase activity and protein content of oilseed rape (*Brassica napus* L.) leaves using visible/near-infrared spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 629(1/2): 56—65.
- [7] 刘飞, 孙光明, 何勇. 基于波长选择方法 Modeling Power 的黑木耳产地判别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(1): 62—65.
Liu Fei, Sun Guangming, He Yong. Geographical origin discrimination of *Auricularia Auricula* using variable selection method of Modeling Power[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(1): 62—65. (in Chinese with English abstract)
- [8] 孙光明, 杨凯盛, 张传清, 等. 基于多光谱成像技术的大麦赤霉病识别[J]. 农业工程学报, 2009, 25(2): 204—207.
Sun Guangming, Yang Kaisheng, Zhang Chuanqing, et al. Identification of barley scab base on multi-spectral imaging technology[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(2): 204—207. (in Chinese with English abstract)
- [9] 侯瑞, 吉海彦, 张录达. 基于 OSC-PLS 算法对大麦蛋白质含量进行定量分析的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1840—1843.
Hou Rui, Ji Haiyan, Zhang Luda. Study of quantitative analysis of protein in barley using OSC-PLS algorithm[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(7): 1840—1843. (in Chinese with English abstract)
- [10] 邹琦. 植物生理学实验指导[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [11] 褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J]. 化学进展, 2004, 16(4): 528—542.
Chu Xiaoli, Yuan Hongfu, Lu Wanzhen. Progress and application of spectral data pretreatment and wavelength selection methods in NIR analytical technique[J]. Progress in Chemistry, 2004, 16(4): 528—542. (in Chinese with English abstract)
- [12] Geladi P, Kowalski B R. Partial least-squares regression: a tutorial[J]. Analytica Chimica Acta, 1986, 185: 1—17.
- [13] He Y, Song H Y, Pereira A G, et al. Measurement and analysis of soil nitrogen and organic matter content using near-infrared spectroscopy techniques[J]. Journal of Zhejiang University: Science B, 2005, 6(11): 1081—1086.
- [14] Suykens J A K, Vanderwalle J. Least squares support vector machine classifiers[J]. Neural Processing Letters, 1999, 9: 293—300.
- [15] 王莉, 何勇, 刘飞, 等. 应用光谱技术和支持向量机分析方法快速检测啤酒糖度和 pH 值[J]. 红外与毫米波学报, 2008, 27(1): 51—55.
Wang Li, He Yong, Liu Fei, et al. Rapid detection of sugar content and pH in beer by using spectroscopy technique combine with support vector machine[J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2008, 27(1): 51—55. (in Chinese with English abstract)
- [16] Liu F, He Y, Wang L. Determination of effective wavelengths for discrimination of fruit vinegars using near infrared spectroscopy and multivariate analysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 615(1): 10—17.
- [17] Liu F, Jiang Y H, He Y. Variable selection in visible/near infrared spectra for linear and nonlinear calibrations: A case study to determine soluble solids content of beer[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 635(1): 45—52.

Rapid detection of malondialdehyde in herbicide-stressed barley leaves using spectroscopic techniques

Kong Wenwen, Liu Fei, Fang Hui, He Yong*

(College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Malondialdehyde (MDA) is an important indicator for research of plant senescence and resistance. Traditional detection method is complex and time-consuming. In this study, near infrared spectroscopy was used to detect the malondialdehyde (MDA) in herbicide-stressed barley leaves as a convenient, non-invasive and rapid method. A total of 75 barley leaf samples were collected for near infrared spectral scanning. Seven spectral preprocessing methods were compared for a better prediction performance, including Savitzky-Golay (SG) smoothing, standard normal variate (SNV), multiplicative scatter correction (MSC) and so on. The optimal partial least squares (PLS) model was obtained for the detection of MDA in barley leaves. The latent variables (LVs) extracted by PLS were also applied as input variables to develop least squares-support vector machine (LV-LS-SVM) model. PLS, MLR and LS-SVM models were developed using EWs selected by regression coefficient. The correlation coefficient (r) and root mean square error of prediction ($RMSEP$) were applied as the indices of model assessment. The results indicated that LV-LS-SVM mode was better than PLS model, and the LV-LS-SVM model by SNV and MSC preprocessing methods achieved the same prediction performance with higher correlation, which r and $RMSEP$ were 0.9383 and 10.4598. An excellent prediction precision was achieved. The results demonstrated that near infrared spectroscopy was successfully applied for the rapid and high accurate detection of MDA in herbicide-stressed barley leaves, and this supplied a new approach for on field monitoring and resistance detection of biological information of barley.

Key word: near infrared spectroscopy, least squares approximations, support vector machines, MDA, barley