

温度对 β-胡萝卜素二维相关红外光谱的影响*

Study on β-carotene under Thermal Treatment by Two-Dimensional Correlation Fourier Transform Infrared Spectroscopy

卢明倩¹, 黄桂媛¹, 王巧贞¹, 许超², 黄庶识^{1**}

LU Mingqian¹, HUANG Guiyuan¹, WANG Qiaozhen¹, XU Chao², HUANG Shushi¹

(1. 广西科学院生物物理实验室, 广西南宁 530007; 2. 广西大学生命科学与技术学院, 广西南宁 530004)

(1. Lab of Biophysics, Guangxi Academy of Sciences, Nanning, Guangxi, 530007, China; 2. College of Life Science & Technology of Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】了解在升温过程中 β-胡萝卜素分子内不同基团之间的相互影响。【方法】采用二维相关红外光谱分析技术, 研究 β-胡萝卜素在 30~100℃ 变温微扰过程中的动态光谱变化。【结果】β-胡萝卜素分子的吸收特征峰在一维红外光谱和二阶导数谱上变化不明显, 表明其没有发生氧化反应。二维相关分析表明, 反式共轭烯烃 C—H 面外弯曲振动的 968 cm⁻¹, 烯烃 C—H 基团反对称弯曲振动的 1 442 cm⁻¹, 甲基 C—H 反对称伸缩振动的 2 966 cm⁻¹ 和烯烃 C—H 的对称伸缩振动的 3 012 cm⁻¹, 这些吸收峰的光谱变化对温度比较敏感。同时在微扰过程中, 不同基团变化的先后顺序: 亚甲基热运动引起的光谱变化快于甲基的, 低波数的甲基碳氢对称伸缩振动的光谱变化快于高波数的甲基反对称伸缩振动, 烯烃碳氢对称伸缩振动热运动引起的光谱变化快于烯烃碳氢反对称伸缩振动。【结论】在微扰作用下利用二维相关分析可以提高谱图的分辨率, 这为 β-胡萝卜素在升温过程中构象变化的机理提供实验基础。

关键词: β-胡萝卜素 温度 傅里叶变换红外光谱 二维相关分析

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2016)03-0266-06

Abstract:【Objective】The aim of this study is to analyze the interaction between the different groups of β-carotene in the heating process.【Methods】Two-dimensional correlation spectroscopy was applied to study the dynamic spectral changes of β-carotene from 30℃ to 100℃.【Results】The changes of absorption characteristic peaks of β-carotene were inconspicuous in the conventional FTIR spectra and second derivative FTIR spectra during 30℃ to 100℃, which indicated that they had no oxidation reaction. Two-dimensional correlation analysis showed that the changes of absorption peaks at 968 cm⁻¹, 1 442 cm⁻¹, 2 966 cm⁻¹ and 3 012 cm⁻¹ were more sensitive to temperature. Meanwhile, the order of different groups changes induced by temperature were as follows: the spectral changes of methylene were faster than methyl, the spectral changes of methyl C—H symmetric stretching vibration in low wavenumber were faster than methyl anti-symmetric stretching vibration in high wavenumber, and olefin hydrocarbon symmetric

收稿日期: 2016-04-19

修回日期: 2016-06-21

作者简介: 卢明倩(1987—), 女, 助理研究员, 主要从事微生物与分子光谱研究。

* 国家自然科学基金项目(31160018), 广西科学研究与技术开发计划项目(0992003A-20)和广西科学院基本科研业务费项目(13YT22WL08)资助。

** 通讯作者: 黄庶识(1964—), 男, 研究员, 主要从事应用微生物与分子光谱研究, E-mail: hshushi@gxas.cn.

indicated that they had no oxidation reaction. Two-dimensional correlation analysis showed that the changes of absorption peaks at 968 cm⁻¹, 1 442 cm⁻¹, 2 966 cm⁻¹ and 3 012 cm⁻¹ were more sensitive to temperature. Meanwhile, the order of different groups changes induced by temperature were as follows: the spectral changes of methylene were faster than methyl, the spectral changes of methyl C—H symmetric stretching vibration in low wavenumber were faster than methyl anti-symmetric stretching vibration in high wavenumber, and olefin hydrocarbon symmetric

stretching vibration were prior to olefin hydrocarbon anti-symmetric stretching vibration. **【Conclusion】**This provides experimental basis for the mechanism of the conformational change of β -carotene in heating process.

Key words: β -carotene, temperature, Fourier transform infrared spectroscopy, two-dimensional correlation analysis

0 引言

【研究意义】 β -胡萝卜素是类胡萝卜素家族中的一种,其分子结构由单双键相间的长多烯碳原子和位于两侧的 β -紫罗酮环组成。 β -胡萝卜素常存在于许多天然食物如胡萝卜、番薯、木瓜、绿色蔬菜、菠菜、芒果等,其中在胡萝卜素中的含量最高。它是一种重要的食品添加剂,广泛用于食品、饮料的着色剂^[1],同时,还具有抗氧化^[2]、抗癌^[3]和防治心血管疾病^[4]等作用。此外,它还是维生素A的前体^[5]。因此,国内外研究者一直都在热衷于 β -胡萝卜素的研究。**【前人研究进展】**由于含有许多的不饱和双键, β -胡萝卜素对温度、光照、空气氧化、金属离子、酸碱环境等因素表现不稳定,极易产生异构化和氧化作用^[6]。仇丹等^[7]研究发现将 β -胡萝卜素固体175℃熔融15 min后其产生大量顺式异构体,同时还产生少量聚合物和小分子化合物。曲冠男等^[8]和李硕等^[9]通过紫外-可见吸收和拉曼光谱分别测量 β -胡萝卜素在二甲基亚砷和环己醇中25~81℃范围内的结构变化,发现随着温度升高, β -胡萝卜素分子的热无序增加,分子结构有序性降低。目前研究构象变化的方法有高效液相色谱(HPLC)^[10]、核磁共振氢谱(¹H NMR)^[7]、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和紫外-可见光谱(UV)^[6]等。**【本研究切入点】**二维相关光谱是对待测样品进行外部微扰如温度、压力、磁场、机械、浓度、反应时间等,记录微扰作用下样品相应的动态光谱,然后对一系列的动态光谱进行相关分析^[11]。通过对二维相关分析,不仅可以提高谱图的分辨率,而且还体现出样品在实验过程中分子内和分子间不同基团相互作用及先后关系,这显示出二维相关图谱独特的优势。红外光谱则具有对整个化合物分子的专一鉴别功能^[12]。目前,研究人员利用二维红外相关光谱研究温度热微扰下构象的变化,如蛋白质^[13]、抗坏血酸^[14]和芦丁^[15]等,取得了非常好的效果。**【拟解决的关键问题】**本研究利用二维相关红外光谱研究在温度变化过程中 β -胡萝卜素构象的动态变化。通过在热微扰下分析二维红外相关光谱,了解在升温过程中 β -胡萝卜素分子内不同基团之间的相互影响。

1 材料和方法

1.1 仪器

傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 5700,美国 Thermo Nicolet 公司),光谱分辨率为4 cm⁻¹,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹;压片机(FW-4A,天津光学仪器厂);变温附件。

1.2 药品与试剂

β -胡萝卜素(Sigma-Aldrich 公司),溴化钾(光谱纯,天津市光复精细化工研究所)。

1.3 方法

1.3.1 红外光谱测量 β -胡萝卜素

准确称量2 mg β -胡萝卜素,按1:100(W/W)加入溴化钾研磨压片,制成厚度约1 mm的锭片,将锭片装在变温附件的样品架上测定光谱图,控温范围是30~100℃,升温速度是2℃/min,每10℃采集1次光谱,重复3次实验。实验测定条件:光谱范围400~4 000 cm⁻¹,光谱分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数32次;扫描时实时扣除H₂O和CO₂的干扰。为了保证实验环境的稳定,红外实验室控制温度为25℃,湿度为30%。

1.3.2 光谱处理

红外光谱数据通过OMNIC软件自动扣除溴化钾背景光谱,对得到的红外光谱进行自动基线校正和自动平滑。

1.3.3 二维相关数据处理

采用日本关西学院大学 Shigeaki Morita 和 Yukihiro Ozaki 设计的 2D Shige 软件进行相关运算,绘制等高线图,得到二维相关图;采用 Matlab7.0 和 origin8.0 软件进行数据处理和作图。由于在二维相关图中,无论同步还是异步谱图中均存在对称或反对称的关系,因此仅讨论局部区域。

2 结果与分析

2.1 30℃处理下 β -胡萝卜素的红外光谱图

由图1所示, β -胡萝卜素的主要吸收峰有:966 cm⁻¹、1 362 cm⁻¹、1 445 cm⁻¹、1 556 cm⁻¹、2 852 cm⁻¹、2 911 cm⁻¹、2 949 cm⁻¹和3 027 cm⁻¹。966 cm⁻¹归属于反式共轭烯烃—CH=CH—面外弯曲振动,1 362 cm⁻¹和1 445 cm⁻¹为烯烃C—H基团对称

和反对称的弯曲振动的吸收峰, $1\ 556\ \text{cm}^{-1}$ 对应于芳香环骨架振动, $2\ 852\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 911\ \text{cm}^{-1}$ 为亚甲基 C—H 对称和反对称伸缩振动的吸收峰, $2\ 949\ \text{cm}^{-1}$ 为甲基 C—H 反对称伸缩振动吸收峰, $3\ 027\ \text{cm}^{-1}$ 归属于 =C—H 的伸缩振动。光谱图说明该 β -胡萝卜素属于全反式异构体。

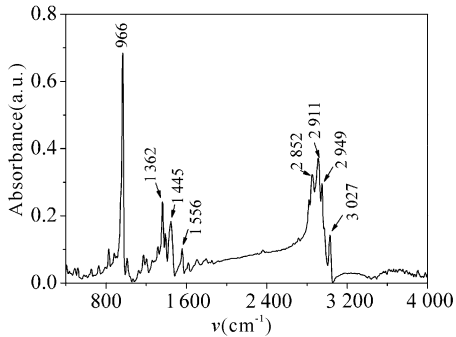


图 1 β -胡萝卜素在 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱图

Fig. 1 β -carotene spectrum by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the spectral range $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$

2.2 不同温度处理下 β -胡萝卜素的一维红外光谱和二阶导数谱

由图 2 显示,随着处理温度的升高, β -胡萝卜素红外光谱的吸收峰的位置和强度没有产生明显的变化,不同温度之间峰型和峰强差异很小,不易分辨。

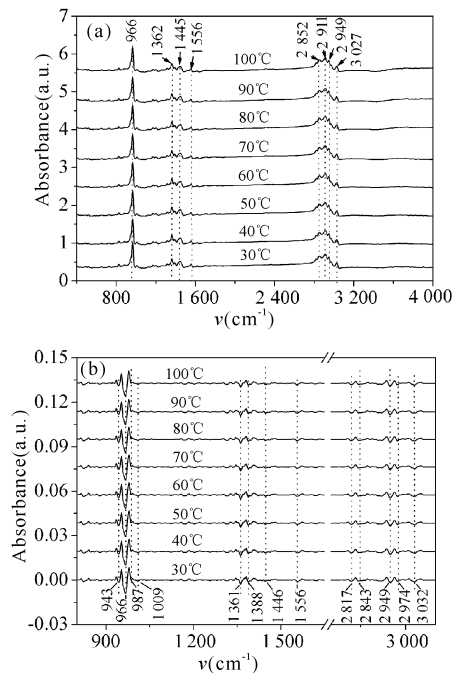


图 2 不同温度处理下 β -胡萝卜素的一维红外光谱图(a)及其二阶导数红外光谱图(b)

Fig. 2 Conventional FTIR spectra(a) and second derivative FTIR spectra(b) of β -carotene at different treated temperature

由于氧化的 β -胡萝卜素红外光谱图会出现 $3\ 435\ \text{cm}^{-1}$ (—OH 伸缩振动)、 $1\ 718\ \text{cm}^{-1}$ (“—CH₂—CO—CH₂—”中 C=O 的特征吸收)、 $1\ 165\ \text{cm}^{-1}$ (—C—O—C—的特征吸收) 等较强的吸收峰^[7], 而图 2 没有出现这几个较强的吸收峰, 说明在 $30\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度变化范围内, β -胡萝卜素没有发生氧化作用。由于施加的温度变化是一种微扰, 会改变样品分子内或分子间的相互作用, 影响分子各基团的振动频率与振动耦合作用^[13], 但是其变化非常小, 因此一维的红外光谱图和二阶导数谱图都很难体现出来。

2.3 不同温度处理下 β -胡萝卜素二维相关图谱

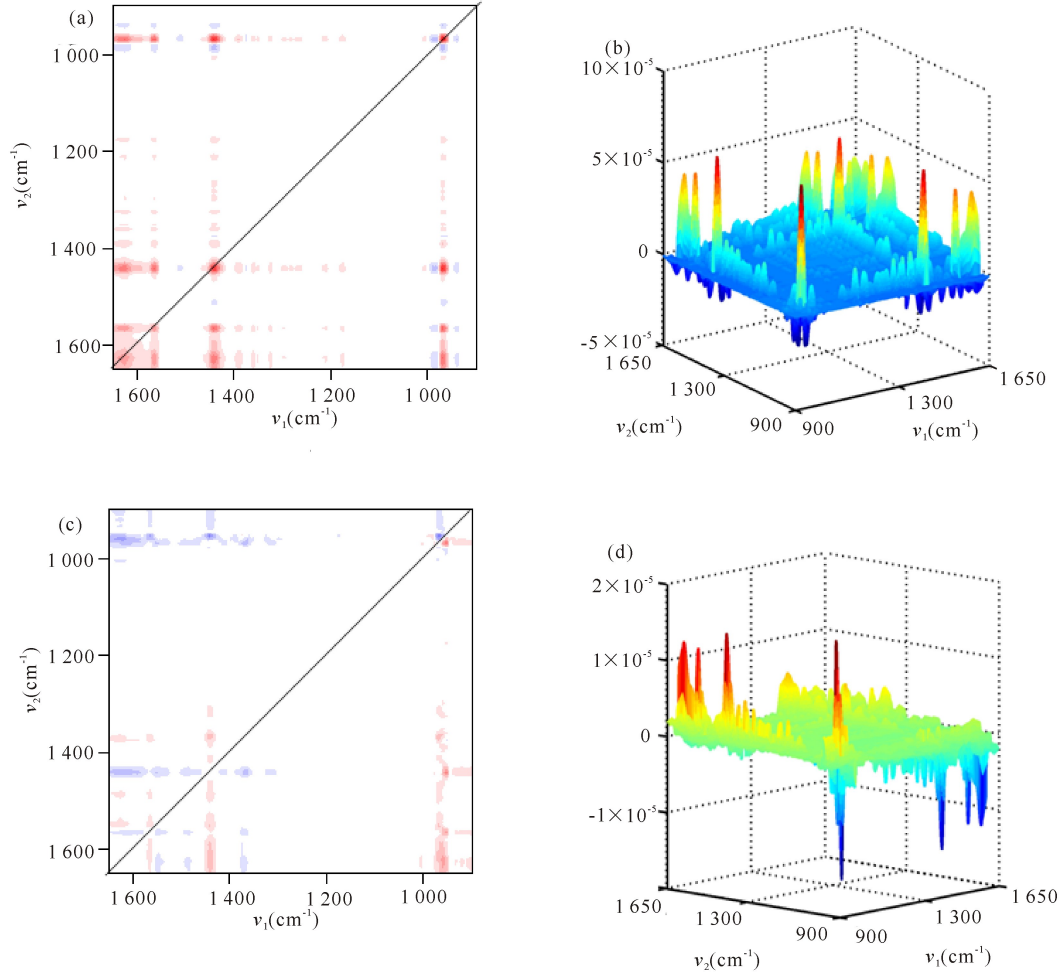
由图 3、图 4 显示, 同步相关图谱对角线上的峰为自动峰, 在非对角线上的峰为交叉峰; 而异步相关图中不存在自动峰, 只有交叉峰。另外, 图中显示红色相关强度区域为正相关峰, 蓝色相关强度区域为负相关峰, 文中只讨论二维相关图谱的右下角区域。

在图 3 的同步图(a,b)中, 对角线上出现 3 个自动峰, 它们分别位于 $968\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 564\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现; 其中, $968\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$ 处的自动峰较强, 这说明这两个吸收峰对应的基团对温度变化比较敏感; 同时, 这 3 个吸收峰两两之间的交叉峰均为正交叉峰。此外, 还出现了 $(1\ 564\ \text{cm}^{-1}, 1\ 622\ \text{cm}^{-1})$, $(1\ 442\ \text{cm}^{-1}, 1\ 622\ \text{cm}^{-1})$, $(968\ \text{cm}^{-1}, 1\ 622\ \text{cm}^{-1})$ 这 3 个正交叉峰, 其中 $968\ \text{cm}^{-1}$ 为反式共轭烯烃 C—H 面外弯曲振动吸收峰, $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$ 归属烯烃 C—H 基团反对称弯曲振动, $1\ 564\ \text{cm}^{-1}$ 归属芳香环骨架振动, $1\ 622\ \text{cm}^{-1}$ 为 C=C 伸缩振动吸收峰, 这提示了随着温度的变化这 4 个吸收峰的光谱强度的变化为正相关性。值得注意的是, 在红外一维图出现的 $1\ 362\ \text{cm}^{-1}$ 峰在同步图上没有出现自动峰, 表明温度升高过程对其所对应的基团的构象影响不大。

根据 Noda 规则^[11], 若同步图中的交叉峰(ν_1 , ν_2)为正峰, 异步图中相应的交叉峰(ν_1 , ν_2)也为正峰, 说明 ν_1 处对应的基团先于 ν_2 处对应的基团发生光谱强度变化; 若异步图中相应的交叉峰(ν_1 , ν_2)为负峰, 则说明 ν_2 处对应的基团先于 ν_1 处对应的基团发生光谱强度变化。而当同步图中的交叉峰(ν_1 , ν_2)为负峰时, 以上的规则正好相反。在图 3 中的异步图(c,d)中显示, $(968\ \text{cm}^{-1}, 1\ 442\ \text{cm}^{-1})$, $(968\ \text{cm}^{-1}, 1\ 564\ \text{cm}^{-1})$, $(968\ \text{cm}^{-1}, 1\ 622\ \text{cm}^{-1})$, $(1\ 442\ \text{cm}^{-1}, 1\ 622\ \text{cm}^{-1})$, $(1\ 564\ \text{cm}^{-1}, 1\ 622\ \text{cm}^{-1})$ 为正交叉峰, 在同步图中它们也为正交叉峰, 表明了 $968\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰的吸收振动变化先于 $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 564\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 622\ \text{cm}^{-1}$ 峰; $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$ 峰吸收振动变化先于 $1\ 564\ \text{cm}^{-1}$ 和

1 622 cm^{-1} 峰; 1 564 cm^{-1} 峰吸收振动变化先于 1 622 cm^{-1} 峰。由此认为在升温过程中,反式共轭烯烃 C—H 面外弯曲振动的变化快于烯烃 C—H 基团反对称弯曲振动,这两者的变化快于芳香环骨架振动和烯烃 C=C 伸缩振动,而芳香环骨架振动的变化快于烯烃 C=C 伸缩振动的变化。此外,在异步图中还

出现其它交叉峰,如(968 cm^{-1} , 1 363 cm^{-1}), (1 442 cm^{-1} , 1 485 cm^{-1}) 正交叉峰和(1 550 cm^{-1} , 1 622 cm^{-1}) 负交叉峰,但是与之相应的同步图中没有出现对应的交叉峰,认为它们在升温过程中以不同速率变化,不能确定它们的变化关系。



光谱范围:900~1 650 cm^{-1} ;处理温度范围:30~100 $^{\circ}\text{C}$

Spectrum range from 900~1 650 cm^{-1} ; Temperature range from 30~100 $^{\circ}\text{C}$

图 3 不同温度处理下 β -胡萝卜素的同步(a)、异步(c)二维相关光谱图及同步(b)、异步(d)立体相关图

Fig. 3 Synchronous (a) and asynchronous (c) 2D correlation spectra and synchronous (b) and asynchronous (d) fishnet spectra (3D) of β -carotene

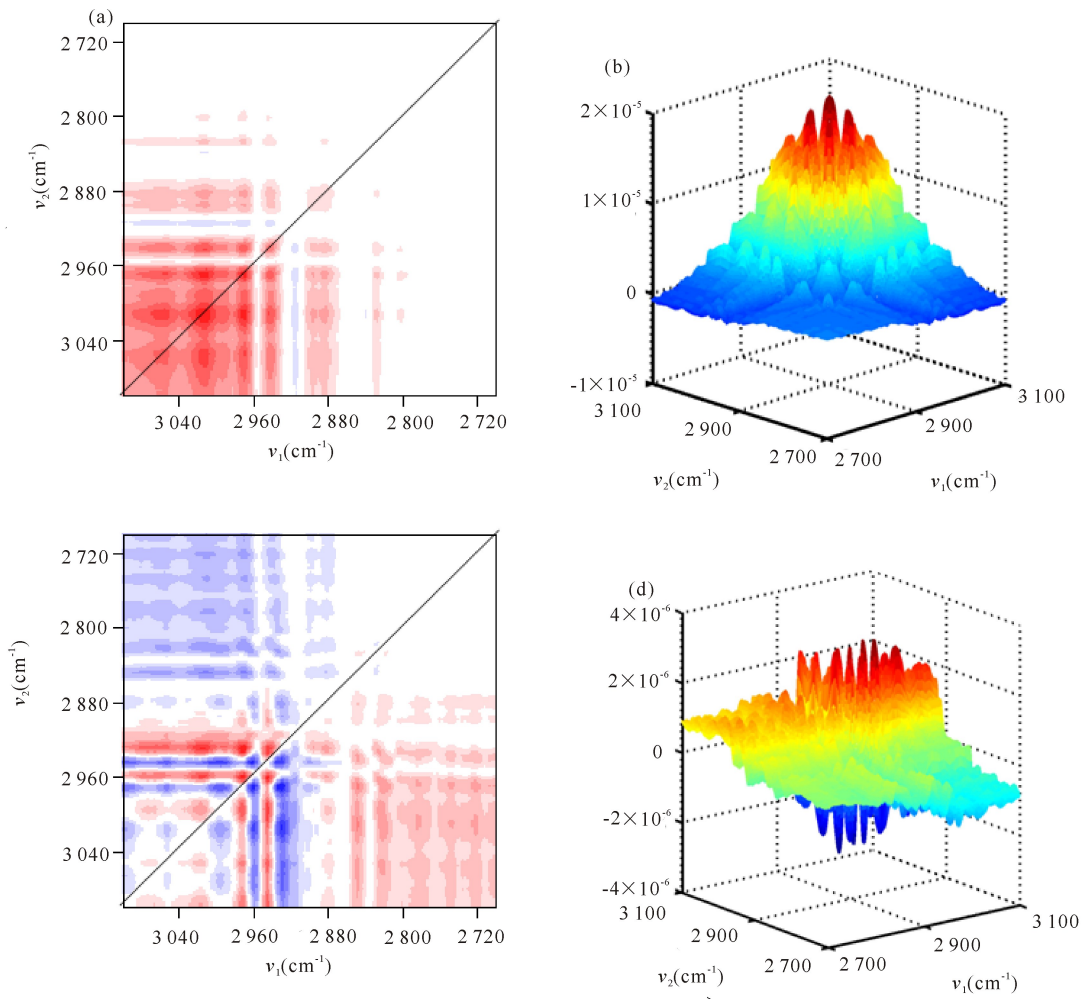
由图 4 中的同步图(a、b)显示,在 2 887 cm^{-1} 、2 941 cm^{-1} 、2 966 cm^{-1} 、3 012 cm^{-1} 和 3 060 cm^{-1} 附近出现自动峰,其中 2 966 cm^{-1} 和 3 012 cm^{-1} 峰的自动峰较强,表明这两个吸收峰对应的基团对温度变化较为敏感。并且,这 5 个吸收峰两两之间的交叉峰均为正交叉峰,说明随着温度的变化这 5 个吸收峰的光谱强度的变化均为正相关性。2 941 cm^{-1} 为亚甲基 C—H 反对称伸缩振动吸收峰,2 887 cm^{-1} 和 2 966 cm^{-1} 归属甲基 C—H 对称和反对称伸缩振动吸收峰,3 012 cm^{-1} 对应烯烃 C—H 的对称伸缩振动吸收峰,3 060 cm^{-1} 为烯烃 C—H 的反对称伸缩振动吸

收峰。

图 4 中的异步图(c、d)中显示,(2 887 cm^{-1} , 2 966 cm^{-1}), (2 887 cm^{-1} , 3 012 cm^{-1})和(2 887 cm^{-1} , 3 060 cm^{-1})都为正交叉峰,在同步图中相应的交叉峰也为正交叉峰,这说明了 2 887 cm^{-1} 吸收峰的振动变化快于 2 966 cm^{-1} 、3 012 cm^{-1} 和 3 060 cm^{-1} ,但是(2 887 cm^{-1} , 2 941 cm^{-1})为负交叉峰,其在同步图中相应的交叉峰为正交叉峰,这认为 2 887 cm^{-1} 的吸收峰振动变化慢于 2 941 cm^{-1} ; (2 941 cm^{-1} , 2 966 cm^{-1}), (2 941 cm^{-1} , 3 012 cm^{-1}), (2 941 cm^{-1} , 3 060 cm^{-1})均为正交叉峰,在同步图

中相应的交叉峰也为正交叉峰,表明 $2\ 941\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰振动变化快于 $2\ 966\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 012\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 060\ \text{cm}^{-1}$; 而 $(2\ 966\ \text{cm}^{-1}, 3\ 012\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(2\ 966\ \text{cm}^{-1}, 3\ 060\ \text{cm}^{-1})$ 的交叉峰为负交叉峰,在同步图中相应的交叉峰却为正交叉峰,说明了 $2\ 966\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰振动变化慢于 $3\ 060\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 012\ \text{cm}^{-1}$; $(3\ 012\ \text{cm}^{-1}, 3\ 060\ \text{cm}^{-1})$ 的交叉峰为正交叉峰,在同步图

中 $(3\ 012\ \text{cm}^{-1}, 3\ 060\ \text{cm}^{-1})$ 交叉峰也为正交叉峰,表明 $3\ 012\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰振动变化快于 $3\ 060\ \text{cm}^{-1}$ 。因此认为在升温过程,亚甲基热运动引起的光谱变化快于甲基,而低波数的甲基碳氢对称伸缩振动的光谱变化快于高波数的甲基反对称伸缩振动,而烯烃碳氢对称伸缩振动热运动引起的光谱变化快于烯烃碳氢反对称伸缩振动。



光谱范围: $2\ 700\sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$; 处理温度范围: $30\sim 100\ ^\circ\text{C}$

Spectrum range from $900\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$; Temperature range from $30\sim 100\ ^\circ\text{C}$

图 4 不同温度处理下 β -胡萝卜素的同步(a)、异步(c)二维相关光谱图及同步(b)、异步(d)立体相关图

Fig. 4 Synchronous (a) and asynchronous (c) 2D correlation spectra and synchronous (b) and asynchronous (d) fishnet spectra (3D) of β -carotene

3 结论

本研究采用傅里叶变换红外光谱法结合二维相关光谱分析技术,研究 β -胡萝卜素在 $30\sim 100\ ^\circ\text{C}$ 变温微扰过程中的动态光谱变化。研究表明,在 $30\sim 100\ ^\circ\text{C}$ 升温过程中, β -胡萝卜素吸收峰在一维红外光谱和二阶导数谱中没有明显地变化,表明胡萝卜素 $30\sim 100\ ^\circ\text{C}$ 升温过程中没有发生氧化反应,但是构象发生了变化。二维相关分析显示, $968\ \text{cm}^{-1}$ (反式共

轭烯烃 C—H 面外弯曲振动), $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$ (烯烃 C—H 基团反对称弯曲振动), $2\ 966\ \text{cm}^{-1}$ (甲基 C—H 反对称伸缩振动) 和 $3\ 012\ \text{cm}^{-1}$ (烯烃 C—H 的对称伸缩振动) 这些吸收峰的光谱变化对温度比较敏感。在微扰过程中,不同基团变化的先后顺序为: 反式共轭烯烃 C—H 面外弯曲振动的变化快于烯烃 C—H 基团反对称弯曲振动,这两者的变化快于芳香环骨架振动和烯烃 C=C 伸缩振动,而芳香环骨架振动的变化快于烯烃 C=C 伸缩振动的变化; 亚甲基热运动引起的光谱变化快于甲基的,而低波数的甲基碳氢对称伸

缩振动的光谱变化快于高波数的甲基反对称伸缩振动,而烯烃碳氢对称伸缩振动热运动引起的光谱变化快于烯烃碳氢反对称伸缩振动。这表明在微扰作用下利用二维相关分析可以提高谱图的分辨率,这为β胡萝卜素在升温过程中构象变化的机理提供实验基础。此外,在30~100℃变温微扰过程中,β胡萝卜素分子没有发生氧化反应,只是构象发生了变化,对其生理活性是否发生改变,有待下一步研究。

参考文献:

[1] FAURE H, GALABERT G, LE M G, et al. Carotenoids: Metabolism and physiology[J]. *Annales De Biologie Clinique*, 1999, 57: 169-183.

[2] MARTIN K R, FAILLA M L, SMITH J C. Beta-carotene and lutein protect HepG2 human liver cells against oxidant-induced damage[J]. *The Journal of Nutrition*, 1996, 126(9): 2098-2106.

[3] STEINMETZ K A, POTTER J D. Vegetables, fruit, and cancer prevention; A review [J]. *Journal of the American Dietetic Association*, 1996, 96: 1027-1039.

[4] GAZIANO J M, MANSON J E, BERING J E, et al. Dietary antioxidants and cardiovascular disease[J]. *Annals of New York Academy of Sciences*, 1992, 669: 249-259.

[5] 宋建婷, 周光宏. β-胡萝卜素的营养研究进展[J]. *四川畜牧兽医*, 2002, 29(5): 89-92.

SONG J T, ZHOU G H. Advance of the nutrition of β-carotene [J]. *Sichuan Animal and Veterinary Sciences*, 2002, 29(5): 89-92.

[6] QIU D, CHEN Z R, LI H R. Effect of heating on solid β-carotene[J]. *Food Chemistry*, 2009, 112: 344-349.

[7] 仇丹, 陈志荣, 李浩然. 热处理过程中β-胡萝卜素的副产物分析[J]. *食品科学*, 2008, 29(10): 444-448.

QIU D, CHEN Z R, LI H R. Analysis of β-carotene by-products during thermal processing[J]. *Food Science*, 2008, 29(10): 444-448.

[8] 曲冠男, 李硕, 孙美娇, 等. 温度对β-胡萝卜素结构有序的影响[J]. *物理学报*, 2013, 62(7): 417-422.

QU G N, LI S, SUN M J, et al. Temperature effects on structural order of all-trans-β-carotene[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(7): 417-422.

[9] 李硕, 孙尚, 里佐威, 等. β-胡萝卜素分子的黄琨因子的

温度特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(9): 2311-2314.

LI S, SUN S, LI Z W, et al. Temperature characteristics of Huang-Kun factor of all-trans-β-carotene[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(9): 2311-2314.

[10] 仇丹, 陈志荣, 李浩然. β-胡萝卜素异构体的定性分析[J]. *食品科学*, 2008, 29(4): 50-53.

QIU D, CHEN Z R, LI H R. Qualitative analysis of β-carotene isomers[J]. *Food Science*, 2008, 29(4): 50-53.

[11] NODA I, OZAKI Y. Two-Dimensional Correlation Spectroscopy-Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy[M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004: 15-35, 231-241.

[12] 戴传勇, 隆玉杰, 银胜高, 等. 维C银翘片的红外光谱学研究[J]. *广西科学*, 2014, 21(3): 275-278.

DAI C Y, LONG Y J, YIN S G, et al. Study on infrared spectrum of Vc yinqiao tablets[J]. *Guangxi Sciences*, 2014, 21(3): 275-278.

[13] 袁波, 赵海鹰, 黄梅珍, 等. 用二维相关红外光谱研究蛋白质分子的热动力学过程[J]. *红外与毫米波学报*, 2004, 23(3): 213-216.

YUAN B, ZHAO H Y, HUANG M Z, et al. Studies on thermal dynamics of protein by two-dimensional correlation infrared spectroscopy[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2004, 23(3): 213-216.

[14] 华瑞, 孙素琴, 周群, 等. 抗坏血酸升温氧化过程的二维相关红外光谱分析[J]. *分析化学*, 2003, 31(2): 134-138.

HUA R, SUN S Q, ZHOU Q, et al. Two-dimensional correlation analysis of oxidation process of ascorbic acid at different temperature by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003, 31(2): 134-138.

[15] 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: 38.

SUN S Q, ZHOU Q, CHEN J B. Analysis of Traditional Chinese Medicine by Infrared Spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 38.

(责任编辑: 竺利波)