

# 维生素 C 对奶粉化学振荡体系的扰动性研究

马永杰<sup>1</sup> 包洪亮<sup>1</sup> 王瑞杰<sup>1</sup> 王立业<sup>1</sup> 娄文娟<sup>2</sup> 董文宾<sup>3</sup>

(1. 洛阳师范学院食品与药品学院, 洛阳 471934; 2. 河南科技学院食品学院, 新乡 453003;

3. 陕西科技大学化学与化工学院, 西安 710021)

**摘要:** 研究了维生素 C 对  $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 - \text{NaBrO}_3 - \text{丙二酸}$  化学振荡系统振荡的影响规律。以奶粉与纯水空白样为检测样本, 将检测样本加入反应池后进行数据采集, 当振荡曲线平稳进行到 8 min 时, 分别加入不同质量的维生素 C, 考察维生素 C 添加量对相应振荡图谱直观信息与特征参数的影响。结果表明: 当每克奶粉中维生素 C 添加量大于 0.001 5 g 时, 奶粉与纯水空白样的直观图谱及部分特征参数均变化较为明显, 尤其当维生素 C 添加量大于 0.010 6 g 时, 奶粉振荡图谱的特征参数干扰后的最大振幅基本不变, 振荡状态基本停止。随着不同添加量维生素 C 的加入, 空白样品化学振荡图谱存在一定的差异, 当维生素 C 添加量大于 0.020 3 g 时, 干扰后的最大振幅基本达到平稳状态, 而干扰后的峰谷电位则随着维生素 C 添加量的逐渐增加而降低, 当维生素 C 添加量大于等于 0.025 4 g 时, 干扰后的峰谷电位基本不再发生变化。本研究可为奶粉样本中维生素 C 含量的定性与定量检测分析提供理论依据。

**关键词:** 奶粉; 维生素 C; 化学振荡; 扰动性

中图分类号: TS252.51

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2021)07-0351-07

OSID:



## Disturbance of Vitamin C on Chemical Oscillation System of Milk Powder

MA Yongjie<sup>1</sup> BAO Hongliang<sup>1</sup> WANG Ruijie<sup>1</sup> WANG Liye<sup>1</sup> LOU Wenjuan<sup>2</sup> DONG Wenbin<sup>3</sup>

(1. College of Food and Drug, Luoyang Normal University, Luoyang 471934, China

2. School of Food Science, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The effect of vitamin C on the oscillation of  $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 - \text{NaBrO}_3 - \text{malonic acid}$  chemical oscillation system was studied. The blank samples of milk powder and pure water were taken as test samples, and the data were collected by clicking the menu. When the oscillation curve was smooth for 8 min, different amounts of vitamin C were added to investigate the influence of each amount of vitamin C on the visual information and characteristic parameters of the corresponding oscillation spectrum. The results showed that when the amount of vitamin C was more than 0.001 5 g per gram milk powder, the visual spectrum and some characteristic parameters of milk powder and pure water blank samples were changed significantly, especially when the amount of vitamin C was more than 0.010 6 g, the maximum amplitude of characteristic parameters of milk powder oscillation spectrum after interference was basically unchanged, and the oscillation state basically stopped. For the interference of vitamin C to the blank sample, when the vitamin C content was greater than 0.020 3 g, the maximum amplitude after interference basically reached a stable state, and the peak valley potential after interference was decreased with the gradual increase of vitamin C content. When the vitamin C content was greater than or equal to 0.025 4 g, the peak valley potential after interference basically did not change. The research result provided a theoretical basis for the qualitative and quantitative analysis of vitamin C content in milk powder samples.

**Key words:** milk powder; vitamin C; chemical oscillation; disturbance

收稿日期: 2021-03-16 修回日期: 2021-04-06

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(21B550004)和河南省科技攻关项目(182102310668, 202102110103)

作者简介: 马永杰(1979—), 女, 讲师, 博士, 主要从事食品检测技术、农产品加工及功能食品材料研究, E-mail: mayongjie113@163.com

## 0 引言

作为一种动力学指纹图谱,化学振荡体系是在非平衡化学理论上建立的,该图谱反映的特征信号曲线能够提供比较丰富的信息,在分析化学中具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。自然科学中存在的多数非线性现象可以直观地通过化学振荡反应表现出来,因此,对其理论研究及应用得到了快速发展。

近年来,在各个领域中,用化学振荡体系进行定量或定性检测分析,主要基于被测物质的添加量与化学振荡图谱信号信息(如特征参数诱导时间、振荡周期、最大振幅、停振时间等)之间存在某种关系,当被测物质加入后,指纹图谱的部分特征信号参数发生某种规律性改变,据此可以对被测物质进行分析与检测。目前,关于化学振荡体系的反应机理<sup>[2]</sup>和应用<sup>[3-7]</sup>,国内已有许多研究报道<sup>[8-10]</sup>。但关于化学振荡体系的扰动性研究,尤其在乳品质控中的应用,研究较少。

乳及乳制品不仅可以为人类提供丰富的营养物质,还可以预防营养素缺乏现象,如钙、蛋白质、维生素族的缺乏等,其中的活性肽、蛋白质及其他营养成分对机体也有一定的调节作用<sup>[11]</sup>。目前,乳品消耗在逐年增加,其中婴幼儿奶粉已成为我国乳品消费中增长速度较快的产品之一<sup>[12]</sup>。而维生素是人体和动物正常新陈代谢所必需的微量营养素<sup>[13]</sup>,具有易被氧化、可与细胞间质结合、促进胶原合成、防止牙齿和毛细血管破损等功能<sup>[14-17]</sup>。

在化学振荡体系中,随着时间的变化,物质的组分浓度、反应速率及其他变量等会发生某种规律性的变化,当把干扰物质加入体系时,如果其中某一基元的反应发生变化,则振荡曲线的外观形状就会相应发生改变,这一结果可作为分析检测中应用的参考与依据。本文以婴幼儿奶粉为被测样本,采用 $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4-\text{NaBrO}_3$ -丙二酸化学振荡体系对样本进行分析,通过不同添加量的维生素 C 对振荡图谱信号进行干扰,促使参加反应的底物浓度发生改变,同时,样品中与底物共存的其他化学物质对振荡反应产生的阻碍以及对其干扰的能力也会发生相应变化,从而促进图谱的特征参数峰谷电位、停波时间、波动寿命、干扰后的最大振幅等发生改变。本文旨在研究奶粉生产过程中,当维生素 C 含量超标或不足时,可以通过维生素 C 对化学振荡体系的干扰进行辨别,从而保证奶粉在线生产质量。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂和仪器

实验所用的 1.00 mol/L 硫酸、1.00 mol/L 丙二酸、0.01 mol/L 溴化钠、0.80 mol/L 溴酸钠、0.05 mol/L 硫酸铈铵及维生素 C 均为分析纯,购于天津市福晨化学试剂厂,水为二次蒸馏水。

所用婴幼儿配方奶粉,以下简称“奶粉”,购于洛阳市当地超市。奶粉 1:维生素 C 含量在标准范围内的合格奶粉;奶粉 2 与奶粉 3:生产过程中添加维生素 C 超标的合格奶粉。

仪器包括:MZ-1B-2 型非线性化学指纹图谱测定仪,湖南尚泰测控科技有限公司;217 型复合甘汞电极,213 型金属铂电极,BS 224 S 电子天平,上海精密科学仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 化学振荡体系指纹图谱的测定

取 1.00 g 奶粉 1 样品,加入到反应池中,再分别加入 1.00 mol/L 丙二酸溶液 10.00 mL,1.00 mol/L 硫酸溶液 25.00 mL,0.01 mol/L 溴化钠溶液 1.00 mL,0.05 mol/L 硫酸铈铵溶液 3.00 mL 和蒸馏水 15.00 mL。将反应池盖子盖上,打开非线性化学指纹图谱测定仪开关,将温度与恒速搅拌速度分别设定为 50℃ 和 800 r/min,之后点击计算机上的采集系统菜单,开始采集数据,搅拌到 3.00 min 时,用移液枪迅速加入 0.80 mol/L 溴酸钠溶液 5.00 mL,当振荡曲线进入平稳状态后,在 8 min 时,分别加入不同质量的维生素 C,对图谱信号进行干扰。记录  $E-t$  曲线至电位  $E$  不再随时间  $t$  变化为止。

#### 1.2.2 干扰样品的准备

维生素 C 对奶粉 1 样本化学振荡体系的干扰:分别称取维生素 C 0.000 1、0.000 5、0.000 8、0.001 0、0.001 2、0.001 5、0.010 6、0.020 3、0.025 4 g。

维生素 C 对空白样纯水化学振荡体系的干扰:分别称取维生素 C 0.001 0、0.001 5、0.010 6、0.020 3、0.025 4 g。

当振荡曲线进入平稳状态后,在 8 min 时,分别加入以上不同质量的维生素 C,对奶粉样本与空白样纯水的化学振荡指纹图谱信号进行干扰,以考察不同质量的维生素 C 对相应振荡图谱的影响。

### 1.3 维生素 C 干扰的奶粉化学振荡指纹图谱的基本信息

化学振荡指纹图谱包括许多信息,如直观信息诱导曲线、波峰形状、波动曲线等<sup>[10]</sup>,可量化信息如诱导时间  $t_{ind}$ 、峰谷时间  $t_{can}$ 、峰谷电位  $E_{can}$ 、干扰后的峰谷电位  $E'_{can}$ 、峰顶电位  $E_{pet}$ 、峰顶时间  $t_{pet}$ 、最大振

幅  $\Delta E_{\max}$ 、干扰后的最大振幅  $\Delta E'_{\max}$ 、波动寿命  $t_{und}$ 、停波时间  $t_{une}$ 、波数  $n_{wav}$  等,具体信息的含义参见文献[18],如用 0.010 4 g 维生素 C 干扰的奶粉 1 化学振荡指纹图谱的相关特征信息如图 1 所示,图中  $e-f$  为诱导曲线; $f-g$  为波动曲线; $g-h$  为停波曲线; $e$  和  $h$  分别为化学振荡反应的起点和终点。

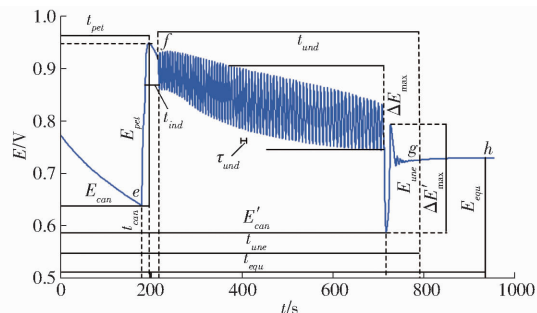


图 1 0.010 4 g 维生素 C 干扰的奶粉 1 化学振荡指纹图谱的基本特征信息

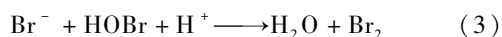
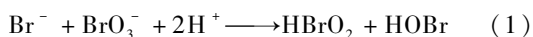
Fig. 1 Basic characteristic information of chemical oscillation fingerprint of milk powder 1 interfered by 0.010 4 g vitamin C

## 2 化学振荡图谱的基本振荡现象

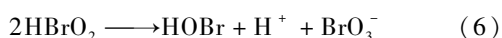
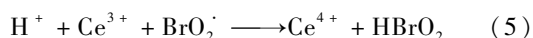
本文的化学振荡体系是在封闭体系中进行的,随着物质的消耗和时间的推移,由于体系的封闭性,外界新物质不能进入体系内,于是进入平衡态,振荡行为最终停止。维生素 C 对奶粉 1 化学振荡图谱的干扰,其整体图如图 2a 所示,图 2b 为部分图。当奶粉 1 被加入到反应池并加入溴酸钠溶液后,结果发现,电势迅速上升,溶液由无色变为浅黄色,同时有气体  $\text{Br}_2$  排出,图谱进入诱导期,经过诱导期大概 220 s 后,电势下降,图谱进入振荡期,振荡波谱、振荡周期比较平稳,振荡周期波动轨迹如图 2b 所示。

化学振荡体系的反应过程如下:

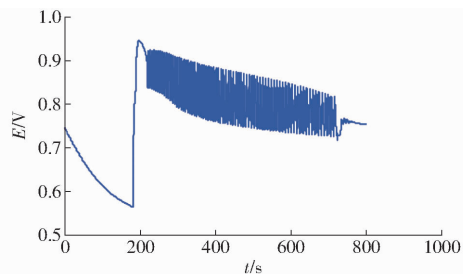
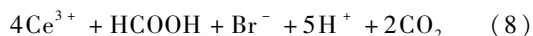
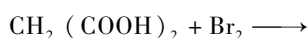
过程 I



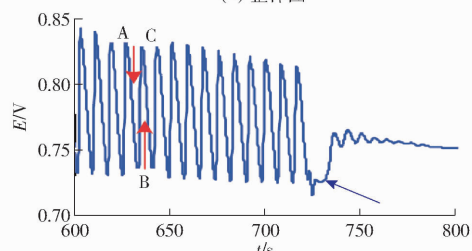
过程 II



过程 III



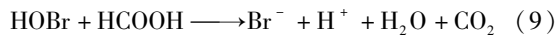
(a) 整体图



(b) 部分图

图 2 0.001 0 g 维生素 C 对奶粉 1 化学振荡指纹图谱的干扰

Fig. 2 Interference of 0.001 0 g vitamin C on chemical oscillation fingerprint of milk powder 1



在反应过程 I 中,由于反应是在酸性介质中进行,在催化剂硫酸铈铵的作用下, $\text{BrO}_3^-$  参与氧化还原反应,溴离子被消耗, $\text{HBrO}_2$  被积累,同时有气体溴产生。随着反应时间的延长,溴离子在体系中逐渐变稀薄<sup>[10,19]</sup>。当溴离子浓度低于临界浓度时,过程 II 将控制整个振荡反应。图 2b 显示了从振荡曲线的位置 A 到位置 B 的过程。在这个过程中, $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{HOBr}$  被积累, $\text{HBrO}_2$  是一种重要的中间产物,它控制着过程 B 到 C 的转换,同时铈离子从  $\text{Ce}^{4+}$  转变为  $\text{Ce}^{3+}$  离子,溶液颜色从点 A 到点 B 变为无色。 $\text{Br}_2$  和  $\text{HOBr}$  的积累将引发过程 III,但大量  $\text{Br}_2$  的存在,使  $\text{HBrO}_2$  的积累受到阻碍,而丙二酸分子结构中的亚甲基,由于受到两个羧基的活化,可与  $\text{Br}_2$  发生反应,即在酸性介质中,丙二酸可以在体系中把  $\text{Br}_2$  除去,从而在过程 III 再生  $\text{Br}^-$ 。从过程 B 到过程 C,溶液颜色变为浅黄色。下一个循环将在  $\text{Br}^-$  再次累积时开始。通过 3 个过程的循环运动,形成振荡反应,同时溶液的颜色在浅黄色与无色之间做周期性交换,整个振荡反应过程中有气泡产生,说明振荡过程有气体二氧化碳生成<sup>[20-22]</sup>。

当振荡曲线进入平稳状态后,在 8 min 时,向体系中加入 0.001 0 g 维生素 C,一种新的振荡现象发生,如图 2b 所示,电势陡然下降,振幅与振荡周期发生改变后,振荡周期突然又变短,紧接着振荡周期越来越短,振幅相应逐渐变小,最后振荡状态停止,达到平衡状态。从另外一个角度分析,维生素 C 具有很强的还原性,当维生素 C 被加入时,使反应底物

的质量发生改变,氧化还原反应速度变快,从而使振荡反应提前结束。实验结果说明,维生素 C 的加入,对整个振荡反应起到阻碍作用,从而使整个振荡反应很快进入平衡状态<sup>[23-24]</sup>。

### 3 试验结果分析

#### 3.1 维生素 C 对奶粉化学振荡体系的影响

将 1.00 g 奶粉 1 样本加入反应池后,点击菜单采集数据,当搅拌到 3.00 min 时用移液枪迅速加入 0.80 mol/L 溴酸钠溶液 5.00 mL,电势开始上升,图谱经过一段诱导期后,进入振荡状态。当振荡反应平稳一段时间后,在 8 min 时,将不同质量的维生素 C 分别加入到反应池里。随着加入维生素 C 质量的不同,相应的奶粉 1 化学振荡图谱存在一定的差异,此时溶液颜色在浅黄色与无色之间变化,具体图谱见图 3。当反应池中混合试剂及奶粉样品耗散完,振荡状态停止,未添加维生素 C 的图谱进入平衡状态。图 3 中,随着维生素 C 添加量的增加,奶粉 1 化学振荡图谱的特征参数峰谷电位、停波时间、波动寿命、波数  $n_{\text{wav}}$  及干扰后的最大振幅  $\Delta E'_{\text{max}}$  都发生较明显的变化,如图 4 所示。据文献[18]报道,部分中药与食品对化学振荡体系的反应,表现出阻尼特征,当被测物质的添加量过少或被测物质不同时,会使样品中参加反应的底物浓度逐渐变少,与底物共存物质的抑制作用减弱,诱发振荡反应所需时间会延长,振荡周期也会延长。通过图 4 可知,随着维生素 C 添加量的增加,反应底物浓度也在不断增加,不仅停波时间、波动寿命都逐渐缩短,波数也在减少,振荡结束时间也在提前。同时,在样品中,与底物共存的其它化学物质,在振荡反应中产生的阻碍作用与干扰的能力,也在明显增加,最终导致完全阻止振荡反应的发生<sup>[25]</sup>。

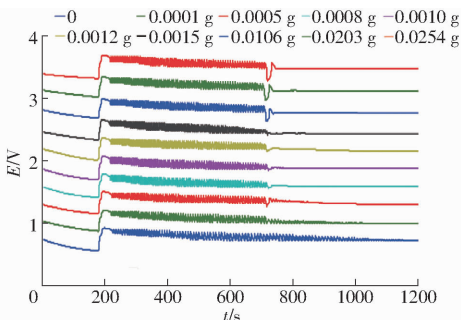


图 3 维生素 C 添加量对奶粉 1 化学振荡指纹图谱的影响

Fig. 3 Effect of different amounts of vitamin C on chemical oscillation fingerprint of milk powder 1

当维生素 C 添加量大于 0.001 5 g 时,特征参数波数基本消失,而干扰后的最大振幅逐渐增加,

当维生素 C 添加量为 0.010 6 g 时,干扰后的最大振幅基本不变,如图 4a 所示。随着维生素 C 添加量的逐渐增加,特征参数波动寿命和停波时间逐渐缩短,当维生素 C 添加量大于 0.010 6 g 时,两个特征参数均波动较小,振荡基本处于停止状态,如图 4b 所示。以上结论与图 3 直观图谱的变化趋势相吻合。

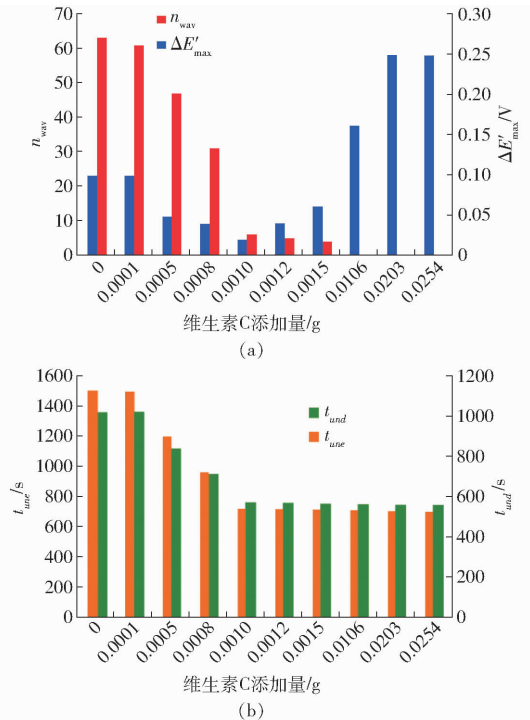


图 4 维生素 C 添加量对奶粉 1 化学振荡指纹图谱特征参数的影响

Fig. 4 Effect of different amounts of vitamin C on characteristic parameters of chemical oscillation fingerprint of milk powder 1

#### 3.2 维生素 C 对空白样化学振荡体系的影响

在封闭体系中,空白体系由“硫酸-丙二酸-溴酸钠-溴化钠-硫酸铈铵-水”组成,随着时间的推移和物质的消耗,外界新的物质不能进入体系中,最终进入平衡态,振荡行为基本停止。由图 5a 可知,整个振荡曲线先进入诱导期,振荡周期与振荡波谱变化较大,振幅不规则,最终导致整个振荡曲线不平稳。由于空白样水中耗散物质较少,不能使氧化还原反应在短时间内结束,从而使氧化还原反应的时间延长。整个振荡过程的反应机理如第 2 节所述。

当振荡曲线进入平稳状态后,在 8 min 时,向体系中加入 0.010 6 g 维生素 C,一种新的振荡现象同样发生,如图 5b 中箭头所示。当维生素 C 加入后,电势并没有陡然上升,而是振荡周期增长后,突然又变短,接着振荡周期又恢复原样,如图 5a 所示。

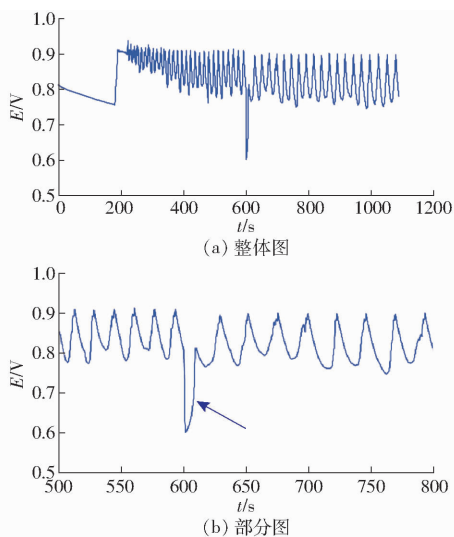


图 5 0.0106 g 维生素 C 对空白样干扰的化学振荡指纹图谱

Fig. 5 Chemical oscillation fingerprint of interference of 0.0106 g vitamin C on blank sample

### 3.3 维生素 C 添加量对空白样化学振荡体系的影响

将空白样蒸馏水 5.00 mL 加入反应池后,点击菜单采集数据,当搅拌到 3.00 min 时用移液枪迅速加入 0.80 mol/L 溴酸钠溶液 5.00 mL,电势开始上升,图谱同样经过一段诱导期后,进入振荡状态。当反应平稳进行一段时间后,在 8 min 时,向反应池里分别加入不同质量的维生素 C。随着加入维生素 C 质量的不同,相应的空白样品化学振荡图谱存在一定的差异,此时溶液颜色在浅黄色与无色之间变化,具体图谱见图 6。当反应池中混合试剂耗散完,振荡状态停止,图谱进入平衡状态。图 6 中分别用不同质量的维生素 C 去干扰,随着维生素 C 添加量的增加,空白样品化学振荡图谱的特征参数干扰后的峰谷电位和干扰后的最大振幅都发生较明显的变化,如图 7 所示。随着维生素 C 添加量的增加,反应底物浓度也在不断增加,同时,在样品中,与底物共存的其它化学物质,在振荡反应中产生的阻碍作用与干扰的能力,也在明显增加,如图 6 中 0.0254 g 维生素 C 添加量图谱所示,最终导致完全阻止振荡

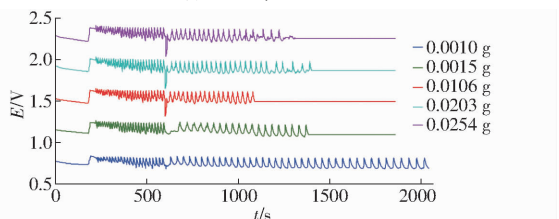


图 6 维生素 C 添加量对空白样化学振荡指纹图谱的影响

Fig. 6 Effect of different amounts of vitamin C on chemical oscillation fingerprint of blank sample

反应的发生<sup>[10]</sup>。

当维生素 C 添加量大于 0.0015 g 时,特征参数干扰后的最大振幅迅速上升,当维生素 C 添加量大于 0.0203 g 时,干扰后的最大振幅基本达到平稳状态,而干扰后的峰谷电位随着维生素 C 添加量的增加逐渐降低,当维生素 C 添加量大于等于 0.0254 g 时,干扰后的峰谷电位基本不再变化,如图 7 所示,该结论与图 6 直观图谱的变化趋势相吻合。

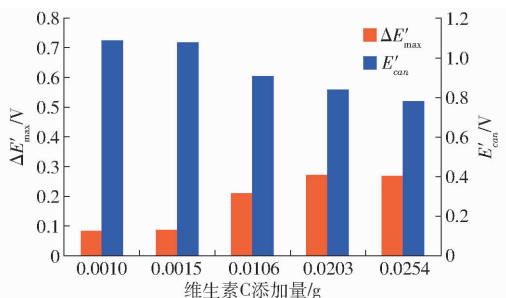


图 7 维生素 C 添加量对空白样化学振荡指纹图谱特征参数的影响

Fig. 7 Effects of different amounts of vitamin C on characteristic parameters of chemical oscillation fingerprint of blank samples

### 3.4 维生素 C 对化学振荡体系干扰在实际中的应用

为了充分保证婴儿配方食品的安全和营养,我国制订了专门针对婴幼儿配方食品的强制性国家标准,即 GB 10765—2010《食品安全国家标准 婴儿配方食品》,标准中详细规定了婴儿配方食品中各个营养素含量,其中就包括维生素 C。乳粉中维生素 C 含量特别少,因此,婴儿配方乳粉中必须通过添加维生素 C,来保证婴幼儿摄入足够的维生素 C。按照配方奶粉标准中规定,以每克奶粉中平均含有 0.0004 g 维生素 C 计算。在实际婴儿配方奶粉生产过程中,将添加维生素 C 含量超标的 1.00 g 奶粉 2 和 1.00 g 奶粉 3 样本分别加入反应池后,相应奶粉的特征参数干扰后的最大振幅、波动寿命和停波时间都会发生改变,具体数据如表 1 所示。通过该组数据表明,在奶粉生产过程中,当维生素 C 量超标或不足,可以通过维生素 C 对化学振荡体系的干扰进行辨别,从而保证奶粉在线生产过程中的质量。

表 1 维生素 C 对不同奶粉化学振荡体系干扰数据

Tab. 1 Interference data of vitamin C on different milk powder chemical oscillation systems

奶粉类别	维生素 C 添加量/g	$\Delta E'_{max}/V$	$t_{und}/s$	$t_{une}/s$
奶粉 2	0.0005	0.0392	542.785	856.722
奶粉 3	0.0005	0.0481	900.396	1125.198
奶粉 2	0.0010	0.0589	535.276	757.632
奶粉 3	0.0010	0.0195	541.398	762.601

## 4 结束语

本文通过不同质量的维生素 C 对奶粉与纯水空白样的化学振荡图谱进行干扰实验,结果表明,反应过程及机理基本一致,但对于不同的样本,由于参与反应的底物浓度存在差异,当分别加入不同质量的维生素 C 进行干扰时,奶粉与空白样的图谱都发生明显的变化。当每克奶粉中维生素 C 添加量大于 0.001 5 g 时,奶粉与纯水空白样的直观图谱及部分特征参数均变化较为明显,尤其当维生素 C 添加量大于 0.010 6 g 时,奶粉振荡图谱的特征参数干扰后的最大振幅基本不变,特征参数波动寿命和停波时间波动较

小,振荡状态基本停止。不同添加量的维生素 C 对空白样的干扰存在一定差异,当维生素 C 添加量大于 0.020 3 g 时,干扰后的最大振幅基本达到平稳状态,而干扰后的峰谷电位,则随着维生素 C 添加量的逐渐增加而降低,当维生素 C 添加量大于等于 0.025 4 g 时,干扰后的峰谷电位基本不再发生变化。其中特征参数干扰后的最大振幅变化、干扰后峰谷电位的变化、停波时间及波动寿命的变化规律可为奶粉中维生素 C 含量的定性与定量分析提供理论依据。通过实验发现,在奶粉生产过程中,当维生素 C 含量超标或不足,可以通过维生素 C 对化学振荡体系的干扰进行辨别,从而保证奶粉在线生产过程的质量。

## 参 考 文 献

- [1] FIELD R J, SCHNEIDER F W. Oscillating chemical reaction and nonlinear dynamics[J]. *Journal of Chemical Education*, 1989, 66(3): 195-204.
- [2] TAYLOR A F. Mechanism and phenomenology of an oscillating chemical reaction[J]. *Chaos*, 2002, 27(4): 247-325.
- [3] GAN N Q, CAI R X, LIN Z X. Determination of ascorbic acid based on asperoxidase oscillator reaction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 466(2): 257-260.
- [4] WANG J, YANG S T, CAI R X, et al. A new method for determination of uric acid by the lactic acid-acetone- $B_5O_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4$  oscillating reaction using the analyte pulse perturbation technique[J]. *Talanta*, 2005, 65(3): 799-805.
- [5] GAO J Z, REN J, YANG W, et al. Determination of caffeine using oscillating chemical reaction in a CSTR[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2003, 32(3): 393-400.
- [6] MA Y J, DONG W B, FAN C, et al. Identification of cow milk in goat milk by nonlinear chemical fingerprint technique[J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2017, 25(4): 751-758.
- [7] 马永杰,包洪亮,董文宾. 利用非线性化学指纹图谱法检测奶粉中掺杂的尿素含量[J]. *食品科学*, 2017, 38(16): 292-297.  
MA Yongjie, BAO Hongliang, DONG Wenbin. Determination of urea content in milk powder by nonlinear chemical fingerprint method[J]. *Food Science*, 2017, 38(16): 292-297. (in Chinese)
- [8] 马永杰,董文宾,樊成,等. 奶粉中钙含量的非线性化学指纹图谱法测定[J/OL]. *农业机械学报*, 2016, 47(1): 202-208.  
MA Yongjie, DONG Wenbin, FAN Cheng, et al. Determination of calcium content in milk powder based on nonlinear chemical fingerprint method[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2016, 47(1): 202-208. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20160126&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160126&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.01.026. (in Chinese)
- [9] FANG X Q, ZHANG T M, ZHAO Z, et al. Application of nonlinear chemical fingerprinting to identification, evaluation and clinical use of Glycyrrhiza[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(26): 2937-2944.
- [10] MA Y J, DONG W B, BAO H L, et al. Simultaneous determination of urea and melamine in milk powder by nonlinear chemical fingerprint technique[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221(4): 898-906.
- [11] 王颂萍,任发政,罗洁,等. 婴幼儿配方奶粉研究进展[J/OL]. *农业机械学报*, 2015, 46(4): 200-210.  
WANG Songping, REN Fazheng, LUO Jie, et al. Progress in infant formula milk powder[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(4): 200-210. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20150430&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150430&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.04.030. (in Chinese)
- [12] 马永杰,包洪亮,樊成,等. 动态指纹图谱技术检测奶粉中添加的糊精含量[J/OL]. *农业机械学报*, 2016, 47(6): 228-234,227.  
MA Yongjie, BAO Hongliang, FAN Cheng, et al. Detection of dextrin content in milk powder based on dynamic nonlinear chemical fingerprint method[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2016, 47(6): 228-234,227. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20160630&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160630&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.06.030. (in Chinese)
- [13] CORTÉS-HERRERA C, ARTAVIA G, LEIVA A, et al. Liquid chromatography analysis of common nutritional components, in feed and food[J]. *Foods*, 2019, 8(1):1.
- [14] 刘尧,熊苗苗,陈雅洁,等. 维生素 C 在疼痛治疗中的研究进展[J]. *中国医药导报*, 2018, 15(33):36-39.  
LIU Yao, XIONG Miaomiao, CHEN Yajie, et al. Research progress of vitamin C in pain treatment[J]. *China Medical Herald*, 2018, 15(33):36-39. (in Chinese)
- [15] 包美荣. 小儿维生素 C 缺乏症的临床治疗分析[J]. *世界最新医学信息文摘*, 2016, 16(99):110.  
BAO Meirong. Clinical analysis of vitamin C deficiency in children[J]. *World Latest Medicine Information*, 2016, 16(99): 110. (in Chinese)

- [16] 张坤英. 维持性血液透析患者血浆维生素C水平研究进展[J]. 中国血液净化, 2012, 11(2):88-91.  
ZHANG Kunying. Research progress of plasma vitamin C level in maintenance hemodialysis patients[J]. Chinese Journal of Blood Purification, 2012, 11(2):88-91. (in Chinese)
- [17] PACIOLLA C, FORTUNATO S, DIPIERRO N, et al. Vitamin C in plants: from functions to biofortification [J]. Antioxidants, 2019, 8(11):519.
- [18] ZHANG T, ZHAO Z, FANG X, et al. Determining method, conditional factors, traits and applications of nonlinear chemical fingerprint by using dissipative components in samples[J]. Science China Chemistry, 2011, 55(2): 285-303.
- [19] GAO J, WEI X, YANG W, et al. Determination of 1-naphthylamine by using oscillating chemical reaction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1-2): 67-72.
- [20] 杨树涛, 甘南琴, 林智信, 等. 用化学振荡(乳酸-丙酮- $\text{Br}_3\text{O}_3^- - \text{Mn}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系)“探针”检测谷胱甘肽的抗氧化效应[J]. 高等化学学报, 2002, 23(6): 1026-1029.  
YANG Shutao, GAN Nanqin, LIN Zhixin, et al. Determination of activity of antioxygenation of glutathione by the “probe” of the lactic acid(LA)-acetone(Act)- $\text{Br}_3\text{O}_3^- - \text{Mn}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$  oscillating system[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2002, 23(6): 1026-1029. (in Chinese)
- [21] 安从俊, 甘南琴, 刘义, 等. 乙酰丙酮- $\text{Br}_3\text{O}_3^- - \text{Mn}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 的非线性化学反应新特征[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 1999, 45(4): 411-414.  
AN Congjun, GAN Nanqin, LIU Yi, et al. New characteristics of nonlinear chemical reaction of acetylacetone -  $\text{Br}_3\text{O}_3^- - \text{Mn}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$  [J]. Journal of Wuhan University(Natural Science Edition), 1999, 45(4): 411-414. (in Chinese)
- [22] 安从俊, 庄林, 刘义, 等. 乳酸-丙酮- $\text{Br}_3\text{O}_3^- - \text{Mn}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 化学振荡体系动力学研究[J]. 化学学报, 1997, 55(3): 259-264.  
AN Congjun, ZHUANG Lin, LIU Yi, et al. Kinetic study of lactic acid - acetone -  $\text{Br}_3\text{O}_3^- - \text{Mn}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$  chemical oscillatory reaction[J]. Acta Chimica Sinica, 1997, 55(3): 259-264. (in Chinese)
- [23] 张珂, 蔡汝秀, 马万红, 等. 超痕量  $\text{H}_2\text{O}_2$  对  $\text{MnSO}_4 - \text{KBrO}_3 - \text{乙酰丙酮}$  化学振荡体系的扰动[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3): 377-379.  
ZHANG Ke, CAI Ruxiu, MA Wanhong, et al. Perturbation effect of ultra trace hydrogen peroxide on the  $\text{MnSO}_4 - \text{KBrO}_3 - \text{diacetone}$  oscillating chemical reaction[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(3): 377-379. (in Chinese)
- [24] 张业中, 安从俊, 丁宗洲, 等. 氟离子-乳酸-丙酮- $\text{Mn}^{2+} - \text{Br}_3\text{O}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ 振荡反应及其在分析中的应用[J]. 分析科学学报, 2004, 20(4):345-348.  
ZHANG Yezhong, AN Congjun, DING Zongzhou, et al. The chemical oscillation reaction of  $\text{F}^- - \text{lactic acid} - \text{acetone} - \text{Br}_3\text{O}_3^- - \text{Mn}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$  and its application in analysis [J]. Journal of Analytical Science, 2004, 20(4):345-348. (in Chinese)
- [25] 谭雪莹, 张泰铭, 邓飞跃, 等. 非线性化学指纹图谱技术用于菖蒲的鉴别及二元混合物中不同菖蒲含量的测定[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(7): 1440-1448.  
TAN Xueying, ZHANG Taiming, DENG Feiyue, et al. Identification of different *Acorus calamus* and determination of content of *Acorus calamus* in binary mixtures by nonlinear chemical fingerprint[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(7): 1440-1448. (in Chinese)

(上接第 378 页)

- [18] 何建国, 贺晓光, 王松磊. 基于机器视觉技术的红枣无损自动分级机:201320304523.6[P]. 2013-12-03.
- [19] 王定汉, 冯桂兰, 王雄. 一种苹果自动挑选系统:201711170523.0[P]. 2017-11-12.
- [20] 赵娟, 彭彦昆, SAGAR D, 等. 基于机器视觉的苹果外观缺陷在线检测[J/OL]. 农业机械学报, 2013, 44(增刊1):260-263.  
ZHAO Juan, PENG Yankun, SAGAR D, et al. On-line detection of apple surface defect based on image processing method[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(Supp. 1):260-263. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=2013s146&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=2013s146&journal_id=jcsam). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2013.S1.046. (in Chinese)
- [21] 黄文化. 一种新型胡萝卜分选装置:201520462120.3[P]. 2015-10-27.
- [22] 邓继忠, 李山, 张建瓴, 等. 小型农产品分选机设计与试验[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(9):245-250,313.  
DENG Jizhong, LI Shan, ZHANG Jianling, et al. Design and test of small-scale sorting machine for agricultural products[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(9):245-250,313. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20150936&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150936&journal_id=jcsam). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.09.036. (in Chinese)
- [23] 王栋. 数学手册[M]. 北京:科学技术文献出版社, 2007.
- [24] 高本庆. 椭圆函数及其应用[M]. 北京:国防工业出版社, 1991.
- [25] DALE H. Elliptic curves[M]. Second edition. Berlin:Springer, 2009.
- [26] GONZALEZ R C, WOODS R E. Digital image processing[M]. Second edition. Upper Saddle River:Pearson Prentice Hall, 2002.
- [27] 阮秋琦. 数字图像处理基础[M]. 北京:清华大学出版社, 2009.