

# 兽药残留分析质量控制基体标准物质研究进展

呼念念<sup>1,2</sup>, 黎烨昕<sup>1</sup>, 陈冬东<sup>1</sup>, 尹 营<sup>3</sup>, 呼秀智<sup>2</sup>, 刘 瑞<sup>2</sup>, 彭 涛<sup>1\*</sup>, 江利华<sup>2\*</sup>

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176; 2. 河北工程大学生命科学与食品工程学院, 邯郸 056038;  
3. 山东国润环境检测有限公司, 泰安 271000)

**摘要:** 近年来, 由兽药残留而引发的食品安全事件频频发生。因此对兽药残留的监控更加严格, 兽药残留检测分析也尤为重要。由于基质效应的干扰, 在检测分析中需要结合基体标准物质进行校准及质量控制以满足要求。基体标准物质是由目标基体与目标化合物相结合, 并且与待测样品一致具有相同的特性, 是分析技术重要技术物质保障, 在确保分析方法的准确性和可溯源性方面发挥重要作用。本文简要概述了基体标准物质的特点及制备工艺的方式, 重点综述了基体标准物质在兽药残留分析中不同兽药种类的研制现状, 提出了目前基体标准物质在兽药残留分析中存在的问题及建议, 以期为兽药残留分析质量控制基体标准物质的研制及发展提供一定的参考。

**关键词:** 兽药残留; 质量控制; 基体; 标准物质

## Research progress of matrix reference materials for quality control of veterinary drug residue analysis

HU Nian-Nian<sup>1,2</sup>, LI Ye-Xin<sup>1</sup>, CHEN Dong-Dong<sup>1</sup>, YIN Ying<sup>3</sup>, HU Xiu-Zhi<sup>2</sup>,  
LIU Rui<sup>2</sup>, PENG Tao<sup>1\*</sup>, JIANG Li-Hua<sup>2\*</sup>

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China; 2. College of Life Science and Food Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 3. Shandong Guo Run Environment Detection Co., Ltd., Taian 271000, China)

**ABSTRACT:** In recent years, food safety incidents caused by veterinary drug residues have occurred frequently. The monitoring of veterinary drug residues has become stricter; also, the detection and analysis of veterinary drug residues have become more critical. Since the detection of samples might be interfered with the matrix effect, using matrix reference materials for calibration and quality control is essential. The matrix reference material that combines the target matrix and the target compound possesses the same characteristics as the samples. It is vital for analytical techniques, because it plays an important role in ensuring the accuracy and traceability of analytical methods. This article briefly summarized the characteristics and the production process of matrix reference materials. The article

---

基金项目: 科技助力经济 2020 项目(2020-032)、国家重点研发计划项目(2018YFC1603400)、中国检验检疫科学研究院基本科研业务费项目(2020JK039)

**Fund:** Supported by the Technology Boosts Economy 2020 Project (2020-032), National Key R&D Program Project of China (2018YFC1603400), and the Basic Scientific Research Business Expense Project of the Chinese Academy of Inspection and Quarantine Science (2020JK039)

\*通信作者: 彭涛, 博士, 研究员, 主要研究方向为兽药残留分析/食品安全研究。E-mail: caiq\_pengtao@126.com

江利华, 副教授, 主要研究方向为食品加工与安全/食品功能性成分研究。E-mail: jianglihuamail@163.com

**Corresponding author:** PENG Tao, Ph.D, Professor, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China. E-mail: caiq\_pengtao@126.com

JIANG Li-Hua, Associate Professor, College of Life Science and Food Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China. E-mail: jianglihuamail@163.com

focused on the current situation of the preparation and development of matrix reference materials used for the analysis of different veterinary drug residues. Besides, the article put forward problems and gave suggestions for using matrix reference materials for veterinary drug residues analysis. It was expected that the content could provide references for the research and development of matrix reference material used for the quality control of veterinary drug residues analysis.

**KEY WORDS:** veterinary drug residues; quality control; matrix; reference materials

## 0 引言

兽药残留是指动物产品的任何可食部分所含兽药的母体化合物或其代谢物及与兽药有关的杂质的残留, 兽药残留又称药物残留或简称残留<sup>[1]</sup>。兽药残留主要是由于不按规定、非法使用及滥用兽药造成兽药在动物体内不断积累, 从而引起兽药残留<sup>[2]</sup>。若长期大量食用兽药残留物质超标的动物源性食品, 可会引起慢性中毒和蓄积毒性, 发生过敏反应, 甚至可能诱发基因突变、致癌或致畸作用<sup>[3]</sup>, 从而对人们的身体健康造成十分严重的危害。近年来, 由兽药残留而引发的食品安全事件频频发生, 如“速成鸡事件”“红心鸭蛋事件”“瘦肉精事件”等, 引起了巨大影响, 同时造成了我国食品出口企业的损失<sup>[4]</sup>, 也关系到公共卫生和国际贸易的关系<sup>[5]</sup>。因此兽药残留对动物源性食品安全的影响已经成为了食品监管部门监管的重点<sup>[6]</sup>。为了保障食品安全, 需对兽药残留的监控更加严格并对此采取相应措施, 进而兽药残留检测分析成为保障食品安全的重要手段<sup>[7]</sup>。

由于动物源性食品基质相对复杂<sup>[8]</sup>, 如肌肉、肝脏和鸡蛋基质相对复杂, 其中可能含有脂肪和蛋白质等内源性化合物及无机盐、有机酸等外源性化合物<sup>[9-10]</sup>, 对待测物的分析会带来一定的干扰, 使检测结果的准确性和精密度受到影响<sup>[11]</sup>。由于基质效应的干扰, 在检测分析中需要结合基体标准物质进行校准及质量控制以满足要求<sup>[12]</sup>。欧盟在兽药残留分析方法与结果表述的法规 2002/657/EC 中明确指出需要采用基体标准物质进行过程控制, 因此基体标准物质的研制十分重要。目前, 我国食品基体标准物质研制相对较晚<sup>[13]</sup>, 相较于一级标准物质、二级标准物质更为欠缺, 其中有机分析用的基体标准物质相比无机分析用的基体标准物质较少, 针对兽药残留分析的基体标准物质研制的研究更少, 兽药残留分析质量控制用基体标准物质研制水平与发达国家还有一定的差距。本文结合目前国内外兽药残留分析用基体标准物质的研制现状, 将从基体标准物质的相关定义、特点、制备工艺及研究现状几方面综述兽药残留分析质量控制基体标准物质的研究进展, 以期为兽药残留分析质量控制基体标准物质的研制及发展提供一定的参考。

## 1 基体标准物质

### 1.1 基体标准物质的概述

在国际上标准物质和标准样品均为“reference material”, 简称“RM”。在我国计量系统将“reference material”称为“标准物质”, 标准化系统通常称为“标准样品”<sup>[14]</sup>。国际标准化组织(International Organization for Standardization, ISO)指南 30 将标准物质定义为: 是一种已经确定了具有一个或多个足够均匀的特性值的物质或材料。被广泛用以校准测量装置、评价测量方法或确定物料的量值<sup>[15-16]</sup>。标准物质一般分为一级标准物质(guo jia biao zhun wuzhi, GBW)、二级标准物质[guo jia biao zhun wuzhi er, GBW(E)]<sup>[17]</sup>。GB/T 15000.2—2019《标准样品工作导则 第 2 部分》中提出标准样品以 GSB 进行编号。有证标准物质(certified reference material, CRM): 是附有证书的标准物质, 其特性值可用已创建的可溯源的程序来评估<sup>[18-19]</sup>。基体标准物质(matrix reference material, MRM)是具备实际样品特性的标准物质, 由目标基体与目标化合物相结合, 并且与待测样品一致具有相同的特性, 与实际样品更为一致, 可对分析方法进行确认及质量控制, 还可以有效避免基质效应对物质成分检测带来的影响<sup>[20-21]</sup>。

### 1.2 基体标准物质的特点

基体标准物质是分析技术重要的技术物质保障, 在确保分析方法的准确性和可溯源性方面发挥重要作用<sup>[13,22]</sup>。大量的研究指出基体标准物质的特点包括以下几点: (1)目标药物与目标基体相结合并且与待测样品一致具有相同的特性, 因此能够有效避免基质效应对检测分析中对物质成分分析所带来的影响, 可在日常检测工作中作为实际样品进行检测的质量控制、有助于提高实验的准确度及精密度<sup>[23-24]</sup>。(2)目前研制的兽药残留的基体标准物质的样品形态为肉糜、冻干粉及液体状态, 其中冻干粉为主要的基体标准物质的样品形态。尤其动物组织中的内脏、血液、尿液等在包装、运输、保存等过程相较复杂。所以将这些基体进行冻干、粉碎制成冻干粉是一个较好的选择, 使研制的基体标准物质以冻干粉的形式进行包装、保存、运输等更方便。相对于呈肉糜、液体状态的样品, 冻干粉状态因其易保存、相较稳定等特点作为质量控制的标准样品更为突出<sup>[25]</sup>。

## 2 基体标准物质制备工艺

按照原料与制备工艺的特点,基体标准物质可分为自然基体标准物质和加料基体标准物质 2 种<sup>[26]</sup>。基体标准物质的制备通过自然污染或添加的方式获得含有目标化合物的阳性基质原料,然后将获得的阳性基质原料经过匀浆、真空冷冻干燥、粉碎过筛、真空封装等一系列的研制过程,从而获得基体标准物质样品。其真空冷冻干燥是指将含有大量水分的物质,进行降温冷冻成固体,再利用水蒸气升华的原理,使原料低温脱水,最终得到冷冻干燥的样品<sup>[27]</sup>。

### 2.1 自然基体标准物质

自然基体标准物质是通过向目标基体进行饲喂、注射、药浴等,对目标基体物质给予目标药物,由动物体内对药物进行代谢,确定合适的养殖时间或停药时间,获取含目标药物或代谢物的样品基质从而进行基体标准物质的制备<sup>[28]</sup>。自然基体标准物质与待测物质基本一致,并且可以真实反映目标药物与动物体的结合及代谢的情况<sup>[29]</sup>。饲喂的方式为向目标基体中饲喂添加的目标药物或经水溶解后的目标药物,进行给药实验。将含有目标药物/化合物的样品进行匀浆、冷冻干燥、粉碎过筛、包装等一系操作,获取自然基体标准物质。注射方式为将连有注射器的导管插入目标基体消化道中或目标基体的肌肉中,将注射器中的药物溶液推入,使目标体内含有目标化合物。药浴方式多为水产品基体标准物质研制时所用方式,采用向鱼池中添加含有目标药物/化合物的溶液或试剂进行喂养,使目标基体中含有目标药物/化合物。

### 2.2 加料基体标准物质

加料基体标准物质的获取是先对目标基体进行检测,检测其是否为不含目标药物的阴性样品。进而选取阴性样品为目标基体,并对其进行加工粉碎、匀浆等。然后采用人为添加的方式向其加入目标药物从而进行基体标准物质的制备。加料基体标准物质属于实际样品的“模拟状态”<sup>[26]</sup>,对于基质效应校正的要求能够基本满足,并且通过添加的方式所获得基体标准物质的目标药物浓度高且均匀性良好,相对于自然基体标准物质的研制其制备更为简单<sup>[28-29]</sup>。目前有研究在基体标准物质研制中利用添加的方式获取含有目标药物的标准物质样品,如猪尿<sup>[12]</sup>、牛眼<sup>[30]</sup>、鸡蛋<sup>[31]</sup>等为目标基体时,采用人为添加的方式。以阴性的目标基体作空白基质,向其添加预期设定好浓度范围的目标药物,来进行基体标准物质的研制。

## 3 基体标准物质的统计定值

### 3.1 均匀性检验

均匀性是标准物质的基本属性。均匀性检验是制备标准

样品过程中不可或缺的程序,也是确保标准样品定值的最基本条件<sup>[32]</sup>。参考 GB/T 15000.3—2008《标准物质工作导则(3)标准物质定值的一般原则和统计方法》从制备的样品中进行随机抽取,随机抽取的个数通常不低于 10,所有的样品应在重复性条件下进行测试,并且测量方法的重复性标准偏差应当小,在测量方法选择时需考虑不低于定值方法精密度和灵敏度的作为测量方法。均匀性检验数理统计方法有以下几种:单因素方差分析方法、极差法、t 检验法等。单因素方差分析法为目前最常用的均匀性检验数理统计学方法。

### 3.2 稳定性检验

稳定性是标准物质的基本属性之一,主要包括长期稳定性和短期稳定性。长期稳定性与贮存条件有关,短期稳定性与样品运输过程中的外部因素有关。根据 JJF 1343—2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》的要求,稳定性检验的样品应从包装单元中随机抽取,抽取的样品数有足够的代表性。并且测量的方法具有很好的复现性。稳定性检验的统计方法有 t 检验法、 $0.3\sigma$  准则法。 $t$  检验法通常用于比较一个平均值与标准值/参考值之间或 2 个平均值之间是否存在显著性差异的方法。标准样品稳定性研究的基本模型为  $Y=b_0+b_1$ ,用线性拟合模型评估标准样品的稳定性。

### 3.3 定 值

国际标准化组织(ISO)指南 35 和国家认可委员会 CNAS-GL29 规定了标准物质定值的一般原则和统计方法。标准物质的定值分为以下几种方式:(1)单个实验进行室单个基准方法测量。(2)由一个或多个实验室用 2 种或多种独立的标准方法测量。(3)多个实验室使用一种或多种可证明其准确度的方法协作定值。(4)由实验室网络,用特定方法测量。通常基体标准物质定值由多家具有检测资质的实验室使用同种定值方法协作定值。定值结果通过正态分布检验、柯克伦检验、狄克逊检验、格拉布斯检验,对无效数据予以剔除。定值结果的一般表示形式为标准值±不确定度。

### 3.4 不确定度评定

依据 GB/T 15000.3—2008 的方法,标准物质的不确定度主要由 3 部分组成,即均匀性引起的不确定度  $u_{bb}$ 、稳定性引起的不确定度  $u_{lts}$ 、定值过程中引入的不确定度  $u_{char}$ 。均匀性引入的不确定度,主要为瓶间不均匀产生的不确定度,并将其统计到总不确定度中。稳定性引入的不确定度,主要采用趋势分析法检验标准物质的稳定性,并将有效期内短期稳定性与长期稳定性检测值的变动性所带来的不确定度统计到总不确定度中。定值过程中引入的不确定度包括 2 部分,一部分是用统计学方法计算的 A 类标准不确定度  $u_A$ ,可以用实验标准误差来表征;一部分是其他非统计学方法评定的 B 类标准不确定度  $u_B$ 。合成标准不确

定度  $u_C$  是当测量结果由若干个其他量的值求得时, 按其他各量的方差和协方差算得的标准不确定度, 是测量结果标准偏差的估计值。不确定度中还包括扩展不确定度  $U$  及包含因子  $k$ , 扩展不确定度是由合成标准不确定度的倍数表示的测量不确定度。

## 4 研究现状

目前已有兽药残留分析用基体标准物质, 主要有酰胺醇类、喹诺酮类、磺胺类、 $\beta$ -受体激动剂类、硝基呋喃类代谢物、硝基咪唑类、抗病毒类、四环素类等。其主要用于实验室能力考核、检测机构能力比对、企业实验室的数据质量控制等<sup>[23]</sup>。

### 4.1 酰胺醇类药物基体标准物质研制

酰胺醇类抗生素药物具有广谱抗菌能力<sup>[33]</sup>, 曾在动物源性食品生产中广泛应用。但发现其在食品中的残留能够对影响人类的健康。目前已被许多国家列入违禁药品, 我国也规定在动物性食品中不得检出<sup>[34]</sup>。为确保酰胺醇类抗生素药物残留检测结果的准确、可靠, 酰胺醇类药物基体标准物质的研制尤为重要。施海燕等<sup>[35]</sup>以洋槐蜂蜜为基体, 通过实际饲喂的方式向饲喂的蜂蜜混合物中添加 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的氯霉素药物, 进而获取含有氯霉素药物残留的蜂蜜基体物原料, 采用同位素稀释质谱法和联合 8 家实验室进行定值测定。将 8 家实验室的定值结果进行格拉布斯检验和柯克伦检验, 经检验各实验室无异常值且各实验室间数据为等精度数据, 均为有效结果。最终定值结果为 8 家实验室测定结果的平均值, 并进行均匀性检验、稳定性检验及不确定度评估。从而制备了均匀性良好、在-20 °C 保存条件下稳定性可长达 12 个月的蜂蜜中的氯霉素残留基体标准物质。杨丽君等<sup>[28]</sup>以鲤鱼鱼肉为基体, 通过药浴的方式得到自然污染的样品基质, 经制备得到均匀性良好、稳定性可达 36 个月的氟苯尼考基体标准物质, 并联合 8 家实验室对标准样品进行定值和不确定度评估。此类基体标准物质均匀性、稳定性良好从而有助于实验室对酰胺醇类药物的残留进行监测以及质量控制。

### 4.2 喹诺酮类药物基体标准物质研制

喹诺酮类药物为人工合成的抗菌药物, 主要包括诺氟沙星、氧氟沙星、环丙沙星、氟罗沙星等, 广泛应用于治疗畜牧动物养殖过程中的细菌性感染<sup>[36]</sup>。为控制鱼肉中喹诺酮类残留检测质量, 余孔捷等<sup>[37]</sup>模拟人工养殖的自然条件下, 以鳗鲡为目标基体。通过药浴的方式获取含有预期目标含量水平的喹诺酮类目标化合物的自然基体, 对候选阳性材料进行采集、均质等并对均质过筛后鱼糜进行辐照灭菌实验。将制备的肉糜进行均匀性、稳定性检验, 并联合 12 家具有检测资质的实验室进行协同定值和不确定

度评估, 进而研制了符合预期含量水平的喹诺酮类药物残留的自然基体标准样品。通过自然污染药浴的方式获取的基体标准物质, 与实际检测样品的状态更为一致, 提高了检测结果的准确性。JIMENEZ 等<sup>[31]</sup>在均质化的新鲜蛋液中添加浓度水平为 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的喹诺酮类药物的标准溶液, 并进行冻干、均质来获得原材料冻干蛋白粉, 从而得到鸡蛋中喹诺酮类残留物的用于质量控制的样品。刘芳<sup>[38]</sup>通过给蛋鸡饲喂含有恩诺沙星药物的胶囊进行内服, 收集符合预期浓度水平的鸡蛋。对符合要求的阳性蛋液进行加工与制备, 并对制备好的样品进行均匀性、稳定性检验。采用液相色谱-同位素稀释质谱法联合 8 家实验室进行定值, 将定值结果采用柯克伦检验和差异性检验进行检验判定, 经判定定值结果具有一致性且精密度良好, 最终研制成以蛋液为基体的恩诺沙星药物残留标准物质。此基体标准物质的研制较为接近实际检测样品能够满足鸡蛋产品质量控制相关单位、实验室的需求, 提高监测结果的精确性和可靠性, 从而有效保障畜禽产品喹诺酮类药物残留监测工作的进行。

### 4.3 磺胺类药物基体标准物质研制

磺胺类药物在治疗和预防细菌、寄生虫的感染方面发挥着重要的作用, 并且由于有促生长的作用被用于动物饲料中<sup>[39]</sup>。但过度使用会大量残留在动物源性食品中, 其致癌作用和细菌耐药性对人类健康构成严重威胁<sup>[40]</sup>。时文春等<sup>[41]</sup>研制了鲤鱼肌肉中磺胺甲恶唑残留冻干粉标准样品。向鱼池中添加经水溶解的目标药物, 然后进行药浴的模式使目标基体中含有目标药物磺胺甲恶唑, 从而获取预期浓度的样品基质对其进行研制。李兰英等<sup>[42]</sup>研制了猪肉中磺胺兽药残留基体标准物质, 通过饲养给药的方式使得猪体内含有预期目标浓度的目标化合物, 然后经一系列的研制获得与待测物一致的基体物质。采用液相色谱-串联质谱法联合多家实验室进行定值。磺胺类药物基体标准物质的研制可避免基质效应带来的影响, 满足了实验室对兽药残留检测的质量控制及方法验证的需求。

### 4.4 $\beta$ -受体激动剂类药物基体标准物质研制

$\beta$ -受体激动剂类药物被广泛用作生长促进剂, 若食用含有含量较高的  $\beta$ -受体激动剂残留的动物组织会有肌肉震颤疼痛、恶心头晕等症状发生<sup>[43]</sup>。李兰英等<sup>[12]</sup>以不含目标化合物的猪尿作为空白基体, 用添加的方法向不含有目标药物的阴性猪尿样本中添加盐酸克伦特罗标准溶液, 并充分搅拌混匀, 从而进行均匀性初步考察, 然后分装、冷冻真空干燥。获得猪尿中盐酸克伦特罗冻干粉标准物质, 经过均匀性和稳定性检验, 联合 8 家具有检测资质的实验室采用液相色谱-串联质谱法进行协同定值, 并进行不确定度评估。该标准物质可满足国内外实验室在猪尿中盐酸克伦特罗兽药残留检测的质量控制。PFAFFL 等<sup>[30]</sup>

也是利用添加的方式研究牛眼冻干粉中克伦特罗标准物质, 获得均匀性、稳定性良好的以牛眼为基体的含有克伦特罗的标准物质。郭德华等<sup>[44]</sup>以鲫鱼为目标基体, 向鲫鱼的消化道内插入导管, 向其注射目标药物溶液, 使鲫鱼体内含有目标药物, 从而进行一系列的制备工艺获得基体标准物质, 成为我国首个兽药残留标准物质, 填补了国内兽药残留基体标准物质的空白。

#### 4.5 硝基呋喃类药物基体标准物质研制

硝基呋喃类代谢物对人体有致癌、致畸、致突变等副作用, 欧盟于 1995 年禁止在食用动物中使用硝基呋喃类抗生素, 我国 2002 年也颁发了禁止使用硝基呋喃抗生素的禁令<sup>[45]</sup>。邢丽红等<sup>[46]</sup>以大菱鲆为目标基体, 向鱼池中添加 3~10 倍定量限浓度水平的目标药物对大菱鲆进行药浴, 使其在大菱鲆体内代谢生成呋喃唑酮代谢物, 从而获取含有呋喃唑酮代谢物的标准物质原料。将获得的阳性基质原料进行匀浆、冻干、磨粉、封装等制备工艺进行制备, 从而获得均匀性、稳定性良好的呋喃唑酮代谢物残留分析的标准物质。所制备的基体标准物质较为接近真实检测样品, 可用于此类标准物质的检测评价及检测结果的准确性。杨

方等<sup>[47]</sup>研制了以鳗鲡为目标基体鳗鲡肌肉冻干粉中呋喃唑酮代谢物残留标准物质, 为我国首个兽药代谢物的基体标准物质。该标准物质采用多家实验室协同定值的方式进行定值, 将实验室的检测结果进行柯克伦检验和格拉布斯检验。经检验所有数据均为有效数据, 可参与最终定值, 最终确定其标准值为(3.67±0.56) μg/kg。

#### 4.6 其他类药物基体标准物质研制

除上述主要兽药残留分析用基体标准物质研制外, 硝基咪唑类药物、抗病毒类药物、四环素类、三嗪酮类抗球虫、阿维菌素类<sup>[48]</sup>、三苯甲烷类也有相关基体标准物质研制。如在硝基咪唑类药物标准物质研制方面, 目前有以鲤鱼<sup>[49]</sup>、猪肉<sup>[50]</sup>、蜂<sup>[51]</sup>为目标基体, 目标化合物为甲硝唑的标准物质的研制。在抗病毒类药物基体标准物质研制方面, 杨旭<sup>[52]</sup>研制了鸡肉中金刚烷胺、利巴韦林标准物质。张立华<sup>[53]</sup>研制了鸡肉粉中金刚烷胺标准物质。用于兽药残留分析质量控制基体标准物质的研制, 能够有效确保兽药残留检测分析的质量控制、监测结果的精确性和可靠性。表 1 列举了近年来部分兽药残留分析基体标准物质研制的具体研究内容、制备工艺及样品形态等。

表 1 兽药残留分析基体标准物质研制  
Table 1 Development of matrix reference materials for veterinary drug residue analysis

| 兽药种类 | 基体 | 目标化合物                                 | 浓度水平          | 制备工艺 | 样品形态 | 参考文献 |
|------|----|---------------------------------------|---------------|------|------|------|
| 酰胺醇类 | 牛奶 | 氯霉素                                   | /             | 饲喂   | 液体   | [48] |
|      | 虾  | 氟苯尼考                                  | 1~100 μg/kg   | 药浴   | 冻干粉  | [49] |
|      | 鲤鱼 | 氯霉素                                   | 1~10 μg/kg    | 药浴   | 冻干粉  | [41] |
|      | 鲤鱼 | 氟苯尼考                                  | /             | 药浴   | 冻干粉  | [28] |
|      | 鲤鱼 | 氯霉素                                   | /             | 药浴   | 冻干粉  | [54] |
|      | 鲫鱼 | 氯霉素                                   | /             | 注射给药 | 冻干粉  | [44] |
|      | 蜂  | 氯霉素                                   | 1 μg/kg       | 饲喂   | 液体   | [35] |
| 喹诺酮类 |    | 恩诺沙星                                  | /             | 口服给药 | 蛋液   | [38] |
|      |    | 环丙沙星                                  | /             | 口服给药 | 蛋液   | [55] |
|      | 鸡蛋 | 诺氟沙星、环丙沙星、单诺沙星、恩诺沙星、沙拉沙星、双氟沙星、恶唑酸、氟甲喹 | /             | 添加   | 冻干粉  | [31] |
|      | 猪肉 | 诺氟沙星、氧氟沙星                             | /             | 饲喂   | 冻干粉  | [49] |
|      | 鱼  | 氟甲喹                                   | 5~10 μg/kg    | 药浴   | 肉糜   | [20] |
|      | 鳗鲡 | 氟甲喹、恶唑酸、氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星                | /             | 药浴   | 肉糜   | [37] |
|      | 鳗鲡 | 恩诺沙星、环丙沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、恶唑酸、氟甲喹           | /             | 药浴   | 肉糜   | [21] |
| 磺胺类  | 鲤鱼 | 环丙沙星、恩诺沙星                             | 100 μg/kg     | 药浴   | 冻干粉  | [56] |
|      | 鲤鱼 | 环丙沙星                                  | /             | 药浴   | 冻干粉  | [57] |
|      | 猪肉 | 磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶                           | 1~20 μg/kg    | 注射给药 | 肉糜   | [42] |
|      | 鳗鲡 | 磺胺二甲基嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶钠                      | /             | 药浴   | 肉糜   | [21] |
|      | 鲤鱼 | 磺胺甲恶唑                                 | 100~200 μg/kg | 药浴   | 冻干粉  | [58] |

表1(续)

| 兽药种类            | 基体  | 目标化合物              | 浓度水平                           | 制备工艺             | 样品形态 | 参考文献 |
|-----------------|-----|--------------------|--------------------------------|------------------|------|------|
| $\beta$ -受体激动剂类 | 牛肉  | 克伦特罗、沙丁胺醇、莱克多巴胺    | 1~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$   | 注射给药             | 冻干粉  | [49] |
|                 | 鲫鱼  | 克伦特罗、沙丁胺醇          | /                              | 注射给药             | 冻干粉  | [44] |
| 硝基呋喃类代谢物        | 猪尿  | 克伦特罗               | /                              | 添加               | 冻干粉  | [12] |
|                 | 牛眼  | 克伦特罗               | 0.5~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 添加               | 冻干粉  | [30] |
| 硝基呋喃类代谢物        | 虾   | 呋喃唑酮代谢物            | 1~3 $\mu\text{g}/\text{kg}$    | 药浴               | 虾糜   | [59] |
|                 | 鳗鲡  | 呋喃唑酮代谢物            | /                              | 药浴               | 冻干粉  | [47] |
| 硝基咪唑类           | 大菱鲆 | 呋喃唑酮代谢物            | 3~10 倍定量限                      | 药浴               | 冻干粉  | [46] |
|                 | 猪肉  | 硝基咪唑               | 10~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 饲喂               | 冻干粉  | [50] |
| 抗病毒类药物          | 鲤鱼  | 甲硝唑                | 1~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$   | 药浴               | 冻干粉  | [49] |
|                 | 蜂   | 甲硝唑                | 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$      | 日常检测过程中<br>的阳性样品 | 冻干粉  | [51] |
| 四环素类            | 鸡肉  | 金刚烷胺、利巴韦林          | /                              | 饲喂               | 肉糜   | [52] |
|                 | 鸡肉  | 金刚烷胺               | /                              | 注射给药             | 冻干粉  | [53] |
| 三嗪酮类抗球虫         | 鸡肉  | 硝苯砷酸、洛克沙胂、金霉素、强力霉素 | 10~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 饲喂               | 冻干粉  | [49] |
| 阿维菌素类           | 牛肉  | 阿维菌素               | /                              | 饲喂               | 冻干粉  | [49] |
| 三苯甲烷类           | 鲤鱼  | 隐性结晶紫              | 1~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$   | 药浴               | 冻干粉  | [49] |

注: /表示无此项。

## 5 问题与建议

纵观已研制的兽药残留分析基体标准物质, 其按目标基体划分主要为水产品、肉制品、蜂产品、蛋类等, 其中以水产品基体标准物质研制相对较多, 但其目标基体选择种类较为单一, 主要选取鳗鲡及鲤鱼为基体。按制备工艺划分为自然污染、加料污染。其中水产品大多数为药浴, 肉制品主要进行饲喂来获得自然污染的基体物质。鸡蛋、牛眼、猪尿为直接添加目标化合物的方式获得模拟的基体物质。按样品形态划分为液体、肉糜、冻干粉3类, 目前大多数样品形态为冻干粉状态。综上兽药基体标准物质多为给药模式相对简单和均匀性较为可控的, 且涉及的基体较少, 尤其乳制品的兽药残留分析基体标准物质研制研究较为更少, 涉及的兽药品种较单一及目标化合物多为单一形式。因此对于乳制品等基质标准物质研制及单个基体中含多种类兽药、多种类化合物是今后兽药残留分析基体标准物质研究的重点方向之一。

此外, 自然基体标准物质因其基体组分复杂, 通常在制备、储存、运输过程中易发生腐败变质等, 因此需在制备过程中对样品进行辐照灭菌, 从而达到保鲜的目的。但是样品进行辐照灭菌实验时可能会导致基体目标化合物被破坏, 因此在进行实验时, 辐照剂量的选择对目标化合物的影响至关重要。基体标准物质稳定性的有效期也是兽药残留分析基体标准物质研究需重点考虑的方面, 在动物源

性食品中基体标准物质通常以冻干粉或肉糜形式进行储存、分发定值等工作, 肉糜形式的样品若保存不当易使其稳定性受到影响, 冻干粉形式的样品经过真空冷冻干燥可在一定程度上延长基体标准物质的稳定性。

## 参考文献

- [1] 沈建忠. 动物毒理学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2002.  
SHEN JZ. Animal Toxicology [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2002.
- [2] 黄胜广, 赵卉, 王玉方, 等. 畜产品中兽药残留检测方法的研究进展[J]. 特产研究, 2020, 42(2): 65~75.  
HUANG SG, ZHAO H, WANG YF, et al. Research progress in detection methods of veterinary drug residues in animal products [J]. Spec Res, 2020, 42(2): 65~75.
- [3] 周迎春, 刘少博, 华向美. 我国动物源性食品中兽药残留的危害及现状[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(6): 18~20.  
ZHOU YC, LIU SB, HUA XM. The hazard and status quo of veterinary drug residues in animal derived food in China [J]. J Cereals Oils, 2021, 34(6): 18~20.
- [4] 蒋磊, 苏绍辉. 动物性食品中兽药残留的危害及防控措施[J]. 现代畜牧科技, 2021, (5): 10~11.  
JIANG L, SU SH. The hazards of veterinary drug residues in animal foods and their prevention and control measures [J]. Mod Anim Husb Sci Technol, 2021, (5): 10~11.
- [5] RODRIGO BH, GABRIEL R, LOUISE J, et al. Analytical quality assurance in veterinary drug residue analysis methods: Matrix effects determination and monitoring for sulfonamides analysis [J]. Talanta, 2015,

- 132: 443–450.
- [6] 王聪, 赵晓宇, 张会亮, 等. 中国与国际食品法典委员会动物食品兽药残留标准的比对分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(19): 7164–7169.
- WANG C, ZHAO XY, ZHANG HL, et al. Comparative analysis on maximum residue limits for veterinary drugs in animal-derived food between China and codex alimentarius commission standards [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(19): 7164–7169.
- [7] 杨美兰. 动物源性食品中兽药残留检测方法分析[J]. 当代畜牧, 2020, (10): 27–30.
- YANG ML. Analysis in detection methods of veterinary drug residue in animal products [J]. Contemp Anim Husb, 2020, (10): 27–30.
- [8] 李培然. 食品中农兽药残留检测新技术研究进展[J]. 食品安全导刊, 2019, (1): 51.
- LI PR. Advance in new technologies for the detection of pesticide and veterinary drug residues in food [J]. Chin Food Saf Magaz, 2019, (1): 51.
- [9] JANUSCH F, KALTHOFF L, HAMSCHER G, et al. Evaluation and subsequent minimization of matrix effects caused by phospholipids in LC-MS analysis of biological samples [J]. Bioanalysis, 2013, 5(17): 2101–2114.
- [10] ZHAO L, LUCAS D, LONG D, et al. Multi-class multi-residue analysis of veterinary drugs in meat using enhanced matrix removal lipid cleanup and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2018, (1549): 14–24.
- [11] 王小乔, 邱国玉, 杨志敏, 等. 液质联用高通量检测技术基质效应评价与消除[J]. 现代食品, 2020, (12): 44–46.
- WANG XQ, QIU GY, YANG ZM, et al. Evaluation and elimination of matrix effect in high throughput of LC-MS [J]. Mod Food, 2020, (12): 44–46.
- [12] 李兰英, 许丽, 徐勤, 等. 猪尿冻干粉中盐酸克伦特罗标准物质的研制[J]. 中国测试, 2014, 40(2): 49–52.
- LI LY, XU L, XU Q, et al. Development of reference materials of clenbuterol hydrochloride in swine urine lyophilizate [J]. China Mea Test, 2014, 40(2): 49–52.
- [13] 李秀琴, 逯海, 李红梅, 等. 食品安全化学计量技术与标准物质发展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 3891–3896.
- LI XQ, LU H, LI HM, et al. Development of food safety chemical metrology technology and standard material [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(15): 3891–3896.
- [14] 周进. 标准物质/标准样品的管理和质量控制措施探究[J]. 中国标准化, 2019, 542(6): 166–167.
- ZHOU J. Research on the management and quality control measures of reference materials/reference samples [J]. Chin Stand, 2019, 542(6): 166–167.
- [15] 黄海霞, 陆柔, 韦植元, 等. 食品检验中标准物质管理及改进措施的探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6297–6303.
- HUANG HX, LU R, WEI ZY, et al. Discussion on standard substance management and improvement measures in food inspection [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(18): 6297–6303.
- [16] 李建慧, 路文静, 王秀锦, 等. 检测实验室中标准物质的质量控制及管理[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6289–6292.
- LI JH, LU WJ, WANG XJ, et al. Quality control and management of reference material in testing laboratory [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(18): 6289–6292.
- [17] 魏霞. 正确使用标准物质/标准样品[J]. 化学分析计量, 2014, 23(3): 85–88.
- WEI X. Proper use of reference material [J]. Chem Anal Meter, 2014, 23(3): 85–88.
- [18] YANG MR, LI S, WANG M, et al. Study of an egg powder certified reference material for accurate measurement of florfenicol residue [J]. Microchem J, 2021, 168. DOI: 10.1016/J.MICROC.2021.106330
- [19] 杨梦瑞, 简凌波, 王敏, 等. 盐酸沙拉沙星纯度定值方法研究及标准物质研制[J]. 农产品质量与安全, 2020, (6): 35–40, 44.
- YANG MR, JIAN LB, WANG M, et al. Purity characterization and development of a certified reference material of sarafloxacin hydrochloride [J]. Qual Saf Agro-prod, 2020, (6): 35–40, 44.
- [20] 余孔捷, 杨方, 刘正才, 等. 含氟甲喹残留的鳗鲡肉糜自然基体标准样品的制备[J]. 色谱, 2011, 29(7): 691–695.
- YU KJ, YANG F, LIU ZC, et al. Preparation of natural matrix standard sample of minced eel for quality control of flumequine residue [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(7): 691–695.
- [21] 尹太坤, 杨方, 刘正才, 等. 鳗鲡肌肉中喹诺酮类及磺胺类药物残留基体标准物质的研制[J]. 中国测试, 2016, 42(4): 54–59.
- YIN TK, YANG F, LIU ZC, et al. Preparation of matrix reference material for quinolone and sulfonamide residues in eel muscle [J]. China Meas Test, 2016, 42(4): 54–59.
- [22] VASILEVA IE, SHABANOVA EV. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements [J]. J Anal Chem, 2021, 76(2): 137–155.
- [23] 刘正才, 杨方, 吕小玲, 等. 鸡肉中金刚烷胺和利巴韦林残留基体标准物质的研制[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(8): 3327–3332.
- LIU ZC, YANG F, LV XL, et al. Preparation of material reference of amantadine and ribavirin residues in chicken muscle [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(8): 3327–3332.
- [24] New analytical chemistry findings from university of sao paulo reported (trends in developments of certified reference materials for chemical analysis-focus on food, water, soil, and sediment matrices) [Z].
- [25] 王岩松, 李兴权, 王冬妍, 等. 鸡肉冻干粉中恩诺沙星质控样品的制备与评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 1235–1239.
- WANG YS, LI XQ, WANG DY, et al. Preparation and evaluation of quality control samples of enrofloxacin residue in chicken freeze-dried powder [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(3): 1235–1239.
- [26] 刘素丽, 王宏伟, 赵梅, 等. 食品中基体标准物质研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(1): 8–13.
- LIU SL, WANG HW, ZHAO M, et al. Research progress of matrix reference materials for food [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(1): 8–13.
- [27] 王丽丽. 真空冷冻干燥食品加工工艺的研究[J]. 现代食品, 2020, (13): 47–49.
- WANG LL. Study on vacuum freeze-drying food processing process [J]. Mod Food, 2020, (13): 47–49.
- [28] 杨丽君, 梁君妮, 曹鹏, 等. 鱼肉中氟苯尼考标准样品的制备[J]. 食品科学, 2015, 36(14): 176–180.
- YANG LJ, LIANG JN, CAO P, et al. Preparation of reference material for the determination of florfenicol in fish [J]. Food Sci, 2015, 36(14): 176–180.
- [29] 孙兴权, 李莉, 高世光, 等. 己烯雌酚动物源自然基体标准物质研究

- 进展[J]. 化学试剂, 2015, 37(11): 1005–1008.
- SUN XQ, LI L, GAO SG, et al. Progress of natural-matrix diethylstilbestrol standard reference material for animal origin [J]. Chem Reag, 2015, 37(11): 1005–1008.
- [30] PFAFFL MW, VANGINKEL LA, MCEVOY JD, et al. Development of clenbuterol reference materials: Lyophilized bovine eye samples free of clenbuterol (CRM 673) and containing clenbuterol (CRM 674) [J]. Fresen J Anal Chem, 2001, 371(8): 1086–1091.
- [31] JIMENEZ V, COMPANYO R, GUITERAS J. Analysis of quinolone antibiotics in eggs: Preparation and characterization of a raw material for method validation and quality control [J]. Food Chem, 2012, 134(3): 1682–1690.
- [32] 胡晓燕. 标准样品的均匀性检验及判断[J]. 化学分析计量, 1999, 8(1): 5–7.
- HU XY. Inspection and judgment of the homogeneity of standard samples [J]. Chem Anal Meter, 1999, 8(1): 5–7.
- [33] 黄梅花. QuEChERS 结合液相色谱串联质谱法同时测定鸡蛋中氟虫腈与氯霉素等 7 种农兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1821–1826.
- HUANG MH. Simultaneous determination of fipronil, chloramphenicol and other 7 kinds of pesticide and veterinary drug residues in eggs by liquid chromatography tandem mass spectrometry with QuEChERS [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(6): 1821–1826.
- [34] 董柳青, 周琛媛, 饶舒琦, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定动物源食品中氯霉素残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 151–155.
- DONG LQ, ZHOU CY, RAO SQ, et al. Determination of chloramphenicol residues in animal derived food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(1): 151–155.
- [35] 施海燕, 宋美洁, 赵玲玲, 等. 蜂蜜中氯霉素残留基体标准物质的研制[J]. 中国蜂业, 2020, 71(11): 64–68.
- SHI HY, SONG MJ, ZHAO LL, et al. Preparation of matrix reference material for chloramphenicol residues in honey [J]. Apicul Chin, 2020, 71(11): 64–68.
- [36] 张运尚, 杜加茹, 王伟东, 等. 氟喹诺酮类药物残留限量及检测技术研究进展[J]. 中国畜牧杂志, 2021, 57(4): 39–44.
- ZHANG YS, DU JR, WANG WD, et al. Research progress on residue limits and detection technology of fluoroquinolones [J]. Chin J Anim Sci, 2021, 57(4): 39–44.
- [37] 余孔捷, 刘正才, 黄杰, 等. 含喹诺酮类多残留鳗鲡自然基体标准样品快速制备[J]. 分析实验室, 2015, 34(2): 182–185.
- YU KJ, LIU ZC, HUANG J, et al. Fast production of natural reference material minced eel with quinolone multi residues [J]. Chin J Anal Lab, 2015, 34(2): 182–185.
- [38] 刘芳. 全蛋液中恩诺沙星药物残留基体标准物质的研制[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
- LIU F. Development of the certified reference material of enrofloxacin residue in whole liquid egg [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018.
- [39] JIA W, SHI L, CHU XG. Untargeted screening of sulfonamides and their metabolites in salmon using liquid chromatography coupled to quadrupole orbitrap mass spectrometry [J]. Food Chem, 2018, 239(15): 427–433.
- [40] 赵浩军, 茅东瀛, 张燕, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法联用测定鸡肉中磺胺类药物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(13): 4449–4454.
- ZHAO HJ, CHA DY, ZHANG Y, et al. Determination of sulfonamides residues in chicken by QuEChERS combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(13): 4449–4454.
- [41] 时文春, 李开锋, 徐成钢, 等. 一种鲤鱼肌肉中氯霉素残留冻干粉标准样品的制备方法: 中国, CN102288464A[P]. 2011-12-21.
- SHI WC, LI KF, XU CG, et al. Method for preparing standard sample of chloramphenicol residue freeze-dried powder in carp muscle: China, CN102288464A [P]. 2011-12-21.
- [42] 李兰英, 闻艳丽, 李杰, 等. 肉中磺胺类兽药残留基体标准物质的定值方法: 中国, CN108931593A[P]. 2018-12-04.
- LJ LY, WEN YL, LI J, et al. Determination method of matrix reference material for sulfonamides veterinary drug residues in pork: China, CN108931593A [P]. 2018-12-04.
- [43] 刁志祥, 王旭堂, 张培杨, 等. 动物源性食品中磺胺类药物和  $\beta$ -受体激动剂残留的色谱和质谱检测技术研究进展[J]. 中国畜牧杂志, 2020, 56(5): 12–19.
- DIAO ZX, WANG XT, ZHANG PY, et al. Research progress of chromatographic and mass spectrometry detection techniques for sulfonamides and  $\beta$ -agonist residues in derived foods [J]. Chin J Anim Sci, 2020, 56(5): 12–19.
- [44] 郭德华, 邓晓军, 李波, 等. 鱼粉中氯霉素和克伦特罗、沙丁胺醇标准物质研制和定值[J]. 分析化学, 2008, (9): 1221–1227.
- GUO DH, DENG XJ, LI B, et al. Preparation and determination of chloramphenicol, clenbuterol and salbutamol reference materials in fish meal [J]. Chin J Anal Chem, 2008, (9): 1221–1227.
- [45] 徐伟, 耿士伟, 刘路, 等. 硝基呋喃类药物及其代谢物检测方法的研究进展[J]. 天津农业科学, 2018, 24(8): 16–20.
- XU W, GENG SW, LIU L, et al. Research progress on detection methods of nitrofuran antibiotics and their metabolites [J]. J Tianjin Agric Sci, 2018, 24(8): 16–20.
- [46] 邢丽红, 王敏, 孙伟红, 等. 以大菱鲆肌肉为基质的 AOZ 残留标准物质的制备方法: 中国, CN109613148A[P]. 2019-04-12.
- XING LH, WANG M, SUN WH, et al. Preparation method of AOZ residual standard substance based on turbot muscle: China, CN109613148A [P]. 2019-04-12.
- [47] 杨方, 杨守深, 卢声宇, 等. 鳗鲡肌肉冻干粉中呋喃唑酮代谢物 3-氨基-2-噁唑烷酮残留标准物质的研制[J]. 分析化学, 2010, 38(3): 397–400.
- YANG F, YANG SS, LU SY, et al. Preparation and certification of reference materials for 3-amino-2-oxazolidinone residue in eel muscle powder [J]. Chin J Anal Chem, 2010, 38(3): 397–400.
- [48] BALIZS G, ARNOLD D. Reference standards for residue analysis of chloramphenicol in meat and milk: A critical study [J]. Chromatographia, 1989, 27(9-10): 489–493.
- [49] 杨丽君, 王静, 胡巧茹, 等. 动物源基体药物及其代谢物残留冻干粉标准样品制备方法: 中国, CN104155162A[P]. 2014-11-19.
- YANG LJ, WANG J, HU QR, et al. Preparation method for standard samples of animal-derived base drugs and their metabolite residue freeze-dried powder: China, CN104155162A [P]. 2014-11-19.
- [50] ZELENY R, SCHIMMEL H, ULBERTH F, et al. Development of a

- certified reference material for the content of nitroimidazole parent drugs and hydroxy metabolites in pork meat [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 634(2): 237–242.
- [51] 黄超群, 谢文, 侯建波, 等. 蜂王浆冻干粉中甲硝唑残留标准样品制备的研究[J]. 分析测试学报, 2013, 32(4): 512–518.
- HUANG CQ, XIE W, HOU JB, et al. Preparation of reference material for metronidazole residue in royal jelly powder [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(4): 512–518.
- [52] 杨旭. 鸡肉中多残留检测方法的研究以及金刚烷胺、利巴韦林标准物质的研制[D]. 福州: 福建农林大学, 2016.
- YANG X. Research on the detection method of multi-residue in chicken meat and the development of amantadine and ribavirin reference materials [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2016.
- [53] 张立华. 金刚烷胺溶液及鸡肉粉基体标准物质研制[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
- ZHANG LH. Research on multiresidue methods in chicken and the development of amantadine, ribavirin standard [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015.
- [54] 时文春, 冯燕平, 李开锋, 等. 鱼肉中氯霉素标准样品的研制[J]. 分析测试学报, 2012, 31(10): 1339–1344.
- SHI WC, FENG YP, LI KF, et al. The research of chloramphenicol in fish [J]. *J Instrum Anal*, 2012, 31(10): 1339–1344.
- [55] YANG MR, LIU F, WANG M, et al. New matrix certified reference material for accurate measurement of ciprofloxacin residue in egg [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2020, 412(3): 635–645.
- [56] 杨丽君, 崔凤杰, 时文春, 等. 一种鲤鱼肌肉中环丙沙星、恩诺沙星残留冻干粉标准样品的制备方法: 中国, CN102323123A[P]. 2012-01-18.
- YANG LJ, CUI FJ, SHI WC, et al. A method for preparing standard samples of ciprofloxacin and enrofloxacin residue freeze-dried powder in carp muscle: China, CN102323123A [P]. 2012-01-18.
- [57] 时文春, 杨丽君, 徐成钢, 等. 鱼肉环丙沙星标准样品的研制[J]. 分析实验室, 2012, 31(7): 97–100.
- SHI WC, YANG LJ, XU CG, et al. Development of a reference materials of ciprofloxacin in fish [J]. *Chin J Anal Lab*, 2012, 31(7): 97–100.
- [58] 颜显辉, 何平, 时文春, 等. 一种鲤鱼肌肉中磺胺甲恶唑残留冻干粉标  
准样品的制备方法: 中国, CN102323122A[P]. 2012-01-18.
- YAN XH, HE P, SHI WC, et al. A method for preparing a standard sample of sulfamethoxazole residue freeze-dried powder in carp muscle: China, CN102323122A [P]. 2012-01-18.
- [59] 余孔捷, 刘正才, 杨方, 等. AOZ 残留分析质控用虾糜自然(污染)基体标准样品的研制[J]. 分析实验室, 2010, 29(3): 50–53.
- YU KJ, LIU ZC, YANG F, et al. Development of natural (contaminated) matrix standard minced Shrimp for quality control of AOZ residue analysis [J]. *Chin J Anal Lab*, 2010, 29(3): 50–53.
- [60] 何平, 鞠玲燕, 崔嘉, 等. 鸡肉冻干粉中妥曲珠利及妥曲珠利砜残留标准样品的研制[J]. 分析测试学报, 2016, 35(7): 811–818.
- HE P, JU LY, CUI J, et al. Preparation and certification of reference materials for toltrazulil and toltrazulil sulfone in chicken lyophilisates [J]. *J Instrum Anal*, 2016, 35(7): 811–818.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

## 作者简介



呼念念, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全与检测。

E-mail: 1836551046@qq.com



彭涛, 博士, 研究员, 主要研究方向为兽药残留分析/食品安全研究。

E-mail: caiq\_pengtao@126.com



江利华, 副教授, 主要研究方向为食品加工与安全/食品功能成分研究。

E-mail: jianglihuamail@163.com