

食品安全检测主要标准样品研究进展

林永健^{1,2}, 李雨哲³, 徐敦明^{1,2*}, 王 伟³, 肖 晶³, 张 怡¹, 严丽娟²

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福州 350002; 2. 厦门海关技术中心, 厦门 361026;

3. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022)

摘 要: 国内外食品安全问题频出, 严重威胁着人类的健康与安全。为了提高食品安全检测水平、规范检测方法和统一食品相关参数量值, 需要使用到标准样品。标准样品可以作为校准标准, 评价检测仪器和检测方法。随着食品行业的快速发展和全球合作, 产品种类会不断增加, 对于产品的质量要求也将更加严格, 因此食品安全检测标准样品的应用将会更加广泛。本文综述了食品安全检测标准样品的制备方法、最新研究现状和国内外标准样品数据库中食品安全检测有证标准样品的发展现状, 分析了我国与国外标准样品研制机构在食品安全检测标准样品研制数量、技术力量等方面的差距, 对我国食品安全检测标准样品今后发展的方向进行了探讨, 以为食品安全检测标准样品的研制与发展提供一定的参考。

关键词: 食品安全检测; 标准样品; 有证标准样品; 制备方法

Research progress of main reference materials for food safety detection

LIN Yong-Jian^{1,2}, LI Yu-Zhe³, XU Dun-Ming^{1,2*}, WANG Wei³, XIAO Jing³,
ZHANG Yi¹, YAN Li-Juan²

(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Technical Center of Xiamen Customs, Xiamen 361026, China; 3. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

ABSTRACT: Food safety problems occur frequently at home and abroad, which seriously threaten human health and safety. In order to improve food safety testing, standardise testing methods and harmonise the values of food-related parameters, the use of reference materials is required. Reference materials can be used as calibration standards to evaluate test instruments and test methods. With the rapid development of the food industry and global cooperation, the variety of products will continue to increase. The quality requirements for products will also become more stringent, which means that the application of food safety testing reference materials will become more extensive. This paper reviewed the preparation methods, the latest research status and the development status of certified reference materials for food safety testing in national and international reference materials databases, developed the gap between China and foreign institutions for the development of reference materials for food safety testing in terms of the number of reference materials, analyzed the technical strength and discussed the development direction of food safety testing reference materials in China, in order to provide a reference for the development of food safety testing reference materials.

KEY WORDS: food safety testing; reference material; certified reference material; preparation methods

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFF0305002)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2020YFF0305002)

*通信作者: 徐敦明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。E-mail: Dunmingxu@163.com

*Corresponding author: XU Dun-Ming, Ph.D, Professor, Technical Center of Xiamen Customs, No.259, Dongdu Road, Huli District, Xiamen 361026, China. E-mail: Dunmingxu@163.com

0 引言

食品安全问题对人民的和社会的安定有着直接且广泛的影响, 因此日益受到各国政府和人民的高度重视^[1]。食品安全的保障是建立在有效的检测技术基础之上, 为了提高食品安全检测水平、规范检测方法和统一食品相关参数量值, 需要使用到标准样品^[2]。GB/T 15000.2—2019《标准样品工作导则 第 2 部分》将标准样品(reference material, RM)定义为是一种性质均匀且稳定, 具有一种或多种特性值可满足测量使用的材料。有证标准样品(certified reference material, CRM)是经过权威机构认证, 提供证书对其特性值、不确定度与溯源性进行说明。基体标准样品(matrix reference material, MRM)是具有实际样品特性的标准样品, 由目标基体与目标化合物相结合, 与实际检测样品更为一致。从 1906 年第一批冶金标准样品问世到今天, 标准样品的研制开发技术已经有一百多年的历史^[3]。我国的 RM 根据管理机构的不同分为标准物质(GBW)和标准样品(GSB), 在研制过程和属性上标准物质与标准样品基本相同, 但标准物质侧重于溯源性, 用于计量的传递, 而标准样品一般是配合文字标准使用, 用作实物标准^[4]。在国际上, 这类材料统称为 RM, 没有区分为标准物质和标准样品。在标准样品领域中用于食品安全检测的标准样品产生较晚, 是随着科技的发展和食品分析仪器的进步产生的^[5]。美国、英国、德国和加拿大等多个发达国家对食品安全检测标准样品高度重视, 各国纷纷投入大量的资源进行食品安全检测标准样品的研究, 以推进食品安全测量量值溯源体系的建立^[6]。

近年来, 食品安全检测标准样品的产量有所增加, 具有不同基质的新标准样品还在持续开展^[7-8]。本文结合目前国内外食品安全检测标准样品的研制现状, 从食品安全检测标准样品的制备方法、最新研究现状和国内外标准样品数据库中食品安全检测有证标准样品发展现状几方面综述食品安全检测标准样品的研究进展, 以期对食品类标准样品的研制与发展提供一定的参考。

1 食品安全检测标准样品的制备方法

食品安全检测标准样品的种类不同, 在制备过程中采用方法也有所差异, 其主要过程如图 1 所示。

1.1 样品的制备与分装

在研制之前需要确定目标物质的预期用途, 进行可行性研究。选择符合预期用途的基体与原材料进行加工制备^[9]。原料一般分为天然、人工合成、混合和加料 4 种类型^[10]。由于标准样品需要与真实检测样品一致, 因此首选天然含有目标物质的材料。动物源残留基体标准样品一般在动物养殖过程中通过饲料中添加、注射或药浴等方式使药物进入动物体内, 经过动物体的自然代谢, 获得自然污

染样品材料, 这样可以减小基体效应引起的误差。植物药物残留标准样品一般在种植过程中通过喷施药物, 使药物进入植物及环境中, 模拟自然环境下药物污染得到阳性样品材料。混合法是将定量的目标物质加入到已经均匀基料上, 经充分混合, 得到样品材料。样品制备完成后进行均匀化处理, 并分装为指定规格的独立小包装。

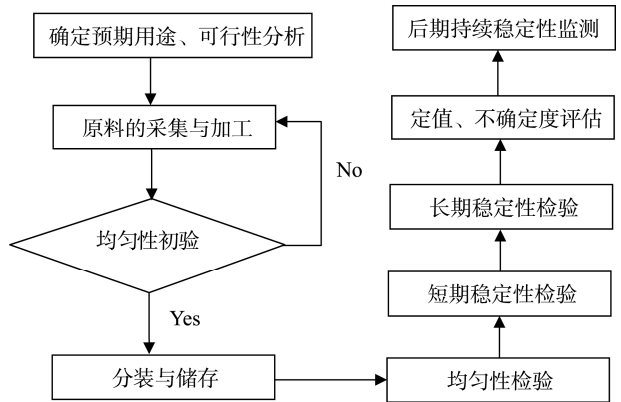


图 1 食品安全检测标准样品研制流程
Fig.1 Development process of food safety testing reference materials

1.2 均匀性检验

均匀性是标准样品研制过程中必须保证的属性。国际标准化组织(International Organization for Standardization, ISO)指南 35 将均匀性定义为: 就一个或多个规定特性而言, 具有均匀结构或成分的条件。只有足够均匀才能保证特性值准确, 所以在标准样品的研制过程中必须进行均匀性评估, 以证明样品具有良好的均匀性^[11]。均匀性检验需要进行方案设计, 包括抽取单元数量、检测方法和统计分析方法。根据总样本数 N 的 $3 \times N^{1/3}$ 进行随机抽取, 统计分析一般使用单因素方差分析法。若样品没有达到均匀, 则需要重新进行均匀化处理。

1.3 稳定性检验

稳定性和均匀性一样, 是标准样品研制过程中必须确定的属性, 标准样品的稳定性是描述特性值在一定条件下随时间变化的特征。稳定性评估一般在均匀性评估之后进行, 需要考虑不稳定性的影响因素, 如温度、光照与环境的影响。稳定性检验分为短期稳定性评估和长期稳定性评估。短期稳定性评估是为了测定样品在极端运输温度和实验室搬运条件下, 保持特性值稳定的能力, 测试温度可能在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间变化, 实验时长通常为半个月。长期稳定性是评估标准样品在生产者规定贮存条件下保持特性值稳定的时间, 按照先密后疏的原则进行检测, 时间跨度应在 6 个月以上。稳定性检验统计分析常用 t 检验法和线性回归方差分析法。在标准样品研制完成之后, 还需要进行持续稳定性监测, 以保证质量合格。

1.4 定 值

标准样品特性量的定值一般代表对其真值的最佳估计, 包含样品的标准值和不确定度范围。根据 GB/T 15000.3—2008《标准样品工作导则 第 3 部分》标准样品定值方式为使用一种已证明准确性的方法, 多家实验室使用同一测试方法进行协同定值, 将检测结果进行正态分布检验、柯克伦检验、狄克逊检验和格拉布斯检验等异常值检验, 排除异常值后, 最终定值是协同定值实验室提供结果的平均值。定值实验室需具有一定的技术权威性, 在测定标准样品特性量方面具有必备的条件和技术能力。

1.5 不确定度评估

不确定度合理的赋予测量数据的分散性, 是 20 世纪 90 年代之后才发展起来的, 即使对所有已知或可疑的误差成分进行了适当的修正, 不确定度仍然存在^[12]。标准样品的不确定度由均匀性检验、稳定性检验以及定值过程的不确定度组成^[13]。

2 食品安全检测主要标准样品研究现状

目前已研制成功的食品安全检测标准样品, 主要有食品添加剂、食品加工污染物、有害元素、生物毒素、食源性致病菌、农药残留、兽药残留和乳制品等。其主要用于仪器的校准与性能评价、评价检测方法、食品安全质量控制和食品检测实验室的能力验证等。

2.1 食品添加剂标准样品研制

使用过量的食品添加剂或滥用非法添加物将会对人体造成伤害^[14], 食品生产中食品添加剂的检测监控是以食品添加剂的标准样品为基准的, 所以食品添加剂标准样品的研制尤为重要。韩焕美等^[15]选用玫瑰花为原料, 经过纯化和定性检测等技术过程, 并通过 24 个月的长期稳定性实验及 8 家实验室协同定值, 研制了我国第一批玫瑰红标准样品; 何桂华等^[16-18]以市售靛蓝、新红和偶氮玉红为基本原料, 使用重结晶技术将原料纯化, 在低温下以乙醇水溶液打浆, 经过抽滤、滤饼烘干、粉碎和过筛等步骤制得样品, 使用核磁共振、红外光谱和高效液相色谱对样品进行定性分析, 通过 8 家实验室的协同定值, 最终研制了高纯度的靛蓝、新红和偶氮玉红纯品标准样品, 为实验室检测结果的准确性提供技术支持。近年来, 发生了多起食品添加剂危害事件, 我国对食品添加剂的管控更加严格, 相关工作人员建立了多种食品添加剂的检测方法, 同时也研制了多种食品添加剂标准样品。

2.2 食品加工污染物标准样品研制

食品中加工污染物含量较高, 会引发食物中毒等病症^[19]。为保证食品加工污染物检测质量, 黄超群等^[20]选择含有苯并(a)芘的植物油阳性样品作为制备原料, 其中苯并

(a)芘的质量分数在 2~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 经过混匀、分装, 并通过 5 家专业实验室共同定值, 制得植物油中苯并(a)芘标准样品, 该样品在植物油的质量控制与苯并(a)芘残留的检测中发挥重要作用; KOCH 等^[21]以薄脆饼干和面包干这两种在生产过程中容易形成丙烯酰胺的食品作为基质。通过研磨、过筛和均质等加工处理, 研制了薄脆饼干和面包干中丙烯酰胺标准样品。由于烹饪方式的不同, 通过煎、炸和烤等方式烹饪的食物更容易形成污染物, 所以国外研制的食品加工污染物标准样品的数量更多。

2.3 食品元素含量标准样品研制

食品中元素含量与人体健康息息相关, 如食品中营养成分鉴定和食品中有害元素的监测^[22-23]。潘传荣等^[24]采用无机盐浸泡粮食籽粒, 并采取低含量样品“气态分散稀释”的方法与 6 家实验室进行协同定值, 制备了含铅、镉、砷、硒和铬元素的糙米、小麦和玉米粉状标准样品, 满足了含多元素的标准样品的需求, 可用于粮食中污染物的检测; SOTO 等^[25]对亚马逊地区污染物含量很高的鲶鱼进行研究, 将鱼肉切碎、冷冻干燥、脱脂、筛分、均质和包装, 使用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)进行定值, 研制了均匀性与稳定性良好的鱼肉中汞的标准样品。随着元素含量标准样品研制技术的进步, 出现了同位素标准样品, 稳定同位素比值分析是一项较新的技术, 对产品的溯源和掺假分析更加精确。

2.4 食品中生物毒素标准样品研制

生物毒素是指来源于生物且不可自复制的有毒化学样品按来源可分为动物毒素、植物毒素、微生物毒素和海洋生物毒素^[26]。生物毒素具有较高的生物毒性, 污染了毒素的食品, 会严重危害人们的健康^[27]。陈伟珠等^[28]对河豚鱼毒素进行研究, 采用了多种测定方法进行结构确证, 并使用柱后衍生的高效液相荧光法对样品进行均匀性、稳定性检测和定值, 研制了国内首批河豚毒素标准样品, 填补了国内该领域的空白; MCCARRON 等^[29]对海洋甲藻进行研究, 通过萃取和层析分离毒素, 贝类下痢毒素(okadaic acid, OA)和鳍藻毒素-1 (dinophysistoxins-1, DTX1)是从大规模的藻类培养中分离出来的, 鳍藻毒素-2 (dinophysistoxins-2, DTX2)是从自然污染的贻贝中分离出来的。通过调整毒素的纯度制备样品溶液, 研制了腹泻性贝毒毒素 OA、DTX1 和 DTX2 的标准样品。由于食品中生物毒素对人体高危害性, 近年来相关领域的标准样品数量逐步增加, 尤其是一些沿海地区对海洋生物毒素的研究较多。

2.5 食源性致病菌标准样品研制

食源性致病菌标准样品由于微生物的天然不稳定性, 研制难度较大, 目前该领域的标准样品数量相对较少。食源性致病菌是可以引起食物中毒或以食品为传播媒介的微

生物^[30]。一些基于核酸的快速检测方法可以检测食源性病原体, 标准样品是保证方法可比性的关键, VALLEJO 等^[31]优化了半制备培养结合 DNA 提取的方法, 获得了足够质量的肠炎沙门氏菌 DNA, 从而制备了一种用于肠炎沙门氏菌检测的 DNA 标准样品, 填补了该领域标准样品的空白, 该样品在 4℃条件下可以保存 9 个月; BRANDÃO 等^[32-33]等研制了首例奶酪基质中凝固酶阳性葡萄球菌标准样品, 这项研究的标准样品是可以回收利用的, 具有较好的稳定性。该实验室同时以奶酪为基质生产标准样品, 将基质分布在目标细菌中, 使之污染, 接着进行冷冻干燥, 采用蔗糖作为冷冻保护剂, 研制了奶酪基质中李斯特菌标准样品。

2.6 农药残留标准样品研制

各国管理机构均对不同农产品中的农药残留设定了最大残留限量^[34], 农药残留标准样品在残留量的精准控制中不可或缺。李捷等^[35]在茶叶种植过程中喷施 13 种农药, 模拟茶叶在种植过程中的农药污染, 通过统计学分析, 制备了含 13 种农药残留的茶叶标准样品, 该标准样品与日常检测茶叶样品相一致, 可在检测工作中保证质量控制, 具有很好的应用与推广价值; OTAKE 等^[36]通过在苹果上喷洒有机磷和拟除虫菊酯农药, 将收获的苹果切成小块, 经过冷冻干燥、粉碎、过筛、包装和辐照杀菌, 使用同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱法(isotope dilution-liquid chromatography-tandem mass spectrometry, ID-LC-MS/MS)进行定值, 研制了苹果有机磷和拟除虫菊酯农药残留标准样品。近年来, 农药残留标准样品一般选用果蔬、茶叶和谷物为基质, 并实现单基体多种农药残留, 所研制的标准样品适用性更强, 满足多种检测需求。

2.7 兽药残留标准样品研制

畜产品中兽药残留主要因为不按规定、非法使用兽药及滥用兽药, 这样的畜产品会对人体健康造成危害^[37]。何平等^[38]通过口灌给药, 使妥曲珠利在鸡体内代谢, 鸡肉经均质、冻干燥、真空封装等处理, 采用液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)对样品特性值进行测定, 通过 8 家实验室协作定值, 制备了鸡肉冻干粉标准样品, 填补了我国抗球虫类兽药基体标准样品的空白; HYUNG 等^[39]为准确测定鸡肉中氟喹诺酮类药物(恩诺沙星和环丙沙星), 分别用含恩诺沙星和环丙沙星的饲料喂养两组鸡, 屠宰后, 取大腿肉和鸡胸肉混合, 并将肉冷冻干燥、粉碎、筛分和混合包装, 通过均匀性检测、稳定性检测和定值, 研制了鸡肉中恩诺沙星和环丙沙星药物残留标准样品。检测机构对兽药残留标准样品需求较大, 经过不断的发展, 填补了多种兽药残留标准样品的空白, 兽药残留标准样品主要由日常从事检测工作的研究单位制备, 他们通过大量检测实验积累的经验, 能更好地控制样品的特性值, 符合实际需求。

2.8 乳制品标准样品研制

乳制品行业出现过多次食品安全问题^[40]。奶粉及乳制品在世界范围内广泛流通, 这就要求开发用于分析这些样品的分析方法的标准样品^[41-42]。LEE 等^[43]对婴儿配方奶粉中 13 种维生素、3 种脂肪酸和总胆固醇进行研究, 使用 LC-MS/MS 进行分析, 通过 11 家实验室的协同定值, 研制了均匀性、稳定性良好的有机营养分析婴儿配方奶粉标准样品; ELISHIAN 等^[44]采用微波酸消解和 ICP-MS 测定奶粉中钙、铜和锌元素含量, 研制了印度尼西亚首个牛奶标准样品。目前, 以乳制品为基质的标准样品主要为营养物质与元素含量类, 这些标准样品可以在乳制品的营养分析和真伪鉴别中发挥重要作用。

3 国内外主要标准样品数据库中食品安全检测有证标准样品发展现状

每个国家都会有自己的计量组织或标准样品研究管理机构, 以此做到统一量值。由于国际间合作与交流越来越密切, 为了方便各国的科技工作者能够了解世界范围内最新和最全的标准样品, 促进各国的标准样品在国际间的流通, 各国标准样品研究机构都会建立标准样品数据库, 收录各种种类的有证标准样品的信息, 以供参考与购买。各国食品安全标准样品的研究对象基本是围绕国家的优势产业和重要贸易产品, 保证相关产品检测结果的准确可靠, 进一步实现国际互认^[45]。

3.1 国际有证标准样品数据库

1990 年, 法国国家测试所(Laboratoire National d'Essais, INE)、美国国家标准与技术研究院(The National Institute of Standards and Technology, NIST)、英国政府化学家实验室(Laboratory of the Government Chemist, LGC)、德国国家材料研究及测试研究所(Federal Institute for Material Research and Testing, BAM)、中国国家标准物质研究中心(National Research Centre for Certified Reference Materials, NRCCRM)、日本国际贸易和工业检验所(International Trade and Industry Inspection Institute, ITIII)、前苏联全苏标准物质研究所(Ural Scientific Research Institute for Metrology, Soviet, UNIIMSO)共 7 个国家实验室共同建立了国际有证标准样品数据库(Code d'Indexation des Matériaux de Référence, COMAR)^[46]。COMAR 数据库是目前国际最权威的标准样品信息库。截至 2021 年 11 月, COMAR 收录的食品安全检测有证标准样品有 384 种^[47], 包含食品微生物、乳制品、转基因、酒类、食品接触材料、生物毒素、天然产品、食品添加剂、食品加工污染物、元素含量、农兽药残留和营养成分化合物等领域, 其中转基因食品和食品成分有证标准样品的数量较多, 种类相对齐全。在 COMAR 建立之初, 食品安全检测标准样品数量较

少,随着需求的增加,数量一直保持稳定增长。

3.2 美国国家标准与技术研究院

NIST 以前是国家标准局,是由 1901 美国国会建立的,负责建立美国和国际商业的测量基础,现在在美国商务部的一部分,是美国最古老的物理科学实验室之一^[48]。NIST 早期的食品类标准样品仅限于元素分析,20 世纪 70 年代中期以来,NIST 一直在生产基体标准样品,例如维生素和类胡萝卜素的复合维生素片,以及脂肪酸的鱼油和植物油。NIST 的有证标准样品研究水平高,处于世界领先地位^[49]。截至 2021 年 11 月,NIST 提供了 101 种具有良好特征的食品安全检测有证标准样品来支持准确的测量,分为宏观与微观营养素、其他潜在价值的营养成分、食品污染物和过敏原、小麦硬度和膳食补充剂标准样品^[50]。目前 NIST 开发标准样品的挑战性在于下一代基因组测序、微生物鉴定、非靶标基因组剖析和无机物种形成等^[51]。

3.3 欧盟委员会联合研究中心

欧盟委员会联合研究中心(European Commission Joint Research Centre, EC-JRC)^[52]是欧盟设置的直属指导性研究机构,是世界上主要的有证标准样品开发商和生产商之一。欧盟有着严格的食品检测检验制度,严格的食品安全监管制度极大地促进了食品安全检测标准样品的发展。截至 2021 年 11 月,JRC 在食品领域提供 252 种不同的 BCR 和 IRMM 品牌食品安全检测有证标准样品^[52],按应用领域分为食品加工污染物、生物毒素、营养成分化合物、转基因、基体材料、元素含量、食品接触材料、酒类和农兽药残留。JCR 的有证标准样品在其证书上都带有明确的可追溯性声明,提供了精确的参考值和数据,在实验室仪器的校准中发挥着关键作用。

3.4 英国政府化学家实验室

LGC 自 1975 年以来,最早提出了农药残留标准样品,如今产品种类已不断扩大,包括食品添加剂、调味品和掺杂物、食品接触材料、食品加工污染物、转基因、饮料标准样品、环境食品污染物、基体材料和营养成分化合物等,以适应不断变化的法规和技术。LGC 作为全球最大的标准样品供应商,可提供包括各种纯试剂、基体标准样品和标准样品超过 10 万种^[53]。截至 2021 年 11 月,LGC 提供了 3302 种支持食品、饮料检测所需的高质量有证标准样品^[54]。这些有证标准样品在仪器校准、质量保证、验证测量的准确性和新测量方法的开发等方面起到重要作用。

3.5 加拿大国家研究委员会

加拿大国家研究委员会(National Research Council Canada, NRC)^[55]计量研究中心为工业和学术研究提供了

高质量和可靠的标准样品。截至 2021 年 11 月,用于食品安全检测领域的有证标准样品已有 82 种,涉及藻类毒素、污染物、蓝藻毒素、同位素、霉菌毒素、总元素含量和兽药残留等领域^[55],其中藻类毒素和总元素含量标准样品为该研究中心的主要研究方向。

3.6 德国国家材料研究及测试研究所

BAM 建立于 1871 年,是德国的权威计量测试机构,在标准样品的开发和认证领域拥有 100 多年的历史,主要进行材料领域标准样品的研究,食品安全检测标准样品较少。目前,BAM 已研制的食品安全检测有证标准样品有脆饼中的丙烯酰胺、小麦粉中的镰刀菌毒素和可可中的镉和丙烯酰胺等^[56]。

3.7 中国标准样品技术委员会

在我国,食品安全检测标准样品的研制工作是从 20 世纪 90 年代的农药残留分析专用标准样品开始的^[57]。1999 年后我国标准样品根据行业分为 16 类,都是统一由阿拉伯数字构成,食品安全检测标准样品归属于 11 生物、植物和食品成分分析^[58]。我国食品类标准样品的研究起步较晚,随着我国对食品安全的不断重视,国内食品类标准样品迅速发展,有证标准样品的种类、数量快速增加。截至 2021 年 11 月,我国已经发布用于食品安全检测的有证标准样品 484 项^[59],包含了生物毒素、食品微生物、酒类、食品添加剂、农兽药残留、天然产品、食品加工污染物、元素含量和转基因生物标准样品。我国标准样品的特色之处主要在于营养成分化合物标准样品的数量比重较大,其总数超过我国食品安全检测有证标准样品总量的 40%,这些营养成分化合物标准样品源于各类食用性或药食同源的植物。功能性食品具有调节人体生理功能的作用,近年来已成为食品科学领域研究的热点^[60],营养成分化合物标准样品的研制,可以发挥标准样品在功能性食品的品质评价、营养分析、安全检测和真伪甄别等领域的作用。酒类标准样品也是我国的特色之一,近年来假酒事件时有发生,酒类标准样品作为实物标准,与相关国家文本标准一起配合使用,能有效实施国家文本标准,提高测量的准确性和产品质量。为了满足相关检测的需要,近年来用于食品中微生物与农兽药残留检测的标准样品数量在逐步增加。相比于国外,我国在食品加工污染物、元素含量和生物毒素等领域的标准样品数量较少,在食品接触材料领域还处于空白,很多相关领域的检测实验或标准执行过程中从国外购买标准样品的现象较为普遍。标准样品的研制是一个详尽的过程,需要高水平的技术人员和精密的仪器设备,由于目前只有少数机构具备研制能力,主要为国家级计量机构或检测机构,因此每年申报立项的标准样品数量还是匹配不上文字标准数量^[61]。

表 1 列举了国内外主要标准样品数据库中的食品安全检测有证标准样品数量和种类。

表 1 主要标准样品数据库的食品安全检测有证标准样品数量
Table 1 Numbers of certified reference materials for food safety testing in main reference material databases

类别	标准样品数量
国际有证标准样品数据库 ^[47]	
食品微生物	10
乳制品	26
转基因	141
酒类	10
食品接触材料	2
生物毒素	27
天然产品	22
食品添加剂	5
食品加工污染物	21
元素含量	61
农兽药残留	38
营养成分化合物	19
其他	2
美国国家标准与技术研究院 ^[50]	
宏观与微观营养素	35
其他潜在价值的营养成分	21
食品污染物和过敏原	8
小麦硬度	1
膳食补充剂	36
欧盟委员会联合研究中心 ^[52]	
食品加工污染物	3
生物毒素	25
营养成分化合物	19
转基因	131
基体材料	19
元素含量	14
食品接触材料	6
酒类	6
农兽药残留	29
英国政府化学家实验室 ^[54]	
食品添加剂、调味品和掺杂物	591
食品接触材料	905
食品加工污染物	145
转基因	132
饮料标准样品	28
环境食品污染物	1065
基体材料	14
营养成分化合物	422
加拿大国家研究委员会 ^[55]	
藻类毒素	44
污染物	2
蓝藻毒素	5
同位素	1
霉菌毒素	4
总元素含量	24
兽药残留	1
其他	1

表 1(续)

类别	标准样品数量
德国国家材料研究及测试研究所 ^[56]	
食品加工污染物	5
生物毒素	6
中国标准样品技术委员会 ^[59]	
生物毒素	9
食品微生物	73
酒类	36
食品添加剂	21
农兽药残留	57
天然产品	31
食品加工污染物	4
营养成分化合物	206
元素含量	23
转基因生物	24

4 结束语

NIST、LGC 和 EC-JCR 等机构的食品安全检测标准样品研制的历史较长, 目前作为这一领域的权威和核心。食品基体复杂, 食品安全监控需要检测的化合物繁多, 由此给我国食品安全检测标准样品的研究工作带来了很多困难, 且食品领域标准样品的保质期较短, 每一年都会面临标准样品失效问题, 造成已研制的标准样品不可用。此外, 我国的标准样品研制水平与国际先进水平也存在一定的差距, 主要体现在样品制备技术和样品定值技术上。

未来我们需要解决的问题主要在于对标准样品的整体需求进行分析与规划, 从国家当前的食品安全工作出发, 研制当前急需的、有战略意义的标准样品, 以适应不断改善的分析方法, 满足不断更新的产品。其次注重相关领域的人才培养, 在研制新标准样品的同时, 对已失效的标准样品进行复制和维护, 提高标准样品的研制水平, 逐渐达到 ISO 标准样品相关导则的要求, 使我国标准样品的研制达到世界先进水平。以此促进我国食品安全领域的发展, 带动我国食品安全检测标准样品的推广、应用及量值溯源体系的建立, 还为我国经济发展、出口管理和相关政策的制定提供依据, 对保障人民健康和推进国际贸易有重要意义。

参考文献

[1] 李秀琴, 遼海, 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 materia [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(15): 3891–3896.
[2] 闵洁. 浅谈标准物质的基本用途及广泛应用[J]. 计量与测试技术, 2019, 46(5): 73–75.
MIN J. Discuss the basic use and wide application of standard substance [J]. Metrol Meas Technol, 2019, 46(5): 73–75.
[3] 陈柏年, 徐大军. 国际标准样品技术发展和现状[J]. 中国标准化, 2005,

- (3): 70–71.
- CHEN BN, XU DJ. International reference material technology development and status [J]. *Chin Stand*, 2005, (3): 70–71.
- [4] 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.
- [5] 王有福, 闫超杰, 姚佳, 等. 食品安全检测标准样品的现状分析[J]. *食品科学*, 2007, (8): 546–548.
- WANG YF, YAN CJ, YAO J, *et al.* Present situation analysis of certified reference materials on food safety test [J]. *Food Sci*, 2007, (8): 546–548.
- [6] MEDVEDEVSKIY MY, SERGEEVA AS. Problems of ensuring metrological traceability of quality control measurement results for food products and food raw materials [J]. *Meas Technol*, 2020, 63(3): 242–248.
- [7] ZAPPA G, ZOANI C. Feasibility studies for new food matrix-reference materials [C]. 22nd World Congress of the International Measurement Confederation, 2018.
- [8] COUTO CC, SANTOS DG, OLIVEIRA EMM, *et al.* Global situation of reference materials to assure coffee, cocoa, and tea quality and safety [J]. *TrAC Trend Anal Chem*, 2021, 143: 116381.
- [9] ZELENY R, RUMMEL A, JANSSEN D, *et al.* Challenges in the development of reference materials for protein toxins [M]. Washington: American Chemical Society, 2019.
- [10] 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.
- [11] DIAS FA, COSTA CJ. Evaluation of homogeneity in certified reference materials [C]. 19th International Congress of Metrology, 2019.
- [12] KUMAR A, MISRA DK. A review on the statistical methods and implementation to homogeneity assessment of certified reference materials in relation to uncertainty [J]. *Mapan*, 2020. DOI: 10.1007/s12647-020-00383-4
- [13] 刘崇华, 丁志勇, 田勇, 等. 基于不确定度比较法的标准样品均匀性检验判定方法及其应用[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2018, 54(12): 1449–1453.
- LIU CH, DING ZY, TIAN Y, *et al.* Reference material uniformity inspection decision method and application based on uncertainty comparison method [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2018, 54(12): 1449–1453.
- [14] 韩勇成. 食品添加剂对食品安全的影响[J]. *食品安全导刊*, 2018, (27): 26.
- HAN YC. Impact of food additives on food safety [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2018, (27): 26.
- [15] 韩焕美, 何桂华, 郑新华, 等. 玫瑰红标准样品的研制[J]. *山东化工*, 2015, 44(10): 72–76.
- HAN HM, HE GH, ZHENG XH, *et al.* Rose red prepared for certified reference materials [J]. *Shandong Chem Ind*, 2015, 44(10): 72–76.
- [16] 何桂华, 郑新华, 韩焕美, 等. 人工合成色素靛蓝标准样品的研制[J]. *食品研究与开发*, 2013, 34(22): 11–13.
- HE GH, ZHENG XH, HAN HM, *et al.* Preparation and certification of reference sample indigo derived from synthetic colorant [J]. *Food Res Dev*, 2013, 34(22): 11–13.
- [17] 何桂华, 郑新华, 耿岩玲, 等. 人工合成色素新红标准样品的研制[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(6): 141–144.
- HE GH, ZHENG XH, GENG YL, *et al.* Preparation and certification of reference sample new red derived from synthetic colorant [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(6): 141–144.
- [18] 何桂华, 韩焕美, 郑新华, 等. 人工合成色素偶氮玉红标准样品的研制[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(8): 144–147.
- HE GH, HAN HM, ZHENG XH, *et al.* Preparation and certification of reference sample carmosine derived from synthetic colorant [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(8): 144–147.
- [19] 钟军华. 食品化学污染物残留检测研究进展[J]. *生物化工*, 2019, 5(6): 107–109.
- ZHONG JH. Research progress in the detection of chemical contaminants in food [J]. *Biol Chem Eng*, 2019, 5(6): 107–109.
- [20] 黄超群, 付馨慰, 楼成杰, 等. 植物油中苯并(a)芘残留标准样品的研制[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, 51(6): 862–864.
- HUANG CQ, FU XW, LOU CJ, *et al.* Development of standard samples for benzo (a) pyrene residues in vegetable oils [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2015, 51(6): 862–864.
- [21] KOCH M, BREMSER W, KOEPPEN R, *et al.* Development of two certified reference materials for acrylamide determination in foods [J]. *J Agr Food Chem*, 2009, 57(18): 8202–8207.
- [22] 马兰, 赵馨, 尚晓虹, 等. 我国市售液态乳中 15 种元素含量特征分析及风险评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2021, 33(3): 325–331.
- MA L, ZHAO X, SHANG XH, *et al.* Occurrence and exposure risk assessment of elements in liquid milk in China [J]. *Chin J Food Hyg*, 2021, 33(3): 325–331.
- [23] ZHAO S, ZHAO Y. Application and preparation progress of stable isotope reference materials in traceability of agricultural products [J]. *Crit Rev Anal Chem*, 2021, 51(8): 742–753.
- [24] 潘传荣, 李文辉, 许艇, 等. 适用于粮食基体中重金属元素快检法的标准样品制备研究[J]. *粮食加工*, 2016, 41(2): 68–74.
- PAN CR, LI WH, XU T, *et al.* Preparation of reference materials for heavy metal elements' rapid detection in grain matrix [J]. *Grain Process*, 2016, 41(2): 68–74.
- [25] SOTO L, FABIAN N, GARZÓN D, *et al.* Development of reference material of mercury in fish: A comparison of different alternatives to homogeneity assessment [C]. 17th Imeko Tc 10 And Eurolab Virtual Conference, 2020.
- [26] 李建忠, 王海波. 生物毒素研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(13): 3359–3367.
- LI JZ, WANG HB. Research progress of biotoxins [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(13): 3359–3367.
- [27] 李莉, 李硕, 王海燕, 等. 食品中致癌性生物毒素检测标准概述[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(13): 310–315, 321.
- LI L, LI S, WANG HY, *et al.* Review of standard detection methods of carcinogenic biotoxins in foods [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(13): 310–315, 321.
- [28] 陈伟珠, 易瑞灶, 谢全灵, 等. 河豚毒素标准样品的研制[J]. *化学分析计量*, 2010, 19(2): 7–11.
- CHEN WZ, YI RZ, XIE QL, *et al.* Development of tetrodotoxin certified reference material [J]. *Chem Anal Meter*, 2010, 19(2): 7–11.
- [29] MCCARRON P, REEVES K, GIDDINGS S, *et al.* Development of certified reference materials for diarrhetic shellfish poisoning toxins, part 2: Shellfish matrix materials [J]. *J AOAC Int*, 2016, 99(5): 1163–1172.
- [30] 殷慧霞. 食品致病菌风险监测分析[J]. *食品安全导刊*, 2020, (33): 66, 68.
- YIN HX. Risk surveillance analysis of foodborne pathogens [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2020, (33): 66, 68.
- [31] VALLEJO CV, TERE CP, CALDERON MN, *et al.* Development of a genomic DNA reference material for *Salmonella enteritidis* detection using polymerase chain reaction [J]. *Mol Cell Probe*, 2021, 55: 101690.
- [32] BRANDÃO MLL, COSTA JCB, FARIAS FM, *et al.* Desenvolvimento de material de referência para microbiologia de alimentos contendo estafilococos coagulase positiva em matriz queijo [J]. *Braz J Food Technol*, 2013, 16: 73–79.
- [33] BRANDÃO MLL, COSTA JB, FARIAS FM, *et al.* Desenvolvimento de material de referência para microbiologia de alimentos contendo *Listeria monocytogenes* em matriz queijo [J]. *Ciência Rural*, 2013, 43: 1905–1910.

- [34] 张晓林, 陈虹. 国内外农药残留标准物质/标准样品现状分析[J]. 中国检验检疫, 2019, 27(6): 58–61.
ZHANG XL, CHEN H. Current research on domestic and international reference materials/standard samples of pesticide residue [J]. Chin Insp Body Lab, 2019, 27(6): 58–61.
- [35] 李捷, 连培榕, 柯秋璇, 等. 含多种农药残留的茶叶自然污染基质标准样品的研制[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6349–6355.
LI J, LIAN PR, KE QX, *et al.* Development of tea matrix reference material containing various pesticide residues [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(18): 6349–6355.
- [36] OTAKE T, YARITA T, AOYAGI Y, *et al.* Development of apple certified reference material for quantification of organophosphorus and pyrethroid pesticides [J]. Food Chem, 2013, 138(2–3): 1243–1249.
- [37] 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.
- [38] 何平, 鞠玲燕, 崔嘉, 等. 鸡肉冻干粉中妥曲珠利及妥曲珠利磺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 toltrazuil and toltrazuil sulfone in chicken lyophilisates [J]. J Instrum Ana, 2016, 35(7): 811–818.
- [39] HYUNG S, LEE C, KIM B. Development of certified reference materials for accurate determination of fluoroquinolone antibiotics in chicken meat [J]. Food Chem, 2017, 229: 472–478.
- [40] 文旭娟. 有关乳制品食品安全问题的分析与探讨[J]. 现代食品, 2021, (15): 30–32.
WEN XJ. The analysis and discussion on dairy food safety problems [J]. Mod Food, 2021, (15): 30–32.
- [41] 王莹, 杨轶眉, 程白羽, 等. 国内外乳制品标准物质研究现状[J]. 食品工业, 2018, 39(9): 223–226.
WANG Y, YANG YM, CHENG BY, *et al.* Current research on domestic and international reference materials of dairy products [J]. Sci Technol Food Ind, 2018, 39(9): 223–226.
- [42] SANTOS AS, DOS-SANTOS LO, DOS-SANTOS IF, *et al.* Application of chemometric tools for homogeneity and stability evaluation during the preparation of a powdered milk laboratory reference material for inorganic analysis [J]. Anal Methods, 2020, 12(8): 1055–1063.
- [43] LEE J, KIM B, LEE SY, *et al.* Development of an infant formula certified reference material for the analysis of organic nutrients [J]. Food Chem, 2019, 298: 125088.
- [44] ELISHIAN C, HANDAYANI EM, KOMALASARI I, *et al.* Feasibility study on the development of an Indonesian reference material for determination of nutrient in milk [C]. AIP Conference Proceedings, 2021.
- [45] 张庆合. 食品安全标准物质研究动态[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 3881–3882.
ZHANG QH. Advances in research on the certified reference materials of food safety [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(15): 3881–3882.
- [46] 陈钰, 程义斌, 孟凡敏, 等. 国内外标准物质发展现状[J]. 环境卫生学杂志, 2017, 7(2): 156–163.
CHEN Y, CHENG YB, MENG FM, *et al.* Review on statues of reference materials in different countries [J]. J Environ Hyg, 2017, 7(2): 156–163.
- [47] COMAR. CRM description [EB/OL]. [2021-11-01]. https://www.comar.bam.de/home/search_crm.php [2021-11-01].
- [48] CHOQUETTE SJ, DUEWER DL, SHARPLESS KE. NIST reference materials: Utility and future [J]. Annu Rev Anal Chem, 2020, 13: 453–474.
- [49] SHARPLESS KE, DUEWER DL, LIPPA KA, *et al.* The ABCs of using standard reference materials in the analysis of foods and dietary supplements: A practical guide [EB/OL]. [2014-06-02]. https://www.nist.gov/publications/abcs-using-standard-reference-materials-analysis-foods-and-dietary-supplements?pub_id=912374 [2021-11-01].
- [50] NIST. SRM online request system [EB/OL]. [2020-04-03]. <https://www.nist.gov/srmors/BrowseMaterials.cfm?subkey=10> [2021-11-01].
- [51] WISE SA, PHILLIPS MM. Evolution of reference materials for the determination of organic nutrients in food and dietary supplements—a critical review [J]. Anal Bioanal Chem, 2019, 411(1): 97–127.
- [52] JRC IRMM. Certified reference materials catalogue of the JRC [EB/OL]. [2021-11-01]. <https://crm.jrc.ec.europa.eu/c/By-application-field/Food-and-feed/40471/> [2021-11-01].
- [53] 王巧云, 何欣, 王锐. 国内外标准物质发展现状[J]. 化学试剂, 2014, 36(4): 289–296.
WANG QY, HE X, WANG R. Review on statues of reference materials in different countries [J]. Chem Reagents, 2014, 36(4): 289–296.
- [54] LGC. Reference material production [EB/OL]. [2021-11-01]. <https://www.lgcstandards.com/CN/en/Food-and-Beverage/cat/279493> [2021-11-01].
- [55] NRC. List of CRM products [EB/OL]. [2021-10-22]. <https://nrc.canada.ca/en/certifications-evaluations-standards/certified-reference-materials/list/crm-product-list> [2021-11-01].
- [56] BAM. Certified reference materials catalogue [EB/OL]. [2021-09-13]. <https://rm.bam.de/RRR/Content/DE/Downloads/RM/crm-catalogue.html> [2021-11-01].
- [57] 贾东, 王金玲, 徐大军, 等. 食品安全检测标准样品体系的研究[J]. 标准科学, 2013, (10): 27–31.
JIA D, WANG JL, XU DJ, *et al.* Research on categorisation of certified reference materials for food safety test [J]. Stand Sci, 2013, (10): 27–31.
- [58] 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, (6): 166–167.
ZHOU J. Management and quality of reference materials/standard samples exploring control measures [J]. Chin Stand, 2019, (6): 166–167.
- [59] 国家标准信息公共服务平台. 国家标准样品[EB/OL]. [2021-05-26]. <http://std.samr.gov.cn/gsm/query> [2021-11-01].
National public service platform for standards information. Certified reference material [EB/OL]. [2021-05-26]. <http://std.samr.gov.cn/gsm/query> [2021-11-01].
- [60] 袁铭, 押辉远, 牛江秀. 功能性食品素来源研究进展[J]. 洛阳师范学院学报, 2020, 39(8): 26–30.
YUAN M, YA HY, NIU JX. Research progress of functional food sources [J]. J Luoyang Norm Univ, 2020, 39(8): 26–30.
- [61] 李恩重, 徐大军, 彭晨, 等. 我国标准样品发展的现状与展望[J]. 中国标准化, 2021, 590(17): 49–55, 67.
LI ENZ, XU DJ, FENG C, *et al.* Development status and prospect of reference material in China [J]. Chin Stand, 2021, 590(17): 49–55, 67.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介



林永健, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全研究。

E-mail: lyj0593@163.com



徐敦明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: Dunmingxu@163.com