

动物源性食品相关兽药基体标准物质的研究进展

刘天和¹, 武彩红¹, 左伟勇¹, 李晓薇², 夏 曦^{2*}

(1. 江苏农牧科技职业学院动物医学院, 泰州 225300; 2. 中国农业大学动物医学院, 北京 100089)

摘 要: 兽药残留检测中, 样品基体涉及各种动物组织以及动物性加工食品, 由于样品基体本身所存在的差异性使得在分析过程中不能简单地使用纯度标准物质去作对照, 而需要使用更加接近实际样品的基体标准物质来满足检测需要。近些年, 国内标准物质研发速度较快, 数量也在稳步增长, 但是动物源性食品相关的兽药基体标准物质数量却很少, 远不能满足检测需求, 被国家标准物质资源共享平台收录的仅 40 多种, 存在着较大的缺口。本文重点综述了国内外动物源性食品相关兽药基体标准物质的研究进展和关键技术, 分析了我国当前存在的问题短板和出现这些问题的原因, 以期后续能为相关的研究提供一些参考。

关键词: 动物源性食品; 基体标准物质; 兽药; 残留

Research progress of animal derived food related veterinary drug matrix reference materials

LIU Tian-He¹, WU Cai-Hong¹, ZUO Wei-Yong¹, LI Xiao-Wei², XIA Xi^{2*}

(1. College of Veterinary Medicine, Jiangsu Agri-animal Husbandry Vocational College, Taizhou 225300, China;
2. College of Veterinary Medicine, China Agricultural University, Beijing 100089, China)

ABSTRACT: In the detection of veterinary drug residues, the sample matrix involves various animal tissues and processed animal foods. Due to the differences of the sample matrix itself, it is not easy to use purity reference materials for comparison in the analysis process, but it is necessary to use matrix reference materials that are closer to the actual sample to meet the detection needs. In recent years, the research and development speed of domestic reference materials is fast, and the number is also growing steadily. However, the number of animal derived food related veterinary drug matrix reference materials is very small, which is far from meeting the testing needs. Only more than 40 kinds of reference materials are included in the national reference material resource sharing platform, and there is a large gap. This paper focused on the research progress and key technologies of animal derived food related veterinary drug matrix reference materials at home and abroad, and analyzed the current problems in China and the reasons for these problems, with a view to providing some reference for related research in the future.

KEY WORDS: animal derived food; matrix reference materials; veterinary medicine; residues

基金项目: 江苏农牧科技职业学院 2021 年校级科研项目(NSF2021ZR06)、2021 年江苏省高校大学生创新创业训练计划项目(202112806003Y)

Fund: Supported by the 2021 University-level Scientific Research Project of Jiangsu Agri-animal Husbandry Vocational College Technology (NSF2021ZR06), and the 2021 Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students in Jiangsu Province (202112806003Y)

*通信作者: 夏曦, 教授, 主要研究方向为动物源性食品安全。E-mail: xxia@cau.edu.cn

*Corresponding author: XIA Xi, Professor, China Agricultural University, No.2, Yuanmingyuan West Road, Haidian District, Beijing 100089, China. E-mail: xxia@cau.edu.cn

0 引 言

食品安全问题是最大的民生问题, 关系到人民的健康、经济的发展和社会的稳定。当前我国畜禽养殖业的规模持续扩大, 许多企业为追求经济利益最大化, 在实际生产中存在大量滥用抗菌药物和不合理使用兽药的现象, 随之带来的兽药残留问题成为严重危害我国动物源性食品安全的重要因素之一^[1]。

标准物质是兽药残留分析检测过程中质量保证的基础, 用以确保检测方法及数据可靠性、可比性、可追溯性, 欧盟决议 2002/657/EC 中就明确指出需要使用标准物质对检测过程进行质量控制^[2-4]。在兽药残留检测中, 样品的基质成分十分复杂, 食品中样品本身的特性对特定测量程序中被检测物的量值有较大影响, 单纯采用纯标准品制备的添加样品进行方法评价存在诸多弊端, 运用基体标准物质对检测过程和结果进行质控和校准是最为有效的手段^[5-8]。动物源性食品相关的兽药基体标准物质是以常见的动物源性食品(肉、蛋、奶、蜂蜜等)为基质, 以“兽药”为目标药物制成的基体标准物质, 例如“猪肉中磺胺嘧啶基体标准物质”“蜂蜜中氯霉素基体标准物质的研制”“冻干羊奶中伊维菌素基体标准物质”, 这里的“兽药”主要是指抗菌药物、抗寄生虫药物、部分违法添加物如克伦特罗等。郭玲玲等^[9]详细列举了我国食品相关的生物毒素、农药、兽药、重金属、环境污染物、转基因产品、微生物基体标准物质。刘素丽等^[6]提出我国在食品分析检测领域基体标准物质研制时间比较晚, 生产上无形成固定投入, 规模较小; 数量虽多, 但是重复研制现象严重且大部分集中在无机元素, 而在食品添加剂、农药、兽药、生物活性成分等方面的基体标准物质匮乏, 研制水平与国际先进水平相比, 存在一定差距。以上都提到了兽药基体标准物质目前是食品检测领域一大短板, 但都没有分析具体原因, 也没有详细介绍目前兽药基体标准物质研究进展。本文详细介绍了兽药基体标准物质的国内外研究现状、研制流程和我国在兽药基体标准物质研制上存在的问题, 并分析了出现这些问题的原因, 最后对兽药基体标准物质的研制提出了建议, 旨在能

为今后的科研工作者在了解和研究动物源性食品相关兽药基体标准物质方面提供一些参考。

1 国内外研究现状

1.1 国内动物源性食品相关兽药基体标准物质的研究现状

我国在标准物质的研制上起步较晚, 无论种类还是数量均相对的缺乏, 但是近些年发展速度迅猛, 在个别领域的标准物质数量已经处在国际领先地位^[10-13]。2016 年 2 月 24 日, 中国计量科学研究院和北京市食品安全监控和风险评估中心共同承担的“食品安全质控基体标准物质研制与应用”科技计划课题取得成果。该课题以基体标准物质的研制运用为核心, 研制出猪肉中克伦特罗基体标准物质和质控样品 2 个, 淡水鱼肉中氯霉素抗生素基体标准物质和质量控制样品 2 个, 饮料产品中着色剂、防腐剂、甜味剂类食品添加剂基体标准物质 4 种^[14]。

2008 年, 上海出入境检验检疫局成功研制了我国第一个兽药残留基体标准物质, 该基体标准物质是以氯霉素和克伦特罗、沙丁胺醇为目标药物, 以河鲫鱼为基体动物^[15-17]。2009 年, 福建出入境检验检疫局以鳗鲡为基体动物, 以呋喃唑酮为目标药物, 对鳗鲡进行药浴给药, 呋喃唑酮在鳗鲡肌肉中代谢为 3-氨基-2-噁唑烷酮, 成功研制了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, 这是我国发布的首个兽药代谢物基体标准物质^[18-19]。截至 2021 年年底, 被国家标准物质资源共享平台收录的动物源性食品相关兽药基体标准物质共 44 个, 其中一级标准物质 15 个, 二级标准物质 29 个^[9], 见表 1。我国在动物源性食品相关兽药基体标准物质的研制上目前涉及的基体种类较少, 主要集中在畜禽肌肉组织、鸡蛋、蜂蜜, 而乳制品、动物脏器、动物尿液等基体种类上研究很少^[20-23]。同时在水生动物上涉及的基体对象主要是鳗鲡和鲤鱼两种, 其他常见的水生动物如螃蟹、虾、贝类等基本属于空白^[24-25]。目标药物也集中在少数几类抗菌药物, 如氟喹诺酮类、酰胺醇类、磺胺类, 和抗病毒类、 β -受体激动剂类, 其他临床常用的抗菌药物, 如 β -内酰胺类、大环内酯类、氨基糖苷类、四环素类等基本处于空白。

表 1 我国动物源性食品兽药基体标准物质信息表
Table 1 Information of veterinary drug residues related food matrix reference materials in China

序号	基体标准物质名称	编号	研制单位	批准时间
1	鱼肉粉中氯霉素成分分析标准物质	GBW(E)100365	中国计量科学研究院	2016.03
2	鱼肉粉中氯霉素成分分析标准物质	GBW10137		2017.10
3	鱼肉粉中恩诺沙星残留分析标准物质	GBW10167		2020.12
4	鱼肉粉中诺氟沙星残留分析标准物质	GBW10168	农业农村部农产品质量标准研究中心	2020.12
5	鱼肉粉中隐色孔雀石绿残留分析标准物质	GBW(E)100798	四川省食品检验研究院	2022.01
6	鱼肉粉中隐色孔雀石绿残留分析标准物质	GBW(E)100799		
7	鱼粉中氯霉素成分分析标准物质	GBW(E)100072	中华人民共和国上海出入境检验检疫局	2008.05

表 1(续)

序号	基体标准物质名称	编号	研制单位	批准时间
8	鱼肉粉中恩诺沙星和环丙沙星残留分析标准物质	GBW(E)100853	中国农业大学	2022.03
9	鱼粉中 β -受体激动剂成分分析标准物质	GBW(E)100073	中华人民共和国上海出入境检验检疫局	2008.05
10	鳗鲡肌肉冻干粉中 3-氨基-2-唑酮成分分析标准物质	GBW(E)100180	福建出入境检验检疫局	2009.07
11	鱼肉粉中呋喃唑酮代谢物 3-氨基-2-唑烷基酮残留分析基体标准物质	GBW(E)100531	农业农村部农产品质量标准研究中心 中国水产科学研究院黄海水产研究所	2019.09
12	鸡蛋液中恩诺沙星残留分析标准物质	GBW10150	农业农村部农产品质量标准研究中心	2019.11
13	鸡蛋液中环丙沙星残留分析标准物质	GBW10151		2019.11
14	鸡蛋粉中氟苯尼考残留分析标准物质	GBW(E)100639	农业农村部农产品质量标准研究中心	2021.04
15	鸡蛋粉中甲硝唑残留分析标准物质	GBW(E)100640		2021.04
16	鸡蛋粉中氟虫腈残留分析标准物质	GBW(E)100842		
17	鸡蛋粉中氟虫腈残留分析标准物质	GBW(E)100843	国家食品安全风险评估中心	2022.02
18	鸡蛋粉中氟虫腈残留分析标准物质	GBW(E)100779	浙江省农业科学院、浙江大学	2021.12
19	鸡蛋粉中恩诺沙星和环丙沙星残留分析标准物质	GBW(E)100852	中国农业大学	2022.03
20	鸡肉粉中金刚烷胺残留分析标准物质	GBW10138		2017.10
21	鸡肉粉中恩诺沙星残留分析标准物质	GBW10152	农业农村部农产品质量标准研究中心	2019.11
22	鸡肉粉中环丙沙星残留分析标准物质	GBW10153		2019.11
23	蜂蜜中四种磺胺类药物标准物质(高浓度)	GBW10180		
24	蜂蜜中四种磺胺类药物标准物质(低浓度)	GBW10181	中国计量科学研究院	2020.12
25	蜂蜜中诺氟沙星残留分析标准物质	GBW(E)100563		
26	蜂蜜中氧氟沙星残留分析标准物质	GBW(E)100564		
27	蜂蜜中甲硝唑残留分析标准物质	GBW(E)100568		
28	蜂蜜中氯霉素残留分析标准物质	GBW(E)100569	中国农业科学院蜜蜂研究所 农业农村部农产品质量标准研究中心	2019.12
29	蜂蜜中达氟沙星残留分析标准物质	GBW(E)100570		
30	蜂蜜中恩诺沙星残留分析标准物质	GBW(E)100571		
31	蜂蜜中环丙沙星残留分析标准物质	GBW(E)100572		
32	蜂蜜中诺氟沙星和环丙沙星成分分析标准物质	GBW(E)100299	江苏出入境检验检疫局 宁夏出入境检验检疫局综合技术中心	2013.08
33	蜂蜜中磺胺甲噁唑成分分析标准物质	GBW(E)100499	中国计量科学研究院	2018.12
34	牛乳粉中磺胺二甲嘧啶残留分析标准物质	GBW(E)100750		
35	牛乳粉中磺胺二甲嘧啶残留分析标准物质	GBW(E)100751		
36	牛乳粉中氯霉素残留分析标准物质	GBW(E)100752	四川省食品检验研究院	2021.11
37	牛乳粉中氯霉素残留分析标准物质	GBW(E)100753		
38	羊肉粉中莱克多巴胺残留分析标准物质	GBW10169	农业农村部农产品质量标准研究中心山东	2020.12
39	羊肉粉中沙丁胺醇残留分析标准物质	GBW10170	省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所	2020.12
40	羊肉粉中克伦特罗残留分析标准物质	GBW10216		2021.11
41	猪肉粉中克伦特罗成分分析标准物质	GBW10135		
42	猪肉粉中克伦特罗成分分析标准物质	GBW10136	中国计量科学研究院	2017.10
43	猪肝粉中克伦特罗、沙丁胺醇和莱克多巴胺残留分析标准物质	GBW(E)100854	中国农业大学	2022.03
44	对虾肉粉中氟苯尼考残留分析标准物质	GBW(E)100638	农业农村部农产品质量标准研究中心	2021.04

注：数据来源国家标准物质资源共享平台(数据截至到 2022.10)。

1.2 国外动物源性食品相关兽药基体标准物质的研究现状

欧美国家对动物源性食品的兽药标准物质研究起步早、种类丰富、数量也较大^[26-28]。1990年,中、美、英、法、德、日、苏联7国共同建立了一个标准物质信息库,即国际标准物质信息库(International Data Bank on Certified Reference Materials, COMAR),该信息库为世界范围标准物质的研制和发展提供着最宝贵、最新的、最权威的免费资源^[29]。目前COMAR面向全世界开放,只需注册账号即可查阅信息库中所有标准物质的信息。

欧美各个国家在食品标准物质的研制上侧重点各不相同,美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)主要开展食品有机成分标准物质的研制,重点包括蛋白质、维生素、有机污染物等;欧盟标准物质研究所(Institute for Reference Materials and Measurements, IRMM)主要研究食品中兽药残留和重金属等标准物质^[30];日本计量研究所(National Metrology Institute of Japan, NMIJ)主要研究粮谷产品中的重金属元素和农药残留标准物质;韩国标准及科学研究院(Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS)则重点研究食品中农兽药残留、重金属和真菌毒素的标准物质^[31-33]。欧洲标准物质与测量技术学会早在2007年提供的动物基体标准物质目录中就包括了奶粉、猪肉、猪肾、猪肝、牛肉、牛尿及牛眼等,目标药物包括氯霉素、克仑特罗、雌酚类和喹诺酮类药物^[34]。同时欧美国家在乳制品上的标准物质研究开展较早,且相关的兽药基体标准物质种类丰富,数量庞大,在COMAR数据库中收录的关于乳制品标准物质的数量就达到51种^[35-38]。

2 动物源性食品中兽药基体标准物质研制的关键技术

2.1 基体材料的选择

制备基体标准物质,首先需要选择合适的基体材料,理论上所有的动物源性食品如动物肌肉组织、动物脏器、蛋、奶、血液、蜂蜜等都可以用作基体材料。但在一些特定情况下也有例外,如克仑特罗在动物肌肉中代谢较快,想要控制其在基体中的浓度就比较困难,因此IRMM就选择了以牛眼球作为目标基体。

2.2 基体标准物质的制备

目前,获得基体标准物质主要是通过自然代谢和人工添加两种方式,由于药物在动物体内的代谢比较复杂,与基质的结合形式多种多样,所以自然代谢是首选^[39-43]。通过自然代谢获得的阳性基质样品需经过均质、真空冷冻干燥、粉碎研磨、过筛、混合、封装、辐照灭菌、冷冻保

存等步骤才能获得最终的基体标准物质^[18]。真空冷冻干燥技术是大多数样品(肌肉组织、奶、内脏、蜂蜜等)采用的处理办法,具有均匀性好、稳定性好、易保存等优点^[44-46],但也有个别样品不适用真空冷冻干燥技术,而是直接将含有目标药物的基质样品均质后封装在安瓿瓶中^[47-48]。封装完成后采用⁶⁰Co- γ 辐照灭菌是一个关键的处理步骤,当样品中细菌总数达到无检出水平[$<1 \lg(\text{CFU/g})$],⁶⁰Co- γ 辐照就实现了有效灭菌,⁶⁰Co- γ 辐照灭菌可显著减少样品中的微生物数量,延长基体标准物质的保质期^[49]。

2.3 基体标准物质的特性评估

为获得准确可靠的基体标准物质特性值,基体标准物质制备结束后应根据国家现行标准JJF 1343—2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》和JJG 1006—1994《一级标准物质技术规范》对其进行均匀性评估、稳定性评估、定值、不确定度评定^[50-51]。均匀性评估一般采用单因素方差分析法(F 值检测法);稳定性评估一般采用(经典)线性模型进行评估;基体标准物质通过均匀性检验后可对其进行定值,目前使用较多的是多个实验室使用一种或多种已经证明准确性的方法联合定值;基体标准物质不确定度主要由3部分组成,包括均匀性评估引入的不确定度 u_{bb} 、稳定性评估引入的不确定度 u_{s} 和定值过程中引入的不确定度 u_{char} 。

3 我国动物源性食品兽药基体标准物质存在的问题

近些年国内标准物质发展的速度比较快,数量也较多,但是兽药残留相关的基体标准物质数量极少,被国家标准物质资源共享平台收录的仅有40多种,所以兽药残留基体标准物质的相关研究有很大的缺口。因此,研制各类动物源性食品相关的兽药残留基体标准物质是食品安全检测的重要研究方向。当前我国基体标准物质的研发与发达国家还有十分明显的差距,具体表现在:各类标准物质的发展很不平衡,结构很不合理,标准物质管理和应用不协调,未能完全实现标准物质资源共享。

另外,从表1国家标准物质资源信息平台收录的兽药基体标准物质信息表中可以看出,大部分动物源性食品兽药基体标准物质是2018年以后收录,这方面工作起步较晚。研制单位以农业农村部农产品质量标准研究中心和中国计量科学研究院为主,地方出入境检验检疫局也有参与,但是各大高校参与度较低,仅有浙江大学、中国农业大学两所学校有参与。一级标准物质的数量偏低,蜂蜜相关的兽药基体标准物质数量最多,其次是水产类动物,而中国人食用最多的肉类食品猪肉相关的兽药基体标准物质只有3个,不符合我国的国情。出现以上这几种现象的原因主要有3点,一是国内各检测机构在检测动物源性食品中兽

药残留一般按照“国家标准方法”进行,国家标准方法目前在兽药残留的检测过程中主要还是采用纯标准物质添加到空白基质样品,所以这也导致了各大研究机构、高校研制兽药基体标准物质的积极性不足。二是目前我国的动物源性食品相关的基体标准物质数量较少,质量参差不齐,特别是一级标准物质数量太少,无法大面积满足检测需求,没有引起足够重视。三是我国基体标准物质研制起步较晚,食品类基体标准物质的研制主要集中在营养成分、生物毒素、重金属、食品添加剂上,兽药基体标准物质关注群体比较少,研制周期较长,很多研究机构不愿参与。

4 结束语

基体标准物质由于其对待测样品具有相同的特性,避免了基质效应的干扰,在保证分析方法的准确性及可溯源性方面可发挥重要作用。当前,动物源性食品中兽药残留问题越来越受重视,研制相关的兽药基体标准物质可以满足兽药残留监测过程中的质量控制和方法学验证,为检测结果的溯源性、可靠性和可比性提供保障。各类兽药基体标准物质的市场需求量巨大,但是现有的兽药基体标准物质远远不能满足行业需求,这就需要行业从业者密切关注行业需求动向,在相关标准物质的研发上多投入。除了常见兽药相关的基体标准物质外,一些常见的有毒有害可污染动物源性食品的有机物如二噁英、多氯联苯、霉菌毒素等,以及禁止在食品动物上使用的兽药如氯霉素、克伦特罗、硝基呋喃类抗生素等药物相关的基体标准物质也是今后研发的重点方向。就动物源性食品相关的兽药基体标准物质而言,种类单一、数量不足仍是当前较为突出的问题,也是我国食品安全监管领域的一大短板,所以不论是从国家战略需求角度还是补足当下客观存在短板来看,加强各个种类动物源性食品相关兽药基体标准物质的研发刻不容缓,也是今后一段时间兽药残留方向研究的重点领域。

参考文献

- [1] 李静. 猪肉中磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺间甲氧嘧啶残留分析参考物质的研制[D]. 北京: 中国农业大学, 2022.
LI J. Development of reference material for residue analysis of sulfadiazine, sulfamethazine, and sulfamonomethoxine in pork muscle [D]. Beijing: China Agricultural University, 2022.
- [2] 张敏. 猪尿冻干粉中盐酸克伦特罗标准物质的研制[D]. 天津: 天津大学, 2012.
ZHANG M. Preparation of clenbuterol hydrochloride reference material in freeze-dried pig urine powder [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [3] 王巧云. 国际标准物质数据库 COMAR 及有证标准物质[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2): 155–167.
WANG QY. International reference material database COMAR and certified reference materials [J]. Rock Miner Anal, 2014, 33(2): 155–167.
- [4] GUO Z, LI X, LI H. Certified reference materials and metrological traceability for mycotoxin analysis [J]. J AOAC Int, 2019, 102(6): 1695–1707.
- [5] 胡雪. 鱼肉中恩诺沙星和环丙沙星残留分析标准物质的研制[D]. 北京: 中国农业大学, 2020.
HU X. Development of reference material for the residue analysis of enrofloxacin and ciprofloxacin in fish muscle [D]. Beijing: China Agricultural University, 2020.
- [6] 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 in food [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(1): 8–13.
- [7] ZHAO SS, 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.
- [8] 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.
- [9] 郭玲玲, 徐慧, 匡华. 食品安全检测基体标准物质研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2022, 41(7): 71–83.
GUO LL, XU H, KUANG H. Research progress of food safety testing matrix reference materials [J]. J Food Sci Biotechnol, 2022, 41(7): 71–83.
- [10] 王根荣, 陆慧. 标准物质及其管理[J]. 化学分析计量, 2004, 13(6): 59–62.
WANG GR, LU H. Reference materials and their management [J]. Chem Anal Met, 2004, 13(6): 59–62.
- [11] 荆新艳, 李萍, 杨学林, 等. 国内标准物质概况及重点领域发展现状[J]. 化学分析计量, 2017, 26(6): 120–124.
JING XY, LI P, YANG XL, *et al.* Overview of domestic reference materials and development status of key fields [J]. Chem Anal Met, 2017, 26(6): 120–124.
- [12] CHEN YH, QIU XL, FENG C, *et al.* Preparation of a reference material for tea containing five pesticide residues and its evaluation in an interlaboratory comparison study in China [J]. Accred Qual Assur, 2022, 27(2): 93–101.
- [13] GUO XQ, CAI YH, LIU HB, *et al.* Preparation of matrix reference material of aflatoxin M₁ in milk powder [J]. Accred Qual Assur, 2021, 26(2): 77–90.
- [14] 李莹. 四种食品添加剂标准物质的研制及其定量方法研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2016.
LI Y. Preparation of four food additive reference materials and study on their quantitative methods [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2016.
- [15] 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. Development status of reference materials at home and abroad [J]. Chin J Chem Reag, 2014, 36(4): 289–296.
- [16] 赵艳, 李娜, 谢艳艳, 等. 标准物质及其在分析测试中的重要作用[J]. 中国标准化, 2019, (19): 185–190.

- ZHAO Y, LI N, XIE YY, *et al.* Reference materials and their important role in analysis and testing [J]. *Chin Stand*, 2019, (19): 185–190.
- [17] 郭德华, 邓晓军, 李波, 等. 鱼粉中氯霉素和克仑特罗、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 calibration of reference materials of chloramphenicol, clenbuterol and salbutamol in fish meal [J]. *Chin J Anal Chem*, 2008, (9): 1221–1227.
- [18] 呼念念, 黎烨昕, 陈冬东, 等. 兽药残留分析质量控制基体标准物质研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(20): 8242–8250.
- HU NN, LI YX, CHEN DD, *et al.* Research progress of matrix reference materials for quality control of veterinary drug residue analysis [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(20): 8242–8250.
- [19] 杨方, 杨守深, 卢声宇, 等. 鳊鲈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 of residual reference materials of 3-amino-2-oxazolidinone, a metabolite of furazolidone in freeze-dried eel muscle powder [J]. *Chin J Anal Chem*, 2010, 38(3): 397–400.
- [20] 李筱翠. 用于食品安全分析的乳粉标准物质的研制[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- LI XC. Preparation of milk powder reference material for food safety analysis [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [21] 袁磊, 林芳, 王松, 等. 乳粉中三聚氰胺标准物质的制备[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(11): 3482–3489.
- YUAN L, LIN F, WANG S, *et al.* Preparation of melamine reference material in milk powder [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(11): 3482–3489.
- [22] 杨赵伟, 李博, 李宏娟, 等. 冻干羊奶中伊维菌素基体标准物质的研制[J]. *中国乳品工业*, 2021, 49(9): 23–27.
- YANG ZW, LI B, LI HJ, *et al.* Preparation of ivermectin matrix reference material in freeze-dried goat milk [J]. *China Dairy Ind*, 2021, 49(9): 23–27.
- [23] 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. Preparation of amantadine solution and chicken meal matrix reference material [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015.
- [24] 时文春, 杨丽君, 徐成钢, 等. 鱼肉环丙沙星标准样品的研制[J]. *分析试验室*, 2012, 31(7): 97–100.
- SHI WC, YANG LJ, XU CG, *et al.* Development of reference materials of ciprofloxacin in fish [J]. *Chin J Anal Lab*, 2012, 31(7): 97–100.
- [25] 刘潇, 张磊, 周妍, 等. 鱼肉粉中二噁英及二噁英类多氯联苯成分分析标准物质的研制[J]. *中国食品卫生杂志*, 2021, 33(6): 749–754.
- LIU X, ZHANG L, ZHOU Y, *et al.* Preparation of reference materials for analysis of dioxins and dioxin like polychlorinated biphenyls in fish meal [J]. *J Chin Food Hyg*, 2021, 33(6): 749–754.
- [26] 张影, 李景. 国际标准物质数据库(COMAR)[J]. *中国标准化*, 2017, (3): 106–108.
- ZHANG Y, LI J. International reference material database (COMAR) [J]. *Chin Stand*, 2017, (3): 106–108.
- [27] 王莹, 杨铁眉, 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.* Research status of reference materials for dairy products at home and abroad [J]. *Food Ind*, 2018, 39(9): 223–226.
- [28] 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, (2): 156–163.
- CHEN Y, CHENG YB, MENG FM, *et al.* Current development of reference materials at home and abroad [J]. *J Environ Hyg*, 2017, (2): 156–163.
- [29] 韩卓珍. 基于标准物质数据库探讨我国标准物质的发展现状及趋势[J]. *化学分析计量*, 2009, 18(4): 4–8.
- HAN ZZ. Discuss the development status and trend of reference materials in China based on the reference materials database [J]. *Chem Anal Met*, 2009, 18(4): 4–8.
- [30] ZHOU J, ZHAO Y, WANG M, *et al.* Production of matrix certified reference material for analysis of salbutamol residue in mutton [J]. *Microchem J*, 2022, 175: 1–7.
- [31] SINGH KA, RAI R, NAIR SS. Review on development of assigned value microbiological reference materials used in food testing [J]. *Food Microbiol*, 2022, 102: 1–7.
- [32] CHEN W, JIN W, ZHANG Y, *et al.* Development of certified reference materials for four polyunsaturated fatty acid esters [J]. *Food Chem*, 2022, 389: 1–8.
- [33] OTAKE T, YARITA T. Internationally harmonized certified reference materials and proficiency testings for pesticide residue analysis [J]. *J Pestic Sci*, 2021, 46(3): 297–303.
- [34] 李丽, 李鹏, 叶金, 等. 玉米全粉中黄曲霉毒素 B₁ 标准物质的研制[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(10): 4020–4025.
- LI L, LI P, YE J, *et al.* Preparation for the certified reference material of aflatoxin B₁ in corn powder [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(10): 4020–4025.
- [35] 王向勇, 张磊, 李敬光, 等. 牛乳中二噁英类化合物标准物质的研制[J]. *中国食品卫生杂志*, 2014, 26(3): 205–209.
- WANG XY, ZHANG L, LI JG, *et al.* Preparation of reference materials for dioxin like compounds in milk [J]. *J Chin Food Hyg*, 2014, 26(3): 205–209.
- [36] 张秀英, 陆连寿, 李翠, 等. 我国兽药标准物质供应现状分析与建议[J]. *中国兽药杂志*, 2015, 49(1): 57–59.
- ZHANG XY, LU LS, LI C, *et al.* Analysis and suggestions on the current situation of the supply of veterinary reference materials in China [J]. *J Chin Vet Drug*, 2015, 49(1): 57–59.
- [37] 刘天和, 武彩红, 左伟勇, 等. 羊奶冻干粉中恩诺沙星基体标准物质的研制[J]. *中国乳品工业*, 2022, 50(9): 24–28.
- LIU TH, WU CH, ZUO WY, *et al.* Preparation of enrofloxacin matrix reference material in goat milk freeze-dried powder [J]. *China Dairy Ind*, 2022, 50(9): 24–28.
- [38] 燕茹, 林婧. 婴幼儿配方食品中标准物质的研究进展[J]. *现代食品*, 2021, 27(4): 66–69.

- YAN R, LIN J. Research progress of reference materials in infant formula food [J]. *Mod Food*, 2021, 27(4): 66–69.
- [39] 段曼雷, 李兰英, 李杰, 等. 猪肉中磺胺类兽药残留基质标准物质高准确度定值方法[J]. *化学试剂*, 2019, 41(3): 263–269.
- DUAN ML, LI LY, LI J, *et al.* High accuracy calibration method for matrix reference materials of sulfonamides residues in pork [J]. *Chin J Chem Reag*, 2019, 41(3): 263–269.
- [40] 李珊. 鱼粉中培氟沙星药物残留分析基质标准物质的研制[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021.
- LI S. Preparation of the matrix reference material for the analysis of pefloxacin drug residues in fish meal [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2021.
- [41] 孙兴权, 李莉, 高世光, 等. 己烯雌酚动物源自然基质标准物质研究进展[J]. *化学试剂*, 2015, 37(11): 1005–1008.
- SUN XQ, LI L, GAO SG, *et al.* Research progress of diethylstilbestrol animal derived natural matrix reference materials [J]. *Chin J Chem Reag*, 2015, 37(11): 1005–1008.
- [42] 杨方, 余孔捷, 李耀平, 等. 用于农、兽药残留分析的基质标准物质研究进展[J]. *化学分析计量*, 2009, 18(3): 82–85.
- YANG F, YU KJ, LI YP, *et al.* Research progress of matrix reference materials for residue analysis of agricultural and veterinary drugs [J]. *Chem Anal Met*, 2009, 18(3): 82–85.
- [43] 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.* Preparation of clenbuterol hydrochloride reference material in freeze-dried pig urine powder [J]. *Chin Measur Test Technol*, 2014, 40(2): 49–52.
- [44] 古丽巴哈尔·卡吾力, 高晓黎, 常占瑛. 响应面法优化新疆鲜马奶粉冷冻干燥工艺参数[J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(26): 10823–10825, 10827.
- GULIBAHAR KWL, GAO XL, CHANG ZY. Optimization of freeze-drying process parameters of Xinjiang fresh horse milk powder by response surface methodology [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2013, 41(26): 10823–10825, 10827.
- [45] WANG W, CHEN M, CHEN GH. Issues in freeze drying of aqueous solutions [J]. *Chin J Chem Eng*, 2012, 20(3): 551–559.
- [46] 杨丽君, 王静, 胡巧茹, 等. 动物源基质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 of freeze-dried standard sample of animal derived matrix drug and its metabolite residues: China, CN104155162A [P]. 2014-11-19.
- [47] 刘芳. 全蛋液中恩诺沙星药物残留基质标准物质的研制[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
- LIU F. Preparation of standard reference materials for enrofloxacin drug residues in whole egg liquid [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018.
- [48] 施海燕, 宋美洁, 赵玲玲, 等. 蜂蜜中氯霉素残留基质标准物质的研制[J]. *中国蜂业*, 2020, 71(11): 64–68.
- SHI HY, SONG MJ, ZHAO LL, *et al.* Preparation of chloramphenicol residue matrix reference material in honey [J]. *Apicul China*, 2020, 71(11): 64–68.
- [49] 尹太坤, 杨方, 刘正才, 等. 鳊鱼肌肉中喹诺酮类及磺胺类药物残留基质标准物质的研制[J]. *中国测试*, 2016, 42(4): 54–59.
- YIN TK, YANG F, LIU ZC, *et al.* Preparation of matrix reference materials for quinolones and sulfonamides residues in eel muscle [J]. *Chin Measur Test Technol*, 2016, 42(4): 54–59.
- [50] 阚莹, 李红梅. JJF 1343—2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理[Z]. 2012.
- KAN Y, LI HM. JJF 1343—2012 general and statistical principles for characterization of reference materials [Z]. 2012.
- [51] 韩永志, 余遼, 刘清贤. JJF 1006—1994 一级标准物质技术规范[Z]. 1994.
- HAN YZ, YU K, LIU QX. JJF 1006—1994 technical norm of primary reference material [Z]. 1994.

(责任编辑: 黄周梅 张晓寒)

作者简介



刘天和, 硕士, 讲师, 主要研究方向为动物源性食品安全。
E-mail: 575748738@qq.com



夏曦, 教授, 主要研究方向为动物源性食品安全。
E-mail: xxia@cau.edu.cn