

食品中类固醇激素基体标准物质研究进展

Research progress of reference substance for steroid hormone in food matrix

吴利君^{1,2} 尹 莹³ 戴丽雪² 余丽波² 李 存¹ 彭 涛^{1,2}

WU Li-jun^{1,2} YIN Ying³ DAI Li-xue² YU Li-bo² LI Cun¹ PENG Tao^{1,2}

(1. 天津农学院动物科学与动物医学学院, 天津 300384; 2. 中国检验检疫科学研究院,

北京 100176; 3. 山东国润环境检测有限公司, 山东 泰安 271000)

(1. Tianjin Agricultural University College of Animal Science and Veterinary Medicine, Tianjin 300384, China; 2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China; 3. Shandong GOURUN Environment Detection Co., Ltd., Taian, Shandong 271000, China)

摘要:研究总结了我国基体标准物质研制的技术路线、研制流程,介绍了目前我国类固醇激素基体标准物质研究进展,并对我国基体标准物质研制和生产过程中存在的问题和未来的发展前景进行了展望。

关键词:食品;类固醇激素;基体标准物质;技术路线

Abstract: This review summarized the technical route and development process of matrix reference materials in China, and the current research progress of steroid hormone matrix reference materials were also introduced. The problems existing in the development and production of matrix reference materials in China and the future development are prospectised.

Keywords: food; steroid hormone; matrix reference material; technical route

类固醇激素 (Steroid Hormones), 又称为甾体激素^[1], 可分为肾上腺皮质激素和性激素两大类^[2], 具有较强的生物活性和内分泌干扰效应^[3], 可提高动物的繁殖生长效率, 降低生产成本。违规使用类固醇激素会导致动物组织及产品相关激素残留超标, 人体食用后易引起不良反应甚至造成机体不可逆损伤, 还会间接污染环境^[4]。为有效避免食品安全风险, 准确有效的检测方法

具有重要意义。基体标准物质可以反映药物及其产物在动物机体内的代谢情况, 模拟目标物与基质的实际结合状态, 减小基质效应的影响^[5], 检测过程中使用基体标准物质可有效提升检测结果的准确性和真实性以及数据的可溯源性, 同时还可使用基体标准物质对检测人员能力、试剂和仪器、实验室环境等影响因素进行评价, 进一步提升检测的可靠性, 从多方面保障食品安全质量。

目前有较多科研计量机构对不同类别的基体标准物质进行了研制生产, 欧盟已明确规定了在兽药残留分析中可使用基体标准物质。但由于中国的相关研究起步晚, 较国外的研制水平和基体标准物质种类、数量等存在一定差距, 固醇类激素基体标准物质数量更为稀少。研究拟对基体标准物质的分类、特性、研制流程以及应用进行总结, 对目前我国已研制的食品中类固醇激素基体标准物质进行介绍, 并分析我国基体标准物质研制发展中存在的问题和前景, 旨在为我国激素类物质食品基体标准物质的研制提供依据。

1 基体标准物质概述

1.1 基体标准物质的定义及分类

根据 JJF 1005—2005《标准物质常用术语和定义》, 标准物质 (Reference Material, RM) 是一种已经确定了具有一个或多个足够均匀的特性值, 用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的材料或物质。附有相关资质证书的标准物质为有证标准物质, 我国有证标准物质可分为一级标准物质 (GBW)、二级标准物质 [GBW (E)]^[6]。基体标准物质 (Matrix Reference Material, MRM) 是具有实际样品特性的标准物质, 重现目标物与基质结合状态, 与预期测量样品特性相同或相近, 有效减小基质效应, 从

基金项目:中国检验检疫科学研究院基本科研业务费专项资金资助项目 (编号: 2020jk034); 国家重点研发计划项目 (编号: 2020-032); 国家重点研发计划项目 (编号: 2018YFC1603400)

作者简介:吴利君, 男, 天津农学院在读硕士研究生。

通信作者:李存 (1971—), 男, 天津农学院教授, 博士。

E-mail: hhlcun@163.com

彭涛 (1976—), 男, 中国检验检疫科学研究院研究员, 博士。E-mail: caiq_pengtao@126.com

收稿日期: 2022-02-23 **改回日期:** 2022-11-03

而对方法进行质量控制^[7]。

根据制备工艺、适用范围、原料等,食品基体标准物质可分为天然基体标准物质和添加基体标准物质。天然基体标准物质是在原料农产品种植或食源性动物饲养过程中依据药物的使用周期或短期给药,采集目标基质获得阳性样品,可以反映药物违规使用后真实的代谢或残留情况,但其制备周期长,成本较高;添加基体标准物质是通过在相应的阴性基质中添加一定浓度的目标物制成阳性样品,模拟了相关食品成分、污染物、营养物质在食品中呈现的状态,能满足检测、校正的基本要求,同时具有制备周期短、均匀性良好、目标物浓度易于控制等优势^[8-9]。

1.2 基体标准物质的特性

根据 ISO Guide 35—2006,标准物质应具备均匀性、稳定性、溯源性 3 种特性。均匀性是指与物质有一种或多种特性相关的具有相同结构或组成的状态^[10],通常分为瓶间均匀性和瓶内均匀性;稳定性是指标准物质在一段时间内特征参考量的变化情况,包括长期稳定性和短期稳定性,用于反映运输和最大贮藏期的变化情况^[11];溯源性是指通过一条具有规定不确定度的不间断的比较链,使测量结果或测量标准值能与国家测量标准或国际测量标准联系起来的特性^[12-13]。

1.3 基体标准物质的研制

基体标准物质由于需要考虑目标物、基体等多种影响因素,其研制过程主要包括依据目标物选择原料基质、建立分析方法、基体标准物质的制备、均匀性评估、稳定性评估、定值、不确定度评估等,具体研制技术路线如图 1 所示。

1.3.1 基质的筛选 研制过程中,基体标准物质的基质选择依据主要包括实际使用过程中的应用价值和目标物质。近年来,大多基体标准物质被应用于食品安全问题,因此主要以果蔬冻干粉以及动物源性食品作为基质;依

据目标物质选择基质时需考虑的因素相对复杂,不仅要考虑到目标物可能出现或污染的基质,还应考虑目标药物是否在动植物体内存在分解代谢等情况,以兽药基体标准物质为例,不易分解的药物多污染动物肌肉和部分内脏组织,在动物体内代谢的药物一般选取内脏和蛋、奶等产物为基质。

1.3.2 基体标准物质的制备 基体标准物质在制备过程中为保证特征值检验和定值的准确性,应充分考虑目标物质和基质的相关性质从而确定制备工艺和流程。由于大多基体标准物质均需要大量制备,原料数量相对较大,因此需要将多份阳性原料充分打碎、搅拌混合以保证制备过程中以及后期成品的均匀性。此外,为保证基体标准物质的稳定性,需要根据目标物质性质尽可能避免水分、光照等因素的影响,多数固态样品采用冷冻干燥技术制成冻干粉并采用铝箔袋充入惰性气体或真空分装,液态样品则大多混匀后使用棕色西林瓶进行封装。

1.3.3 均匀性检验 均匀性是标准物质的特征值之一,分为瓶间均匀性和瓶内均匀性。均匀性检验是对分装后单瓶样品内或不同样品间进行检测,通过测量结果是否在规定不确定范围内判断特性量值的均匀程度。随机取样的个数一般为 10 个或 10 个以上。均匀性研究的常用方式是单因素方差分析法,其他方法包括平均值的一致性检验法、极差法等^[14]。影响均匀性的因素包括检测方法的重复性和灵敏度、抽样方法、测量顺序等,但制备阶段对均匀性起决定性作用,合适的原料、正确的制备工艺以及制备人员的能力可大大提高标准物质的均匀性。

1.3.4 稳定性检验 稳定性是指标准物质在规定的时间内间隔和环境条件下,其特性量值保持在规定范围内的能力^[15]。通常用短期稳定性和长期稳定性对标准物质进行评定。短期稳定性是在指定的运输条件下运输期间标准物质特性的稳定性,受包装条件、运输方式以及温度的影响;长期稳定性是在有证标准物质证书中所要求的特定贮藏条件下具有标准物质特性的稳定性,代表标准物质的有效期^[16]。有证标准物质的短期稳定性检测一般持续 1~2 个月,长期稳定性一般为 24~36 个月,选取 5~6 个时间点进行检测^[17]。物理因素、化学因素以及生物因素都会对标准物质的稳定性产生影响。标准物质的贮藏环境、运输条件、包装方式需根据不同药品和基质的理化性质进行确定。标准物质在运输贮藏过程中应处在避光、低温、真空、惰性气体等环境下以保持标准物质的特征值,提高标准物质的稳定性。

1.3.5 定值 根据 JJF 1005—2005 标准物质常用术语和定义,定值是对与标准物质预期用途有关的一个或多个物理、化学、生物学或工程技术等方面的特性值的测定。均匀性研究完成且均匀性符合要求后可进行定值,定值方法的确认要根据预期准确度以及不同方法的选择性、

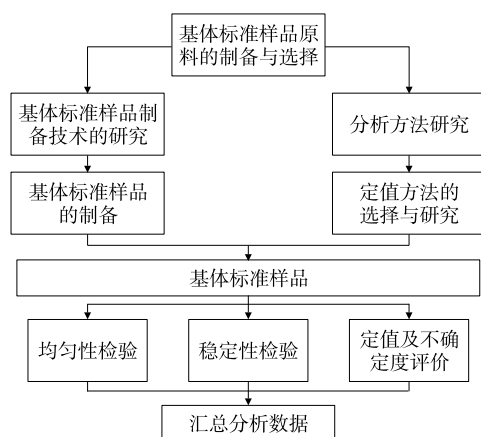


图 1 基体标准物质研制技术路线

Figure 1 Technical route of preparation of matrix reference material

检出限、灵敏度等参数以及预期用途和方法成熟度等进行选择,方法确认的实施环境应在定值的条件下进行^[18]。

标准物质的定值方法包括:单一实验室采用单一基准方法定值;单一实验室采用两种或多种不同原理的独立参考方法定值;多家实验室使用一种或多种以证明准确性的方法合作定值;利用特定方法定值;利用一级标准物质比较定值^[19]。

1.3.6 不确定度评定 标准物质的不确定度又称测量不确定度,用来表现测量结果的分散程度。在标准物质的研制测量过程中,不确定度由均匀性不确定度、稳定性不确定度、定值不确定度 3 部分组成^[20]。定值时采用基准方法,当均匀性及稳定性检验测量方法与定值方法不一致时,分析引入均匀性和稳定性的不确定度十分重要。合成标准不确定度为定值不确定度、均匀性不确定度、稳定性不确定度平方和开方的叠加组成,合成标准不确定度乘以包含因子得出扩展不确定度也称为总不确定度,该因子的数值需>1。定值不确定度由 A 类不确定度和 B 类不确定度构成,A 类不确定度为规定测量条件下测得的量值按照统计分析的方法进行的不确定度分量的评定(包括重复性测量条件、期间精密度测量条件或复现性测量条件);B 类不确定度为权威机构发布的量值、标准物质的量值、校准证书、仪器漂移、测量仪器的准确度等级等。

1.4 基体标准物质的应用

中国的基体标准物质资源相对丰富,随着近年来分析手段的不断进步,人们逐渐提高了对基体标准物质的认知重视程度。基体标准物质的普遍应用包括保存和传递特性量值并建立测量溯源性^[21],标准物质作为测量标准,其特性值应能溯源到合适的单位或参考测量标准;保证测量结果的一致性和可比性^[22],通过检测结果的反馈对相关实验室仪器校准、性能、试验操作人员、实验室环境等进行能力评价;评估目标物的相关分析方法,在试验条件相同的情况下判断试验方法的重复性、准确性、可再现性等,根据试验结果优化试验方法;保障和提高产品质量监督水平,切实发挥基体标准物质的在人们健康保障和社会经济发展中的应用价值。中国现行基体标准物质共有 13 类^[23],自主研制及复制的基体标准物质已被应用到食品、化工、医学、环境等多个领域。

医学领域中,基体标准物质主要用于药物含量、成分等质量控制^[24],建立完善的药物溯源体系;金属材料方面主要用于产品的化学成分及物理性能的分析;油品领域标准物质用于石油产品量值传递、方法评价和质量监督;食品基体标准物质数量相对较大,可用于评价并验证食品安全及相关管理机制,对国内食品安全风险进行评估,在国际贸易中提供检测报告和数据支撑;环境相关基体标准主要用于应对大气污染、水污染和土壤污染,在环境安全监管中配合相关法律提供数据支持和相关量值。

2 食品中类固醇激素基体标准物质的研究现状

类固醇激素主要分为肾上腺受体激素和性激素两类,在实际使用中多作为饲料添加剂使用,药用价值相对较低,适用范围较小,同时由于部分类固醇激素被禁止使用,因此目前以类固醇激素为目标物的食品基体标准物质研制数量相对较少,主要为肾上腺皮质激素类的 β -激动受体剂和部分类性激素或与性激素具有相似作用的物质,现行的有证基体标准物质共有 6 种且均为 β -受体激动剂类,类固醇基体标准物质如表 1 所示。

表 1 类固醇激素基体标准物质

Table 1 Standard substance for steroid hormone matrix

基质	目标物	有证标准物质编号
猪肉粉	克伦特罗	GBW10135
猪肉粉	克伦特罗	GBW10136
羊肉粉	莱克多巴胺	GBW10169
羊肉粉	沙丁醇胺	GBW10170
鱼粉	β -激动受体剂	GBW(E)100073
猪肉粉	克伦特罗	GBW(E)100364
奶粉	睾酮、甲睾酮	
动物性食品	玉米赤霉烯酮	
	玉米赤霉烯酮	
玉米	玉米赤霉烯酮	

2.1 β -受体激动剂基体标准物质

β -受体激动剂是一类化学合成的苯乙醇胺类物质^[25],属于类固醇激素中肾上腺皮质激素的一种,俗称瘦肉精。临床上使用较多及可产生食物污染的药物有莱克多巴胺(RAC)、盐酸克伦特罗(CLB)、沙丁胺醇(SAL)、溴布特罗(BBT)、溴代克伦特罗(BCT)等^[26]。 β -受体激动剂添加进饲料被动物进食后在机体内代谢速率慢,残留量较高^[27],消费者食用后会引引起急性中毒以及不同程度的病变和危害^[28]。目前,有关 β -激动受体剂的检测方法包括免疫分析法^[29]、液相色谱法^[30]、液相色谱串联质谱法^[31]、气相色谱质谱联用法^[32]等,但其精确度和回收率等均存在一定的不足,而有关 β -受体激动剂的基体标准物质数量相对较少,有证标准物质共有 6 种,其中一级标准物质 4 种,二级标准物质 2 种^[23]。

李兰英等^[33]研制了猪尿冻干粉中盐酸克伦特罗标准物质,建立了 4 种目标物浓度水平,采用液相色谱—串联四极杆质谱联用仪(LC-MS/MS)和酶联免疫法对目标物进行检测,均匀性和 14 d 内短期稳定性及 12 个月内长期稳定性良好,4 个质量浓度的定值结果分别为 0.65,1.28,3.78,11.50 ng/mL,标准不确定度分别为 0.072,0.220,0.230,0.860 ng/mL,扩展不确定度分别为 0.15,0.44,

0.46, 1.80 ng/mL, 该标准物质的研制为中国满足了猪尿中克伦特罗残留实验室质量控制和方法验证提供了依据, 同时也有利于实现肉类制品在屠宰前排除食品安全风险的条件; 郭德华等^[34]研制了鱼粉中克伦特罗、沙丁醇胺基体标准物质, 采用短期饲喂药物的方式获取阳性样品, 给药期结束后采用冻干冷冻技术将鱼肉制成粉状样品, 采用液相色谱串联质谱法对基体标准物质进行定值, 均匀性、稳定性良好, 克伦特罗及沙丁醇胺的定值结果分别为 9.9, 12.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 该标准物质采用鲫鱼作为基质, 条件控制和饲养简单, 大大降低了动物个体差异产生的影响, 填补了水产品中 β -受体激动剂基体标准物质的空白, 后期检测结果表明该标准物质可以满足相关检测机构、实验室等对 β -受体激动剂质量控制的要求。

2.2 雄激素基体标准物质

雄激素属于类固醇激素中性激素的一种, 主要由动物睾丸合成, 肾上腺及卵巢也会少量产生。在动物养殖过程中, 雄激素的使用对动物机体的影响是全身性的, 可以促进肌肉合成, 通过经典的基因途径和非基因途径来促进骨骼肌肥大^[35], 缩短多种食用性动物的成熟时间和育肥期, 大幅提高利润转化率。国内外学者报道的关于雄激素引发的食品安全问题的检测方法研究相对较多, 但检测指标和检测标准并未得到统一^[36], 相关基体标准物质资源较为缺乏。

肖月婷等^[37]建立了一种奶粉中类固醇激素基体标准物质同位素稀释质谱定值方法, 使用牛奶作为原料, 添加睾酮和甲睾酮混合标准溶液后通过湿法喷雾技术制成粉状物质, 充分混匀后采用同位素稀释质谱法 (IDMS) 对目标物质进行检测并结合样品稀释法减小基质效应, 回收率与精密度符合国标定值方法, 均匀性及短期稳定性检验结果良好, 通过不确定度评定后, 睾酮和甲睾酮的量值分别为 $(19.4 \pm 1.4) \mu\text{g}/\text{kg}$ ($k=2$), $(21.0 \pm 1.4) \mu\text{g}/\text{kg}$, 该方法的建立填补了中国雄激素基体标准物质定值方法的空白, 同时也为相关基体标准物质的研制、实验室能力验证及食品中雄激素残留检测提供了较为重要的参考意义。

2.3 雌激素基体标准物质

雌激素为另一类性激素, 属于强内分泌干扰物, 对生物机体内分泌具有一定的破坏性。天然雌激素主要由哺乳动物卵巢合成, 代表物质有雌酮、雌二醇等, 人工合成雌激素药物有炔雌醇、苯甲酸雌二醇等^[38]。雌激素与其他大部分激素具有相同的促进动物生长、调节动物发情周期、提高繁殖效率等作用, 常被作为饲料添加剂使用。由于稳定性较高, 在动物体内不易被降解, 人食用后会在体内积累, 对生殖系统、生长发育甚至行为方面产生较为严重的影响^[39]。除了直接污染动物性食品外, 养殖过程中由于废水及粪便处理不当导致环境中雌激素残留的问

题也屡见报道^[40]。同时, 产乳动物自身体内代谢的雌激素也存在残留在食物及相关乳制品中的风险^[41], 而长期食用被雌激素污染的乳及乳制品会一定程度增加患乳腺癌的风险^[42-43]。李杰等^[44]研制了动物性食品中雌激素类兽药残留检测用同位素标记标准物质, 选用玉米赤霉烯醇和玉米赤霉烯酮作为雌激素目标物, 均匀性、稳定性良好, 采用同位素稀释内标法对标准物质进行检测和定值, 标准物质特征值为 99.3~100.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 该标准物质通过多项考察可以满足中国食品残留检测要求, 具有一定的市场潜力; 牛欣宁^[45]研制了玉米粉中玉米赤霉烯酮 ZEA 基体标准物质, 原料使用玉米颗粒空白样品, 使用相应浓度的标准溶液浸泡 24 h 后通过冷冻干燥技术冻干, 研磨成粉状, 充分混匀制成基体标准物质。ZEA 基体标准物质使用高效液相色谱法检测目标物质, 采用铝箔袋真空包装, 均匀性、14 d 内 44 $^{\circ}\text{C}$ 环境下短期稳定性以及 12 个月分别于 4, -18 $^{\circ}\text{C}$ 下长期稳定性检验符合标准物质研制要求, 通过多家实验室对该玉米粉玉米赤霉烯酮标准物质联合定值及不确定度评定后, 结果为 $(137 \pm 26) \mu\text{g}/\text{kg}$, 该标准物质的研制丰富了中国类雌激素基体标准物质的种类, 填补了中国农产品中雌激素污染基体标准物质的空白, 为相关研究在后期研制、定值等提供了一定参考。

3 展望

固醇类激素基体标准物质研究的主要问题包括涉及基质数量少、目标物种类少以及特征值单一等。牛羊产品、禽蛋等在中国消费和进出口数量庞大, 相关的固醇类激素基体标准物质尚处于空白; 同时, 类固醇激素的使用虽然已经受到严格限制, 但相关药物种类丰富, 在食源性动物治疗过程中使用广泛, 其可能导致的食品安全风险依旧存在; 此外, 目前已研制的基体标准物质多为单一特性值, 无法完全满足食品中类固醇激素的检测需求。因此, 推动固醇类激素基体标准物质的研制开发不仅可以有效提升国内食品安全保障水平, 面对不断提升的国外食品安全标准也具有重要意义。

中国的基体标准物质种类和数量近年来虽处于上升阶段, 但多为复制产品, 自主研发能力和国外相比依旧存在一定差距。为有效提升基体标准物质的研制水平和应用价值, 加大宣传力度, 通过国内外技术交流、培训等方式使人们熟知基体标准物质的作用, 制定统一标准, 使研制规范化, 通过权威机构带动具有研发能力的企业, 对其进一步推广, 以扩大其应用范围, 从而使食品安全质控体系得到提升。

参考文献

- [1] GAO W, STALDER T, FOLEY P, et al. Quantitative analysis of steroid hormones in human hair using a column-switching LC-

- APCI-MS/MS assay[J]. *Journal of Chromatography B*, 2013, 928: 1-8.
- [2] 魏巍. HPLC-MS/MS 监测牛乳中类固醇激素及乳的安全性分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016: 1-2.
- WEI W. HPLC-MS/MS monitoring of steroid hormones and milk safety analysis[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016: 1-2.
- [3] 陈晓鹏. QuEChERS-UPLC-MS/MS 同时测定乳制品中 42 种类固醇激素残留的研究[D]. 广州: 广州大学, 2017: 1-7.
- CHEN X P. Simultaneous determination of 42 steroid hormones residues in dairy products by QuEChERS-UPLC-MS/MS [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2017: 1-7.
- [4] 谭丽超. 水环境中类固醇激素的污染特征及健康风险平价研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2011: 1-3.
- TAN L C. Study on the pollution characteristics and health risk parity of steroid hormones in water environment [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011: 1-3.
- [5] 尹太坤, 杨方, 刘正才, 等. 鳗鲡肌肉中孔雀石绿代谢物隐性孔雀石绿染料残留标准物质的研制[J]. *水产科学*, 2016, 35(3): 272-277.
- YIN T K, YANG F, LIU Z C, et al. Preparation of reference materials for recessive malachite green dye Residue of malachite green metabolite in *Anguilla anguilla* muscle[J]. *Journal of Fishery Science*, 2016, 35(3): 272-277.
- [6] 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 materials/reference samples [J]. *Chemical Analytical Metrology*, 2014, 23(3): 85-88.
- [7] 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): 8 242-8 250.
- HU N N, LI Y X, CHEN D D, et al. Research progress on quality control matrix reference materials for veterinary drug residue analysis[J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2021, 12(20): 8 242-8 250.
- [8] 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): 1 005-1 014.
- SUN X Q, LI L, GAO S G, et al. Research progress of diethylbestrol natural matrix reference material of animal origin[J]. *Chemical Reagents*, 2015, 37(11): 1 005-1 014.
- [9] LI X, ZHANG Q, LI H, et al. CCQM-K103 key comparison melanine in milk powder[J]. *Metrologia*, 2017, 54(1A): 8 018.
- [10] 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]. *化学计量分析*, 2017, 26(6): 120-124.
- JING X Y, LI P, YANG X L, et al. Overview of domestic reference materials and development status of key fields[J]. *Stoichiometric Analysis*, 2017, 26(6): 120-124.
- [11] KIELBASA A, GADZALA-KOPCIUCH R, BUSZEWSKI B. Reference materials-significance, general requirements and demand[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2015, 46(3): 1-43.
- [12] 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 Z Z. Research on the development status and trend of reference materials based on reference materials database [J]. *Chemometrics*, 2009, 18(4): 4-8.
- [13] 张庆合, 卢晓华, 阚莹, 等. 化学测量相关领域标准物质现状与趋势[J]. *化学试剂*, 2013, 35(10): 865-870.
- ZHANG Q H, LU X H, KAN Y, et al. Current situation and trend of reference materials in related fields of chemical measurement[J]. *Chemical Reagents*, 2013, 35(10): 865-870.
- [14] 艾承锦, 彭明婷, 杨雁华. 标准物质的均匀性评价[J]. *中国医药导刊*, 2007, 9(2): 155-157.
- AI C J, PENG M T, YANG Y H. Evaluation of uniformity of reference materials[J]. *China Medical Guide*, 2007, 9(2): 155-157.
- [15] 陈亚飞, 肖新月, 何平. 标准物质稳定性考察规范解读和有效期管理方式的研究[J]. *中国药事*, 2018, 30(3): 317-322.
- CHEN Y F, XIAO X Y, HE P. Study on the interpretation of standard for stability investigation of reference materials and the management mode of validity period [J]. *China Pharmaceutical Affairs*, 2018, 30(3): 317-322.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局中国国家标准化管理委员会. 标准样品定值的一般方法: GB/T 15000.3—2008[S]. 北京: 中华人民共和国国家标准, 2008: 6-7.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China Standard. Sample value of the general method: GB/T 15000.3—2008[S]. Beijing: National Standards of the People's Republic of China, 2008: 6-7.
- [17] 国家质量监督检验检疫总局. 标准物质定值的通用原则及统计学原理: JJF 1343—2012[S]. 北京: 中华人民共和国国家计量技术规范, 2012: 8-11.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China. General Principle and Statistical principle of reference material value determination: JJF 1343—2012 [S]. Beijing: National Technical Specification for Metrology of China, 2012: 8-11.
- [18] 阚莹, 卢晓华, 孟凡敏, 等. JJF 1343—2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》的使用[J]. *中国计量*, 2012(11): 122-124.
- KAN Y, LU X H, MENG F M, et al. Application of JJF 1343—2012 "General Principles and Statistical Principles of Reference Material Valuation"[J]. *China Metrology*, 2012(11): 122-124.
- [19] 赵辉, 郝淑杰, 刘原栋, 等. 基准方法及其在标准物质定值中的应用[J]. *化学分析计量*, 2018, 27(S1): 101-104.
- ZHAO H, HAO S J, LIU Y D, et al. Reference method and its application in determination of reference material [J]. *Chemometrics of Analytica*, 2018, 27(S1): 101-104.
- [20] 路新成. 标准物质研制中特性值的不确定度评定[J]. *江苏科技信息*, 2018, 35(28): 27-37.
- LU X C. Evaluation of uncertainty of characteristic values in development of reference materials [J]. *Jiangsu Science and Technology Information*, 2018, 35(28): 27-37.

- [21] 韩永志. 有证标准物质的使用[J]. 化学分析计量, 2001, 25(6): 32.
HAN Y Z. Use of certified reference materials[J]. Chemometrics, 2001, 25(6): 32.
- [22] 卢晓华, 李红梅. 标准物质使用中常见问题解答[J]. 江苏现代计量, 2013(7): 21-22.
LU X H, LI H M. Common questions on the use of reference materials[J]. Jiangsu Modern Metrology, 2013(7): 21-22.
- [23] 国家标准物质资源共享平台[EB/OL]. (2004-12-08) [2022-01-05]. www.ncrm.org.cn.
National Reference Material Resources Sharing Platform[EB/OL]. (2004-12-08) [2022-01-05]. www.ncrm.org.cn.
- [24] 王清君, 孙磊, 刘峰, 等. 标准物质的发展和挑战与数字化新形式[J]. 中国药学杂志, 2016, 51(18): 1 537-1 544.
WANG Q Y, SUN L, LIU F, et al. Development, challenges and new forms of digital reference materials[J]. Chinese Journal of Pharmacy, 2016, 51(18): 1 537-1 544.
- [25] 蔡英华, 薛毅, 张玥. UPLC-MS /MS 法测定动物源性食品中 4 个四环素类药物和 10 个 β 受体激动剂类药物残留[J]. 药物分析杂志, 2014, 34(7): 1 223-1 230.
CAI Y H, XUE Y, ZHANG Y. UPLC-MS /MS method for determination of 4 tetracycline drugs and 10 β -agonist drugs residues in animal food[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2014, 34(7): 1 223-1 230.
- [26] 孙悦, 王慧利, 王学东. 瘦肉精类药物检测方法研究进展[J]. 现代化工, 2021, 41: 355-361.
SUN Y, WANG H L, WANG X D. Research progress of clenbuterol detection methods[J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41: 355-361.
- [27] 王丽君, 付倩倩, 刘琳秀. 动物产品中 β -受体激动剂残留检测前处理技术[J]. 畜禽业, 2020(11): 31-32.
WANG L J, FU Q Q, LIU L X. Pretreatment technology for detection of β -agonist residues in animal products [J]. Animal Husbandry Industry, 2020(11): 31-32.
- [28] 安晨亮, 安阳里, 常瑞雪. “瘦肉精”危害及检测对策分析[J]. 食品安全导刊, 2021(19): 24-27.
AN C L, AN Y L, CANG R X. Analysis on the harm and detection countermeasures of clenbuterol[J]. Food Safety Guide, 2021(19): 24-27.
- [29] 李超辉. 胶体金免疫层析试纸条定量检测猪尿以及猪肉中的克伦特罗残留[D]. 南昌: 南昌大学, 2014: 2-3.
LI C H. Quantitative detection of clenbuterol residue in pig urine and pork by colloidal gold immunochromatography strip [D]. Nanchang: Nanchang University, 2014: 2-3.
- [30] 张儒令, 张斌, 简文辉, 等. 高效液相色谱法测定猪肉中盐酸克伦特罗的条件优化[J]. 农技服务, 2018, 35(5): 72-73.
ZHANG R L, ZHANG B, JIAN W H, et al. Optimization of conditions for determination of clenbuterol hydrochloride in pork by high performance liquid chromatography [J]. Agricultural Technology Services, 2018, 35(5): 72-73.
- [31] 闫顺华, 李海芳, 尹薛荣, 等. 液相色谱串联质谱法测定肉糜中克伦特罗残留量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(2): 482-488.
YAN S H, LI H F, YIN X R, et al. Determination of residual Clenbuterol in meat by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2019, 10(2): 482-488.
- [32] 刘正华, 郑飞腾. GC-MS 法测定猪尿中盐酸克伦特罗的残留量不确定度评定[J]. 现代农业科技, 2018(12): 231-232.
LIU Z H, ZHENG F T. Determination of Residual Clenbuterol hydrochloride in pig urine by GC-MS [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2018(12): 231-232.
- [33] 李兰英, 许丽, 徐勤. 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 L Y, XU L, XU Q. Preparation of reference material for clenbuterol hydrochloride in lyophilized pig urine powder [J]. Chinese Journal of Testing and Testing, 2014, 40(2): 49-52.
- [34] 郭德华, 邓晓军, 李波. 鱼粉中氯霉素和克伦特罗、沙丁醇胺标准物质研制和定值[J]. 分析化学研究报告, 2008, 36(9): 1 221-1 227.
GUO D H, DENG X J, LI B. Preparation and determination of chloramphenicol, clenbuterol and sarbutanolamine reference materials in fish meal[J]. Research Report of Analytical Chemistry, 2008, 36(9): 1 221-1 227.
- [35] 王琴, 杜文兴, 于敏莉. 雄激素促进鸡胚骨骼肌增殖的研究[C]// 中国畜牧兽医学会会议论文集. 南京: 南京农业大学, 2018: 581.
WANG Q, DU W X, YU M L. Androgen promotes skeletal muscle proliferation in chicken embryo [C]// Proceedings of Chinese Society of Animal Husbandry and Veterinary Medicine. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2018: 581.
- [36] 董艾青, 陈宇, 柏凡, 等. 丙酸睾酮在肉鸡组织中残留及其对机体健康的影响[J]. 中国畜牧兽医, 2017, 44(11): 3 170-3 178.
DONG A Q, CHEN Y, BAI F, et al. Residue of testosterone propionate in broiler tissues and its effect on body health[J]. China Animal Science and Veterinary Medicine, 2017, 44(11): 3 170-3 178.
- [37] 肖月婷, 刘书好, 李晓敏. 奶粉中睾酮和甲睾酮基体标准物质的定值和不确定度评定[J]. 化学试剂, 2021, 43(11): 1 556-1 560.
XIAO Y T, LIU S Y, LI X M. Determination and uncertainty evaluation of testosterone and methyltestosterone matrix reference materials in milk powder [J]. Chemical Reagents, 2021, 43(11): 1 556-1 560.
- [38] 王慎苓. 印记材料在乳制品中雌激素和氨基糖苷类污染物检测中的应用研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2021: 1-3.
WANG S L. Application of imprinting materials in the detection of estrogens and aminoglycosides contaminants in dairy products[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2021: 1-3.

(下转第 227 页)

- air energy storage: History, state of the art and recent developments[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2021, 137: 110572.
- [34] DAMAK C, LEDUCQ D, HONG MINH H, et al. Liquid air energy storage (LAES) as a large-scale storage technology for renewable energy integration: A review of investigation studies and near perspectives of LAES[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2020, 110: 208-218.
- [35] CHEN J X, AN B L, YANG L W, et al. Construction and optimization of the cold storage process based on phase change materials used for liquid air energy storage system[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 41: 102873.
- [36] SHE X H, ZHANG T T, CONG L, et al. Flexible integration of liquid air energy storage with liquefied natural gas regasification for power generation enhancement [J]. *Applied Energy*, 2019, 251: 113355.
- [37] 白文刚, 张纯, 张磊, 等. 一种联合 ORC 的新型液态空气储能系统热力特性[J]. *储能科学与技术*, 2019, 8(5): 880-885.
- BAI W G, ZHANG C, ZAHNG L, et al. Thermodynamic analysis of novel hybrid liquid air energy storage system combined with ORC[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2019, 8(5): 880-885.
- [38] ALVA G, LIN Y X, FANG G Y. An overview of thermal energy storage systems[J]. *Energy*, 2018, 144: 341-378.
- [39] TIWARI V K, KUMAR A, KUMAR A. Enhancing ice slurry generation by using inclined cavity for subzero cold thermal energy storage: Simulation, experiment and performance analysis [J]. *Energy*, 2019, 183: 398-414.
- [40] KUMAR A, YADAV S K, MAHATO A, et al. On-demand intermittent ice slurry generation for subzero cold thermal energy storage: Numerical simulation and performance analysis [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 161: 114081.
- [41] ZHANG C, YANG L, LIN W, et al. Experimental investigation and life-cycle cost analysis of a cold storage enhanced vacuum cooling system using ice slurry[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2021, 45: 101074.
- [42] 田甜, 李福良, 张雯, 等. 冷风机不同布置位置对冷库气流组织影响的模拟及实验研究[J]. *冷藏技术*, 2019, 42(1): 18-23.
- TIAN T, LI F L, ZHANG W, et al. Simulation and experimental study on influence of cold storage airflow of cooler different arrangement positions [J]. *Journal of Refrigeration Technology*, 2019, 42(1): 18-23.
- [43] 李艺哲, 谢晶. 大型冷库内温度场的数值模拟与优化[J]. *食品与机械*, 2017, 33(6): 139-142, 179.
- LI Y Z, XIE J. Numerical simulation and optimization on temperature field in large cold store[J]. *Food & Machinery*, 2017, 33(6): 139-142, 179.
- [44] 曾晰. 火龙果堆码方式对冷藏库内气体流场分布的影响[J]. *农技服务*, 2019, 36(1): 37-40, 42.
- ZENG X. Effect of pitaya stacking mode on gas flow field distribution in cold storage [J]. *Agricultural Technical Services*, 2019, 36(1): 37-40, 42.
- [45] 刘康佳, 刘广海, 唐海洋, 等. 风机送风和纤维织物风管送风的研究和比较[J]. *制冷与空调*, 2019, 19(2): 19-23.
- LIU K J, LIU G H, TANG H Y, et al. Research and comparison of air supply for fan and fiber fabric [J]. *Refrigeration and Air-conditioning*, 2019, 19(2): 19-23.
- [46] 李爽, 李大鹏, 周丹. 布袋送风系统在冷库中应用研究[J]. *制冷与空调(四川)*, 2017, 31(1): 34-38.
- LI S, LI D P, ZHOU D. Application research of fabric-duct air supply system in cold storage [J]. *Refrigeration and Air Conditioning*, 2017, 31(1): 34-38.
-
- (上接第 220 页)
- [39] 王慎苓, 连玉晶, 衣恒磊, 等. 动物性食品中雌激素检测方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(16): 5 534-5 539.
- WANG S L, LIAN Y J, YIH L, et al. Research progress in the detection of estrogen in animal food[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(16): 5 534-5 539.
- [40] 童心, 胡柏杨, 陈兴财. 类固醇雌激素的环境暴露及其迁移转化[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2017, 43(6): 734-746.
- TONG X, HU B Y, CHEN X C. Environmental exposure and migration of steroid estrogens[J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences)*, 2017, 43(6): 734-746.
- [41] KARIN B M, NADINE B, FRÉDÉRIQUE C. Urinary excretion of sex steroid hormone metabolites after consumption of cow milk: A randomized crossover intervention trial[J]. *Am J Clin Nutr*, 2019, 109(2): 402-410.
- [42] CHO E, SPIEGELMAN D, HUNTER D J, et al. Premenopausal fat intake and risk of breast cancer[J]. *J Natl Cancer Inst*, 2003, 95(14): 1 079-1 085.
- [43] GANMAA D, CUI X, FESKANICH D, et al. Milk, dairy intake and risk of endometrial cancer: A twenty six-year follow-up[J]. *Int J Cancer*, 2012, 130(11): 2 664-2 671.
- [44] 李杰, 许卓妮, 于瑞祥. 动物性食品中磺胺类及雌激素类兽药残留检测用同位素标记标准物质的研制[Z]. 上海: 上海市计量测试技术研究院, 2016.
- LI J, XU Z N, YU R X. Development of isotope labeling Reference Materials for the detection of Sulfa and estrogens residues in animal food [Z]. Shanghai: Shanghai Institute of Measurement and Testing Technology, 2016.
- [45] 牛心宁. 玉米分钟伏马毒素 FB₁与玉米赤霉烯酮 ZEA 基体标准(质控)物质的研制[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020: 34-35.
- NIU X N. Preparation of maize min Fumonaxin FB₁ and zearalenone ZEA matrix standard (quality control) substances[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020: 34-35.