

# 兽药残留检测的混合标准溶液稳定性研究

黄鸾玉, 吴祥庆

(广西壮族自治区水产科学研究院, 南宁 530021)

**摘要:** 为建立甲醇中磺胺类和喹诺酮类混合标准溶液的稳定性评定方法, 使用液相色谱串联质谱法精确测定混合标准溶液中各组分含量随储存条件及储存时间的变化。结果表明, 制备的混合标准溶液均匀性良好, 各组分F值均小于95%置信水平下理论临界值; 混合标准溶液中的磺胺嘧啶、磺胺喹噁啉、诺氟沙星和氟罗沙星在40℃储存条件下降解率大于10%; 各组分浓度为10.0 μg/mL的混合标准溶液在4℃避光储存, 4个月内稳定性良好, 超过4个月随储存时间延长, 磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶、磺胺喹噁啉、诺氟沙星和氟罗沙星发生较明显的降解, 其他组分含量呈现逐渐上升趋势。该混合标准溶液可用于食品和环境的残留检测及相关分析方法的确认与评价, 有效期为4个月。

**关键词:** 磺胺类; 喹诺酮类; 混合标准溶液; 标准物质; 稳定性

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 2096-5877(2023)03-0129-05

## Stability Study of Mixed Standard Solution for Veterinary Drug Residue Detection

HUANG Luanyu, WU Xiangqing

(Guangxi Academy of Fishery Sciences, Nanning 530021, China)

**Abstract:** A method has been established for the stability evaluation of sulfanilamides and quinolones mixed standard solution in methanol. Each standard substance in the mixed standard solution was accurately determined by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) in different storage conditions and different storage time. The results showed that the mixed standard solution demonstrated excellent homogeneity, with the F-value of each component falling below the theoretical critical value at the 95% confidence level. The solution rate of sulfadiazine, sulfaquinoxoline, norfloxacin and fleroxacin decreased by more than 10% at 40℃. Meanwhile, a mixed standard solution, with each component having a concentration of 10.0 μg/mL, maintained satisfactory stability for up to four months when stored in darkness at 4℃. After more than 4 months, with the extension of storage time, the degradation of sulfadiazine, sulfamethazine, sulfaquinoxoline, norfloxacin and fleroxacin was more obvious, and the contents of other antibiotics showed a gradually increasing trend. This mixed standard solution has been found suitable for use in residue detection for food and environmental applications, assisting in the identification and evaluation of related analytical methods, with a validated effectiveness lasting for four months.

**Key words:** Sulfonamides; Quinolones; Mixed standard solution; Reference material; Stability

磺胺类(Sulfonamides, SAs)和喹诺酮类(Quinolones, QNs)抗生素因具有抗菌谱广、组织穿透力强、高效低毒、廉价易得等优点, 广泛应用于兽医临床、水产畜牧等养殖业。这两类药物也是人类最有效的抗菌药物之一, 由于细菌对这两类药

物耐药性的产生和某些药物潜在的生物毒性, 其残留问题已引起广泛关注。目前关于这两类抗生素的检测方法多为液相色谱串联质谱法<sup>[1-7]</sup>, 其中以多组分同时仪器分析为主流。

标准物质是残留分析过程中质量控制及最终定量的“砝码”, 其在储存、运输、使用中因温度、光照、时间、溶剂性质、混合物种类等因素的影响而表现出不同的稳定性。上述因素导致降解或标准物质间的相互作用均有可能造成检测结果有误。系统地研究各类标准物质在不同状态下的稳定性, 对实验室定量分析及质量控制, 标准物质的研发、

收稿日期: 2020-12-11

基金项目: 广西壮族自治区科技重大专项(桂科AA20302019-1);  
广西壮族自治区农业科技自筹经费项目(Z2023041、Z2023042)

作者简介: 黄鸾玉(1983-), 女, 高级农艺师, 硕士, 从事水产品中痕量污染物检测技术研究。

生产、储运条件、有效期确认等均具有重要意义。

目前,对标准物质稳定性的研究多集中在单一的标准溶液<sup>[8-11]</sup>、元素混合标准溶液<sup>[12-13]</sup>和农药混合标准溶液<sup>[14-15]</sup>上。SAs和QNs混合标准溶液的稳定性尚未有相关研究报道。实验室对SAs和QNs标准物质的使用,是采用重量-容量法,将单类别的固体标准物质配制单类别的储备液,然后混合稀释配制成混合标准溶液,最后采用体积比稀释法配制一系列工作溶液<sup>[16-17]</sup>。一次取用少量混合标准溶液,剩余大部分通常转移到样品瓶中密封避光低温保存,在短期内继续使用。但是由于溶剂挥发、多组分的相互影响、分解等多种因素共同影响,有必要研究其稳定性,确保其符合标准物质的计量特性。针对实验室对SAs和QNs标准物质的使用现状,依据标准物质的稳定性检验方法<sup>[18]</sup>,选用德国Dr.Ehrenstorfer公司生产的19种抗生素标准物质,溶解稀释混合,在特定条件下储存,采用液相色谱串联质谱法(LC/MS/MS)评价混合标准溶液的使用时效。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要仪器与试剂

TSQ Fortis液相色谱-串联质谱联用仪(美国Thermo公司);XS205DU电子天平(美国Mettler Toledo公司);20 mL移液管(德国Witeg公司);50、2 000 mL容量瓶(德国Witeg公司);Transferpette S微量移液器(德国Brand公司)。上述仪器设备均通过计量部门检定。

标准品:磺胺氯吡嗪(Sulfachloropyridazine, SCP)、磺胺嘧啶(Sulfadiazine, SD)、磺胺甲基嘧啶(Sulfamerazine, SM1)、磺胺二甲基嘧啶(Sulfamethazine, SM2)、磺胺甲基异恶唑(Sulfamethoxazole, SMZ)、磺胺间甲氧嘧啶(Sulfamonomethoxine, SMM)、磺胺喹噁啉(Sulfaquinoxaline, SQX)、磺胺噻唑(Sulfathiazole, ST)、磺胺异恶唑(Sulfisoxazole, SIZ)、磺胺邻二甲氧嘧啶(Sulfadoxine, SDX)、磺胺甲噻二唑(Sulfamethizole, SMT)、磺胺间二甲氧嘧啶(Sulfadimethoxine, SDM)、诺氟沙星(Norfloxacin, NXC)、培氟沙星(Pefloxacin, PEF)、氧氟沙星(Ofloxacin, OFL)、环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)、洛美沙星(Lomefloxacin, LOM)、氟罗沙星(Fleroxacin, FLE)、恩诺沙星(Enrofloxacin, ENR)。上述标准品均购于德国Dr.Ehrenstorfer公司。

甲醇(HPLC级,美国Tedia公司);甲酸(HPLC级,美国Fisher公司);高纯氮气、氩气;实验用水

为超纯水。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 标准物质的制备

在室温为(20±3)℃的洁净实验室中,根据标准物质的实际纯度,使用检定合格的电子天平分别称取19种经折算的适量标准物质(精确至0.1 mg),分别用甲醇定容至50 mL容量瓶中,配成浓度为1 000 μg/mL的单标储备液。分别移取19种单标储备液20 mL于同一容量瓶中,混合并用甲醇定容至2 000 mL,配成各组分浓度均为10.0 μg/mL的混合标准溶液。将混合标准溶液分装于10 mL洁净的带四氟乙烯衬盖的棕色螺口样品瓶中,每瓶分装6 mL,共制备约300瓶,拧紧瓶盖,做好标识。低温避光保存,以备均匀性、稳定性考察。

#### 1.2.2 LC/MS/MS分析

色谱条件:Thermo Hypersil GOLD C18色谱柱(100 mm×2.1 mm, 3 μm, Thermo公司);柱温35℃;进样量10 μL;流速0.3 mL/min;流动相A为5 mmol/L乙酸铵(含体积分数0.1%的甲酸),流动相B为甲醇;梯度洗脱程序:0~1.5 min, 10% B; 1.5~3.5 min, 10%~30% B; 3.5~4.5 min, 30% B; 4.5~6.5 min, 30%~75% B; 6.5~7.5 min, 75%~95% B; 7.5~8.5 min, 95% B; 8.5~8.51 min, 95%~10% B; 8.51~10 min, 10% B。

质谱条件:电喷雾电离源(ESI),正离子模式;多反应监测SRM模式采集;喷雾电压3 500 V;离子传输管温度350℃;蒸发温度300℃;碰撞气压力1.5 mTorr;鞘气流速35 L/h;辅助气流速10 L/h。

测定方法:欧盟法案2002/657/EC中规定,在农药和兽药残留分析中以质谱作为确证方法,必须达到4点要求才能满足鉴定。二级质谱LC/MS/MS的1个母离子为1点,1个子离子为1.5点,确证时选择两个离子对即可达到4点要求。采用外标法定量,用标准溶液配制不同浓度的标准工作溶液,绘制定量分析曲线,在相同仪器条件下测定待测样品浓度,以保留时间和两对离子对为依据进行定性,以定量离子的峰面积计算目标化合物浓度。

#### 1.2.3 均匀性检验

考察标准物质瓶内均匀性和瓶间均匀性。若记N为总样品数,按 $3\sqrt[3]{N}$ 计算抽取样品数,在分装样品的前、中、后期,从制备的300瓶混合标准溶液样品中随机抽取20瓶进行均匀性检验,采用LC/MS/MS检测各组分浓度,每瓶测试3次。通过单因素方差分析法对测得值进行统计分析,判断混合标准溶液的均匀程度。若检验结果 $F < F_{0.05(v_1, v_2)}$ ,表明

该混合标准溶液均匀性良好;若检验结果  $F > F_{0.05(v1,v2)}$ , 则表明该混合标准溶液均匀性不符合要求<sup>[19-20]</sup>。

1.2.4 稳定性检验

稳定性检验要考察短期稳定性和长期稳定性,短期稳定性检验是通过模拟运输条件,将4组样品(每组6瓶)分别存放在-18、4、20、40℃条件下,2周后取出,用LC/MS/MS测定混合标准溶液中各组分的浓度;长期稳定性检验是将1组样品共28瓶保存在4℃条件下,储存0.5、1、2、4、6、9、12个月后各取出4瓶测定溶液中各组分的浓度。每次测量均配置新的标准溶液和不同浓度系列的标准工作溶液绘制定量分析工作曲线,每次测量的4个样品取平均值,以平均值的变化观察各组分浓度的变化趋势。

2 结果与分析

2.1 定性分析结果

通过选择离子监测方式分别优化各化合物的锥孔电压,使母离子响应最大化,然后对母离子采用子离子全扫描方式,优化碰撞能使子离子响应最大化,为每个化合物选择最佳离子对及相应的质谱采集参数。通过调整流动相pH值、比例,使待测化合物分离。各化合物的采集参数见表1。

2.2 均匀性检验结果

按照1.2.3所述方法对研制混合标准溶液的

表1 19种抗生素的SRM模式采集参数及保留时间

| 化合物 | 母离子<br>(m/z) | 子离子<br>(m/z) | 锥孔电压<br>(V) | 碰撞能量<br>(eV) | 保留时间<br>(min) |
|-----|--------------|--------------|-------------|--------------|---------------|
| SCP | 285          | 108/156*     | 90          | 23/14        | 5.59          |
| SD  | 251          | 108/156*     | 71          | 22/18        | 2.83          |
| SM1 | 265          | 172/156*     | 71          | 15/16        | 4.30          |
| SM2 | 279          | 186/156*     | 71          | 16/18        | 5.16          |
| SMZ | 254          | 108/156*     | 74          | 23/15        | 5.79          |
| SMM | 281          | 215/156*     | 73          | 17/17        | 5.92          |
| SQX | 301          | 108/156*     | 104         | 25/16        | 7.53          |
| ST  | 256          | 108/156*     | 77          | 22/14        | 3.70          |
| SIZ | 268          | 108/156*     | 75          | 22/12        | 6.23          |
| SDX | 311          | 108/156*     | 70          | 18/26        | 6.13          |
| SMT | 271          | 108/156*     | 102         | 22/13        | 5.09          |
| SDM | 311          | 108/156*     | 76          | 26/18        | 7.38          |
| NXC | 320          | 233/276*     | 79          | 23/16        | 5.54          |
| PEF | 334          | 290/316*     | 102         | 17/20        | 5.42          |
| OFL | 362          | 261/318*     | 89          | 26/18        | 5.38          |
| CIP | 332          | 245/288*     | 78          | 23/17        | 5.69          |
| LOM | 352          | 265/308*     | 87          | 22/16        | 5.96          |
| FLE | 370          | 269/326*     | 86          | 24/16        | 5.14          |
| ENR | 360          | 245/316*     | 94          | 25/18        | 5.81          |

注,“\*”为定量离子

均匀性进行F检验,混合标准溶液中各组分均匀性检验统计结果见表2。在95%置信范围内,查

表2 SAs和QNs混合标准溶液均匀性检验结果

| 化 合物 |    |       |    |       |      |    | 化 合物 |    |       |    |       |      |    |
|------|----|-------|----|-------|------|----|------|----|-------|----|-------|------|----|
| 差方和  |    | 自由度   | 方差 | F 值   | 结 论  |    | 差方和  |    | 自由度   | 方差 | F 值   | 结 论  |    |
| SCP  | 瓶间 | 0.314 | 19 | 0.017 | 0.80 | 均匀 | SMT  | 瓶间 | 0.243 | 19 | 0.013 | 0.66 | 均匀 |
|      | 瓶内 | 0.822 | 40 | 0.021 |      |    |      | 瓶内 | 0.777 | 40 | 0.019 |      |    |
| SD   | 瓶间 | 0.139 | 19 | 0.007 | 0.25 | 均匀 | SDM  | 瓶间 | 0.220 | 19 | 0.012 | 0.71 | 均匀 |
|      | 瓶内 | 1.160 | 40 | 0.029 |      |    |      | 瓶内 | 0.653 | 40 | 0.016 |      |    |
| SM1  | 瓶间 | 0.284 | 19 | 0.015 | 0.82 | 均匀 | NXC  | 瓶间 | 0.205 | 19 | 0.011 | 0.53 | 均匀 |
|      | 瓶内 | 0.731 | 40 | 0.018 |      |    |      | 瓶内 | 0.822 | 40 | 0.021 |      |    |
| SM2  | 瓶间 | 0.126 | 19 | 0.007 | 0.39 | 均匀 | PEF  | 瓶间 | 0.134 | 19 | 0.007 | 0.46 | 均匀 |
|      | 瓶内 | 0.679 | 40 | 0.017 |      |    |      | 瓶内 | 0.614 | 40 | 0.015 |      |    |
| SMZ  | 瓶间 | 0.238 | 19 | 0.013 | 0.60 | 均匀 | OFL  | 瓶间 | 0.118 | 19 | 0.006 | 0.63 | 均匀 |
|      | 瓶内 | 0.833 | 40 | 0.021 |      |    |      | 瓶内 | 0.397 | 40 | 0.010 |      |    |
| SMM  | 瓶间 | 0.136 | 19 | 0.007 | 0.33 | 均匀 | CIP  | 瓶间 | 0.172 | 19 | 0.009 | 0.49 | 均匀 |
|      | 瓶内 | 0.864 | 40 | 0.022 |      |    |      | 瓶内 | 0.745 | 40 | 0.019 |      |    |
| SQX  | 瓶间 | 0.186 | 19 | 0.010 | 0.68 | 均匀 | LOM  | 瓶间 | 0.441 | 19 | 0.023 | 0.58 | 均匀 |
|      | 瓶内 | 0.576 | 40 | 0.014 |      |    |      | 瓶内 | 1.595 | 40 | 0.040 |      |    |
| ST   | 瓶间 | 0.227 | 19 | 0.012 | 0.69 | 均匀 | FLE  | 瓶间 | 0.091 | 19 | 0.005 | 0.28 | 均匀 |
|      | 瓶内 | 0.691 | 40 | 0.017 |      |    |      | 瓶内 | 0.686 | 40 | 0.017 |      |    |
| SIZ  | 瓶间 | 0.338 | 19 | 0.018 | 0.77 | 均匀 | ENR  | 瓶间 | 0.192 | 19 | 0.010 | 0.51 | 均匀 |
|      | 瓶内 | 0.922 | 40 | 0.023 |      |    |      | 瓶内 | 0.788 | 40 | 0.020 |      |    |
| SDX  | 瓶间 | 0.161 | 19 | 0.008 | 0.40 | 均匀 |      |    |       |    |       |      |    |
|      | 瓶内 | 0.839 | 40 | 0.021 |      |    |      |    |       |    |       |      |    |

表得  $F_{0.05(19, 40)}=1.85$ 。各标准物质 F 值均小于 95% 置信水平下理论  $F_{0.05(19, 40)}$  值,表明样品瓶内和瓶间无显著差异,混合标准溶液均匀性良好,满足标准物质技术要求。

### 2.3 稳定性检验结果

按照 1.2.4 的方法,在相同的仪器条件下对混合标准溶液中 19 种抗生素组分的浓度进行评价。在短期稳定性实验中,按照温度分成 4 组,每组 6 个样品,取测量值的平均值绘制表 3,由表 3 可知,大多数抗生素在短期内受温度影响不明显,少数抗生素在 40 ℃ 存储条件下降解较明显,降解率大于 10% 的有 4 种,其中 SD 降解率 10.68%,SQX 降解率 16.32%,NXC 降解率 12.96%,FLE 降解率 14.38%。

表 3 10 μg/mL 混合标准溶液短期稳定性检验结果

| 化合物 | -18 ℃         | 4 ℃           | 20 ℃          | 40 ℃          |            |
|-----|---------------|---------------|---------------|---------------|------------|
|     | 浓度<br>(μg/mL) | 浓度<br>(μg/mL) | 浓度<br>(μg/mL) | 浓度<br>(μg/mL) | 降解率<br>(%) |
| SCP | 9.964         | 9.857         | 10.002        | 9.701         | 2.99       |
| SD  | 9.897         | 10.035        | 9.928         | 8.932         | 10.68      |
| SM1 | 10.023        | 9.847         | 9.962         | 9.758         | 2.42       |
| SM2 | 9.905         | 9.789         | 10.128        | 9.814         | 1.86       |
| SMZ | 10.116        | 9.934         | 9.873         | 9.726         | 2.74       |
| SMM | 10.002        | 9.765         | 9.883         | 9.651         | 3.49       |
| SQX | 9.934         | 10.015        | 9.742         | 8.368         | 16.32      |
| ST  | 9.855         | 9.935         | 9.793         | 9.501         | 4.99       |
| SIZ | 10.083        | 9.816         | 9.841         | 9.723         | 2.77       |
| SDX | 9.791         | 10.038        | 10.106        | 9.820         | 1.80       |
| SMT | 9.91          | 9.827         | 10.145        | 9.753         | 2.47       |
| SDM | 9.752         | 10.009        | 9.918         | 9.711         | 2.89       |
| NXC | 10.104        | 9.823         | 9.755         | 8.704         | 12.96      |
| PEF | 9.826         | 9.916         | 9.833         | 9.684         | 3.16       |
| OFL | 9.759         | 10.175        | 9.730         | 9.598         | 4.02       |
| CIP | 10.134        | 9.846         | 9.905         | 9.627         | 3.73       |
| LOM | 10.047        | 9.937         | 9.682         | 9.486         | 5.14       |
| FLE | 9.843         | 10.139        | 9.724         | 8.562         | 14.38      |
| ENR | 9.952         | 10.017        | 9.783         | 9.428         | 5.72       |

考察长期稳定性,按照间隔时间先密后疏的原则,在规定储存时间到期后取出 4 瓶保存在 4 ℃ 的样品,测定各组分的浓度,取 4 个样品的浓度平均值,绘制 19 种抗生素组分在不同保存时间下浓度变化表,结果见表 4。由表 4 可知,19 种抗生素标准物质在 4 ℃ 避光储存 4 个月,其浓度基本保持稳定;6 个月以后,SD、SM2、SQX、NXC 和 FLE 发生较明显的降解,储存 9 个月降解率分别为 7.69%、6.29%、6.68%、5.71% 和 5.05%,储存 12

表 4 10 μg/mL 混合标准溶液长期稳定性检验结果

| 化合物<br>(μg/<br>mL) | 时间(个月) |        |        |        |        |        |        |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                    | 0.5    | 1      | 2      | 4      | 6      | 9      | 12     |
| SCP                | 9.961  | 9.857  | 9.949  | 10.025 | 10.197 | 10.323 | 10.564 |
| SD                 | 9.894  | 10.035 | 9.774  | 9.615  | 9.571  | 9.231  | 8.847  |
| SM1                | 9.748  | 9.847  | 9.769  | 10.027 | 10.126 | 10.296 | 10.373 |
| SM2                | 9.981  | 9.789  | 10.036 | 10.169 | 9.667  | 9.371  | 8.659  |
| SMZ                | 9.866  | 9.934  | 10.124 | 10.271 | 10.311 | 10.429 | 10.523 |
| SMM                | 9.823  | 9.765  | 9.916  | 10.052 | 10.239 | 10.411 | 10.686 |
| SQX                | 10.004 | 10.015 | 9.931  | 9.883  | 9.692  | 9.332  | 8.541  |
| ST                 | 9.875  | 9.935  | 10.008 | 9.739  | 10.204 | 10.344 | 10.621 |
| SIZ                | 10.146 | 9.816  | 10.198 | 10.232 | 10.293 | 10.417 | 10.747 |
| SDX                | 9.906  | 10.038 | 9.947  | 10.175 | 10.215 | 10.354 | 10.746 |
| SMT                | 10.011 | 9.827  | 10.162 | 10.224 | 10.297 | 10.388 | 10.811 |
| SDM                | 10.119 | 10.009 | 10.202 | 10.269 | 10.306 | 10.469 | 10.784 |
| NXC                | 9.967  | 9.823  | 9.793  | 9.663  | 9.585  | 9.429  | 8.999  |
| PEF                | 10.038 | 9.916  | 10.145 | 10.198 | 10.266 | 10.385 | 10.574 |
| OFL                | 10.082 | 10.175 | 10.057 | 10.234 | 10.312 | 10.403 | 10.776 |
| CIP                | 9.976  | 9.846  | 10.186 | 10.247 | 10.305 | 10.396 | 10.691 |
| LOM                | 10.005 | 9.937  | 10.094 | 10.181 | 10.276 | 10.387 | 10.897 |
| FLE                | 10.204 | 10.139 | 9.838  | 9.634  | 9.527  | 9.495  | 8.674  |
| ENR                | 9.993  | 10.017 | 10.105 | 9.929  | 10.125 | 10.222 | 10.414 |

个月降解率分别达到 11.53%、13.41%、14.59%、10.01% 和 13.26%;部分抗生素浓度呈现逐渐上升趋势,这是因为其沸点较高,甲醇溶剂沸点较低,蒸气压较高,易挥发逃逸。

### 3 结 论

对 19 种抗生素混合标准溶液配制后进行均匀性检验,各组分 F 值均小于理论临界值,均匀性满足标准物质技术要求。密封避光储存的短期稳定性评价表明,大多数抗生素在短期内受温度影响不明显,SD、SQX、NXC 和 FLE 在 40 ℃ 存储条件下降解率大于 10%,在运输过程中应当采取冰袋或其他控温措施。长期稳定性评价表明,随储存时间的延长,SD、SM2、SQX、NXC 和 FLE 发生较明显的降解,其他抗生素浓度呈现逐渐上升趋势。该混合标准溶液可用于食品和环境的残留检测及相关分析方法的确认与评价,在 4 ℃ 密封避光储存的有效期为 4 个月。

### 参考文献:

[1] 陈兴连,林 涛,刘兴勇,等.分散固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鱼和虾中抗生素及三苯甲烷

- 类兽药残留[J]. 色谱, 2019, 37(9): 946-954.
- [ 2 ] 黄子敬, 王晓玲, 杨钦洁, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定畜禽肉中磺胺类、喹诺酮类、硝基咪唑类兽药残留[J]. 分析试验室, 2014, 33(10): 1184-1188.
- [ 3 ] 侯建波, 谢文, 陈笑梅, 等. 液相色谱-串联质谱-同位素稀释法同时测定猪肉中54种药物残留[J]. 质谱学报, 2012, 33(1): 42-54.
- [ 4 ] 曹慧, 陈小珍, 朱岩, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱技术同时测定乳制品中磺胺类和喹诺酮类抗生素残留[J]. 食品科技, 2013, 38(6): 323-329.
- [ 5 ] 刘红, 曾建勇, 梁雪琪, 等. QuEChERS EMR-Lipid 结合 LC-MS/MS 测定鸡蛋中磺胺类和喹诺酮类药物残留[J]. 现代食品科技, 2018, 34(9): 235-243.
- [ 6 ] 黄坤, 吴婉琴, 罗彤, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定畜禽肉中11种喹诺酮类兽药残留[J]. 肉类研究, 2019, 33(3): 40-45.
- [ 7 ] F Hernández, N Calisto-Ulloa, C Gómez-Fuentes, et al. Occurrence of antibiotics and bacterial resistance in wastewater and sea water from the Antarctic[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 363: 447-456.
- [ 8 ] 余海洋, 潘义, 张鹏辉, 等. 碘离子溶液标准物质的研制及不确定度评定[J]. 中国测试, 2016, 42(5): 56-60.
- [ 9 ] 马康, 杨亚楠, 邢金京, 等. 诱惑红溶液标准物质的研制及不确定度评定[J]. 分析测试学报, 2012, 31(3): 296-301.
- [ 10 ] 肖展, 方正, 左义铭, 等. 甲醇中微量六氯丁二烯溶液标准物质的研制及不确定度评定[J]. 中国测试, 2017, 43(11): 47-50.
- [ 11 ] 方正, 张鹏辉, 潘义, 等. 甲醇中氯苯溶液标准物质的制备技术研究及不确定度评定[J]. 中国测试, 2016, 42(8): 48-52.
- [ 12 ] 徐志杰. 地下水天然基体无机多元素混合标准物质研制及基体效应研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2015.
- [ 13 ] 郭国龙, 李晓红, 王春叶. 核燃料分析用多元素混合标准溶液的研制[J]. 化学分析计量, 2019, 28(5): 6-9.
- [ 14 ] 孙晓梅, 刘慈玉. 6种有机磷农药标准溶液不确定度分析[J]. 化学试剂, 2011, 33(8): 733-735.
- [ 15 ] 梁旭峰, 王岩, 林黎明, 等. 除草剂混合标准溶液中标准物质稳定性研究[J]. 山东农业科学, 2014, 46(4): 106-109.
- [ 16 ] 常立伟, 康优, 宋志峰, 等. 一种利用高效液相色谱测定油炸薯条中丙烯酰胺方法的研究[J]. 东北农业科学, 2019, 44(5): 123-128.
- [ 17 ] 黄鸾玉, 杨姝丽, 韦信贤, 等. 超高效液相色谱法测定水产品中喹乙醇的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(4): 427-431.
- [ 18 ] 国家标准物质研究中心. JJF 1006-1994 一级标准物质技术规范[S]. 北京: 中国计量出版社, 1994.
- [ 19 ] 全浩, 韩永志. 标准物质及其应用技术[M]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 90-107.
- [ 20 ] 中国计量科学研究院. JJF 1343-2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- (责任编辑: 王昱)

(上接第101页)

- [ 63 ] Nyawade S O, Gachene C K K, Karanja N N, et al. Short-term dynamics of soil organic matter fractions and microbial activity in smallholder potato-legume intercropping systems [J]. Applied Soil Ecology, 2019, 142: 123-135.
- [ 64 ] Wang H, Wang S, Yu Q, et al. No tillage increases soil organic carbon storage and decreases carbon dioxide emission in the crop residue-returned farming system [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 261: 110261.
- [ 65 ] Lu X L, Lu X N, Liao Y C. Conservation tillage increases carbon sequestration of winter wheat-summer maize farmland on loess plateau in china [J]. Plos One, 2018, 13(9): e199846.
- [ 66 ] Oelbermann M, Echarte L, Marroquin L, et al. Estimating soil carbon dynamics in intercrop and sole crop agroecosystems using the century model [J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2017, 180(2): 241-251.
- [ 67 ] Boddey R M, Jantalia C P, Conceicao P C, et al. Carbon accumulation at depth in ferralsols under zero-till subtropical agriculture [J]. Global Change Biology, 2010, 16(2): 784-795.
- [ 68 ] Xiao L, Huang Y, Zeng Q, et al. Soil enzyme activities and microbial biomass response to crop types on the terraces of the loess plateau, china [J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18(5): 1971-1980.
- [ 69 ] 汪春明, 马琨, 代晓华, 等. 间作栽培对连作马铃薯根际土壤微生物区系的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2013, 29(6): 711-716.
- [ 70 ] Gitari H I. Potato-Legume intercrop effects on water and nutrients use efficiency, crop productivity and soil fertility in a humid nitisol, Kenya[D]. Kenya: The University of Nairobi, 2018.
- [ 71 ] 马琨, 杨桂丽, 马玲, 等. 间作栽培对连作马铃薯根际土壤微生物群落的影响[J]. 生态学报, 2016, 36(10): 2987-2995.
- [ 72 ] 魏常慧. 马铃薯间、套作栽培对连作土壤与作物的影响[D]. 银川: 宁夏大学, 2016.
- [ 73 ] 董楠. 不同作物组合间作优势和时空稳定性的生态机制[D]. 北京: 中国农业大学, 2017.
- [ 74 ] 杨国, 陈光荣, 王立明, 等. 甘肃沿黄灌区马铃薯/大豆套作效应分析[J]. 甘肃农业科技, 2017(7): 43-49.
- [ 75 ] 马一凡, 张绪成, 侯慧芝, 等. 陇中旱地全膜垄沟马铃薯和蚕豆间作栽培技术[J]. 甘肃农业科技, 2018(11): 103-105.
- [ 76 ] 唐艺玲, 王建武, 杨文亭. 间作对旱地 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 排放影响的研究进展[J]. 应用生态学报, 2016, 27(4): 1323-1330.
- [ 77 ] Gitari H I, Karanja N N, Gachene C K K, et al. Nitrogen and phosphorous uptake by potato (*Solanum tuberosum* L.) and their use efficiency under potato-legume intercropping systems [J]. Field Crops Research, 2018, 222: 78-84.
- (责任编辑: 王昱)