《应用 EMR-Lipid 检测乳和乳制品中兽药残留量》编制说明

一、工作简况

1. 任务来源

2018 年 5 月 23 日，《国务院办公厅关于推进奶业振兴保障乳品质量安全的意见》由国务院常务会议审议通过，意见对奶源地建设、乳品加工流通、乳品质量安全监管及消费者引导等做出了全面部署。2019 年，国家重点研发计划立项国家质量基础的共性技术研究与应用专项项目：《乳制品全产业链和消费行为 NQI 集成及应用示范》（项目编号：2019YFF0216700），项目自 2019 年 12 月开始实施，目的为解决我国乳业发展中存在的供需结构不平衡、产业竞争力不强、消费培育不足等问题。

2. 起草单位、协作单位

起草单位：南京市产品质量监督检验院。

协作单位：/

3. 主要起草人

张露，徐美玲，顾慧丹，楼超群，王晓丽，申蓉，张立元，闻伯芹，叶沐阳，陆秀凤，刘晓萌，张晓娴。

二、制定（修订）标准的必要性和意义

1. 标准化对象的特征

本标准应用一种新型固相萃取材料（EMR-Lipid 增强型脂质去除产品）于乳品样品的前处理过程中，利用液相色谱-质谱/质谱快速、高效的定量分析多种兽药的残留量。

2. 标准化对象的基本情况

兽药广泛用于食品生产行业的动物源性食品中，以预防动物疾病或作为生长促进剂。这些药物将在动物组织中发生富集，使用不当更是会导致药物残留在食用组织中不断积累，对人类健康构成威胁。随着人们对食品安全的日益关注，几乎每个国家都出台了限制食品动物产品中所使用药物的法规，乳品、肌肉、肝脏和鸡蛋等动物源食品通常具有复杂的化学成分，因此，采用包括常规萃取和高效净化的高效样品前处理方法至关重要。已有的样品前处理方法包括传统的溶剂萃取、固相萃取 (SPE) 或多

项技术的组合。这些方法通常费力费时，仅适用于有限的化合物类别，并且需要额外进行方法开发。多类别、多残留方法在监管性监测项目中越来越受青睐，因为它们可以扩大分析范围并提高实验室效率。过去几年来接受监测的兽药数量越来越多，如今已报道了 100 多种兽药。样品前处理通常包括采用乙腈:水混合物进行萃取，然后利用 C_{18} 和、或其他净化技术进行净化。C_{18} 等吸附剂去除共萃脂质的能力有限，可能在稀释或复溶过程中产生沉淀。沉淀生成后需要在 LC/MS/MS 进样之前对样品进行过滤，这可能造成分析物损失。虽然可以在分散固相萃取(dSPE)过程中加入己烷来去除共萃取液中的脂质，但这种方法费时费力且无选择性，并且会去除疏水性分析物。与 C_{18} 相比，使用氧化锆吸附剂进行净化能够改善基质净化效果，但也会导致更多的分析物损失，对于氟喹诺酮、四环素和大环内酯等含羧酸和羟基的化合物而言尤其如此。

脂类基质去除是动物源食品残留分析的关键，也是食品样品制备中的主要挑战。简单的样品前处理过程无法充分去除脂质，而脂质共萃取物将与目标物一起保留到样品萃取物中，从而导致色谱峰异常，数据精密度和准确度下降，影响目标物质的数据分析质量。脂质的存在不仅会干扰目标物分析，亦会缩短色谱柱的使用寿命，增加仪器的损耗等维护需求。但已有的样品前处理方法包括传统的溶剂萃取结合固相萃取等多项技术，费时费力，且不具有普适。因此，建立一种快速简便的乳品中常用兽药多残留的检测方法非常重要。EMR-Lipid 是一种新型样品前处理吸附剂，其利用体积排阻和疏水相互作用高效选择性吸除脂质而不会使分析物损失，具有良好的净化效果。

3. 目前存在的问题

与常规动物源食品基质不同，乳品基质含有丰富的蛋白质及脂肪，基质极性较大且含有较难净化的脂类物质，对样品前处理的要求也较高。已有的乳品相关的样品前处理方法包括传统的溶剂萃取结合固相萃取等多项技术，费时费力，且不具有普适。因此，建立一种快速简便的乳品中常用兽药多残留的检测方法非常重要。

4. 上级标准的有关情况，尤其是由于没有标准引发的相关问题，如果国内尚无相关标准也可简要介绍国内外的情况

适用于猪肉、鸡肉及鸡蛋等基质的兽药残留的检测标准已有许多，例如《GB/T 22338-2008 动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定》、《GB/T 20762-2006 畜禽肉中林可霉素、竹桃霉素、红霉素、替米考星、泰乐菌素、克林霉素、螺旋霉素、吉它霉素、交沙霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》、《GB/T 21312-2007 动物源性食

品中 14 种喹诺酮药物残留检测方法 液相色谱-质谱/质谱法》等，然而针对乳品基质的兽药残留的检测方法还相对存在标准缺失的情况。

5. 本标准能解决的问题、作用和意义

本标准将应用于乳品的多种兽药残留的快速检测，可以补充乳品中相关兽药残留检测的解决方法，为保障乳品的质量安全控制提供技术保障。

三、主要起草过程

主要叙述资料收集、分析调研、试验验证、综述报告、技术经济论证、预期的经济效果、草拟文本、征求意见等内容

1. 2019 年 12 月，《乳制品全产业链和消费行为 NQI 集成及应用示范》（项目编号：2019YFF0216700）正式立项；

2. 2020 年 3 月，我单位按照要求完成了《EMR 去除脂类基质技术规范》的试验报告，并将标准分析方法讨论稿、试验报告和样品同时分发各验证单位，以进行标准分析方法主要技术条件和样品分析结果准确度、精密度等验证工作。

3. 2021 年 6 月，我单位将第一验证单位和第二验证单位发回的数据、验证报告进行收集整理汇总和统计计算。

4. 2021 年 7 月，形成了《EMR 去除脂类基质技术规范》讨论稿。

四、制定（修订）标准的原则和依据与现行法律、法规标准的关系

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

五、主要条款的说明、主要技术指标、参数、试验验证的论述

1. 样品前处理过程的优化

研究选取市售某品牌液态纯牛奶、婴幼儿配方奶粉以及风味酸牛奶等不同形态乳品作为试验样品，将试验样品经 5%甲酸乙腈作为提取液沉淀提取后，过 EMR-Lipid 固相萃取柱。具体处理过程见图 1。

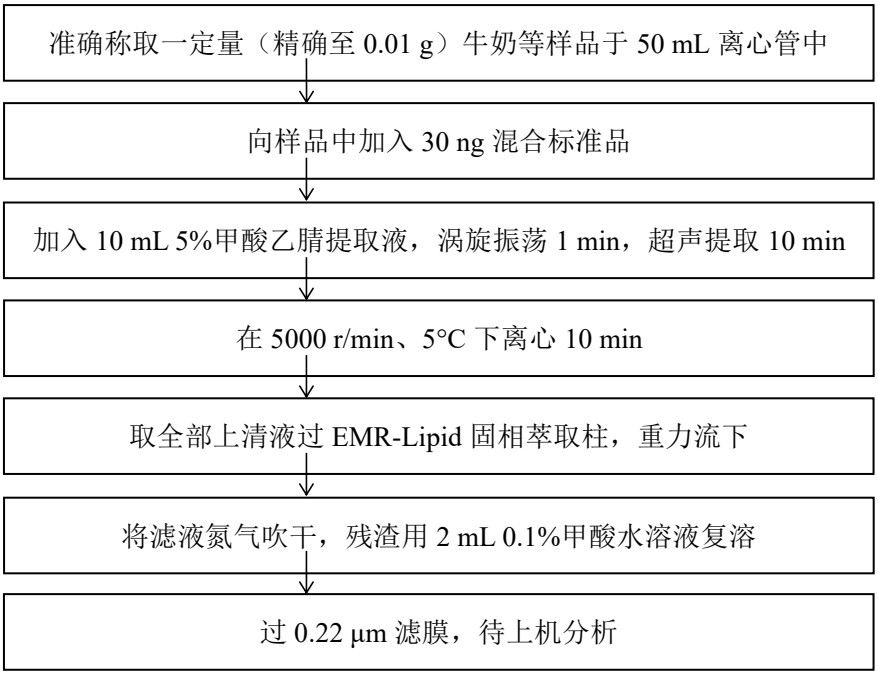

图 1. 使用 EMR-Lipid 固相萃取柱进行乳品中兽药分析时的样品前处理过程

2. 液相洗脱程序的优化

8 种兽药的液相色谱梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

化合物	时间/min	0.1%甲酸-水	0.1%甲酸-乙腈
氯霉素、氟苯尼考、甲砜霉素	0.00	90.00	10.00
	1.00	90.00	10.00
	4.00	55.00	45.00
	4.10	90.00	10.00
	8.00	90.00	10.00
林可霉素、替米考星	0.00	95.00	5.00
	2.00	95.00	5.00
	8.00	10.00	90.00
	10.00	10.00	90.00
	10.10	95.00	5.00
诺氟沙星、恩诺沙星、环丙沙星	0.00	85.00	15.00
	1.00	85.00	15.00
	3.00	80.00	20.00

	6.00	5.00	95.00
	6.10	85.00	15.00
	8.00	85.00	15.00

六、有关标准性质的措施建议

建议标准实行推荐性标准-团体标准。

七、贯彻标准的措施建议

本标准的实施将为乳品等食品的监督管理带来新的风险监测点，推进牧场和乳品加工厂采用更先进的乳品质量控制标准，对于乳制品当中的兽药残留进行更全面、严格的技术管理规范，使原料乳产量和后续乳制品质量得到提升，为市场上的乳品的质量安全控制做出技术保障。

八、预期效益分析

以更优化的检测方法带来更准确的检测结果，从而减低企业和检验机构的成本。