

中华人民共和国国家标准

GB 18970—2018

代替GB/T 18970-2003

饲料添加剂
 β ， β -胡萝卜素-4,4'-二酮
(斑蝥黄)

Feed additive -4,4' -diketo- β -carotene
(canthaxanthin)

(征求意见稿)

2018-××-××发布

2018-××-××实施

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

发布

前 言

本标准的第一章、第三章和第六章为强制性的，其余为推荐性的。

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 18970-2003 《饲料添加剂 10% β ， β -胡萝卜素-4,4-二酮(10%斑蝥黄)》，与 GB/T 18970-2003 相比，除编辑性修改外，主要变化如下：

——增加了以 β -胡萝卜素或维生素 A 乙酸酯为主要原料经化学合成制得的饲料添加剂 96% β ， β -胡萝卜素-4,4-二酮产品，以及与之相关的所有内容；

——性状的描述修改为“10%产品为红色至紫红色的流动性粉末状微粒，对氧、热及光敏感”（见 3.1，2003 版的 3.1）；

——增加了粒度 0.42mm 的分析筛的要求（见 3.2 表 1）；

——增加了砷和铬的指标（见 3.2 表 1）；

——修改了含量测定方法（见 5.4.2，2003 版的 4.4）；

——增加了包装材料和保质期的规定（见 7）；

——增加了资料性附录 A(见资料性附录 A)。

本标准由中华人民共和国农业农村部提出并归口。

本标准起草单位：农业部饲料质量监督检验测试中心(济南)、帝斯曼维生素(上海)有限公司、浙江新和成股份有限公司、浙江医药股份有限公司、浙江新维普添加剂有限公司。

本标准主要起草人：

饲料添加剂

β , β -胡萝卜素-4, 4-二酮

(斑蝥黄)

1 范围

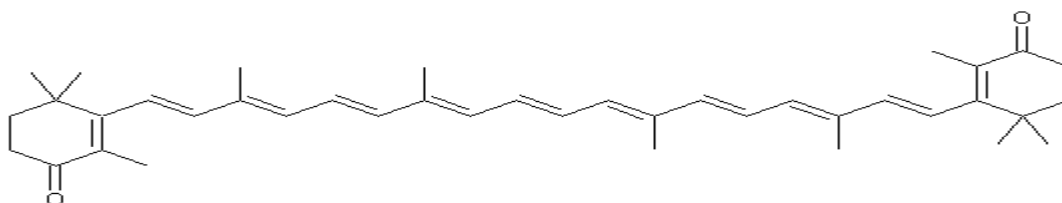
本标准规定了饲料添加剂 β , β -胡萝卜素-4, 4-二酮(斑蝥黄)的技术要求、取样、试验方法、检验规则、标签、包装、运输和贮存。

本标准适用于以 β -胡萝卜素或维生素A乙酸酯为主要原料经化学合成制得的饲料添加剂96% β , β -胡萝卜素-4, 4-二酮(斑蝥黄)产品, 以及以该产品为原料加入二氧化硅等载体经喷雾干燥制成的饲料添加剂10% β , β -胡萝卜素-4, 4-二酮(斑蝥黄)产品。

分子式: $C_{40}H_{52}O_2$

相对分子量: 564.84

结构式:



2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件, 仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 5917.1 饲料粉碎粒度测定 两层筛筛分法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 10648 饲料标签

GB/T 13079 饲料中总砷的测定

GB/T 13080 饲料中铅的测定方法

GB/T 13081 饲料中汞的测定

GB/T 13088 饲料中铬的测定方法

GB/T 14699.1 饲料 采样

3 技术要求

3.1 外观与性状

96%产品为深紫红色结晶性粉末, 易溶于丙酮, 不溶于水, 对氧、热及光敏感; 10%产品为红色至紫红色的流动性粉末状微粒, 对氧、热及光敏感。

3.2 技术指标

技术指标见表1。

表1 技术指标

| 项目 | | 规格与指标 | |
|--|----------------------|-------|-----|
| | | 96% | 10% |
| β, β-胡萝卜素-4,4-二酮(斑蝥黄)含量(以C ₄₀ H ₅₂ O ₂ 计), % ≥ | | 96 | 10 |
| 干燥失重, % ≤ | | 0.2 | 8 |
| 粒 度 | 通过孔径为0.84mm的分析筛, % | -- | 100 |
| | 通过孔径为0.42mm的分析筛, % ≥ | -- | 80 |
| 灼烧残渣, % ≤ | | 0.2 | -- |
| 其他类胡萝卜素, % ≤ | | 5 | -- |
| 三苯基氧磷(TPPO), mg/kg ≤ | | 1000 | -- |
| 铅, mg/kg ≤ | | 10 | 10 |
| 砷, mg/kg ≤ | | 3 | 3 |
| 汞, mg/kg ≤ | | 1 | -- |
| 铬, mg/kg ≤ | | -- | 2 |

4 取样

4.1 组批

以相同材料、相同的生产工艺、连续生产或同一班次生产的产品为一批。96%产品一批最多不得超过10吨。

4.2 采样

按GB/T 14699.1的规定进行采样。

5 试验方法

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682规定的三级用水。

5.1 感官

取适量样品置于清洁、干燥的白瓷盘中,在自然光线下观察其色泽和形态。

5.2 粒度

按照GB/T 5917.1的规定执行。

5.3 干燥失重

5.3.1 仪器设备

5.3.1.1 分析天平:感量为1 mg。

5.3.1.2 减压干燥箱:温度可控制在40℃±2℃,真空度在40 kPa~53 kPa以内。

5.3.1.3 干燥箱:温度可控制在105℃±2℃。

5.3.1.4 干燥器:内附有效干燥剂。

5.3.2 试验步骤

5.3.2.1 称取96%的产品试样1.8g~2.2g(精确至0.0001 g),置于称量瓶中,以P₂O₅为干燥剂,在40℃减压干燥4h,放入干燥器内冷却至室温,称重。

5.3.2.2 称取10%的产品试样约1g(精确到0.0001 g),置于已在105℃烘箱中干燥至恒重的称量瓶内,打开称量瓶盖,置于105℃烘箱中,干燥至恒重。

5.3.3 试验数据处理

试样中干燥失重 X_1 ，以质量百分数表示，数值以%计，按式（1）进行计算：

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 — 干燥前的试样加称量瓶质量，单位为克(g)；

m_2 — 干燥后的试样加称量瓶质量，单位为克(g)；

m — 试样质量，单位为克(g)。

5.3.4 精密度

96%产品在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过0.1%。10%产品在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的5%。

5.4 96%产品鉴别

测量 5.4.1.4 项下的环己烷溶液的吸光度，其吸收极大值应处于波长 468 nm 和 472nm 之间，紫外扫描光谱图，参见资料性附录 A。

5.5 β ， β -胡萝卜素-4，4-二酮（斑蝥黄）含量

5.5.1 96%产品

5.5.1.1 原理

斑蝥黄在波长470 nm有吸收峰，根据比耳定律，其吸收强度和试料浓度成正比。

5.5.1.2 试剂或材料

5.5.1.2.1 三氯甲烷。

5.5.1.2.2 环己烷。

5.5.1.3 仪器设备

5.5.1.3.1 分析天平：感量为 1 mg。

5.5.1.3.2 可见分光光度计：配 1cm 比色杯。

5.5.1.4 试验步骤

5.5.1.4.1 试样提取

称取试样 50 mg（精确至 0.1 mg）于 100 mL 棕色容量瓶中，加入 10 mL 三氯甲烷溶解样品，用环己烷定容至刻度，混匀，作为试液。

5.5.1.4.2 试液稀释

准确移取试液 5 mL 于 100 mL 棕色容量瓶中，用环己烷定容至刻度，混匀，作为待稀释溶液。准确移取待稀释溶液 5 mL 于 50 mL 棕色容量瓶中，用环己烷定容至刻度，混匀。

5.5.1.4.3 上机测定

用 1cm 的比色皿，以环己烷为空白参照，在 470nm 波长处测定试液的吸收极大值 A_{max} 。

5.5.1.5 试验数据处理

试样中斑蝥黄的含量 X_2 ，以质量分数（%）表示，按式(2)计算：

$$X_2 = \frac{A_{max} \times 20000}{m_3 \times 2200} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

A_{max} — 试样溶液测得的吸收最大值；

2200— 试样中斑蝥黄的标准百分消光值($E^{1\%}_{1cm}$)；

20000— 稀释倍数；

m_3 — 试样的质量，单位为克(g)。

5.5.1.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过1.0%。

5.5.2 10%产品

5.5.2.1 原理

斑蝥黄在波长470 nm和476nm之间有吸收峰，根据比耳定律，其吸收强度和试料浓度成正比。

5.5.2.2 试剂或材料

5.5.2.2.1 无水乙醇。

5.5.2.2.2 二氯甲烷。

5.5.2.2.3 环己烷。

5.5.2.2.4 无水乙醇环己烷溶液：V+V=1+9。

5.5.2.3 仪器设备

5.5.2.3.1 分析天平：感量为1 mg。

5.5.2.3.2 离心机：转速4000r/min。

5.5.2.3.3 超声波提取仪：可加热至60℃。

5.5.2.3.4 可见分光光度计：配1cm比色杯。

5.5.2.4 试验步骤

5.5.2.4.1 试样提取

称取试样0.1 g（精确至0.0001 g）于100 mL棕色容量瓶中，加入5 mL水，在60℃条件下超声溶解5 min，迅速用冷却水冷却，加50 mL无水乙醇，然后用二氯甲烷稀释至刻度，混匀，作为试液。

5.5.2.4.2 试液稀释

混合均匀后移取适量试液4000 r/min离心5 min。准确移取1 mL上清试液于50 mL棕色容量瓶中，用无水乙醇环己烷溶液稀释至刻度。

5.5.2.4.3 上机测定

用1cm的比色皿，以环己烷为空白参照，在波长470 nm~476 nm之间测定试液的吸收极大值 A_1 。

5.5.2.5 试验数据处理

试样中斑蝥黄的含量 X_3 ，以质量分数（%）表示，按式(3)计算：

$$X_3 = \frac{A_1 \times 5000}{m_4 \times 2050} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

A_1 — 试样溶液测得的吸收最大值；

2050— 试样中斑蝥黄的标准百分消光值($E^{1\%}_{1cm}$)；

5000— 稀释倍数；

m_4 — 试样的质量，单位为克(g)。

5.5.2.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的5%。

5.6 灼烧残渣

5.6.1 仪器设备

5.6.1.1 分析天平：感量为1 mg。

5.6.1.2 坩埚：陶瓷或其他材质。

5.6.1.3 高温炉：温度可控在 550 ± 50 ℃。

5.6.2 试验步骤

称取试样约1 g（精确到0.0001 g）于灼烧至恒重的坩埚中，在电炉上小心碳化至无黑烟，再移入高温炉于 550 ± 50 ℃灼烧3h~4h，取出后冷却1min后放入干燥器内，冷却至室温。称量残渣及坩埚的质量。再重复灼烧1h，并称量至恒重。

5.6.3 试验数据处理

试样中灼烧残渣的含量 X_4 ，以质量分数（%）表示，按式(4)计算：

$$X_4 = \frac{m_6 - m_7}{m_5} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- m_6 — 灼烧前的试样加坩埚质量，单位为克(g)；
- m_7 — 干燥后的试样加坩埚质量，单位为克(g)；
- m_5 — 试样质量，单位为克(g)。

5.7 其他类胡萝卜素

5.7.1 原理

在波长470 nm处斑蝥黄（反式和顺式）和其他类胡萝卜素有吸收峰，用面积归一法计算除斑蝥黄组分和溶剂引入杂峰以外的其他色谱峰面积，占有组分面积的比例即为其他类胡萝卜素的含量。

5.7.2 试剂或材料

- 5.7.2.1 乙腈，色谱纯。
- 5.7.2.2 水，一级水。

5.7.3 仪器设备

- 5.7.3.1 液相色谱仪：配紫外检测器。

5.7.4 试验步骤

5.7.4.1 准确移取 5.5.1.4 项下的试液 5 mL 于 50 mL 的棕色容量瓶中，用乙腈定容至刻度，摇匀，过 0.45 μ m 滤膜，注入高效液相色谱仪，记录色谱图，确定斑蝥黄溶液中反式结构的保留时间。

5.7.4.2 准确移取 5.5.1.4 项下的试液 5 mL 于圆底烧瓶中，在 80 $^{\circ}$ C 水浴中回流 1 小时，冷却后转移至 50 mL 的棕色容量瓶中，用乙腈定容至刻度，摇匀，过 0.45 μ m 滤膜，注入高效液相色谱仪，记录色谱图，确定斑蝥黄溶液中顺式结构的保留时间（在反式结构保留时间之后）。

5.7.4.3 在 100 mL 的容量瓶中加入 10 mL 三氯甲烷，用环己烷定容至刻度，摇匀。移取 5 mL 于 50 mL 容量瓶中，用乙腈定容至刻度，摇匀，过 0.45 μ m 滤膜，注入高效液相色谱仪，记录色谱图。与 5.7.4.1 的色谱图比较确定溶剂峰及杂质峰。

5.7.4.4 参考色谱条件

- 色谱柱：C₁₈，5 μ m，250 \times 4.6mm
- 流动相：乙腈+水=95+5
- 流速：1mL/min
- 检测波长：470nm
- 进样量：20 μ L
- 运行时间：40min。

5.7.5 试验数据处理

试样中其他类胡萝卜素的含量 X_5 ，以质量分数（%）表示，按式(5)计算：

$$X_5 = \frac{C_x}{C_x + V_x} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- C_x —— 试样中除斑蝥黄组分和溶剂峰及引入杂峰以外的其他峰面积之和；
- V_x —— 试样中斑蝥黄组分的面积之和；

测定结果用平行测定的算术平均值表示，结果保留一位有效数字。

5.8 三苯基氧磷（TPPO）

5.8.1 原理

四氢呋喃提取TPPO，用液相色谱法测定，外标法定量。

5.8.2 试剂或材料

- 5.8.2.1 异丙醇，色谱纯。
5.8.2.2 正己烷，色谱纯。
5.8.2.3 四氢呋喃，色谱纯。
5.8.2.4 三苯基氧磷，纯度≥99%。

5.8.3 仪器设备

- 5.8.3.1 液相色谱仪：配紫外检测器。
5.8.3.2 色谱柱：不锈钢柱（150×4.6mm），硅胶基柱 Supelcosil Lc-Si，5 μm 或类似的柱。

5.8.4 试验步骤

5.8.4.1 标准溶液配制：准确称取 10mg 的 TPPO 标准品于 1000mL 容量瓶中，用四氢呋喃溶解并定容至刻度，混匀。该溶液的浓度为 10μg/mL。过 0.45 滤膜后待测。

5.8.4.2 试样提取：准确称取 1 g 试样（精确至 0.01mg）于 100mL 容量瓶中，用四氢呋喃溶解并定容至刻度，混匀。过 0.45 滤膜后待测。

5.8.4.3 液相色谱条件

柱温：20℃

流动相：异丙醇+正己烷=1+24

流速：1.5mL/min

进样量：50 μL

检测波长：210nm

TPPO保留时间：约8.1min

5.8.5 试验数据处理

试样中TPPO的含量 X_6 ，以毫克每千克（mg/kg）表示，按式(6)计算：

$$X_6 = \frac{A_s \times C_i \times 100}{A_{st} \times m_g} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

C_i —— 标样中 TPPO 的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

A_s —— 试样中 TPPO 的色谱峰面积；

A_{st} —— 标样中 TPPO 的色谱峰面积；

m_g —— 试样的质量，单位为克(g)。

测定结果用平行测定的算术平均值表示，结果保留一位有效数字。

5.9 铅

按GB/T 13080的规定执行。

5.10 砷

按GB/T 13079的规定执行。

5.11 铬

按GB/T 13088的规定执行。

5.12 汞

按GB/T 13081的规定执行。

6 检验规则

6.1 出厂检验

每批产品应由生产企业的质量检验部门按本标准进行检验，**本标准规定所有项目为出厂检验项目**，生产企业应保证所有出厂产品均符合本标准规定的要求。每批出厂的产品都应附有产品质量检验合格证。

6.2 型式检验

型式检验项目为第3章的全部要求。产品正常生产时，每半年至少进行一次型式检验，但有下列情况之一时，亦进行型式检验：

- a) 新产品投产时；
- b) 原料、设备、加工工艺有较大改变时；
- c) 产品停产3个月以上，恢复生产时；
- d) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时；
- e) 当饲料管理部门提出进行型式检验要求时。

6.3 判定规则

6.3.1 所检项目检测结果均与本标准规定指标一致，判定为合格产品。

6.3.2 检验结果中如有一项指标不符合本标准规定时，应重新自两倍量的包装中抽样进行复验。若复验结果仍不符合本标准规定，则判定该批产品为不合格，不得出厂。

6.3.3 各项技术指标中的极限数值采用修约值比较法。

7 标签、包装、运输和贮存

7.1 标签

按 GB 10648 执行。

7.2 包装

采用避光的抽真空或充惰性气体的容器，密封。

7.3 运输

运输过程中应避光、防潮、防高温、防雨淋，不得与有毒有害的物质混装混运。

7.4 贮存

96%产品贮存于阴凉、干燥处，不得与有毒有害物质混贮。10%产品贮存于通风、干燥、防高温处，不得与有毒有害物质混贮。在符合规定的运输和贮存条件下，原包装中96%产品的保质期为12个月，原包装中10%产品的保质期为18个月。

附录 A
(资料性附录)
斑蝥黄紫外扫描光谱图

图 A.1 给出了斑蝥黄的紫外扫描光谱图

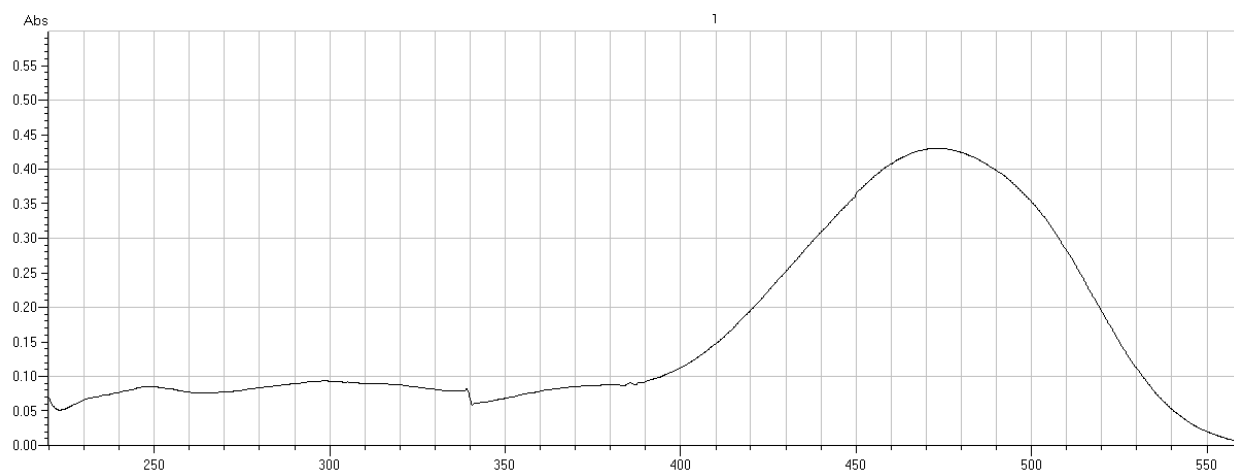


图 A.1 斑蝥黄紫外扫描光谱图