

中华人民共和国农业农村部公告

第 508 号

根据《饲料和饲料添加剂管理条例》《新饲料和新饲料添加剂管理办法》，批准长沙兴嘉生物工程股份有限公司申请的碱式氯化锰，广州立达尔生物科技股份有限公司、宁夏立达尔生物科技股份有限公司联合申请的水飞蓟宾为新饲料添加剂，并准许在中华人民共和国境内生产、经营和使用，核发饲料和饲料添加剂新产品证书（新产品目录见附件 1），同时发布产品标准（含说明书和标签，见附件 2、3）、《饲料中水飞蓟宾测定 高效液相色谱法》（见附件 4）。产品标准、说明书、标签和《饲料中水飞蓟宾测定 高效液相色谱法》自发布之日起执行。产品的监测期自发布之日起至 2026 年 12 月底，生产企业应当收集产品的质量稳定性及其对动物产品质量安全的影响等信息，监测期结束后向我部报告。

特此公告。

附件:1. 饲料和饲料添加剂新产品目录(2021-03、2021-04)

2. 碱式氯化锰产品标准

3. 水飞蓟宾产品标准

4. 饲料中水飞蓟宾测定 高效液相色谱法

农业农村部

2021年12月29日

附件 1

饲料和饲料添加剂新产品目录 (2021-03)

证书编号	新饲证字 (2021) 03 号	
申请单位	长沙兴嘉生物工程股份有限公司	
通用名称	碱式氯化锰	
英文名称	Dimanganese Chloride Trihydroxide	
主要成分	碱式氯化锰 ($Mn_2(OH)_3Cl$)	
产品类别	矿物元素及其络 (螯) 合物	
产品来源	以氯化锰与一氧化锰为原料, 经化学合成制得	
适用动物	肉仔鸡	
在配合饲料中的推荐添加量	50~100 mg/kg (以锰元素计)	
在配合饲料中的最高限量 (以干物质含量为 88% 的配合饲料为基础)	150 mg/kg (以锰元素计) (单独或与其他锰源同时使用)	
质量要求	外观和性状	黄褐色粉末
	锰 (以 Mn 计) / %	≥ 53.0
	氯 (Cl) / %	16.5~19.5
	氧化锰 (MnO) / %	≤ 6.0
	水分 / %	≤ 5.0
	铅 (Pb) / mg/kg	≤ 10
	镉 (Cd) / mg/kg	≤ 4
	总砷 (以 As 计) / mg/kg	≤ 5

	汞 (Hg) / mg/kg	≤ 0.1
	铬 (Cr) / mg/kg	≤ 25
	粒度(通过 425 μm 试验筛) / %	≥ 98

饲料和饲料添加剂新产品目录 (2021-04)

证书编号	新饲证字(2021)04号	
申请单位	广州立达尔生物科技股份有限公司、宁夏立达尔生物科技有限公司	
通用名称	水飞蓟宾	
英文名称	Silybin	
主要成分	水飞蓟宾	
产品类别	其他	
产品来源	以菊科植物水飞蓟 <i>Silybum marianum</i> (L.) Gaertn. 的干燥成熟果实、种籽为原料,经粉碎、萃取、浓缩、脱脂、结晶、干燥等工艺制得。	
适用动物	淡水鱼	
在配合饲料中的推荐添加量	20 mg/kg (以水飞蓟宾计)	
在配合饲料中的最高限量(以干物质含量为 88%的配合饲料为基础)	20 mg/kg (以水飞蓟宾计)	
质量要求	外观和性状	灰白色至淡黄色粉末
	水飞蓟宾(水飞蓟宾 A 与水飞蓟宾 B 之和,以干基计) /%	≥95.0
	水分/%	≤5.0
	灼烧残渣/%	≤1.5

	粒度 (0.84 mm 孔径试验筛通过率) /%	100
	总砷 (以 As 计) /(mg/kg)	≤3.0
	铅 (Pb) /(mg/kg)	≤3.0
	比旋光度 $[\alpha]_D^{20}/(^{\circ}) \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	+5~+15
	乙醇残留/%	≤0.5
	正己烷残留/%	≤0.029
	乙酸乙酯残留/%	≤0.5
	丙酮残留/%	≤0.5
注：水飞蓟宾在配合饲料中的推荐添加量和最高限量均以水飞蓟宾 A 与水飞蓟宾 B 之和计。		

附件2

NYSL

新饲料和新饲料添加剂产品标准

NYSL-1003-2021

饲料添加剂 碱式氯化锰

Feed additive—Dimanganese chloride trihydroxide

2021-12-29 发布

2021-12-29 实施

中华人民共和国农业农村部 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中华人民共和国农业农村部畜牧兽医局提出，由全国饲料评审委员会归口。

本文件由长沙兴嘉生物工程股份有限公司起草，由国家饲料质量检验检测中心（北京）复核。

文件主要起草人：张维军、向阳葵、彭红星、洪双胜、陈光伟、张亚伟。

饲料添加剂 碱式氯化锰

1 范围

本文件规定了饲料添加剂碱式氯化锰的技术要求、采样、试验方法、检验规则及标签、包装、运输和贮存和保质期。

本文件适用于以氯化锰与一氧化锰反应生产制得的饲料添加剂碱式氯化锰。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 3050 无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 电位滴定法

GB/T 5917.1 饲料粉碎粒度测定 两层筛筛分法

GB/T 6435 饲料中水分的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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 原子吸收光谱法

GB/T 13081 饲料中汞的测定

GB/T 13082 饲料中镉的测定方法

GB/T 13088 饲料中铬的测定

GB/T 14699.1 饲料 采样

GB 34468-2017 饲料添加剂 硫酸锰

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 化学名称、分子式、相对分子质量

化学名称：碱式氯化锰，CAS 号：39438-40-9

分子式： $Mn_2(OH)_3Cl$

相对分子质量：196.354（按 2016 年国际相对原子质量）

5 技术要求

5.1 外观与性状

本品为黄褐色粉末，无明显成团结块，无异味。

5.2 技术指标

应符合表 1 的规定。

表 1 技术指标

项 目	指 标
锰（以 Mn 计）/ %	≥53.0
氯（Cl）/ %	16.5~19.5
氧化锰（MnO）/ %	≤6.0
水分/ %	≤5.0
铅（Pb）/（mg/kg）	≤10
镉（Cd）/（mg/kg）	≤4
总砷（以 As 计）/（mg/kg）	≤5
汞（Hg）/（mg/kg）	≤0.1
铬（Cr）/（mg/kg）	≤25
粒度（通过 425 μm 试验筛）/ %	≥98

6 取样

按 GB/T 14699.1 的规定执行。

7 试验方法

除非另有规定，本文件所用试剂和水，均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

7.1 感官检验

取约 20 g 的试样置于清洁、干燥的白瓷盘内，在自然光下目视观察其色泽和状态。

7.2 鉴别试验

取碱式氯化锰试样，按照 X-射线衍射仪操作规程进行 X 射线衍射图谱分析，碱式氯化锰主要的出峰位置和相对峰强度应与碱式氯化锰标准图谱（标准卡片号 25-1158）都能一一对应，即表明该试样为碱式氯化锰。碱式氯化锰标准图谱按照附录 A 执行。

7.3 锰（以 Mn 计）含量的测定

7.3.1 滴定法

按照 GB 34468-2017 中锰含量的测定的规定执行。

7.3.2 电感耦合等离子体发射光谱法

7.3.2.1 方法原理

试样经消解后，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定，以元素特征谱线波长定性，待测元素谱线信号强度与元素浓度成正比进行定量分析。

7.3.2.2 试剂或材料

- 7.3.2.2.1 硝酸、高氯酸、盐酸：优级纯或更高纯度。
- 7.3.2.2.2 硝酸溶液（1+1，v/v）：移取 50 mL 硝酸至 50 mL 水中，混匀。
- 7.3.2.2.3 硝酸溶液（5+95，v/v）：移取 50 mL 硝酸，缓慢加入 950 mL 水中，混匀。
- 7.3.2.2.4 混合酸溶液（1+10，v/v）：移取 10 mL 高氯酸，缓慢加入 100 mL 硝酸中，混匀。
- 7.3.2.2.5 盐酸溶液（1+3，v/v）：移取 25 mL 盐酸加入至 75 mL 水中，混匀。
- 7.3.2.2.6 锰标准溶液（1000 μg/mL）：采用经国家认证并授予标准物质证书的锰元素标准溶液。
- 7.3.2.2.7 锰标准中间溶液（100 μg/mL）：吸取 10 mL 锰标准溶液（7.3.2.2.6）至 100 mL 容量瓶中，加入硝酸溶液（7.3.2.2.3）并稀释定容。于 4℃ 冰箱保存，有效期为 6 个月。
- 7.3.2.2.8 锰标准系列工作溶液：分别移取 0 mL、0.5 mL、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL 锰标准中间溶液（7.3.2.2.7）至 100 mL 容量瓶中，加入硝酸溶液（7.3.2.2.3），稀释定容，此标准系列工作溶液浓度分别为 0 μg/mL、0.5 μg/mL、1 μg/mL、2 μg/mL、3 μg/mL、4 μg/mL、5 μg/mL。
- 7.3.2.2.9 氩气（Ar）：纯度 ≥ 99.995%，或液氩。

7.3.2.3 仪器设备

- 7.3.2.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。
- 7.3.2.3.2 电子天平：感量为 0.001 g。
- 7.3.2.3.3 微波消解仪：配有聚四氟乙烯消解内罐。
- 7.3.2.3.4 可调式控温电热板或电热炉。

7.3.2.4 操作步骤

7.3.2.4.1 试样消解

7.3.2.4.1.1 微波消解法

平行做两份试验。称取 0.1 g~0.2 g（精确至 0.001 g）试样于微波消解内罐中，加入 5 mL~10 mL 硝酸，放置于控温石墨炉上，于 180℃ 加热至黄烟逸尽，冷却后旋紧罐盖，放入微波消解仪进行消解（微波消解参考程序见表 2）。消解完成冷却后取出，缓慢打开罐盖排气，用少量水冲洗内盖，加入 1 mL 混合酸溶液（7.3.2.2.4）后继续放在控温石墨炉上消解除去酸，于 180℃ 加热至黄烟逸尽，冷却后，加入 5 mL 盐酸溶液（7.3.2.2.5），煮沸 5 min，冷却后，用水定容至 50 mL 容量瓶中，混匀备用。同时做空白试验。

表 2 微波消解参考程序

步骤 (N)	温度 (°C)	时间 (min)	功率 (W)
消解步骤 1	120	10	仪器功率设置为 (罐体数+2) × 100
消解步骤 2	150	5	
消解步骤 3	180	25	

7.3.2.4.1.2 直接溶解法

平行做两份试验。准确称取 0.1 g~0.5 g（精确至 0.001 g）试样于烧杯中，加 10 mL 硝酸溶液（7.3.2.2.2），于可调式控温电热炉或电热板上加热溶解，加入少量水，冷却，用水定容至 100 mL 容量瓶中，混匀备用。同时做空白试验。

7.3.2.4.2 测定

7.3.2.4.2.1 电感耦合等离子体发射光谱仪参考条件

观测方向：根据测定需求和仪器的灵敏度可选择轴向或者径向；

功率：1300 W；

等离子气流量：12.0 L/min；

辅助气流量：0.20 L/min；

雾化气流量：0.70 L/min；

等离子体稳定时间：15 min；

分析谱线波长：257.610 nm 或 259.372 nm。

7.3.2.4.2.2 标准曲线绘制

将锰标准系列工作溶液（7.3.2.2.8），注入电感耦合等离子体发射光谱中，测定元素分析谱线的强度信号响应值，以元素的浓度为横坐标，其分析谱线强度响应值为纵坐标，绘制标准曲线。

7.3.2.4.2.3 试样溶液测定

将空白溶液和试样溶液，分别注入电感耦合等离子体发射光谱仪中，测定待测元素分析谱线强度的信号响应值，根据标准曲线得到试样溶液中待测元素的浓度。

7.3.2.5 试验数据处理

试样中锰的含量以质量分数 ω 计，数值以质量分数（%）表示，按式（1）计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times n}{m} \times 10^{-4} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

ρ ——试样溶液中被测元素质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

ρ_0 ——试样空白液中被测元素质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V ——试样消化液定容体积，单位为毫升（mL）；

n ——稀释倍数；

m ——试样质量，单位为克（g）。

测定结果以两次平行测定的算术平均值表示，结果保留三位有效数字。

7.3.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果与其算术平均值的绝对差值不大于该算术平均值的10%。

7.4 氯含量的测定

按 GB/T 3050 规定执行。

7.5 氧化锰含量的测定

7.5.1 方法原理

多物质体系在单色 X 射线照射下，在衍射空间各个物质的衍射花样叠加构成一维衍射图，各个物质散射强度是与单位散射体内容（晶胞中原子或分子及其分布）及丰度（含量）相关的不变量。但是每种物质的 X 衍射强度随其结构内部原子或分子精细结构和微结构变化而变化，并不是一个不变量。Rietveld 全谱拟合物质含量的定量分析是用数学模型对实验数据进行拟合，分离各物质散射强度实现含量的定量分析，拟合过程不断调节模型中结构参数和峰值参数（微结构参数），最终使实

验数据与模型计算值达到最佳吻合，进而测定产品中氧化锰的含量。

7.5.2 仪器设备

7.5.2.1 X-射线衍射仪：衍射仪综合稳定度优于 1%。

7.5.2.2 电子天平：感量为 0.1 g。

7.5.2.3 试验筛：孔径 45 μm 。

7.5.3 试验步骤

7.5.3.1 试样制备

取 5 g 试样，用玛瑙研钵充分研磨，采用筛孔尺寸为 45 μm 的试验筛过筛，保证粉末的粒度符合测试要求（粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$ ）。

平行做两份试验。取 1 g 符合粒度要求的试样，装入试样架内，用平的刮片将试样垂直压紧成型，制成测试用试片。

注：在做含量定量测定之前，试样的衍射线强度先与标准卡片校对，检查待测相有无择优取向。若存在择优取向，则应重新制样，尽量改善或消除择优取向。

7.5.3.2 测定

7.5.3.2.1 X-射线衍射仪参考条件

高压电源：根据所用 X-射线衍射仪的性能，选择 X-射线光管电压、电流和其他条件，但不应超过所使用 X 光管允许的最大管压、最大管流和总功率。

扫描速度： $2^\circ/\text{min}$ ，或 $0.02^\circ/\text{步}$ ，每步 $\geq 0.6 \text{ s}$ 。

扫描范围： $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 。

7.5.3.2.2 X-射线衍射仪综合稳定度测试

按 X-射线衍射仪操作规程的规定操作仪器，使仪器的综合稳定度满足 7.5.2.1 的要求。

7.5.3.2.3 快速扫描

先做一次 2θ 约从 $\geq 5^\circ$ ， $\leq 90^\circ$ 的快速扫描，依据峰的实际位置决定扫描范围。

7.5.3.2.4 正式扫描

正式扫描的扫描起始角应依据第一条衍射线的 2θ 位置决定。获得一张高分辨率、高准确的数字粉末衍射谱，每个试样扫描两次，取两次测量的平均值。

7.5.3.2.5 定性分析

试样 X-粉末衍射图谱与氧化锰的标准 X-粉末衍射图谱（卡号 75-0626）和碱式氯化锰的标准 X-粉末衍射图谱（卡号 25-1158），仔细对照、比较。氧化锰的标准 X-粉末衍射图谱（卡号 75-0626）按照附录 B 执行。

7.5.3.2.6 定量测定

从无机晶体结构数据库（ICSD）中找出氧化锰和碱式氯化锰的结晶学晶体结构数据，将其作为初始结构模型。

按照 Rietveld 精修步骤，对测得的 X-粉末衍射谱进行数据处理，依据初始结构模型设置精修参数，对该衍射谱作 Rietveld 精修。

精修结束后，根据可信度因子 R_{wp} 值 ($R_{wp} \leq 15\%$) 判定拟合结果。由 Rietveld 方法可得到样品中氧化锰的质量分数和碱式氯化锰质量分数。

7.6 水分的测定

按 GB/T 6435 规定执行。

7.7 铅含量的测定

按 GB/T 13080 规定执行。

7.8 镉含量的测定

按 GB/T 13082 规定执行。

7.9 总砷含量的测定

按 GB/T 13079 规定执行。

7.10 汞含量的测定

按 GB/T 13081 规定执行。

7.11 铬含量的测定

按 GB/T 13088 规定执行。

7.12 粒度的测定

按 GB/T 5917.1 规定执行。

8 检验规则

8.1 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同一规格的产品为一批。

8.2 出厂检验

出厂检验项目为外观与性状、锰、水分、粒度、铅、总砷、镉 7 个项目。产品出厂前应逐批检验，检验合格并且附具合格证和使用说明书（按照附录 C 执行）方可出厂。

8.3 型式检验

型式检验项目为本文件第 5 章规定的所有项目。在正常生产情况下，每半年至少进行 1 次型式检验。有下列情况之一时，亦应进行型式检验：

- a) 产品定型投产时；
- b) 生产工艺、配方或主要原料来源有较大改变，可能影响产品质量时；
- c) 停产 3 个月以上，重新恢复生产时；
- d) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时；

e) 饲料行政管理部门提出检验要求时。

8.4 判定规则

8.4.1 所有项目全部合格，判定为该批次产品合格。

8.4.2 检测结果中有任何指标不符合本部分规定时，可自同批产品中重新加倍取样进行复检。复检结果有一项指标不符合本部分规定，即判定该批产品不合格。

8.4.3 各项目指标的极限数值判定按 GB/T 8170 中修约值比较法执行。

9 标签、包装、运输、贮存和保质期

9.1 标签

按 GB 10648 规定执行，按照附录 D 执行。

9.2 包装

包装材料应无毒、无害、防潮。

9.3 运输

运输过程中应有遮盖物，防止日晒、雨淋、受潮，不得与有毒有害物质或其它有污染的物质混装、混运。

9.4 贮存

贮存时防止日晒、雨淋、受潮，不得与有毒有害物质或其它有污染的物质混贮。

9.5 保质期

未开启包装的产品，在规定的运输、贮存条件，原包装自生产之日起保质期为 12 个月。

附录 A

(规范性)

碱式氯化锰 X-衍射法的标准图谱

碱式氯化锰 X-衍射法的标准图谱（卡号 25-1158，图谱卡数据来源于 ICSD 数据库）如图 A.1:

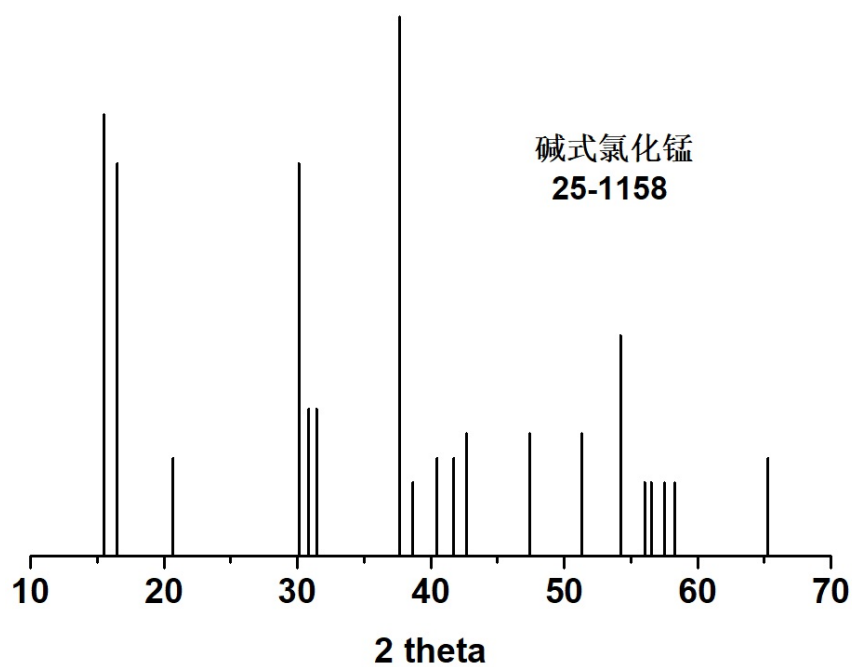


图 A.1 碱式氯化锰 X-衍射法的标准图（卡号 25-1158）

附录 B

(规范性)

氧化锰 X-衍射法的标准图谱

氧化锰 X-衍射法的标准图谱（卡号 75-0626，图谱卡数据来源于 ICSD 数据库）如图 B.1：

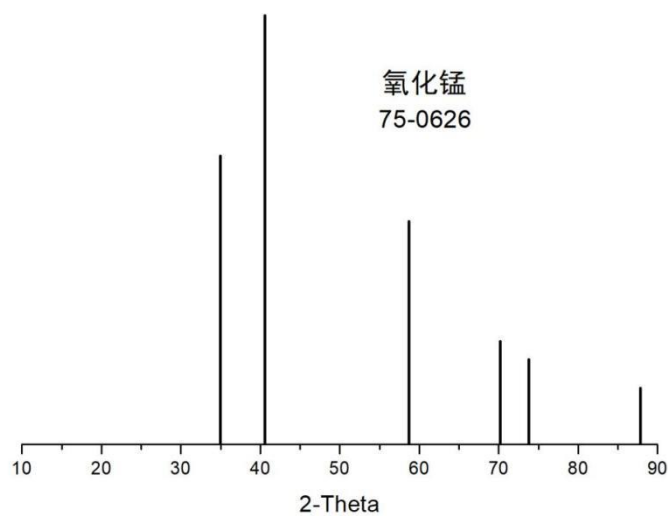


图 B.1 氧化锰 X-衍射法的标准图（卡号 75-0626）

附录 C

(规范性)

产品使用说明书

【新产品证书号】

【生产许可证号】

【产品批准文号】

【执行标准】

饲料添加剂 碱式氯化锰

使用说明书

【产品名称】碱式氯化锰

【英文名称】Dimanganese chloride trihydroxide

【有效成分】碱式氯化锰 (Mn₂(OH)₃Cl)

【性状】黄褐色粉末

【产品成分分析保证值】

项 目	指 标
锰 (以 Mn 计) /%	≥53.0
氯 (Cl) /%	16.5~19.5
氧化锰 /%	≤6.0
水分 /%	≤5.0
铅 (Pb) / (mg/kg)	≤10
总砷 (以 As 计) / (mg/kg)	≤5
镉 (Cd) / (mg/kg)	≤4
汞 (Hg) / (mg/kg)	≤0.1
铬 (Cr) / (mg/kg)	≤25
粒度 (通过 425 μm 试验筛) /%	≥98

【作用功效】提供动物所需锰元素

【适用范围】肉仔鸡

【用法与用量】在肉仔鸡配合饲料中推荐添加量为 50~100 mg/kg，最高限量为 150 mg/kg (以锰元素计，单独或与其他锰源同时使用，以干物质含量为 88%的配合饲料为基础)

【净含量】

【保质期】12 个月

【贮运】贮存在干燥、洁净、通风的库房内，防潮、防晒、防雨淋，防止与有毒有害物质混贮。

【生产企业】

地址

邮编

电话

传真

网址

邮箱

附录 D

(规范性)

产品标签

【新产品证书号】

【生产许可证号】

【产品批准文号】

【执行标准】

饲料添加剂

碱式氯化锰

Dimanganese chloride trihydroxide

【产品名称】碱式氯化锰

【产品成分分析保证值】

项 目	指 标
锰 (以 Mn 计) / %	≥53.0
氯 (Cl) / %	16.5~19.5
氧化锰 / %	≤6.0
水分 / %	≤5.0
铅 (Pb) / (mg/kg)	≤10
总砷 (以 As 计) / (mg/kg)	≤5
镉 (Cd) / (mg/kg)	≤4
汞 (Hg) / (mg/kg)	≤0.1
铬 (Cr) / (mg/kg)	≤25
粒度 (通过 425 μm 试验筛) / %	≥98

【有效成分】碱式氯化锰

【作用功效】提供动物所需锰元素

【适用范围】肉仔鸡

【用法与用量】在肉仔鸡配合饲料中推荐添加量为 50~100 mg/kg, 最高限量为 150 mg/kg (以锰元素计, 单独或与其他锰源同时使用, 以干物质含量为 88%的配合饲料为基础)

【净含量】

【保质期】12 个月

【贮运】贮存在干燥、洁净、通风的库房内, 防潮、防晒、防雨淋, 防止与有毒有害物质混贮

【生产企业】

地址

邮编

电话

传真

【生产日期】

【生产批号】

附件3

NYSL

新饲料和新饲料添加剂产品标准

NYSL-1004-2021

饲料添加剂 水飞蓟宾

Feed additive — Silybin

2021-12-29 发布

2021-12-29 实施

中华人民共和国农业农村部 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中华人民共和国农业农村部畜牧兽医局提出，由全国饲料评审委员会归口。

本文件由广州立达尔生物科技股份有限公司起草，由国家饲料质量检验检测中心（北京）复核。

本文件主要起草人：陶正国、程宗佳、林劲冬、曾胡龙、朱焯、李辉、陈小兵。

饲料添加剂 水飞蓟宾

1 范围

本文件规定了饲料添加剂水飞蓟宾的技术要求、检验规则、标签、包装、运输、贮存和保质期，描述了采样和试验方法。

本文件适用于以菊科植物水飞蓟 *Silybum marianum*(L.) Gaertn.的干燥成熟果实、种籽为原料，经粉碎、萃取、浓缩、脱脂、结晶、干燥等工艺制得的饲料添加剂水飞蓟宾。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6435 饲料中水分的测定

GB/T 6438 饲料中粗灰分的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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 原子吸收光谱法

GB/T 14699.1 饲料 采样

《中国药典》2020版四部通则0861 残留溶剂测定法

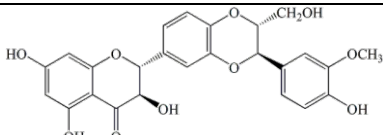
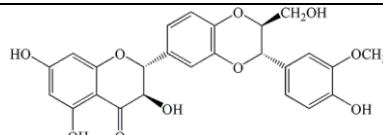
3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 化学名称、分子式、相对分子质量和结构式

本产品的主要成分水飞蓟宾（Silybin）包括水飞蓟宾A（Silybin A）和水飞蓟宾B（Silybin B），其化学名称、CAS号、分子式、相对分子质量（按2011年国际相对原子质量）和结构式见表1。

表1 水飞蓟宾A和水飞蓟宾B的化学名称、CAS号、分子式、相对分子质量和结构式

项目	水飞蓟宾 A	水飞蓟宾 B
化学名称	(2R,3R)-3,5,7-三羟基-2-[(2R,3R)-3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-羟甲基-2,3-二氢-1,4-苯并二氧苊-6-基]-2,3-二氢苯并吡喃-4-酮	(2R,3R)-3,5,7-三羟基-2-[(2S,3S)-3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-羟甲基-2,3-二氢-1,4-苯并二氧苊-6-基]-2,3-二氢苯并吡喃-4-酮
CAS 号	22888-70-6	142797-34-0
分子式	C ₂₅ H ₂₂ O ₁₀	C ₂₅ H ₂₂ O ₁₀
相对分子质量	482.44	482.44
结构式		

5 技术要求

5.1 外观与性状

灰白色至淡黄色粉末，色泽一致，气微香，无异味、异臭。

5.2 技术指标

应符合表 2 的规定。

表2 技术指标

项 目	指 标
水飞蓟宾（水飞蓟宾 A 与水飞蓟宾 B 之和，以干基计）/%	≥95.0
水分/%	≤5.0
灼烧残渣/%	≤1.5
粒度（0.84 mm 孔径试验筛通过率）/%	100
总砷（以 As 计）/(mg/kg)	≤3.0
铅（Pb）/(mg/kg)	≤3.0
比旋光度 $[\alpha]_D^{20}/(^\circ) \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	+5~+15
乙醇残留/%	≤0.5
正己烷残留/%	≤0.029
乙酸乙酯残留/%	≤0.5
丙酮残留/%	≤0.5

6 取样

按 GB/T 14699.1 规定执行。

7 试验方法

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。色谱分析用水应符合 GB/T 6682 规定的一级水，其他分析用水应符合 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所用制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T 603 的规定制备。

7.1 感官检验

取适量试样置于清洁、干燥的白瓷盘中，在自然光线下观察其色泽和状态，并嗅其味。

7.2 鉴别试验

7.2.1 试剂或材料

7.2.1.1 甲醇。

7.2.1.2 三氯化铁乙醇溶液（1%）：称取三氯化铁 1 g，将其溶于 100 mL 乙醇中。

7.2.2 仪器设备

7.2.2.1 高效液相色谱仪：具有紫外检测器或二极管矩阵检测器。

7.2.2.2 分析天平：感量 0.0001 g。

7.2.3 显色反应

称取试样约 20 mg，将其溶于 50 mL 甲醇中，取 1.0 mL 溶液，加入 1%三氯化铁乙醇溶液 2 滴，立即呈红褐色，为阳性反应。

7.2.4 液相色谱法

在相同色谱条件下，试样溶液高效液相色谱图主峰的保留时间应与标准溶液中水飞蓟宾（包含水飞蓟宾 A 和水飞蓟宾 B）的保留时间一致，同一次测定保留时间允许相差为±0.5 min。

7.3 水飞蓟宾含量

按照附录 A 执行。

7.4 水分

按 GB/T 6435 规定执行。

7.5 灼烧残渣

按 GB/T 6438 规定执行。

7.6 粒度

7.6.1 仪器设备

7.6.1.1 分析天平：感量 0.01 g。

7.6.1.2 标准试验筛：孔径 0.84 mm。

7.6.2 试验步骤

平行做两份试验。称取试样约 50 g（精确至 0.01 g），置于干燥的试验筛中筛分，称量通过试验筛的筛下物质量。

7.6.3 试验数据处理

试样的粒度 ω_1 ，以筛下物占试样的质量分数（%）表示，按式（1）计算：

$$\omega_1 = \frac{m_s}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_s —— 试样通过试验筛的筛下物质量，单位为克（g）；

m —— 试样质量，单位为克（g）。

计算结果表示到个位。

7.7 总砷

按 GB/T 13079 规定执行。

7.8 铅

按 GB/T 13080 规定执行。

7.9 比旋光度

7.9.1 试剂或材料

丙酮。

7.9.2 仪器设备

7.9.2.1 分析天平：感量 0.0001 g。

7.9.2.2 旋光仪：精度 $\pm 0.01^\circ$ ，备有钠光灯（钠光谱 D 线 589.3 nm）。

7.9.2.3 超声仪。

7.9.2.4 恒温水浴：温度精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

7.9.3 试验步骤

7.9.3.1 试样溶液的制备

平行做两份试验。称取试样约 0.5 g（精确至 0.0001 g），置于 50 mL 棕色容量瓶中，加入适量丙酮，超声使试样充分溶解。将此容量瓶置于 $20.0^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温水浴，温度恒定后，用丙酮定容，摇匀。置于 $20.0^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温水浴中备用。

7.9.3.2 测定

采用钠灯的 D 线（589.3 nm）为光源，测定前以丙酮作空白校正，之后将测定管用试样溶液冲洗数次，缓缓注入试样溶液适量（注意勿使发生气泡），置于旋光仪内检测读数，在 $20.0^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 条件下

测定，即得试样溶液的旋光度。使偏振光向右旋转者（顺时针方向）为右旋，以“+”符号表示；使偏振光向左旋转者（反时针方向）为左旋，以“-”符号表示。

7.9.4 试验数据处理

在测定温度 t 为 20 °C，钠光谱的 D 线（589.3 nm）下，试样中比旋光度以 $[\alpha]_D^{20}$ 计，数值以度平方分米每千克 $[(^\circ) \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}]$ 表示，按式（2）计算：

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{lc} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- α ——测得的旋光度，单位为度（°）；
 - l ——旋光管的长度，单位为分米（dm）；
 - c ——试样溶液中待测物质的质量浓度，单位为克每毫升（g/mL）。
- 测定结果用 3 次测定的算术平均值表示，计算结果保留至小数点后一位。

7.10 乙醇残留、正己烷残留、乙酸乙酯残留、丙酮残留

按《中国药典》2020版四部通则0861 残留溶剂测定法规定执行。

8 检验规则

8.1 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同一规格的产品为一批，每批产品不得超过 1 t。

8.2 出厂检验

出厂检验项目为外观与性状、水飞蓟宾、粒度和水分。产品出厂前应逐批检验，检验合格并且附具合格证和使用说明书（按照附录 C 执行）方可出厂。

8.3 型式检验

型式检验项目为第 5 章规定的所有项目。在正常生产情况下，每半年至少进行 1 次型式检验。有下列情况之一时，亦应进行型式检验：

- a) 产品定型投产时；
- b) 生产工艺、配方或主要原料来源有较大改变，可能影响产品质量时；
- c) 停产 3 个月以上，重新恢复生产时；
- d) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时；
- e) 饲料行政管理部门提出检验要求时。

8.4 判定规则

- 8.4.1 所验项目全部合格，判定为该批次合格。
- 8.4.2 检验结果有任何指标不符合本文件规定时，可自同批产品中重新加倍取样进行复检。复检结果有一项指标不符合本文件规定，即判定该批产品不合格。
- 8.4.3 各项目指标的极限数值判定按 GB/T 8170 中修约值比较法执行。

9 标签、包装、运输、贮存和保质期

9.1 标签

按 GB 10648 规定执行，按照附录 D 执行。

9.2 包装

采用铝箔袋进行包装。

9.3 运输

运输过程中应防潮、防高温、防止包装破损，不应与有毒有害物质共运。

9.4 贮存

不应与有毒有害及其他污染物混贮。仓库保持干燥、通风、非阳光直射，地面有防潮设施，并注意防虫蛀、鼠害、霉变和污染。

9.5 保质期

未开启包装的产品，在规定的运输、贮存条件下，原包装自生产之日起的保质期为 24 个月。

附录 A

(规范性)

水飞蓟宾含量的测定 高效液相色谱法

A.1 原理

试样中水飞蓟宾（水飞蓟宾A和水飞蓟宾B）经甲醇提取，用高效液相色谱仪测定，外标法定量。

A.2 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

A.2.1 水：GB/T 6682，一级。

A.2.2 甲醇：色谱纯。

A.2.3 冰乙酸：色谱纯。

A.2.4 流动相：甲醇+水+冰乙酸=48+52+1，混合均匀后，过 0.45 μm 滤膜，超声脱气，备用。

A.2.5 水飞蓟宾标准储备溶液：称取水飞蓟宾标准品（水飞蓟宾 A 和水飞蓟宾 B 的混合物，水飞蓟宾总含量≥98%）10 mg，精确至 0.01 mg，置于 50 mL 棕色容量瓶中，加入 15 mL 甲醇溶解，并定容至刻度，摇匀。2℃~8℃条件下避光密封贮存，有效期一个月。

A.2.6 水飞蓟宾标准系列工作溶液：准确量取水飞蓟宾标准储备溶液 1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL，分别置于 10 mL 棕色容量瓶中，加甲醇定容至刻度，摇匀。浓度分别为 0.02 mg/mL、0.04 mg/mL、0.08 mg/mL、0.12 mg/mL、0.16 mg/mL，临用现配。

A.2.7 滤膜：0.45 μm，有机。

A.3 仪器设备

A.3.1 高效液相色谱仪：具有紫外检测器或二极管矩阵检测器。

A.3.2 分析天平：感量 0.0001 g 和 0.00001 g。

A.4 试验步骤

A.4.1 试样溶液的配制

平行做两份试验。称取试样约 80 mg，精确至 0.01 mg，置于 100 mL 棕色容量瓶中，加入 30 mL 甲醇溶解，并定容至刻度，摇匀。准确量取 1 mL 该试样溶液于 10 mL 棕色容量瓶中，加甲醇定容至刻度，摇匀，备用。

A.4.2 液相色谱参考条件

色谱柱：十八烷基硅烷键合硅胶柱，柱长 250 mm，内径 4.6 mm，粒度 5 μm，或性能相当者。

柱温：室温。

流动相：A.2.4。

流动相流速：1.0 mL/min。

进样量：20 μL。

检测波长：288 nm。

A.4.3 测定

A.4.3.1 水飞蓟宾标准工作曲线的绘制：将水飞蓟宾标准系列工作溶液过 0.45 μm 滤膜后，分别注入液相色谱仪，以不同浓度水飞蓟宾峰面积（水飞蓟宾 A 与水飞蓟宾 B 峰面积之和）为横坐标，对应的溶液浓度为纵坐标，绘制标准工作曲线。水飞蓟宾标准溶液的高效液相色谱图参见附录 B。

A.4.3.2 试样中水飞蓟宾含量测定：将试样溶液（A.4.1）用 0.45 μm 滤膜过滤后注入液相色谱仪，以保留时间定性，试样溶液的峰面积（水飞蓟宾 A 与水飞蓟宾 B 峰面积之和）代入 A.4.3.1 绘制的标准工作曲线，计算试样中水飞蓟宾含量。

A.5 试验数据处理

试样中水飞蓟宾（水飞蓟宾 A 和水飞蓟宾 B）的含量以质量分数 ω_2 计，数值以百分数（%）表示，按式（A.1）计算：

$$\omega_2 = \frac{c \times V}{m \times (1 - \omega_0)} \times 100 \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

c ——由标准工作曲线计算的试样溶液水飞蓟宾（水飞蓟宾 A 和水飞蓟宾 B）的浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

V ——试样溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样质量，单位为毫克（mg）；

ω_0 ——试样中水分含量，单位为质量分数（%）。

测定结果用平行测定的算术平均值表示，计算结果保留至小数点后两位。

A.6 精密度

在重复性条件下，两次独立测定结果的绝对差值不大于该算术平均值的 10.0%。

附录 B

(资料性)

水飞蓟宾标准溶液的高效液相色谱图

水飞蓟宾标准溶液的高效液相色谱图见图B.1。

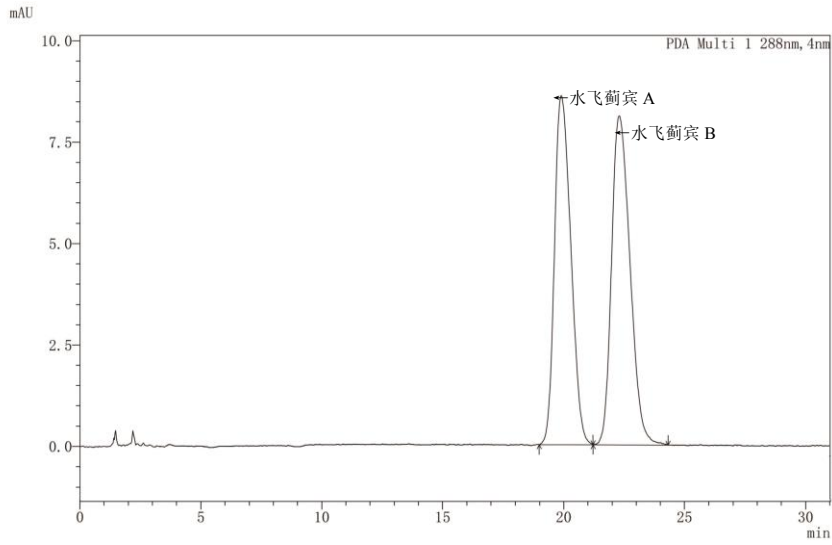


图 B.1 水飞蓟宾标准溶液的高效液相色谱图 (0.02 mg/mL)

附录 C
(规范性)
产品使用说明书

- 【新产品证书号】
- 【生产许可证号】
- 【产品批准文号】
- 【执行标准】

饲料添加剂 水飞蓟宾 使用说明书

- 【产品名称】水飞蓟宾
- 【英文名称】Silybin
- 【有效成分】水飞蓟宾 (C₂₅H₂₂O₁₀)
- 【性状】灰白色至淡黄色粉末，色泽一致，气微香，无异味、异臭。
- 【产品成分分析保证值】

项 目	指 标
水飞蓟宾（水飞蓟宾 A 与水飞蓟宾 B 之和，以干基计）/%	≥95.0
水分/%	≤5.0
灼烧残渣/%	≤1.5
粒度（0.84 mm 孔径试验筛通过率）/%	100
总砷（以 As 计）/(mg/kg)	≤3.0
铅（Pb）/(mg/kg)	≤3.0
比旋光度 $[\alpha]_D^{20}/(^\circ) \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	+5~+15
乙醇残留/%	≤0.5
正己烷残留/%	≤0.029
乙酸乙酯残留/%	≤0.5
丙酮残留/%	≤0.5

- 【作用功效】促进动物生长，提高机体抗氧化能力
- 【适用范围】淡水鱼
- 【用法与用量】在淡水鱼配合饲料中的推荐添加量为 20 mg/kg，最高限量为 20 mg/kg（以干物质含量为 88%的配合饲料为基础）
- 【净含量】
- 【保质期】24 个月
- 【贮运】不应与有毒有害及其他污染物混贮。仓库保持干燥、通风、非阳光直射，地面有防潮设施，并注意防虫蛀、鼠害、霉变和污染。运输过程中应防潮、防高温、防止包装破损，不应与有毒有害物质共运
- 【生产企业】

地址	邮编
电话	传真
网址	邮箱

附录 D
(规范性)
产品标签

【新产品证书号】
【产品批准文号】

【生产许可证号】
【执行标准】

饲料添加剂
水飞蓟宾
Silybin

【产品名称】水飞蓟宾
【产品成分分析保证值】

项 目	指 标
水飞蓟宾（水飞蓟宾 A 与水飞蓟宾 B 之和，以干基计）/%	≥95.0
水分/%	≤5.0
灼烧残渣/%	≤1.5
粒度（0.84 mm 孔径试验筛通过率）/%	100
总砷（以 As 计）/(mg/kg)	≤3.0
铅（Pb）/(mg/kg)	≤3.0
比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ (°) · dm ² · kg ⁻¹	+5~+15
乙醇残留/%	≤0.5
正己烷残留/%	≤0.029
乙酸乙酯残留/%	≤0.5
丙酮残留/%	≤0.5

【有效成分】水飞蓟宾（C₂₅H₂₂O₁₀）

【作用功效】促进动物生长，提高机体抗氧化能力

【适用范围】淡水鱼

【用法与用量】在淡水鱼配合饲料中的推荐添加量为 20 mg/kg，最高限量为 20 mg/kg（以干物质含量为 88%的配合饲料为基础）

【净含量】

【保质期】24 个月

【贮运】不应与有毒有害及其他污染物混贮。仓库保持干燥、通风、非阳光直射，地面有防潮设施，并注意防虫蛀、鼠害、霉变和污染。运输过程中应防潮、防高温、防止包装破损，不应与有毒有害物质共运

【生产企业】

【生产日期】

【生产批号】

附件4

NYSL

新饲料和新饲料添加剂产品标准

NYSL-1005-2021

饲料中水飞蓟宾的测定

高效液相色谱法

Determination of Silybin in feeds

—High performance liquid chromatography

2021-12-29 发布

2021-12-29 实施

中华人民共和国农业农村部 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中华人民共和国农业农村部畜牧兽医局提出，由全国饲料评审委员会归口。

本文件由广州立达尔生物科技股份有限公司起草，由国家饲料质量检验检测中心（北京）复核。

本文件主要起草人：陶正国、程宗佳、林劲冬、曾胡龙、李辉、陈小兵、何国威。

饲料中水飞蓟宾的测定 高效液相色谱法

1 范围

本文件规定了饲料中水飞蓟宾含量测定的高效液相色谱法。

本文件适用于配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、添加剂预混合饲料中水飞蓟宾的测定。

本文件的定量限为2.0 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 20195 动物饲料试样的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样中水飞蓟宾（水飞蓟宾A和水飞蓟宾B）经甲醇提取，用高效液相色谱仪测定，外标法定量。

5 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

5.1 水：GB/T 6682，一级。

5.2 甲醇：色谱纯。

5.3 冰乙酸：色谱纯。

5.4 流动相：冰乙酸+甲醇+水=0.1+50+50，混合均匀后，过0.45 μm滤膜。超声脱气，备用。

5.5 水飞蓟宾标准储备溶液：称取水飞蓟宾标准品（水飞蓟宾A和水飞蓟宾B的混合物，水飞蓟宾总含量≥98%）10 mg（精确至0.00001 g），置于100 mL棕色容量瓶中，加入50 mL甲醇超声溶解，再用甲醇定容至刻度，摇匀。2℃~8℃条件下避光密封贮存，有效期一个月。

5.6 水飞蓟宾标准系列工作溶液：准确量取水飞蓟宾标准储备溶液1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL、20.0 mL，分别置于100 mL棕色容量瓶中，加甲醇定容至刻度，摇匀。浓度分别为1 μg/mL、2 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL、20 μg/mL。临用现配。

5.7 滤膜：0.45 μm，有机。

6 仪器设备

- 6.1 高效液相色谱仪（附紫外检测器或二极管阵列检测器）。
- 6.2 电子分析天平，感量为 0.00001 g 和 0.001 g。
- 6.3 超声仪。
- 6.4 离心机：转速不低于 3000 r/min。
- 6.5 氮吹仪。

7 样品

按 GB/T 20195 规定执行，选取有代表性的饲料样品至少 500 g，四分法缩减至 100 g，粉碎通过 0.84 mm 孔径分析筛。

8 试验步骤

8.1 试样溶液的制备

平行做两份试验。称取饲料样品约 5 g（精确至 0.001 g），置于 50 mL 棕色离心管中，加入 20 mL 甲醇，室温超声提取 20 min 后，3000 r/min 离心 5 分钟，移取 10 mL 上清液至干净棕色试管，50 °C 条件下氮吹至近干，用甲醇定容至 2 mL。过 0.45 μm 滤膜，待测。取浓缩液稀释，使最后稀释液中水飞蓟宾的浓度均落在水飞蓟宾标准系列工作曲线之内。

8.2 色谱条件

色谱柱：十八烷基硅烷键合硅胶柱，柱长 250 mm，内径 4.6 mm，粒度 5 μm，或性能相当者。

流动相：冰乙酸+甲醇+水=0.1+50+50。

柱温：室温。

流速：1.0 mL/min。

进样量：20 μL。

检测波长：288 nm。

8.3 测定

8.3.1 水飞蓟宾标准工作曲线的绘制：将水飞蓟宾标准系列工作溶液过 0.45 μm 滤膜后，分别注入液相色谱仪，以不同浓度水飞蓟宾峰面积（水飞蓟宾 A 与水飞蓟宾 B 峰面积之和）为纵坐标，对应的溶液浓度为横坐标，绘制标准工作曲线。水飞蓟宾标准溶液的高效液相色谱图参见附录 A。

8.3.2 试样中水飞蓟宾含量测定：将试样溶液（8.1）注入液相色谱仪，以保留时间定性，试样溶液的峰面积（水飞蓟宾 A 与水飞蓟宾 B 峰面积之和）代入 8.3.1 绘制的标准工作曲线，计算试样中水飞蓟宾含量。若试样溶液的峰面积超出标准工作曲线范围，则进一步稀释后上机测定。

9 试验数据处理

试样中水飞蓟宾（水飞蓟宾 A 和水飞蓟宾 B）的含量以质量分数 ω 计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按式（1）计算：

$$\omega = \frac{c \times V \times n}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c——由标准工作曲线查得的试样溶液中水飞蓟宾(水飞蓟宾A和水飞蓟宾B)的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V——试样提取溶液的体积,单位为毫升(mL);

n——稀释倍数;

m——试样质量,单位为克(g)。

测定结果用平行测定的算术平均值表示,计算结果保留三位有效数字。

10 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果与其算术平均值的差值,当含量不大于100 mg/kg时,不超过这两个测定值算术平均值的15.0%;含量大于100 mg/kg时,不超过10.0%。

附录 A

(资料性)

水飞蓟宾标准溶液的高效液相色谱图

水飞蓟宾标准溶液的高效液相色谱图见图 A.1。

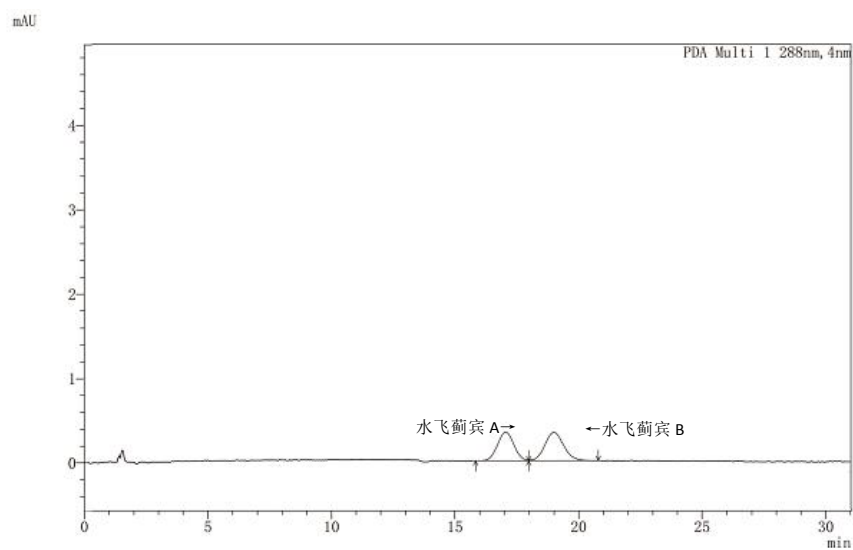


图 A.1 水飞蓟宾标准溶液的高效液相色谱图 (1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)