【综述】

文章编号:1001-5914(2010)04-0370-03

氯化异氰尿酸酯类饮水消毒剂研究进展

王俊,鄂学礼

摘要:二氯异氰尿酸钠和三氯异氰尿酸同属氯化异氰尿酸酯类消毒剂,卫生部 2005 年颁布的《生活饮用水消毒剂和消毒设备卫生安全评价规范(试行)》将其列为生活饮用水消毒剂。2007 年美国发现猫、犬食入三聚氰胺和氰尿酸污染食品后引发急性肾衰竭,研究后表明氯化异氰尿酸酯类消毒剂在消毒过程中会产生氰尿酸,氰尿酸又可转化为三聚氰酸,产生健康隐忧。该文就这两种氯化异氰尿酸酯类消毒剂的消毒原理,可能产生的健康危害以及目前的研究和使用情况进行综述。

关键词:饮用水;消毒;三聚氰酸;二氯异氰尿酸钠;三氯异氰尿酸

中图分类号:R123.6 文献标识码:A

Research Progress of Chlorinated Isocyanurates Disinfectants *WANG Jun, E Xue-li. Institute for Environmental Health and Related Product Safety, China Center for Disease Control and Prevention, Beijing* 100050, **China**

Corresponding author: *E Xue-li*, E-mail: exueli@tom.com

Abstract: Sodium dichloroiso-cyanurate and trichloroisocyanuric acid both belong to chlorinated isocyanurates. In 2005, Ministry of Health enacted "The health and safety assessment standards for drinking water disinfectants and disinfection equipment (trial edition)", lists them as disinfectants. In 2007, the United States found that the food contaminated by melamine and cyanuric acid caused cats and dogs acute renal failure. Studies had shown that in the disinfection process chlorinated isocyanurates disinfectants will produce cyanuric acid, and cyanuric acid could be translated into tricyanic acid under appropriate conditions, resulting health worries. This triggered a controversy on the safety of chlorinated isocyanurates disinfectants. This article reviewed the principles of disinfection, potential adverse effects on people health, recent research and applications of them.

Key words: Drinking water; Disinfection; Tricyanic acid; Sodium dichloroiso-cyanurate; Trichloroisocyanuric acid

氯化异氰尿酸酯类物质是异氰尿酸的含氯衍生物,具有良好的消毒氧化能力,20 世纪 50 年代首次在美国登记作为消毒剂。目前,广泛使用的氯化异氰尿酸酯类消毒剂主要是二氯异氰尿酸钠(商品名为"优氯净",sodium dichloroisocyanurate 或 sodium dichloro-s-triazinetrione,NaDCC)和三氯异氰尿酸(商品名为"强氯精",trichloroisocyanuric acid 或 trichloro-s-triazinetrione,TCCA)。这两种消毒剂释放有效氯缓慢且均匀,一次投放可持久保持水中有效氯的含量稳定,主要用于二次供水、小型集中供水等供水设施的饮水消毒。笔者就氯化异氰尿酸酯类饮水消毒剂的消毒原理、对人体健康可能产生的潜在危害以及目前的研究与使用情况进行了综述。

1 基本消毒原理和对健康的影响

1.1 基本消毒原理

NaDCC 和 TCCA 均为白色结晶,有效氯含量高,有很强的氯臭味。它们同属氯化异氰尿酸酯类消毒剂,杀菌谱广,杀菌力强,可杀灭各种微生物[1],目前被广泛用于医疗卫生和饮食行业及水体的消毒。

NaDCC 分为无水 NaDCC($C_3Cl_2N_3O_3Na$)和二水 NaDCC($C_3Cl_2N_3O_3Na\cdot 2H_2O$)[2]。无论是否含有结晶水,NaDCC 遇水均迅速水解,生成一种含有 6 种氯化和 4 种非氯化三聚氰酸类似物的复杂混合物体系[3];TCCA($C_3Cl_3N_3O$)遇水后同样水解,释放出氰尿酸和次氯酸[2]。

1.2 合成工艺

NaDCC 的合成工艺首先是利用尿素热解产生尿氰酸,并用无机浓酸消化提纯,然后与氢氧化钠反应生成尿氰酸二钠,再通氯气制成 NaDCC。制作过程中的主要副产物是氯化钠,少量的未反应的氰尿酸以及不超过 200 mg/kg 的氯化三嗪胺[4]。

TCCA 的主要合成方法有氯气法、液体氯化剂法、溶剂法、NaDCC 深度氯化法 4 种。氯气法的中间产物有氨气、二缩脲、三缩脲、氰尿酰胺和三氯化氮;液体氯化剂法的主要中间产物为三氯化氮;溶剂法以甲烷氯化物为原料;NaDCC 深度氯化法的中间产物有氢氧化钠和三氯化氮[5]。总的说来,TCAA 制作过程中的主要副产物有二缩脲、三缩脲、氰尿酰胺、尿素和(或)三氯化氮等。

1.3 与其他含氯消毒剂相比的优势

效率高,释放游离氯持久。氯化异氰尿酸酯类消毒剂最突出的特点就是消毒过程中能产生次氯酸的稳定剂——氰尿酸。尽管有实验室研究表明,氰尿酸的性质比较稳定[6],在实验室环境中几乎不会发生生物性降解;但在自然环境中,氰尿酸会在微生物或紫外线的作用下缓慢分解为 CO_2 和 NH_3[7,8],与先前生成的次氯酸发生两个可逆反应:$HClO+NH_3 \rightleftharpoons NH_2Cl+H_2O$ 和 $HClO+NH_2Cl \rightleftharpoons NHCl_2+H_2O$。这两个可逆反应对水中的次氯酸起到了储存缓释作用,使在水中的次氯酸浓度维持稳定,从而产生了消毒作用持久的效果[9]。普通漂白粉中有效氯含量约为 50%,而 NaDCC 的有效氯含量可达 55%($C_3Cl_2N_3O_3Na\cdot 2H_2O$)或 62%($C_3Cl_2N_3O_3Na$),TCCA 高达 90%[10]。

储存时间长。普通次氯酸钠通常在拆封使用 6 个月后失效,

作者单位:中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所(北京 100050)

作者简介:王俊(1982-),男,硕士研究生,从事环境卫生研究。

通讯作者:鄂学礼,E-mail:exueli@tom.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

而氯化异氰尿酸酯类消毒剂稳定性极好，久放不易失效。以 NaDCC 为例，经长期存放，其有效氯损失很小，比其他任何含氯消毒剂存放时间均长，在条件允许的情况下，甚至可以存放 5 年保持消毒效果不变[11]。

1.4 NaDCC 和 TCCA 对人体健康的影响

有毒理学研究显示，这两种消毒剂均为低急性毒性，没有致癌、致畸和致突变的作用[12]，NaDCC 的无明显不良作用剂量为 154 mg/(kg·d)[13]。WHO 认为，目前尚未有充分证据证明长期使用 NaDCC 和 TCCA 进行饮水消毒对人体无害，但也尚未发现对人体健康有害的证据[13]。当前对于此类消毒剂的健康隐忧主要源于产生的消毒中间产物与终产物，主要有害证据来源于动物实验[14,15]。

1.4.1 含氯消毒剂的共性危害 与其他含氯消毒剂一样，NaDCC 和 TCCA 也会产生氯胺（与水中的氨反应）、二氯甲烷和三氯甲烷等卤代烃（THMS）与卤乙酸（HAAS，与水中腐殖酸、富里酸类物质反应）、氯酚（与酚类反应）等消毒副产物，已有研究证实这类物质可危害人体的健康[16,17]。

1.4.2 氰尿酸的毒性 在氯化异氰尿酸酯类消毒剂遇水产生氯气、次氯酸的同时，所产生的氰尿酸是可能影响人体健康的主要物质。氰尿酸为低急性毒性物质，是美国食品和药品管理局（FDA）认可的动物饲料添加剂的一种成分。

1982 年，Allen 等研究显示，经口摄入人体内的氰尿酸 98% 以上会在 24 h 内以原形经尿液排出。异氰尿酸与氰尿酸为同分异构体，在一定条件下可以聚合为三聚氰酸，在适当条件下三聚氰酸又可解聚为氰尿酸和（或）异氰尿酸。

1.4.3 氰尿酸与三聚氰胺共存的危害 毒理学研究结果认为，三聚氰胺也是低急性毒性物质，也不被人体代谢，很快即通过尿液排出[18]。Birgit 等[19]研究结果证实，在 2007 年美国暴发的猫、犬食入受污染的宠物食品后发生急性肾衰竭的事件中，猫同时摄入三聚氰胺和氰尿酸后，这两类低急性毒性物质会形成结晶沉淀，进而导致肾中毒。

在一项小规模研究中，Brown 等[20]给猫喂食了剂量持续增加的三聚氰胺和氰尿酸后，猫也出现肾衰竭，肾中有晶体存在。这一点也被 Roy 等[20]的研究所证实。Roy 等[21]假设三聚氰胺和氰尿酸先在消化道中被吸收结合，随即在胃酸作用下进入血液分布至全身，最后沉淀于肾小管中，导致进行性管道堵塞和变性。至于二者为何在血液中不结晶沉淀的原因目前尚不清楚。此研究同时发现，三聚氰胺自身遇到酸性胃液水解，氨基逐步被羟基取代，生成三聚氰酸二酰胺，然后进一步水解生成三聚氰酸一酰胺，再生成三聚氰酸，最后与三聚氰胺结合生成氰尿酸三聚氰胺结晶沉淀，说明仅三聚氰胺一种物质也会造成肾损伤[21]。

FDA 和欧洲食品安全机构(EFSA)在 2007 年针对三聚氰胺进行了初步风险评估。美国 FDA 公布了三聚氰胺及其结构类似物的临时安全/风险评估，并且确定了三聚氰胺的每日耐受摄入量(TDI)为 0.63 mg/kg[22]。EFSA 提出的三聚氰胺及其类似物（三聚氰酸二酰胺、三聚氰酸一酰胺、氰尿酸）总量的 TDI 为 0.5 mg/kg[23]。我国也针对乳品提出了三聚氰胺的限值，规定婴幼儿配方乳粉中三聚氰胺的限量值为 1 mg/kg[24]。

2 国外近期相关研究与应用情况

2.1 WHO

WHO 在《饮用水水质准则》(2008) 中首次将 NaDCC 列入旅行者饮用水消毒方法之一，但建议投放 30 min 后使用，并批准其作为家庭用水点的饮水消毒剂[25]。

联合国粮农组织和世界卫生组织下的食品添加剂联合专家委员会（Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives，JECFA)根据长期动物实验的结果得出无水 NCDAA 的每日无效反应剂量(NOEL)为 220 mg/kg，安全系数为 100，按 60 kg 的成人日均消费 2 L 水，且 80%的 TDI 来自饮用水计算的结果，规定饮用水中 NaDCC 的使用限值约为 50 mg/L；同理，推得儿童限值是 20 mg/L（按体重 10 kg，日均消费 1 L 水计算），婴儿限值是 13 mg/L(按体重 5 kg，日均消费 0.75 L 水计算)；但需要控制水中游离氯和残余氰尿酸的水平，特别是在紧急状况下使用时静态系统中饮水游离氯的最高值[25]。

WHO 规定，饮水中游离氯的含量不能超过 5 mg/L，氰尿酸的限值约为 40 mg/L（四舍五入值，按体重 60 kg，日均消费 2 L 水计算），强调 NaDDC 的使用量应当维持在满足够消毒需求的最低限，氰尿酸的浓度应当尽可能低[3]。

2.2 美国

饮水氯化消毒最早起源于 1908 年的美国新泽西州，1958年，异氰尿酸酯类物质首次在美国登记作为消毒剂、杀菌剂和除藻剂，广泛用于游泳池水消毒。2004 年 EPA 批准将 NaDCC 用于未严重污染的饮用水水源水消毒，严重污染的水应先进行沉淀并混凝，过滤，除去泥土和有机残骸后再投放 NaDCC；若直接用于饮用水消毒，必须待投放 7~15 min 后方可饮用[26]。美国国家卫生基金会(NSF)也批准将 NaDCC 和 TCAA 作为饮水消毒剂，且规定两者的使用上限均为 30 mg/L[27]。

2.3 英国

英国将两者作为紧急情况下使用的饮水消毒剂。2000 年 3月新的英国水供给法规规定，NaDCC 和 TCAA 仅用于水没有被严重污染的情况，且仅用来作为常规消毒的补充；无论何时使用，在 1 年中的任何时期连续使用期限均不得超过 90 d。其投放水中 15 min 后方可饮用，使用量不超过 10 mg/L，且在投放结束后，水中游离氯含量不得高于 1 mg/L[3]。

2.4 其他

某些拉美国家也已经将 NaDCC 作为常规消毒剂，一些国家的军队在野外使用 NaDCC 进行饮水消毒[3]。

3 国内近期研究与使用情况

氯化异氰尿酸酯类物质曾作为广谱、高效、低毒的非饮用水消毒剂，在游泳池消毒、餐具消毒、水产消毒、养蚕消毒等多领域具有广泛的用途。2003 年“非典”期间，对消毒产品的需求激增，NaDCC 消毒粉剂[卫消字（2003）第 0122 号]和 TCCA 消毒片[卫消字（2003）第 0160 号]这两类异氰尿酸酯类消毒剂获得了卫生部的批准文号。

2006 年新出台的我国 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》虽然将常规消毒剂的种类由 1 类增加到了 4 类[28]，但是并未将异氰尿酸酯类消毒剂列入。目前我国仍按照卫生部 2005 年颁布的《生活饮用水消毒剂和消毒设备卫生安全评价规范（试行）》，将 NaDCC 和 TCAA 列为生活饮用水消毒剂，但规定将 NaDCC 列为“紧急情况下小量饮用水消毒”，且与其他消毒剂“消毒，氧化”功能相区别的是将 TCAA 仅用于“消毒”[29]。无论对于饮用水中的 NaDCC，还是 TCAA，或是氰尿酸我国目前均无相应标准，仅规定饮水中游离氯限值为 4 mg/L[28]。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4 展望

相对于传统含氯消毒剂,氯化异氰尿酸酯类消毒剂易储存,消毒效率高,作用持久,有着更加广阔的应用前景。但其作为饮水消毒剂的安全性能不容忽视。

目前的研究尚未有证据显示使用 NaDCC 和 TCAA 作为饮水消毒剂会对人体造成危害,但同样缺乏证明这两种物质无害的研究证据。仅毒理学研究表明,这两种物质在消毒剂量下(通常不超过 30 mg/l)[27]使用不会对人体造成危害。世界上多数国家均建议在紧急情况下使用这两种物质作为饮水消毒剂。因此,建议在当前严格限制 NaDCC 和 TCAA 作为饮水消毒剂的使用,仅将其作为常规消毒剂的补充,在紧急状况下使用。

同时,应继续开展对这两种物质的毒理学研究,阐明这两种物质的终产物氰尿酸盐与三聚氰胺的联合毒性机制。建议对现有使用地区进行检测监督,对使用人群进行跟踪监测,对这两种物质用于饮水消毒作全面的人体安全性评价。此外,应参照国外标准,结合我国实际,尽快为这两种物质作为饮水消毒剂使用制定相关标准,规定 NaDCC、TCAA 及其中间产物和终产物在饮水中的限值,便于科学安全地使用。

参考文献:

[1] 甘永新,苏伟东,孙贵娟,等.二氯异氰尿酸钠与三氯异氰尿酸杀菌效果比较[J].中国消毒学杂志,2008,25(3):257-258.

[2] Gabriel P,Brian R. Use of chloroisocyanuarates for disinfection of water [J]. J Chem Educ,2003,80:41-44.

[3] FAO.69th JECFA-chemical and technical assessment: sodium dichloroisocyanurate (NaDCC anhydrous and dihydrate)[C].Geneva:WHO,2004.

[4] 王绍安.二氯异氰尿酸钠生产工艺评述[J].氯碱工业,2003,(4):33-35.

[5] 蒋琦,丁峰.三氯异氰尿酸合成[J].化工生产与技术,2001,8(4):45-46.

[6] OECD.SIDS initial assessment report for 9th SIAM: isocyanuric acid. Paris,organisation for economic co-operation and Development,SIDS initial assessment meeting,screening information dataset for high production volume chemicals [EB/OL].1999. http://www.inchem.org/documents/sids/sids/108805.pdf.

[7] Satsuma K. Characterisation of new strains of atrazine-degrading Nocardioides sp. isolated from Japanese riverbed sediment using naturally derived river ecosystem [J]. Pest Manag Sci,2006,62:340-349.

[8] Shiomi N. Degradation of cyanuric acid in soil by Pseudomonas sp. NRRL B-12227 using bioremediation with self-immobilization system [J]. J Biosci Bioeng,2006,102:206-209.

[9] 赵淑霞,王存仓.氯代异氰尿酸类的性质及其开发应用[J].陕西化工,1992,(2):32-34.

[10] Clasen T,Edmondson P. Sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets as an alternative to sodium hypochlorite for the routine treatment of drinking water at the household level [J]. Int J Hyg Environ Health,2006,209:173-181.

[11] Solsona F. Water disinfection:chapter 9 alternative disinfection[EB/OL]. 2003.http://www.cepis.ops-oms.org/bvsacg/fulltext/desinfeccioneng/chapter9.pdf.

[12] USEPA. Chlorinated isocyanurates:reregistration eligibility decision [EB/OL].1992. http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/factsheets/0569fact.pdf.

[13] WHO. Sodium dichloroisocyanurate in drinking-water background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality[R]. Geneva:WHO,2004.

[14] OECD. Screening information data set for melamine,CAS No.108-78-1 [EB/OL].1998. http://www.inchem.org/documents/sids/sids/108781.pdf.

[15] Bingham E,Cohrssen B, Powell CH. Patty's toxicology volumes 1-9(5th ed)[M].New York:John Wiley & Sons,2001:1.

[16] 彭清涛,胡文祥,崔亮. 饮用水中卤代烃污染及其控制措施[J]. 现代仪器,2005,(1):16-18.

[17] 魏建荣,王振刚.饮用水中消毒副产物研究进展[J].卫生研究,2004,33(1):115-118.

[18] Baynes RE,Smith G,Mason SE,et al. Pharmacokinetics of melamine in pigs following intravenous administration [J].Food Chem Toxicoi,2008,46:1196-1200.

[19] Birgit P,Robert HP.Assessment of melamine and cyanuric acid toxicity in cats [J].Journal of Veterinary Diagnostic Investigation,2007,19:616-624.

[20] Brown CA,Jeong KS,Poppenga RH,et al. Outbreaks of renal failure associated with melamine and cyanuric acid in dogs and cats in 2004 and 2007[J]. J Vet Diagn Invest,2007,19:525-531.

[21] Roy LMD,Safa M,Mike Q,et al. Identification and characterization of toxicity of contaminants in pet food leading to an outbreak of renal toxicity in cats and dogs[J]. Toxicol Sci,2008,106:251-262.

[22] USFDA. Interim melamine and analogues safety/risk assessment [EB/OL]. 2007-05-25. http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/ChemicalContaminants/Melamine/ucm164658.htm.

[23] EFSA. Assesses possible risks related to melamine in composite foods from China[EB/OL]. 2008-09-25.http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-1178620753812_1211902098433.htm.

[24] 中华人民共和国卫生部、中华人民共和国工业和信息化部、中华人民共和国农业部、国家工商行政管理总局、国家质量监督检验检疫总局公告[Z].2008 年第 25 号.

[25] WHO. Guidelines for drinking-water quality[S]. Geneva:WHO,2008.

[26] USEPA.Approval for ACL60 [EB/OL].[2004].http://www.broward.k12.fl.us/rmt/MSDS% 20Book% 20Index/MSDS% 20Webpage% 20links/Pool%20Chemicals/POOL%20-%20ACL%2060.pdf.

[27] NSF.Drinking water treatment chemicals-health effects[S]. Ann Arbor, Michigan: NSF,2005.

[28] 卫生部. GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》[S].

[29] 中华人民共和国卫生部.《生活饮用水消毒剂和消毒设备卫生安全评价规范(试行)》[S].2005.

(收稿日期:2009-09-03 修回日期:2009-11-26)
(本文编辑:韩威)

本刊关于授予论文作者继续医学教育学分的启事

根据《中华预防医学会系列杂志论文作者继续医学教育学分授予要求》,凡在本刊发表的论文、综述、专题报告、译文均可授予中华预防医学会继续医学教育学分。论文、综述的第一、二、三、四、五位作者授予的分值分别为 10、8、6、4、2 分;专题报告每 3000 字授予 1 分;医学译文每 1500 字授予 1 分。《继续医学教育证书》由中华预防医学会统一印制。论文作者凡需要者,可在收到编辑部的稿件录用通知时向本刊编辑部提出申购,学分证书为每证 30 元。

本刊编辑部

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net