

综述

二氯异氰尿酸钠用于食品生产场所消毒的危害分析

易志伟 谢 丹

(珠海出入境检验检疫局, 广东 珠海 519000)

摘要:探讨二氯异氰尿酸钠应用于食品生产场所作为消毒剂的安全风险。分析二氯异氰尿酸钠的消毒作用机制以及残余物毒性。在消毒时,二氯异氰尿酸钠迅速脱氯,形成氰尿酸。氰尿酸对哺乳动物具有低急性毒性,大鼠的经口半数致死量为7 700 mg/kg,氰尿酸与三聚氰胺联合摄入时会导致肾毒性。二氯异氰尿酸钠在应用于食品消毒作业时确实存在污染食品的隐患,存在安全风险,相关职能部门应积极应对加紧制定相应的技术标准,对二氯异氰尿酸钠的使用加以规范引导。

关键词:二氯异氰尿酸钠; 消毒剂; 消毒副产物; 氰尿酸; 危害分析

中图分类号:R15 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8456(2010)04-0378-03

Hazard Analysis on Sodium Dichloroisocyanurate Used as a Disinfectant in Food Production Establishment

YI Zhi-wei, XIE Dan

(Zhuhai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangdong Zhuhai 519000, China)

Abstract: To investigate the security risk of sodium dichloroisocyanurate used as a disinfectant in food production establishment. Analyzing the disinfection effects of sodium dichloroisocyanurate and the toxicity of its by-products. When sodium dichloroisocyanurate is used as a disinfectant, it is rapidly dechlorinated to cyanurate. There is a low acute toxicity of cyanurate on mammals; its oral LD₅₀ is 7 700 mg/kg body weight for rats; and related information suggests that nephrotoxicity could be induced when melamine and cyanurate are co-ingested. There are hidden dangers of using sodium dichloroisocyanurate as disinfectant in food production establishment. For this reason, the related departments of the government must take countermeasures actively to formulate corresponding technical standards to standardize the use of sodium dichloroisocyanurate.

Key words: Sodium Dichloroisocyanurate; Disinfectant; Disinfection By-Products (DBPs); Cyanurate; Hazard Analysis

消毒杀菌是食品生产工艺流程中必有的一个环节,也是食品行业 HACCP 体系中特别重要的一个关键控制点。原材料、生产环境、操作人员和储存工具都必须经过对应的消毒杀菌处理以达到相应的卫生安全要求,在这一过程中,对消毒剂的选择就显得非常重要,若消毒剂选择不当,虽然可以满足消毒杀菌的要求,但却可能存在对食品二次污染的问题。

调查发现,现在有一些食品生产企业使用二氯异氰尿酸钠作为日常生产过程中的消毒剂。在水溶液中,二氯异氰尿酸钠主要分解产生起消毒作用的次氯酸和少量氰尿酸晶体,这一类消毒剂应用于食品消毒时,会对食品安全卫生产生怎么样的影

响? 是否存在二次污染的问题? 本文通过对二氯异氰尿酸钠的消毒作用机制和残留物质氰尿酸的危害分析进行探讨。

1 二氯异氰尿酸钠的理化性质和消毒作用机制

1.1 二氯异氰尿酸钠的理化性质

二氯异氰尿酸钠又名优氯净,分子式为 C₃O₃N₃Cl₂Na,相对分子质量为 219.95(按 2001 年国际相对原子质量)^[1]。成品一般为白色粉末或颗粒,有刺激性气味,对眼睛、皮肤等有灼伤危险。干品能长期贮存,能有效地杀灭各种细菌、芽胞、真菌、病毒,对甲、乙型肝炎病毒具有很强的灭活特效,并且具有灭藻、除臭、净水、漂白的作用^[2]。

根据 2006 年 1 月 1 日实施的 HG/T 3779—2005《二氯异氰尿酸钠》,二氯异氰尿酸钠应符合以下要求^[3],见表 1。

1.2 二氯异氰尿酸钠的消毒作用机制

收稿日期:2009-03-15

作者简介:易志伟 男 助理工程师 E-mail: yizhiwei1981@163.com

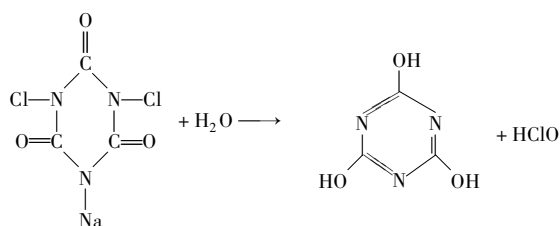
表1 二氯异氰尿酸钠的技术要求

	要求			
	I类		II类	
	无水	含结晶水	无水	含结晶水
有效氯含量(以Cl计,%)	≥58.0	55.0~57.0	≥58.0	55.0~57.0
水分含量(%)	≤3.0	10.0~15.0	≤3.0	10.0~15.0
pH值(10 g/L水溶液)	5.5~7.0	5.5~7.0	5.5~7.0	5.5~7.0
水不溶物(%)	0.1	0.1	0.1	0.1
砷含量(以As计,%)	0.0005	0.0005	-	-
重金属含量(以Pb计,%)	0.001	0.001	-	-

注: -表示该项无要求。

二氯异氰尿酸钠属于有机氯系消毒剂,其消毒作用成分常以有效氯表示。在常温下性质比较稳定,溶于水产生具有杀死微生物活性的次氯酸。次氯酸分子量小,易扩散到细菌表面并穿透细胞膜进入菌体内,使菌体蛋白氧化导致细菌死亡。

二氯异氰尿酸钠溶于水消毒作用机制如下:



2 二氯异氰尿酸钠反应残留物对人体的影响

根据已实施的 GB 2760—2007《食品添加剂使用卫生标准》^[4]规定,二氯异氰尿酸钠可以作为食品工业加工助剂用于食品以及相关行业的消毒,主要生成次氯酸和氰尿酸。其中次氯酸在消毒过程中分解后不会残留,其浓度决定消毒效果的强弱,因此合理配制所需要的浓度至关重要,特别是针对水产养殖场所的消毒,浓度过高会导致鱼虾的死亡。

2.1 氰尿酸的理化性质

氰尿酸是一种白色晶体,别名三聚氰酸,分子式为 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$,相对分子量为 129.07^[1],其化学结构及物质形态和三聚氰胺较为相似。氰尿酸可以由尿素聚合而制得,主要用于合成氯代衍生物,其中就包括合成二氯异氰尿酸钠,而二氯异氰尿酸钠在溶于水的消毒过程中又分解产生氰尿酸。理论上,每100 g二氯异氰尿酸钠在消毒过程中产生的氰尿酸约为58.68 g,但是由于氰尿酸在常温下的溶解度较低(常温下200 ml水大约只能溶解1 g氰尿酸^[5]),所以消毒过程中产生的氰尿酸大部分会残留在消毒物的表面,由于其不属于 GB 2760—2007《食品添加剂使用卫生标准》中列举的可以使用的食品工业加工助剂,所以有必要探讨氰尿酸这种残余物质对人体的影响。

2.2 氰尿酸的毒性

人体内,虽然98%以上的经口摄入的氰尿酸在24 h内以原形通过尿液排出^[6],但是氰尿酸对哺乳动物具有低急性毒性,大鼠的经口半数致死量为7700 mg/kg^[7]。几项亚慢性经口毒性研究显示,氰尿酸造成肾组织损伤,其中包括肾小管扩张、肾小管上皮坏死或增生、嗜碱性肾小管增加、中性粒细胞浸润以及矿化和纤维化。这些变化是肾小管中氰尿酸结晶造成的,就这些病理改变而言,未观察到有害作用剂量(NOEL)为150 mg/kg^[7]。

2.3 三聚氰胺与氰尿酸的联合毒性

氰尿酸虽然只有低急性毒性,但在2007年暴发的猫和狗在摄入受污染宠物食品后急性肾衰竭疫情中,有证据显示在同时摄入三聚氰胺和氰尿酸后,会导致肾毒性。在此事件中,宠物食品分析检测出了多种三嗪类化合物,如三聚氰胺和氰尿酸等^[7]。

在Brown的小规模研究中^[7],向猫喂食了剂量持续增加的三聚氰胺和氰尿酸,结果猫也出现肾衰竭,肾中有晶体,这一点也被Dobson等^[8]的大鼠研究所证实。

美国研究人员试验了大鼠单独摄入三聚氰胺、三聚氰酸二酰胺或三聚氰酸一酰胺(均为三聚氰胺类似物)、三聚氰胺和氰尿酸的混合物,以及这4种化合物的混合物。三聚氰酸二酰胺或三聚氰酸一酰胺单独均未对肾产生任何作用,但混合物则产生了明显的肾损伤,并在肾单位中形成晶体。分析证实了肾中三聚氰胺和氰尿酸的存在。对(2007年宠物食品事件中的)大鼠和猫肾中单个晶体进行的红外微光谱分析证实了这些晶体为三聚氰胺-氰尿酸共晶体^[7]。

氰尿酸三聚氰胺盐溶解度非常低,这可能导致了在肾脏中形成氰尿酸三聚氰胺盐晶体。Dobson等^[8]的假设是:三聚氰胺和氰尿酸在消化道中被吸收,分布至全身,出于还未被完全确定的原因沉淀于肾小管中,导致进行性管道堵塞和变性。

在2007年宠物食品事件后,美国食品和药品管理局(FDA)和欧洲食品安全机构(EFSA)发表了初步风险评估结果,以协助针对食品中三聚氰胺含量

可能引起的健康问题的决策程序。美国食品和药品管理局确定了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)总量的每日耐受摄入量为0.63 mg/kg,欧洲食品安全机构公布的临时声明中提出三聚氰胺及其类似物总量的每日耐受摄入量为0.5 mg/kg。我国也在“三鹿奶粉”事件后,由国家卫生部、质检总局等相关部门制定乳与乳制品中三聚氰胺的临时管理限量值,即婴幼儿配方乳粉中三聚氰胺的限量值为1 mg/kg,液态奶(包括原料乳)、奶粉、其他配方乳粉中三聚氰胺的限量值为2.5 mg/kg。这些限量值是根据三聚氰胺的毒性试验研究结果确定的,鉴于目前尚无法从同时摄入三聚氰胺和氰尿酸的联合毒性研究中算出耐受摄入量,也没有单独对氰尿酸的耐受摄入量限量值做出具体要求,建议采用目前提出的每日耐受摄入量。

3 结语

综合以上分析认为,二氯异氰尿酸钠在应用于食品消毒作业时,可以达到良好的消毒杀菌效果。但是消毒后的残留物确实存在污染食品的可能,对食用人群存在潜在安全风险,并已经引起了国家卫生主管部门的重视。卫生部监督局在2009年8月下发了《卫生部监督局关于禁止供水单位使用二氯异氰尿酸钠等消毒剂的通知》(卫监督环便函[2009]293号)明确禁止二氯异氰尿酸钠消毒剂用于饮用水的消毒。但是,尚未对其是否适用于其他食品领域消毒,及其使用浓度和反应产生的残留物限量值作出明确要求。

因此建议,在食品行业进行日常消毒作业时,

应尽可能选用既能取得良好消毒效果又不产生有害残留物的消毒剂。对于一些虽然可以起到消毒杀菌效果但却存在二次污染隐患的消毒剂要谨慎使用。

其次,目前的国家相关标准对二氯异氰尿酸钠在应用于食品消毒时残留物限量值还没有做出明确要求。国家相关职能部门和标准制定机构应该加紧调研,规范引导二氯异氰尿酸钠在食品消毒领域的使用,并对其消毒过程中生成的残留物限量标准做出具体要求。

参考文献

- [1] 王箴. 化工词典[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [2] 陈建文, 蔡晨波. 灭菌、消毒与抗菌技术 - 基础、生产、应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 中华人民共和国发展与改革委员会. HG/T 3779—2005 二氯异氰尿酸钠[S]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [4] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 2760—2007 食品添加剂使用卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [5] 郭新彪, 刘君卓. 常用消毒剂和消毒方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [6] ALLEN L M, BRIGGLE T V, PFAFFENBERGER C D. Absorption and excretion of cyanuric acid in long-distance swimmers[J]. Drug Metab Rev, 1982, 13(3): 499-516.
- [7] 世界卫生组织. 三聚氰胺与氰尿酸: 毒性, 初步风险评估及食品含量的指导意见[EB/OL]. (2008-09-25) [2008-12-20]. http://www.who.int/topics/food_safety/melamine_guidelines/zh/index.html.
- [8] DOBSON R L M. Identification and characterization of toxicity of contaminants in pet food leading to an outbreak of renal toxicity in cats and dogs[EB/OL]. (2008-07-08) [2008-12-20]. <http://toxsci.oxfordjournals.org/cgi/content/full/106/1/251>.

公告栏

中华人民共和国卫生部公告

2010年 第9号

根据《中华人民共和国食品安全法》和《新资源食品管理办法》的规定,现批准金花茶、显脉旋覆花(小黑药)、诺丽果浆、酵母 β -葡聚糖、雪莲培养物等5种物品为新资源食品,允许针叶樱桃果作为普通食品生产经营。生产经营上述食品应当符合有关法律、法规、标准规定。

特此公告。

附件: 5种新资源食品目录(略)

二〇一〇年五月二十日