

110929

TC-101消毒剂
应 用 研 究

成都市卫生防疫站
中国人民解放军七〇五八厂

TC—101消毒剂应用研究

· 编 委 (按姓氏笔划为序)

王海林 易用平 朱 曜 余荣光
吴廷福 陶 锐 廖家棠

责任编辑

李才明 罗学尹 王海林

审 校

罗学尹 李才明

前 言

二氯异氰尿酸钠，是一种含氯量高的有机氯消毒剂。国外早在六十年代已研制成功，广泛使用，因其性能稳定，效果确切，居含氯消毒药物的领先地位。原成都军区后勤科研所与成都市卫生防疫站、四川省卫生防疫站、中国人民解放军7018工厂共同协作，参阅国内外文献资料，已于1985年完成了该药的研制和试产任务，命名为TC-101消毒剂，含氯量达40%以上。自批量投产以来，产品畅销省内外，深受广大用户的好评。

为了系统地介绍TC-101消毒剂，我们收集了部份文章，内容包括研究单位的研制情况，毒理试验，灭菌效果以及医疗、卫生、肉食品加工厂等单位的使用验证和对TC-101消毒剂的评价。同时介绍了氯代异氰尿酸衍生物的发展以及选用氯制剂消毒药的条件，并且将TC-101消毒剂的使用说明收了进来，汇编成册，供用户参考。

这册资料以实验、研究的论文为主，科学技术性强，由于我们的编审水平有限，时间短，因而错误难免，希读者原谅。

编 者

目 录

氯代异氰尿酸衍生物简介.....	(1)
TC—101消毒剂研制 报 告.....	(9)
TC—101消毒剂的毒性 研究.....	(15)
TC—101消毒剂对四种细菌消毒效果 观察.....	(21)
三种含氯消毒剂对霍乱弧菌的杀灭和消毒效果.....	(28)
TC—101消毒剂餐具消毒效果 研究.....	(42)
TC—101消毒剂对餐具消毒的效果 (摘要)	(49)
TC—101消毒剂对井水的消毒效 果 (摘要)	(53)
TC—101消 毒 剂 在 肉 类 加 工 中 沙 门 氏 菌 的 天 活 试 验 研究.....	(56)
TC—101消毒剂对猪肉工艺污染沙门氏菌 消毒效 果 的研究.....	(64)
TC—101用于出口冻猪分割肉消毒效果的研究	(74)
TC—101消毒医院常用物品效果 观 察.....	(82)
TC—101消毒剂质量监测 报 告.....	(88)
TC—101 消 毒 剂 在 畜 产 品 加 工 中 的 应 用.....	(93)
几种氯制剂有效氯在自然条件下释放量及消毒效益 的比较.....	(106)
二氯异氰尿酸钠二水化合物 (成都市地方标 准)	(113)
为提高我国人民的健康水平服务.....	(114)
TC—101消毒剂消毒效果及使用方法 简 介.....	(117)

氯代异氰尿酸衍生物简介

成都市卫生防疫站 陶 锐

一、含活性氯化合物是卫生消毒制剂中十分重要的一类化合物。随着科学技术的进展,对消毒药物的要求不断提高,这类化合物也有新的发展,出现了各种类型的高效含氯消毒制剂,为预防医学、临床医学以及工农业生产的需要,提供了更为有效的消毒手段。根据含氯消毒剂的发展以及其化学性质,大体可分为以下三类化合物:

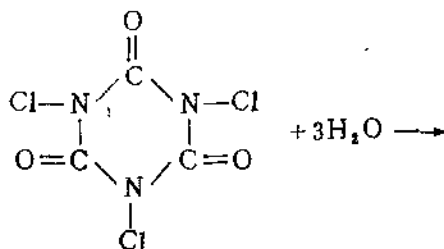
(一) 无机含氯化合物:这是一类以次氯酸及其盐类为主的一类化合物。主要有漂白粉(含氯石灰) $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (有效氯25~30%)、次氯酸钠 NaOCl (有效氯12%)、氯化磷酸三钠 $4\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaOCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (有效氯3%)等无机化合物。由于上述化合物有着易于生产、价廉等优点,长期以来被广泛的应用于卫生消毒及工业漂白等工作中,取得显著的效果。但另一方面也存在化学稳定性差不易保存,有效氯含量偏低,部份化合物为液体(如次氯酸钠)不易于运输等不足之处。

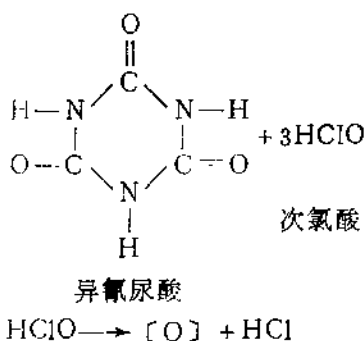
(二) N-氯胺类有机含氯化合物:为了弥补上述无机含氯化合物存在的不足,N-氯胺的衍生物,作为一代新的含氯消毒制剂被提出,并应用于消毒工作。这类化合物主要有氯胺T(有效氯25%)、二氯胺T(有效氯58%)、哈拉宗(有效氯50%)、氯代琥珀酰亚胺(有效氯52%)、氯胺B(有效氯30%)以及双氯胺B(有效氯60%)等。

(三) 氯代异氰尿酸类有机含氯化合物：这是六十年代发展起来的一类新型有机含氯消毒制剂。主要的化合物有三氯异氰尿酸、二氯异氰尿酸、二氯异氰尿酸钠以及二氯异氰尿酸钠二水合物等四种。由于这类化合物存在着有效氯含量高、化学稳定性好等优点，七十年代以来，有着迅速的发展，具有对以上两种含氯消毒制剂更新换代趋势。

二、1932年Chattaway首先合成了三氯异氰尿酸，这一化合物含有高达90%的活性氯，继后Wilson合成了二氯异氰尿酸。虽然也有人提出将上述两类化合物应用于消毒方面，但终因存在着水中溶解度较低等原因，而一直未能得到发展。六十年代初合成了二氯异氰尿酸钠盐，改变了这类化合物水溶性较差的性质，开创了氯代异氰尿酸类化合物应用方面的新局面，七十年代以来在世界范围内得到长足的发展，在某些国家基本用这类化合物取代了上述的传统的消毒制剂。这类化合物的工业生产量，七十年代以来年增长率几乎以14%逐年递增，也说明这类化合物在消毒等应用方面的活力。现将其有关性质简述如下：

(一) 氯代异氰尿酸衍生物的理化性质：表1列出四种氯化异氰尿酸衍生物的有关理化性质。根据氯代异氰尿酸类化合物的化学结构，可以看出均易于水解，以三氯异氰尿酸为例，其水解反应为：





由上述化学反应可知，氯代异氰尿酸化合物水解后产生次氯酸，并分解出生态的氧，具有强烈的杀菌消毒及漂白作用，这一反应即是这类化合物消毒、漂白作用的基本原理。根据上述反应计算所得这类化合物的理论活性氯值见表1，可以看出高于无机类及N-氯胺类含氯消毒剂。又根据文献介绍，水解反应的中间产物异氰尿酸，具有稳定次氯酸的作用，这就提高了氯代异氰尿酸化合物水溶液的稳定性，也是其他两类含氯消毒剂所不如的。从表1溶解度项下可以看出，两种氯代异氰尿酸化合物的溶解度较低，在实际应用中有一定的限制，而两种氯代异氰尿酸的钠盐的溶解度可高达23~25%，从而可用以配制高浓度活性氯的溶液。上述四种化合物中二氯异氰尿酸的钠盐，其1%水溶液的PH为5.8~7.0，接近中性符合理想消毒制剂的必备条件；另外两类氯代异氰尿酸的水溶液PH值偏低，但已少有应用。根据这类化合物的化学性质，其水解后的最终产物应为二氧化碳及氮，因此使用后无残留物质，也符合目前对消毒制剂的要求。从以上对氯代异氰尿酸类化合物理化性质的简单介绍，可以认为具备了消毒剂理化特性要求的条件，因此是比较满

表 1 氯代异氰尿酸化合物的理化性质

名 称	二氯异氰尿酸钠 二水合物	二氯异氰尿酸钠	二氯异氰尿酸	三氯异氰尿酸
结构式	$ \begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \cdot 2\text{H}_2\text{O} $	$ \begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{Na} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $
分子量	256	220	198	232
形 状	白色结晶	白色结晶	白色结晶	白色结晶
溶解度 g/100g	25	22.7	0.8	1.2
PH(1% 水溶液)	5.8~7.0	5.8~7.0	2.7~2.9	2.7~2.9
活性氯 (理论值)	55.4	64.5	71.66	91.5

意的。

(二) 氯代异氰尿酸的毒理性质：考虑到消毒制剂应具有毒性较小，并对环境不致造成污染的要求，经毒性实验的结果证实，小白鼠经口 LD_{50} 分别为三氯异氰尿酸 $0.72\sim 0.78g/kg$ 、二氯异氰尿酸 $0.6\sim 0.9g/kg$ 、二氯异氰尿酸钠 $1.5\sim 1.8g/kg$ 、二氯异氰尿酸钠二水合物 $1.3\sim 1.6g/kg$ 。而其分解产物异氰尿酸的 $LD_{50}>5g/kg$ 。文献认为氯代异氰尿酸钠及其水解产物异氰尿酸无致癌等毒副作用。美国联邦食品与药品管理局(FDA)及美国环保局(EPA)均已正式批准使用，认为有效氯高达100ppm的氯代异氰尿酸水溶液完全符合安全要求，可用于食品、饮水等方面的消毒。FDA并宣称：用氯代异氰尿酸衍生物消毒过的奶制品厂的器皿，不必用水清洗也符合卫生要求。上述报告均说明这类化合物的毒性小，使用安全。

(三) 氯代异氰尿酸类消毒剂的稳定性：氯代异氰尿酸及其盐类配制成的消毒液，其分解产物为异氰尿酸，文献认为当异氰尿酸在水中浓度达到了30ppm，即能起到稳定游离氯的作用。因而不需另加稳定剂。这一性质是任何一种含氯消毒剂所不能相比的。经试验证实，在游泳池内施用50ppm活性氯的溶液，在阳光充足的天气里，24小时内有效氯损失为 $0.4\sim 5.4ppm$ ，而阴天为 $0.4\sim 4.1ppm$ 。另外二氯异氰尿酸钠原药在气温 $25\sim 30^{\circ}C$ 、相对湿度 $65\sim 70\%$ 的条件下于PVC薄膜中保存经100天后，活性氯损失约1.2%，特别其水合物要在180天以后才能测得到活性氯的损失，而且在两年内仅下降1%。上述实验数据说明，无论是原药或配制的水溶液，其稳定性均优于无机含氯消毒剂及N-氯胺类有机化合物。

三、根据氯代异氰尿酸的化学性质，经水解后将产生次氯酸，并进一步分解出新生态的氧，因此具有消毒、杀菌和漂白作用。目前已广泛的用于预防医学、食品工业、纺织工业以及农业等各个领域。现将其主要用途概述如下：

(一) 医用杀菌消毒方面：有关氯代异氰尿酸杀菌效果的试验已有很多报导。表2列出成都市卫生防疫站的资料，可以看出这类化合物具有很好的杀菌效果。在具体应用上已广泛应用于水体消毒，如饮用水、医院污水、游泳池水等方面，餐具消毒、瓜果消毒以及传染病处理消毒等有关方面。

表2 二氯异氰尿酸钠水合物杀菌效果

菌 名	有效氯浓度 (ppm)	作用时间(分)	细菌死亡率 (%)
金色葡萄球菌	5	5	100
大肠杆菌	5	5	100
痢疾杆菌	5	5	100
EL Tor弧菌	5	5	100
腊样芽胞杆菌	1800	5	100
腊样芽胞杆菌 (马血清保护)	3200	5	100

(二) 工业漂白剂：次氯酸可以破坏纤维中有色化合物的发色基，从而改变了纤维制品对光波的吸收，达到漂白的目的，因而氯代异氰尿酸衍生物可用于工业纤维的漂白。特别这类化合物可在低温漂白，且腐蚀小，因此更为人们所乐

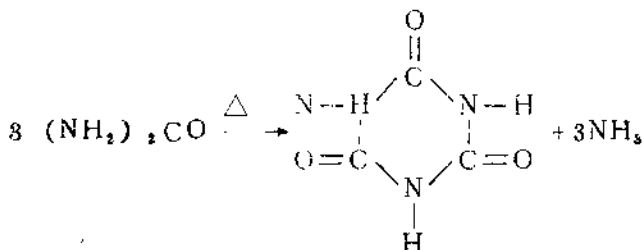
于采用。

(三) 蚕业消毒：蚕业消毒的效果远优于漂白粉。对桑蚕的多种病原体及真菌孢子都有良好的消毒效果，使用这类消毒剂后可提高产茧量。

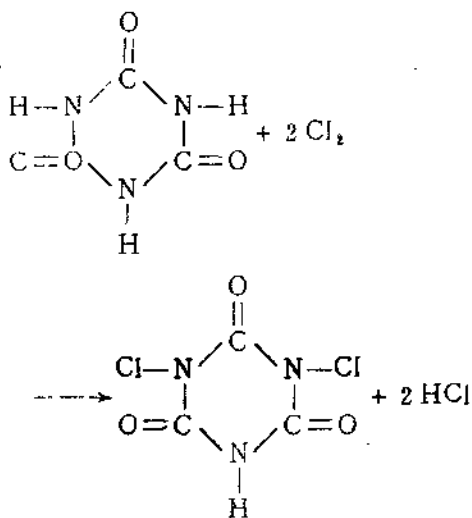
(四) 羊毛防缩剂：羊毛纤维外层的鳞状外皮可促使羊毛纤维收缩。用二氯异氰尿酸钠水溶液处理羊毛制品，可使水解产生的次氯酸与鳞状外皮的蛋白质作用，破坏羊毛纤维的收缩能力，达到羊毛防缩的目的，一般可使羊毛的缩水率降至5%以下。

(五) 其他方面：除上述用途外，氯代异氰尿酸及其盐类还可以用为脱色除臭剂，如对食用明胶的除臭、浴池除臭，农业浸种，化学试剂等方面均有广泛的应用。

有关氯代异氰尿酸的化学合成。早在十八世纪末Sheele即用尿酸热解法制备了异氰尿酸，但未能投入工业生产。目前国内合成异氰尿酸主要是尿素热解法，其化学反应如下：



异氰尿酸的氯化方法很多，有用液氯液相氯化、氧化二氯固相氯化、有机溶剂氯化等方式。其化学反应如下：



所得氯代异氰尿酸经用碱处理可得氯代异氰尿酸钠盐。

TC—101消毒剂研制报告

成都军区后勤部应用科学技术研究所

成都市卫生防疫站

中国人民解放军七〇一八工厂

四川省卫生防疫站

TC—101消毒剂是以氯代异氰尿酸钠二水化合物为主要成份，添加多种辅料研制而成的。它是一种高效、低毒、快速的消毒灭菌剂。国外早在六十年代就已开始试用，由于它具有卓越的杀灭病毒、细菌、芽胞、藻类的作用，优良的漂白、除臭、去垢等性能，二十多年来，在美、英、日、德等国家已从家庭消毒剂逐渐发展到用于水处理、羊毛防缩、布匹纸浆漂白以及奶制品、食品工业、医院和公共设施的卫生消毒及餐具洗涤消毒等方面。

由于氯代异氰尿酸钠的性能和效果都优于漂白粉、漂白精、次氯酸钠等无机氯制品，七十年代美国联邦食品与药物管理局（FDA）及环保局（EPA）已正式批准将该类制品用于食品及饮用水方面的消毒与杀菌。根据文献统计，目前世界年产量约10~20万吨，且每年仍以14%的速度递增。近年来该类制品在国外市场上大量涌现，在世界贸易中已成为一个很畅销的重要化工产品。

我国从六十年代开始，军内外已有不少单位开展了对这类产品的研究，有的通过了中试阶段，但因种种原因都未实

• 单位现已撤销

现大批量生产。为了适应战备和我国人民生活水平迅速提高的需要，在上级的领导下，我们参改、吸收国内外资料，与有关单位密切合作，经过反复检测、顺利地完成了研制、中试生产和消毒效果观察。现已进行批量生产，商品名TC-101消毒剂。现将研制结果，报告如下。

一、制法

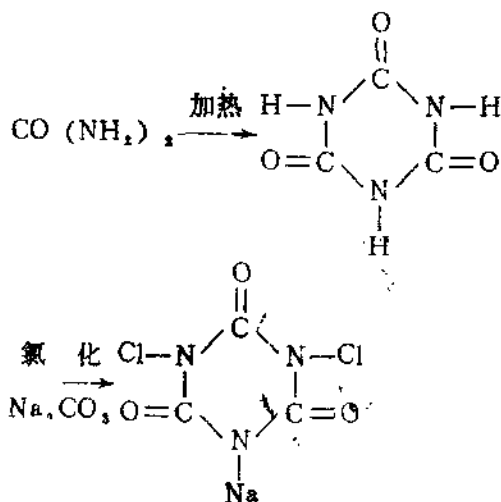
(一) 生产原料

1. 尿素 (工业级，以天然气作原料合成)
2. 氯化铵 (工业级)
3. 纯碱 (工业级)
4. 液氯 (工业级)

(二) 工艺流程

加热
在一定条件下通氯

尿素 + 氯化铵 $\xrightarrow{\text{加热}}$ 氰尿酸 + 碱液 $\xrightarrow{\text{在一定条件下通氯}}$ 二氯异氰尿酸钠



目前国外生产该类制品通用的典型方法是，尿素加热聚合合成异氰尿酸，在一定条件下通氯即得氯代异氰尿酸钠的产品。该法有工艺成熟、可靠、产品质量稳定、杂质少等特点，我们生产的TC-101产品就是按此工艺生产的。目前世界上该类产品的品种有：三氯异氰尿酸（TCCA）、二氯异氰尿酸钠（DCCNa）、二氯异氰尿酸钾（DCCK）、二氯异氰尿酸钠盐水合物（ $\text{DCCNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）和复盐（ $\text{TCCA} \cdot 4\text{DCCK}$ ）。我国多年来研制的只有三氯异氰尿酸（TCCA）和二氯异氰尿酸钠的无水物两种。此次研制和投产的是二氯异氰尿酸钠盐水合物产品，属首次生产，填补了国内空白。

（三）产品规格

塑料袋装：250克、1000克

瓶 装：0.3×300 0.3×500

二、理化特性

分子式 $\text{Cl}_2\text{Na}(\text{CNO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

分子量 258

熔 点 $230^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$

有效氯 理论值55.4%，一般工业品 $\geq 50\%$

溶解度 在 20°C 时，100克水中溶解24克，难溶于丙酮、醚和苯

~~PH值：水溶液PH值为7.9~8.9~~

~~危险性~~干燥的产品稳定性好，遇水、酸和碱分解成异氰尿酸和次氯酸。本品干粉在高温条件下（ 105°C ）湿热地或长期贮存于不透气的容器中两年半，有效氯仅下降1%左右。其水溶液的稳定性较差，在室温中（ $18^\circ\text{C} \sim 24^\circ\text{C}$ ）一周后下降为原有浓度的80%左右。

重金属含量

铅 (mg/kg) ≤ 1.00

汞 (mg/kg) < 0.01

锌 (mg/kg) ≤ 4.00

砷 (mg/kg) ≤ 0.10

三、毒性试验

(一) 急性毒性试验

结果：大白鼠LD₅₀ = 1960mg/kg体重，95%可信限为1220~3140mg/kg体重；小白鼠LD₅₀ = 1470mg/kg体重，95%可信限为1260~2330mg/kg体重。表明TC-101属低毒物质。

(二) 蓄积性毒性试验

用健康成年大、小白鼠各40只，雌雄各半，采用剂量定期递增法灌胃染毒。当染毒到13天时，开始有个别动物死亡。当累积剂量达5.3LD₅₀时，大鼠死亡20.0%，小鼠死亡12.5%，蓄积系数K > 5.3。按蓄积作用分级属弱蓄积物质。

(三) 致突变试验

1. Ames试验

采用鼠伤寒沙门氏菌TA97、TA98、TA100菌株，用点试法和掺入法在加和不加S9混合液的条件下进行试验。结果表明，TC-101消毒剂对TA三个菌株回变菌落数，均未超过自发回变菌落数的2倍，而阳性对照的回变菌落数明显高于自发回变菌落数，重复试验结果基本一致，本实验结果为阴性。

2. 小鼠骨髓微核试验

试验结果，TC-101消毒剂未引起小鼠骨髓多染红细胞微核率增高。

3. 小鼠睾丸染色体畸变试验

结果表明无遗传毒作用。

综合上述结论：TC-101消毒剂是一种低毒、无致突变性的消毒杀菌剂。

四、消毒效果

(一) 灭菌实验

1. EL Tor弧菌 用TC-101消毒剂有效氯含量5 ppm接触5分钟，即可全部杀灭EL tor弧菌。

2. 金色葡萄球菌、大肠杆菌、痢疾杆菌 用TC-101消毒剂有效氯含量5 ppm，接触5分钟，即可全部杀灭。

3. 蜡样芽胞杆菌 用TC-101消毒剂有效氯含量250 ppm，接触10分钟即可杀灭。

4. 用马血清保护的蜡样芽胞杆菌 TC-101消毒剂有效含氯量3200 ppm，接触10分钟即可杀灭。

5. HBsAg 用TC-101消毒剂有效含氯量125~500 ppm，接触5分钟即可杀灭。

(二) 现场餐具消毒

选择进餐者较多的8个中型饭馆进行餐具消毒效果现场观察，消毒液有效氯含量在40~239 ppm范围内，采消毒前后餐具共44件进行细菌数、大肠菌群、致病菌检验结果，经TC-101消毒剂处理的餐具，除菌率在99.97%以上，大肠菌群由消毒前的10~7250个/100 cm²下降为<8个/100 cm²，消毒效果显著而稳定。

(三) 果蔬食品消毒

分别对西红柿、黄瓜、苹果等95件样品进行TC-101消毒效果观察，消毒效果良好，结果见下表。

(四) TC-101消毒剂对浅井水、河水、医院污水、