

二癸基二甲基氯化铵危害、检测及降解技术研究进展

王新媛, 曹荣安, 代聪聪, 范绮雯, 陈冲, 张建强*
(黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江大庆 163319)

摘要: 二癸基二甲基氯化铵 (Didecyldimethylammonium Chloride, DDAC) 常作为杀菌消毒剂被广泛应用于食品工业、畜牧养殖、医疗等各个领域。DDAC 化学性质稳定, 自然条件下难以被降解, 随着 DDAC 的大量使用, 其在物体表面及环境中的残留量不断增加, 对机体造成不利影响。该文重点介绍了 DDAC 对机体的危害, 分析了色谱-串联质谱、可视化检测以及生物传感器等技术在检测 DDAC 方面的应用, 总结了 DDAC 的降解机理及方法, 指出当前研究存在的问题并对未来的研究方向进行展望, 以期减少 DDAC 残留带来的危害提供参考依据。

关键词: 二癸基二甲基氯化铵; 危害; 检测技术; 降解

文章编号: 1673-9078(2025)08-369-379

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.8.0712

Progress in Research on the Hazards, Detection, and Degradation of Didecyldimethylammonium Chloride

WANG Xinyuan, CAO Rongan, DAI Congcong, FAN Qiwen, CHEN Chong, ZHANG Jianqiang*

(College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: Didecyldimethylammonium chloride (DDAC) is widely used as a bactericidal disinfectant in various fields, including the food industry, animal husbandry, and medical treatment. DDAC is chemically stable and difficult to degrade under natural conditions. With the large amount of DDAC being used, its residue on the surface of objects and in the environment is increasing, which can cause adverse effects to organisms. This study focuses on the hazards of DDAC to organisms, analyses the application of chromatography-tandem mass spectrometry, visual inspection, and biosensors in the detection of DDAC, summarizes the methods of DDAC degradation and the mechanisms, highlights challenges in current research, and provides projections for future research, with a view to providing a reference for reducing the hazards posed by DDAC residues.

Key words: didecyldimethylammonium chloride; hazards; detection techniques; degradation

引文格式:

王新媛, 曹荣安, 代聪聪, 等. 二癸基二甲基氯化铵危害、检测及降解技术研究进展[J]. 现代食品科技, 2025, 41(8): 369-379.

WANG Xinyuan, CAO Rongan, DAI Congcong, et al. Progress in research on the hazards, detection, and degradation of didecyldimethylammonium chloride [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(8): 369-379.

收稿日期: 2024-05-23

基金项目: 中央引导地方科技发展专项 (DQZY22D006); 黑龙江八一农垦大学学成、引进人才科研启动 (XYB202117)

作者简介: 王新媛 (2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 畜产品加工与贮藏工程, E-mail: 2556732306@qq.com

通讯作者: 张建强 (1982-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 畜产品加工与贮藏工程, E-mail: zjq049@163.com

二癸基二甲基氯化铵 (Didecyldimethylammonium Chloride, DDAC), 别名双癸基二甲基氯化铵、癸甲氯铵、氯化二甲基双癸基铵等, 属双链季铵盐类化合物, 是第三代季铵盐消毒剂之一, 也是最早和目前普通使用的季铵盐类化合物之一^[1,2], 常被作为消毒剂和杀菌剂广泛应用于医药卫生、农林畜牧、食品工业等方面^[3-6], 其使用质量浓度最高可

达到 80%^[7]。但随着 DDAC 大量使用, 其稳定的化学性质导致其在环境中不断积累, 从而对环境和生物机体造成危害^[8-11]。在欧盟, DDAC 的危害已经得到相关部门的重视, 关于 DDAC 使用和残留的法律法规也相继颁布, 欧盟委员会 (European Commission, EC) 颁布的 No. 1935/2004 规定不得将 DDAC 掺入食品接触材料和物品中^[12], 欧洲联盟 (European Union, EU) 颁布的 No. 1119/2014 规定部分食品中 DDAC 的最大残留量为 0.1 mg/kg^[13], EU No. 2023/377 对不同食品中 DDAC 的最大残留量做了更加详细的规定, 并将果蔬等食品的 DDAC 最大残留量下调至 0.05 mg/kg^[14]。虽然我国目前还没有规定 DDAC 的最大残留量, 但已制定了其在婴幼儿配方食品中的检测标准^[15], 表明 DDAC 危害性已经引起我国相关部门的重视。近年来, 国外专家学者们对 DDAC 关注度有所提高, 有关 DDAC 危害及降解方面的研究逐渐增加, 我国专家学者对此也有一定关注, 但主要集中在检测领域。

目前, 关于 DDAC 的综述多为对其杀菌性能及应用方面的讨论, 中国知网尚未有与 DDAC 危害相关的综述发表, 表明该方面综述较为匮乏, 因此, 有必要对 DDAC 的研究进展进行综述。本文主要从危害性、检测技术以及降解三方面对 DDAC 的研究现状进行了概述, 以期进一步提高研究者们对 DDAC 的关注, 为合理使用 DDAC, 降低其对生态环境和人类健康的危害提供参考依据。

1 DDAC的特性

DDAC 在常温下为淡黄色透明液体, 微黏, 易溶于水 and 有机溶剂, 化学性质稳定, 刺激性小, 属于低毒类杀菌剂^[16,17], 其化学特性如表 1 所示。DDAC 是阳离子表面活性剂, 其分子结构中有两个长链的疏水基团^[18], 它们可以产生协同作用, 促进微生物细胞膜的溶解, 导致细胞损伤, 从而造成微生物死亡, 相较于一般的单链季铵盐, 其杀菌性能更优^[19]。DDAC 的杀菌过程主要由三步组成, 首先其扩散到环境中, 然后通过静电相互作用吸附到细胞膜表面, 进入细胞膜 (图 1), 影响细胞膜的正常功能^[20], 最后插入到细胞中, 干扰细胞核酸和蛋白质的合成, 导致细胞死亡。

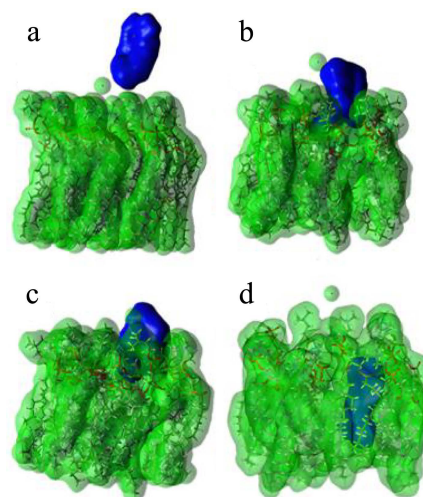


图 1 DDAC 进入细胞膜分子动力学模拟图

Fig.1 Simulation of the molecular dynamics of DDAC entry into the cell membrane

2 DDAC的污染来源

DDAC 具有良好的杀菌性, 在美国国家环境保护局 (Environmental Protection Agency, EPA) 注册的以 DDAC 为活性成分的 279 种产品中有 278 种为抗菌产品^[21], 常作为杀菌消毒剂被应用于农业、医疗、工业等各个领域。有研究表明 DDAC 可降低畜禽滑液囊支原体病、沙门氏菌病等传染性疾病的发生^[22], 对棉花枯、番茄叶霉病等农作物疾病也有很好的治疗效果^[23], 另外, DDAC 还可以防止木材发霉、蓝变^[24,25], 因此 DDAC 常用于养殖场、农田、林地等环境中, 然后随着人为或自然的冲洗进入到水体、土壤中。医院的清洁消毒也是 DDAC 污染来源的重要途径之一。Bahri 等^[26]对伊斯坦布尔 75 家私立医院消毒剂使用情况进行了调查, 发现 61% 的医院使用含有 DDAC 消毒剂对特护病房地面及表面进行消毒, 64% 的医院使用含有 DDAC 消毒剂对手术室地板及表面进行消毒, 51% 的医院使用含有 DDAC 消毒剂对其他地板进行消毒。Lasek 等^[27]对一所医院排放的污水中 DDAC 含量进行了检测, 结果发现所使用的 DDAC 有 60%~90% 通过污水被排放到环境当中, 最大排放量可达 182.7 g/h。除此之外, DDAC 还被用于消毒食品接触容器和工具, 大部分会随着冲洗进入污水排放系统进而进入环境, 残留在工作台面、加工设备等设施的 DDAC 则可能会通过接触或迁移进入到食品中, 从而被人类摄入。

表 1 DDAC的化学特性

Table 1 Chemical characteristics of DDAC

分子式	摩尔质量/(g/mol)	CAS	化学结构式
C ₂₂ H ₄₈ ClN	362.076	7173-51-5	

表 2 DDAC在土壤和沉积物中的分配系数

Table 2 DDAC partition coefficients in soil and sediment

土壤 / 沉积物类型	$K_{\text{吸附}} / (\text{L/kg})$	$K_{\text{流动性}} / (\text{L/kg})$	$K_{\text{解吸}} / (\text{L/kg})$	$K_{\text{流动性}} / (\text{L/kg})$
砂土	1 095	43 7805	591	236 473
壤砂土	1 787	40 339	2 387	53 883
砂壤土	8 179	908 757	2 074	230 498
壤土	1 456	43 855	2 117	63 765
粉土	2 188	160 882	3 161	232 426
粉黏壤土	32 791	1 599 564	8 309	405 328
粉壤土	30 851	1 469 081	7 714	367 334
粉壤土	2 868	120 000	4 237	177 280
黏土	9 230	280 547	3 718	113 009

表 3 DDAC接触性皮炎案例

Table 3 DDAC cases of contact dermatitis

产品	诊断结果	斑贴试验	部位	参考文献
0.1% DDAC 消毒剂	过敏性接触性皮炎	+	手部	[42]
0.1% DDAC 洗浴消毒剂和表面消毒剂	—	+	眼睑, 颈部, 手部	[43]
10% DDAC 消毒剂以 1:5 和 1:20 稀释	刺激性接触性皮炎	-	面部, 颈部, 胸部	[36]
0.1% DDAC 的吉加塞普牌洗涤剂	过敏性接触性皮炎	+	手部, 胳膊	[37]
0.08% DDAC 擦鞋喷雾剂	过敏性接触性皮炎	+	脚部, 小腿	[39]

3 DDAC的危害

3.1 对环境的影响

随着 DDAC 的大量使用, 残留的 DDAC 可能会因各种途径进入到环境中, 如图 2 所示^[2]。DDAC 的化学结构使其容易吸附在带负电荷的污泥、土壤颗粒上并造成累积^[28], 不同类型土壤中 DDAC 含量如表 2 所示^[2,29-31]。DDAC 性质稳定使其在环境中不易被降解, 经过不断的积累会对环境造成长期污染^[32-34], 特别是水生环境, 通过生物体的层层富集其危害性不断增强, 从而影响水生生态系统的稳定性。此外, 随着研究的深入, 不断发现有微生物对 DDAC 产生了抗药性, 致使越来越多的人担心 DDAC 会增强微生物的耐药性^[4,35]。



图 2 DDAC 进入环境的主要途径

Fig.2 Main pathways of DDAC into the environment

3.2 对机体的影响

3.2.1 刺激性、致敏性

DDAC 被确定为刺激性和强致敏化学品, 对皮肤和眼睛有高度刺激性^[31]。有学者对 DDAC 进行了斑贴试验和开放标签试验, 结果表明医院和实验室工作人员在长期使用 DDAC 消毒剂后手、手腕和面部出现接触性皮炎^[36-38]。也有患者因使用含有 DDAC 的鞋用清新喷雾剂导致足部产生过敏性接触性皮炎, 证明了 DDAC 具有刺激性和致敏性^[39]。不仅长期接触 DDAC 会引发过敏反应, 短时间内接触也会引发速发型超敏反应^[40]。有患者在接触含有 DDAC 的清洁产品 10 min 内出现荨麻疹、面部血管性水肿和呼吸困难等症状, 当去除 DDAC 时, 患者所有症状均消退^[10]。Anderson 等^[41]实验也表明皮肤接触 DDAC 后会产生刺激和过敏反应, 在接触 1% DDAC 后, 与对照组相比, 小鼠的引流淋巴结细胞几乎增加了 6 倍, 不同质量分数的 DDAC 均导致 B 淋巴细胞、CD4⁺T 淋巴细胞、CD8⁺T 淋巴细胞和树突状细胞的绝对数量显著增加, 诱导淋巴细胞增殖显著增加的最低质量分数 (0.25%) 低于导致耳肿胀显著增加的质量分数 (0.5%)。另外, 在该研究还发现单次皮肤接触 40% DDAC 时, 会导致所有小鼠在 24 h 内死亡, 表明 DDAC 具有潜在全身毒性。DDAC 引起接触性皮炎的概括如表 3 所示^[10]。

3.2.2 生殖毒性

目前, 关于 DDAC 对生殖发育毒性的研究还处于动物试验阶段。Hosteleler 等^[30]以 CD 大鼠 (CD rats) 和新西兰大白兔为实验对象, 研究了 DDAC 的产前发育毒性, 结果表明, DDAC 经重复口服给药后两种动物的母体均呈现毒性, 在 10 mg/(kg·d) 剂量下白兔死亡率为 25%, 每窝胎死率有所增加, 胎儿体重下降。DDAC 对两种动物母体的无明显不良作用水平 (No Observed Adverse Effect Level, NOAEL) 均为 1 mg/(kg·d), 大鼠和兔产前发育毒性的 NOAEL 分别为 20、3 mg/(kg·d)。Melin 等^[44]研究了烷基二甲基苄基氯化铵 (Alkyldimethylbenzyl Ammonium Chloride, ADBAC) 和 DDAC 对小鼠生殖发育的影响, 表明在二者共同作用下, 雄性小鼠精子浓度和活动力显著降低, 雌性小鼠生殖能力下降, 发情周期减少, 且产仔数显著减少。另一项研究也得出了相似结果, 与对照组相比, 给药组动物的发情周期大约减少了 1/2, 并推测 ADBAC 和

DDAC 通过破坏雌激素调节过程来减少发情期长度和频率^[45], 进一步证实了 ADBAC 和 DDAC 会破坏雌性小鼠的生殖功能。

3.2.3 免疫、神经毒性

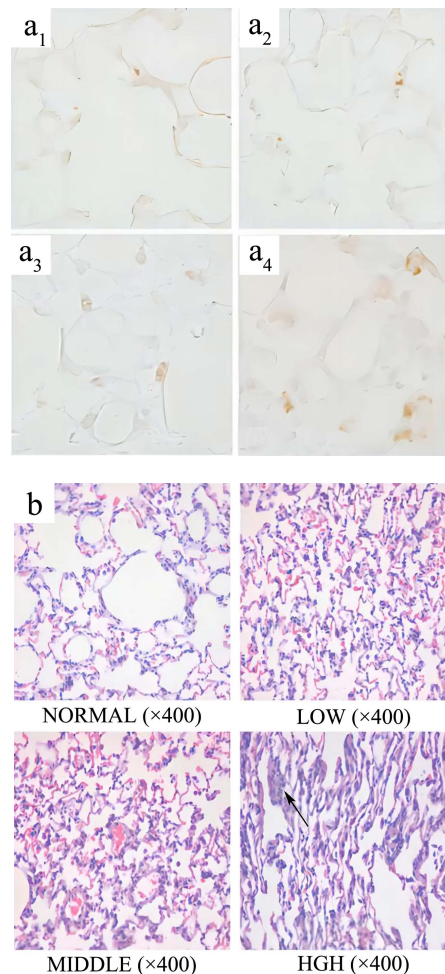


图 3 DDAC 对小鼠肺部的影响

Fig.3 Effect of DDAC on the lungs of mice

注: a₁ 为对照组, a₂~a₄ 分别为 DDAC 处理小鼠在第 1 天、第 3 天和第 7 天的 SP-D 肺组织化学染色代表性图像; b. 不同剂量 DDAC 处理小鼠的肺组织学, 高剂量组中的箭头表示炎症细胞的迁移和肺泡壁的增厚。

有学者对小鼠进行了单次肺内滴注 DDAC (60、150 mg/kg) 实验, 观察小鼠的肺防御系统, 发现滴注后 1 d 小鼠支气管肺泡液中乳酸脱氢酶活性和蛋白质浓度便有所增加, 在第 3 天和第 7 天, 肺泡壁细胞 (可能是 II 型上皮细胞) 对表面活性蛋白 D (Lung Surfactant Protein D, SP-D) 的免疫阳性反应增加, 如图 3a 所示, 滴注后 7 d, 支气管肺泡中的总细胞 (特别是巨噬细胞、中性粒细胞和淋巴细胞) 有所增加, 白细胞介素-6 表达达到峰值, 表

明 DDAC 会对小鼠肺部造成损伤^[46]。Kim 等^[47]的研究也表明 DDAC 会导致小鼠的肺部发生炎症,其变化如图 3b 所示,并发现 13 周持续接触时间的 NOAEL 为 0.11 mg/(kg·d)。

另外也有研究证明 DDAC 会对神经造成影响。Hrubec 等^[48]通过对小鼠进行慢性给药(ADBAC+DDAC 以 60、120 mg/(kg·d) 剂量通过饲料喂养给小鼠)和急性给药(ADBAC+DDAC 以 7.5、15 或 30 mg/(kg·d) 剂量通过灌胃给小鼠),发现与空白组相比,两种给药方式的小鼠神经管缺陷水平显著增加,表明小鼠出现神经管缺陷问题。

4 DDAC检测方法

4.1 光谱、色谱检测技术

DDAC 作为季铵盐化合物的一种,其测定方法与季铵盐基本相同,有滴定法、分光光度法、色谱质谱法等^[49]。在 20 世纪 80 年代中期,一般是与阴离子染料络合后采用比色法进行测定,但该方法不适用于同时存在阴离子表面活性剂的情况^[50],随着技术的不断改进,基于阳离子交换的色谱法和薄层色谱法,基于热分解和霍夫曼降解产物检测的气相色谱质谱法、离子选择电极法和红外光谱法逐渐被使用,高效液相色谱法的出现使检测质量和效率都得到了提升^[51]。冯璐等^[52]采用紫外光谱法对海水中 DDAC 的残余浓度进行了分析,将二氯乙烷作为萃取剂,酸性蓝作为指示剂,显色后进行吸光度测定,具体检测条件见表 4,但该方法检出限较高,不适用于低浓度 DDAC 检测。

4.2 色谱-串联质谱检测技术

目前在 DDAC 检测方面气相色谱-串联质谱技术应用较少,而液相色谱-串联质谱(Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, LC-MS/MS)、高效液相色谱-串联质谱(High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, HPLC-MS/MS)等技术则应用较多。LC-MS/MS 是由具有高效分离能力的液相色谱和高准确分析能力的质谱串联,实现化合物鉴定和定量的重要分析技术,同时具有色谱的高分辨率和质谱的高灵敏度,是对物质进行定性定量的有效方法^[53]。Slimani 等^[54]采用 LC-MS/MS 对乳制品中的 DDAC 含量进行了检测,结果表明该方法适用于乳品行业食品中季铵盐的定量分析。潘项捷等^[5]采用 HPLC-MS/MS

法可对冷冻饮品中 5 种季铵盐进行快速测定。段国霞等^[55]建立的超高效液相色谱-串联质谱(Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, UPLC-MS/MS)法可同时检测乳制品中四种季铵盐类化合物,在 DDAC 添加范围为 10~200 μg/kg 时,回收率为 89.9%~104.8%,相对标准偏差为 1.25%~5.99%。QuEChERS(Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe)联合 UPLC-MS/MS 形成的 QuEChERS-UPLC-MS/MS 技术逐渐发展起来,不仅灵敏度高、稳定性好,还可进行批量快速测定,结果准确可靠,刘柏林等^[56]采用改进后的 QuEChERS-UPLC-MS/MS 在 5 min 内完成了冷冻食品中 7 种季铵盐化合物的残留量的测定,相对标准偏差范围为 0.64%~16.8%。不同技术测定 DDAC 的具体条件如表 4 所示。

4.3 可视化检测技术

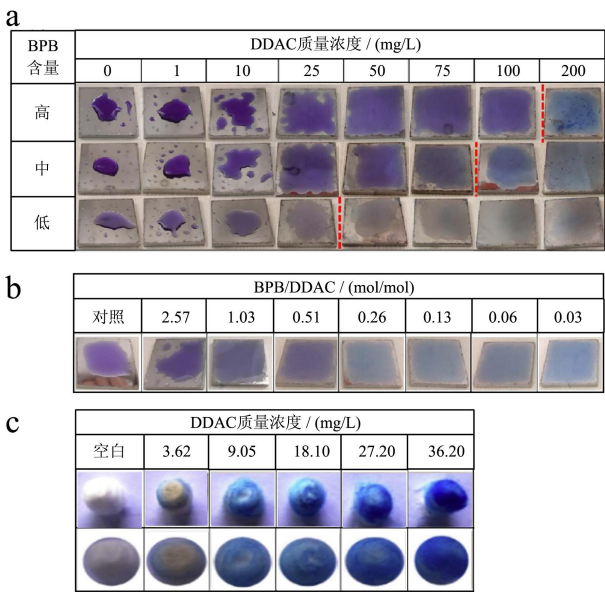


图 4 不同浓度 DDAC 目视效果图

Fig.4 Visual effect of different concentrations of DDAC

注: (a) 不锈钢表面不同质量浓度 DDAC 和 BPB 溶液颜色反应, 红色虚线指示 BPB 溶液将改变颜色的阈值; (b) 聚碳酸酯表面不同浓度 DDAC 和 BPB 溶液颜色反应; (c) 与不同质量浓度 DDAC 反应的棉签拭子颜色变化。

随着 LC-MS/MS 不断改进, 检测准确度和工作效率都有所提升, 但检测设备的精密度和复杂度也在不断提高。目前还没有利用该技术的便携式设备, 使其无法应用于现场快速测定, 例如, 对食品工业中使用的工具和设备, 或清洁和维护过程产生废水中的 DDAC 进行现场检测。Burel 等^[59]用溴酚

蓝（Bromophenol Blue, BPB）比色法对干燥表面上 DDAC 残留进行检测，该方法方便快捷，15 s 便可呈现颜色，其效果如图 4a、4b 所示。Mora 等^[60]研究出了一种新方法，用拭子（纤维素纸和棉签）擦拭或沾取待测物后，与铝阳离子发生颜色反应，可用于固体表面和液体中 DDAC 的现场可视化检测，并通过直接测量棉签顶端的漫反射率可在 3.62~36.2 mg/L 范围内对 DDAC 进行定量，结果如图 4c 所示。

4.4 生物传感器检测技术

除以上方法外，生物传感器检测技术作为一种新型的检测技术也被用于 DDAC 检测。生物传感器由固定化的生物敏感材料作识别元件、适当的理化换能器及信号放大装置构成，是一种以生物元素为基础，将待测物对光、电、热等的敏感性转化为可测信号的检测技术，其结构如图 5 所示^[61]。

Mouawad 等^[62]开发了一种基于胆碱酯酶的电化学传感器，用于检测农副食品工业清洁剂中最常见的季铵盐苯扎氯铵和 DDAC，结果表明该传感器在 3 个月内可保持良好的稳定性，且对 DDAC 的检测限达到 38 nmol。

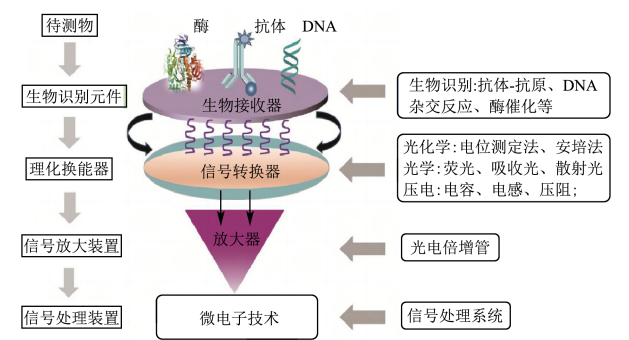


图 5 生物传感器的结构示意图
Fig.5 Schematic structure of the biosensor

表 4 不同技术测定DDAC条件表
Table 4 Table of conditions for the determination of DDAC by different techniques

检测方法	检测条件	样品基质	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)	回收率/%	参考文献
紫外光谱法	萃取剂: 二氯乙烷 指示剂: 酸性蓝 显色时间: 10 min 测定波长: 410 nm	海水	70	—	97.5~98.4	[52]
LC-MS/MS	前体离子 (<i>m/z</i>): 326	原奶	0.5	17.6	106	[54]
	子离子 (<i>m/z</i>): 186, 57	全脂奶粉	0.6	11.0	64	
	管透镜 (V): 118	硬质奶酪	0.3	18.0	74	
	离子比 (%): 5.3	加工奶酪	0.4	6.7	86	
HPLC-MS/MS	前体离子 (<i>m/z</i>): 326.0	牛乳	0.5	1.5	85.2~99.2	[5]
	子离子 (<i>m/z</i>): 186.0, 57.0 去簇电压 (V): 60 碰撞能量 (V): 38, 50	冰激凌	0.5	1.5	83.2~92.2	
HPLC-MS/MS	离子对 (<i>m/z</i>): 326.5 > 57.22 326.5 > 186.4*	茶叶 包装纸	0.3	1.0	97~110	[57]
	锥孔电压 (V): 28, 30 碰撞能量 (V): 16, 14	牛奶 包装盒	0.3	1.0	80~96	
UPLC-MS/MS	离子对 (<i>m/z</i>): 326.41 > 57.05 326.41 > 186.15*	牛乳	10	2	89.9~101.3	[55]
	锥孔电压 (V): 21	酸乳	10	2	92.8~101.6	
	碰撞电压 (V): 32, 28	乳粉	10	2	91.5~104.8	
QuEChERS-UPLC-MS/MS	前体离子 (<i>m/z</i>): 326.3	三文鱼	1.0	3.0	65.4~82.1	[56]
	子离子 (<i>m/z</i>): 186.2*, 57.1 锥孔电压 (V): 76 碰撞能量 (eV): 32, 28	冷冻鸡	—	—	76.9~88.0	
QuEChERS-UPLC-MS/MS	前体离子 (<i>m/z</i>): 326.39	蔬菜	1.0	5.0	100.38~116.84	[58]
	子离子 (<i>m/z</i>): 57.31*, 186.27	水果	1.0	5.0	75.11~95.4	
	锥孔电压 (V): 32	水产	1.0	5.0	96.97~100.35	
	碰撞能量 (eV): 32, 28					

注: “*” 为定量离子。

总之,多种检测技术均可对 DDAC 进行检测,其中色谱、光谱法可用于 DDAC 含量高且对结果准确度要求不严格的情况。目前采用较多的是 LC-MS/MS 检测技术,特别是 HPLC-MS/MS、UPLC-MS/MS 技术,不仅结果准确,工作效率也高,还可与其他前处理技术进行联合,简化流程,提高检测准确度。但该技术需要对待测物进行前处理,无法用于现场快速检测,目视检测技术填补了这一空缺。近年来,生物传感器检测技术凭借响应速度快、设计灵活多变、灵敏度高等优点备受研究者青睐。相信随着检测技术的发展,多种检测技术的联用以及新技术的出现会使得 DDAC 的检测愈加高效、精确。

5 DDAC的降解

5.1 降解机制

目前,关于 DDAC 降解机理的研究相较匮乏,但有学者研究了季铵盐的降解机理。在高温下,季铵盐主要会发生霍夫曼消除和亲核取代两种降解机制^[63]。其中霍夫曼消除反应被认为是主要的反应途径^[64,65]。通过霍夫曼消除反应从含氢较多的 β -碳上消除氢,产生烯烃、叔胺和质子化阴离子,在一定条件下,质子化阴离子可以在烯烃双键上进行连续加成。另一种反应机理是长链取代基的 α -碳发生亲核取代反应,形成含有季铵盐的阴离子物质和叔胺的烷烃物质^[66]。降解途径如图6所示。然而,据推测,在大多数反应条件下亲核取代对季铵盐降解的贡献较小^[67,68]。DDAC 作为季铵盐中的一种,其降解机理应该也为其中的一种或两种,但具体降解机理有待进一步研究。

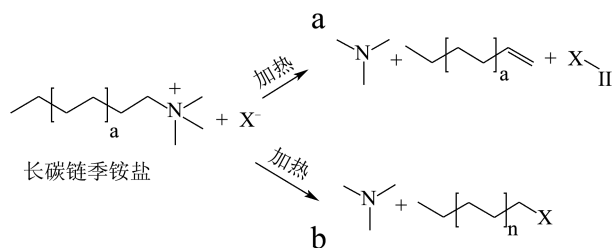


图6 季铵盐降解的主要机理

Fig.6 Main mechanism of quaternary ammonium salt degradation

注:(a) 霍夫曼消除;(b) 亲核取代。

5.2 降解技术

DDAC 化学性质稳定,不易被降解,有学者对

其进行了长达一年的代谢研究,发现其在土壤中稳定,10 d 内降解率不超过 60%,并计算得出降解半衰期为 1 048 d^[31]。鉴于 DDAC 的危害性,对其进行有效去除尤为重要,虽然可以通过物理法对其进行吸附,但该方法并不能将其有效降解,其危害性依然存在。目前常用的降解技术主要为生物降解和高级氧化技术。

5.2.1 生物降解

生物降解是利用微生物或酶将有机污染物转化、分解为无害物质的一种技术,主要用于废水处理和土壤修复等领域。Matejuk 等^[69]证实霉菌对 DDAC 降解效果并不明显,Nishihara 等^[70]用铜绿假单胞菌 TN4 对 DDAC 进行降解,并提出了 DDAC 的生物降解途径(图7),该过程涉及 N-脱烷基化过程,产生癸基二甲基苯胺,进一步脱烷基化为二甲胺,所得癸醛或癸酸和二甲胺不稳定,无法完全矿化为二氧化碳和水。虽然该方法对 DDAC 有一定降解作用,但并未将其完全矿化,降解率较低,而且该技术具有目标性和针对性,需要对降解生物进行筛选,这将大大增加降解的工作量。

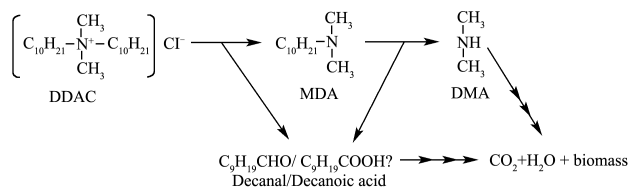


图7 TN4 降解 DDAC 的可能途径

Fig.7 Possible pathways of DDAC degradation by TN4

5.2.2 光催化氧化技术

光催化氧化是高级氧化技术的一种,指在紫外线或可见光的照射下,光催化剂转化为具有强氧化能力的自由基(图8)^[71],并通过氧化还原反应降解有机化合物的一种技术^[72]。有学者采用该方法对包括 DDAC 在内的几种物质进行降解,在真空紫外线(185 nm)和短波紫外线(254 nm)联合照射下,起始浓度为 25 mmol/L 的 DDAC 在 10 min 内降解至 50% 以下,在 32 min 降解至 96.0%,初始一级降解速率系数达到 0.10/min,且降解产物的生物毒性降低,与 DDAC 相比半数效应浓度增加了 22 倍^[73]。该技术对 DDAC 具有良好的降解效果,且成本较低,还可联合其他技术对污染物进行降解^[74,75],但其对光源及照射距离具有较高要求,从而使该技术的适用范围受到一定限制。

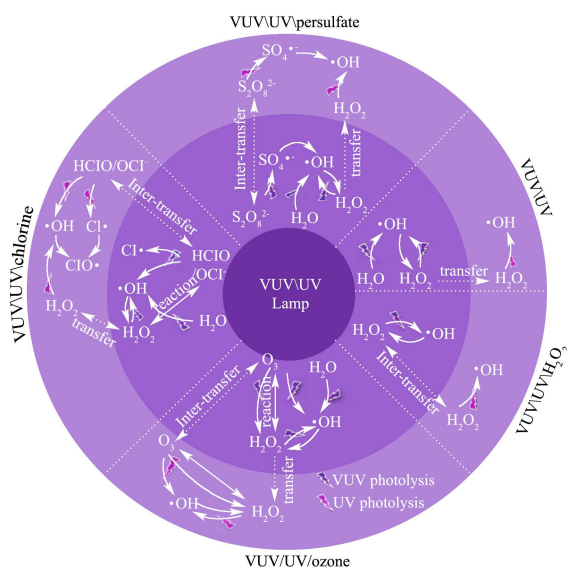


图8 光催化产生自由基示意图

Fig.8 Schematic diagram of photocatalytic generation of free radicals

6 结论与展望

通过动物活体实验证实 DDAC 对人体健康具有潜在危害性, 已有直接案例证明 DDAC 对人体皮肤具有刺激性和致敏性, 但缺少直接的科学证据证明 DDAC 对人体具有生殖、免疫以及神经方面的危害。DDAC 对人体的危害、发生机制以及潜在的健康风险有待进一步研究。

现有的检测技术基本满足不同情况下 DDAC 的检测需要, 但由于 DDAC 用途广泛, 对其进行检测时需要考虑各技术之间的优势与局限, 结合实际去选择最优的检测分析方法。另外, 如生物传感器等新型检测技术在该领域的应用尚未成熟, 仍需持续深入的基础研究和技术创新。

DDAC 的降解主要集中在微生物降解和光催化氧化降解两种方法, 有关其他方法降解 DDAC 的研究报道较少, 其他降解技术在 DDAC 的去除方面还有着很大的应用潜力。另外, 虽然微生物降解和光催化氧化降解技术可有效降解 DDAC, 但很多研究目前只是停留在实验室研究阶段, 没有投入实际应用。并且 DDAC 降解所形成的产物及毒性变化等方面尚不清楚, 是当前有待解决的关键问题。

参考文献

- [1] 薛广波.现代消毒学[M].北京:上海预防医学杂志,2004.
- [2] DELEO P C, HUYNH C, PATTANAYEK M, et al. Assessment of ecological hazards and environmental fate of disinfectant

quaternary ammonium compounds [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 206: 111116.

- [3] 刘安云,沈茹,盛鸿,等.重症监护室高频接触物体表面两种消毒方法消毒效果的比较[J].安徽预防医学杂志,2020, 26(1):19-22.
- [4] HORA P I, PATI S G, MCNAMARA PJ, et al. Increased use of quaternary ammonium compounds during the sars-cov-2 pandemic and beyond: consideration of environmental implications [J]. Environmental Science and Technology Letters, 2020, 7(9): 622-631.
- [5] 潘项捷,张水峰,盛华栋,等.高效液相色谱-串联质谱法测定冷冻饮品中的5种季铵盐[J].分析测试学报,2020, 39(9):1120-1125.
- [6] GUOMAO Z, ERIKA S, SHEELA S, et al. The first detection of quaternary ammonium compounds in breast milk: implications for early-life exposure [J]. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2022, 32(5): 682-688.
- [7] MA TURA Science Advisory Board. Updated EHS summary of didecyl dimethyl ammonium chloride (DDAC) for the MA TURA science advisory board meeting [EB/OL]. (2020-09-30)[2024-04-20]. <https://www.turi.org/content/download/13503/206221/file/DRAFT DDAC EHS Summary March 2021 final.pdf>.
- [8] INES M, JAN S, VALERIE S, et al. Quaternary ammonium compounds in soil: implications for antibiotic resistance development [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/technology, 2018, 17(1): 159-185.
- [9] HORA P I, ARNOLD A W. Photochemical fate of quaternary ammonium compounds in river water [J]. Environmental Science, 2020, 22(6): 1368-1381.
- [10] OKEKE C A V, RAMONA K, ALISON E. Quaternary ammonium compounds and contact dermatitis: a review and considerations during the covid-19 pandemic [J]. Clinical, Cosmetic and Investigational Dermatology, 2023, 16: 1721-1728.
- [11] European Food Safety Authority. Risk assessment related to the presence of benzalkonium chloride (BAC), didecyl dimethyl ammonium chloride (DDAC) and chlorates in fish and fish products [J]. Efsa Journal, 2023, 21(5): e08019.
- [12] Official Journal of the European Union. Regulation (EC) No 1935/2004 of the european parliament and of the council of 27 october 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. [EB/OL]. (2004-11-13)[2024-04-20]. <http://data.europa.eu/eli/reg/2004/1935/oj>.
- [13] Official Journal of the European Union. Commission regulation (EU) No 1119/2014 of 16 october 2014 amending annex iii to regulation (EC) No 396/2005 of the european

- parliament and of the council as regards maximum residue levels for benzalkonium chloride and didecyl dimethyl ammonium chloride in or on certain products [EB/OL]. (2014-10-16)[2024-04-20]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R1119>.
- [14] Official Journal of the European Union. Commission regulation (EU) 2023/377 of 15 february 2023 [EB/OL].(2023-02-22) [2024-04-20]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32023R0377>.
- [15] BJS 202007,婴幼儿配方食品中消毒剂残留检测[S].
- [16] 张朝武.应用广泛的季铵盐类消毒剂[J].现代预防医学,2006,5:855-857.
- [17] 吕芳,赵艳红,张小飞,等.猪瘟无明胶无蛋白耐热活疫苗的研制及冻干工艺[J].中国兽医学报,2016,36(12):2014-2018.
- [18] BING H, JONATHAN L, LOÏC L, et al. Binary and ternary phase behaviors of short double-chain quaternary ammonium amphiphiles: surface tension, polarized optical microscopy, and SAXS investigations [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2013, 117(47): 14732-14742.
- [19] 顾学斌.抗菌防霉技术手册[M].北京:化学工业出版社, 2011.
- [20] LECLERCQ L, LUBART Q, DEWILDE A, et al. Supramolecular effects on the antifungal activity of cyclodextrin/di-n-decyl dimethyl ammonium chloride mixtures [J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2012, 46(5): 336-345.
- [21] Ethernet for Plant Automation. Didecyl Dimethyl Ammonium Chloride (DDAC) Final Work Plan [EB/OL]. (2017-03-23) [2024-04-20]. <https://www.regulations.gov/document/EPA-HQ-OPP-2015-0740-0002>.
- [22] ANDREW W, EMMA T, ROBERT D. Review of food grade disinfectants that are permitted for use in egg packing centres [J]. World's Poultry Science Journal, 2022, 78(1): 231-260.
- [23] 张新建,黄玉杰,任艳,等.25%二甲基二癸基氯化铵水剂对不同病原菌的室内抑菌作用[J].农药,2009,48(11):846-848.
- [24] 王亚丽.饱水古木材的防霉剂筛选研究[J].客家文博, 2017,4:26-33.
- [25] 李晓文,李家宁,李民,等.碘代丙炔基丁基氨基甲酸酯复配制剂用于橡胶木防霉防蓝变效果检测[J].木材工业, 2015,29(2):42-45.
- [26] BAHRI T, AZIZ O, MESUT Y, et al. Bed capacities and disinfection practices in hospitals in istanbul are correlated [J]. Annals of Clinical Microbiology and Antimicrobials, 2015, 14(1): 13.
- [27] LASEK F, LEITNER N K V, RAUWEL G, et al. Discharge of biocidal products from healthcare activities into a sewage system-a case study at a french university hospital [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(5): 4938-4951.
- [28] WIJK D V, BOS M G D, GARTTENER-ARENDIS I, et al. Bioavailability and detoxification of cationics: i. algal toxicity of alkyltrimethyl ammonium salts in the presence of suspended sediment and humic acid [J]. Chemosphere, 2008, 75(3): 303-309.
- [29] European Chemicals Agency. Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market [EB/OL]. (2015-06-08) [2024-04-20]. [http://dissemination.echa.europa.eu/Biocides/ActiveSubstances/0067-08/0067-08 Assessment Report. pdf](http://dissemination.echa.europa.eu/Biocides/ActiveSubstances/0067-08/0067-08%20Assessment%20Report.pdf).
- [30] HOSTELELER K A, FISHER L C, BURRUSS B L. Prenatal developmental toxicity of alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride and didecyl dimethyl ammonium chloride in cd rats and new zealand white rabbits [J]. Birth Defects Research, 2021, 113(12): 925-944.
- [31] United States Environmental Protection Agency. Reregistration eligibility decision for aliphatic alkyl quaternaries (DDAC) [EB/OL]. (2006-08-03) [2024-04-20]. https://www3.epa.gov/pesticides/REDs/ddac_red.pdf.
- [32] ZHANG C, TEZEL U, LI K, et al. Evaluation and modeling of benzalkonium chloride inhibition and biodegradation in activated sludge [J]. Water Research, 2011, 45(3): 1238-1246.
- [33] YING G G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment [J]. Environment International, 2006, 32(3): 417-431.
- [34] GARCÍA M, CAMPOS E, SÁNCHEZ L J, et al. Anaerobic degradation and toxicity of commercial cationic surfactants in anaerobic screening tests [J]. Chemosphere, 2000, 41(5): 705-710.
- [35] SANJEEB M, LIN Y, GIEK G S, et al. Quaternary ammonium compounds of emerging concern: classification, occurrence, fate, toxicity and antimicrobial resistance [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 445: 130393.
- [36] OROPEZA A R, FRIIS U F, JOHANSEN J D. Occupational contact urticaria caused by didecyl dimethyl ammonium chloride [J]. Contact Dermatitis, 2011, 64: 289-302.
- [37] DIBO M, BRASCH J. Occupational allergic contact dermatitis from N,N-bis(3-aminopropyl)dodecylamine and dimethyldidecylammonium chloride in 2 hospital staff [J]. Contact Dermatitis, 2001, 45(1): 40.
- [38] DEJOBERT Y, MARTIN P, PIETTE E, et al. Contact dermatitis from didecyl dimethyl ammonium chloride and bis-(aminopropyl)- laurylamine in a detergent-disinfectant used in hospital [J]. Contact Dermatitis, 1997, 37(2): 95.
- [39] MARTIN M, ANN P. Foot dermatitis caused by didecyl dimethyl ammonium chloride in a shoe refresher spray [J]. Contact Dermatitis, 2015, 73(6): 374-376.

- [40] HOUTAPPEL M, CA F M B K, RÖCKMANN H. Immediate-type allergy by occupational exposure to didecyl dimethyl ammonium chloride [J]. *Contact Dermatitis*, 2008, 59(2): 116-117.
- [41] ANDERSON E S, HILLARY S, CARRIE L, et al. Evaluation of the irritancy and hypersensitivity potential following topical application of didecyldimethylammonium chloride [J]. *Journal of Immunotoxicology*, 2016, 13(4): 557-566.
- [42] JOHANNES G, HOLGER L, NACIYE C, et al. Patch testing with didecyldimethylammonium chloride [J]. *Contact Dermatitis*, 2016, 74(6): 374-376.
- [43] JOHANNES G, HOLGER L, ANDREA K, et al. Airborne allergic contact dermatitis caused by didecyldimethylammonium chloride in a geriatric nurse [J]. *Contact Dermatitis*, 2013, 68(2): 123-125.
- [44] MELIN V E, POTINENI H, HUNT P, et al. Exposure to common quaternary ammonium disinfectants decreases fertility in mice [J]. *Reproductive Toxicology*, 2014, 50: 163-170.
- [45] MELIN V E, MELIN T E, DESSIFY B J, et al. Quaternary ammonium disinfectants cause subfertility in mice by targeting both male and female reproductive processes [J]. *Reproductive Toxicology*, 2016, 59: 159-166.
- [46] AYA O, TOSHINORI Y, HARUKA H, et al. Altered pulmonary defense system in lung injury induced by didecyldimethylammonium chloride in mice [J]. *Inhalation Toxicology*, 2011, 23(8): 476-485.
- [47] KIM Y S, LEE S E, LIM C H. Effects of didecyldimethylammonium chloride (DDAC) on sprague-dawley rats after 13 weeks of inhalation exposure [J]. *Toxicological Research*, 2017, 33(1): 7-14.
- [48] HRUBEC T C, MELIN V E, SHEA C S, et al. Ambient and dosed exposure to quaternary ammonium disinfectants causes neural tube defects in rodents [J]. *Birth Defects Research*, 2017, 109(14): 1166-1178.
- [49] 杨艳伟,朱英.季铵盐类消毒剂及其检测方法的研究进展[J].*环境与健康杂志*,2011,28(10):937-939.
- [50] BOETHLING R S. Environmental fate and toxicity in wastewater treatment of quaternary ammonium surfactants [J]. *Water Research*, 1984, 18(9): 1061-1076.
- [51] LEVSEN K, EMMRICH M, BEHNERT S. Determination of dialkyldimethylammonium compounds and other cationic surfactants in sewage water and activated sludge [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1993, 346(6): 732-737.
- [52] 冯璐,栾安博,金小明.海水中二癸基二甲基氯化铵残余浓度的分析[J].*广东化工*,2016,43(5):1-2.
- [53] 易可可,谢洁,龚晓云,等.液相色谱-串联质谱应用研究进展[J].*计量科学与技术*,2021,2:7-15,6.
- [54] SLIMANI K, FÉRET A, PIROTAIS Y, et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry multiresidue method for the analysis of quaternary ammonium compounds in cheese and milk products: development and validation using the total error approach [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1517(29): 86-96.
- [55] 段国霞,张立佳,吕志勇,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定乳制品中季铵盐类化合物残留[J].*乳业科学与技术*,2018,41(4):16-20.
- [56] 刘柏林,赵紫微,詹子悦,等.改进QuEChERS法结合超高效液相色谱-串联质谱法同时测定冷冻食品中7种季铵盐化合物[J].*色谱*,2023,41(3):233-240.
- [57] 盛华栋,王健,张水锋,等.分散固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱测定食品接触用纸中的6种季铵盐抑菌剂[J].*食品工业科技*,2021,42(6):271-275, 317.
- [58] 谢昀,周伟娥,许秀丽,等.食品中季铵盐类消毒剂检测方法建立及北京市市售食品及膳食样品中含量分析[J].*食品科学*,2024,45(6):261-270.
- [59] BUREL C, DIREUR G, RIVAS C, et al. Colorimetric detection of residual quaternary ammonium compounds on dry surfaces and prediction of antimicrobial activity using bromophenol blue [J]. *Lett Appl Microbiol*, 2020, 72(4): 358-365.
- [60] MORA S P, ORTUÑO M M, PRIETO G P, et al. Cotton swabs supported in-situ assay for quaternary ammonium compounds residues in effluents and surfaces [J]. *Food Control*, 2018, 84: 419-428.
- [61] 魏静,朱治,王亚生,等.生物传感技术在食品中重金属检测中的应用进展[J].*食品安全质量检测学报*,2022, 13(19):6337-6345.
- [62] MOUAWAD L, ISTAMBOULIE G, CATANANTE G, et al. Acetylcholinesterase- and butyrylcholinesterase-based biosensors for the detection of quaternary ammonium biocides in food industry [J]. *Foods*, 2023, 13(1): 133.
- [63] KLEIJWEGT R J T, WINKENWERDER W, BAAN W, et al. Degradation kinetics and solvent effects of various long-chain quaternary ammonium salts [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2022, 54(1): 16-27.
- [64] SHINER V J J, SMITH M L. The mechanism of the hofmann elimination reaction deuterium exchange and isotope rate effects1 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(15): 4095-4098.
- [65] WEISSHAAR D E, EARL G W, AMOLINS M W, et al. Investigation of the stability of quaternary ammonium methyl carbonates [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2012, 15(2): 199-205.
- [66] GJINECI N, AHARONOVICH S, DEKEL D R, et al. Increasing the alkaline stability of N,N-diaryl carbazolium salts using substituent electronic effects [J]. *Acs Applied Materials and Interfaces*, 2020, 12(44): 49617-49625.
- [67] MARINO M G, KREUER K D. Alkaline stability of

- quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids [J]. *Chemosuschem*, 2015, 8(3): 513-523.
- [68] ZHURAVLEV O E, NIKOL'SKII V M, VORONCHIKHINA L I. Thermal stability of quaternary ammonium hexafluorophosphates and halides [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, 86(6): 824-830.
- [69] MATEJUK Z J, CZACZYK K. Biodegradation of new quaternary ammonium compounds in treated wood by mould fungi [J]. *Wood Science and Technology*, 2006, 40(6): 461-475.
- [70] NISHIHARA T, OKAMOTO T, NISHIYAMA N. Biodegradation of didecyldimethylammonium chloride by *pseudomonas fluorescens* TN4 isolated from activated sludge [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2000, 88(4): 641-647.
- [71] ZHANG Y, WANG W, LEE M, et al. Promotive effects of vacuum-UV/UV (185/254 nm) light on elimination of recalcitrant trace organic contaminants by UV-AOPs during wastewater treatment and reclamation: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 818: 151776.
- [72] GUO R, WANG Y, LI J, et al. Sulfamethoxazole degradation by visible light assisted peroxymonosulfate process based on nanohybrid manganese dioxide incorporating ferric oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119-297.
- [73] LANA F, LOUKIA L, VASILIOS S, et al. Ecotoxicity and rapid degradation of quaternary ammonium compounds (QACs) subjected to combined vacuum UV and UV-C treatment [J]. *Chemosphere*, 2023, 346: 140584.
- [74] 俞晓敏,潘戴清,龙青云,等.光酶级联催化降解有机污染物[J].*食品与机械*,2022,38(6):73-76,155.
- [75] 狄淼苗,涂庆会,陈忠正,等.紫外光降解水中5-羟甲基糠醛的特性及机理[J].*现代食品科技*,2024,40(5):265-273.