

【综述】

低浓度二氧化氯气体的应用研究

宁培勇¹, 周宇辉², 李晓燕¹, 丁津华¹, 赖发伟³

(1 天津市疾病预防控制中心, 天津 300011; 2 中预联控(天津)科技有限公司;

3 四川省疾病预防控制中心)

关键词 低浓度; 二氧化氯气体; 消毒; 微气候; 毒理学

中图分类号: R187

文章编号: 1001-7658(2019)09-0705-04

文献标识码: A

DOI: 10.11726/j.issn.1001-7658.2019.09.020

公认的广谱、高效的第四代绿色消毒剂二氧化氯已被广泛用于食品工业、医疗、制药、畜牧、水产养殖、饮用水以及公共环境领域的消毒、杀菌与除臭过程。二氧化氯对细菌的细胞壁有很强的吸附和穿透能力,且不需要载体蛋白-渗透酶的运输。二氧化氯一旦渗透入细菌细胞内,一方面有效破坏细菌内含巯基的酶,另一方面将细菌细胞内的核酸(RNA或DNA)氧化后,可快速控制微生物蛋白质的合成,强行掠夺电子,使之失去活性,从而阻止细菌的合成代谢,达到消毒灭菌和除臭的目的。二氧化氯对细菌、病毒等具有极强的灭活能力。2003年SARS流行期间,原国家卫生部曾在相关传染病控制指导性文件中明确规定了二氧化氯可应用于空气消毒^[1]。非典以后,有关二氧化氯气体的研究与应用成果开始大量出现。然而,受制于制备、保存、运输以及浓度控制等方面的诸多限制,尽管二氧化氯本身的卓越性能已获得广泛认可,但其在有人环境下的应用仍处于较为初级的阶段,国内外相关的研究成果亦不多见。

法律法规层面,大约在2000年前后,各国相继出台了空间中的二氧化氯浓度限值标准。尽管略有差异,但各国基本沿用美国职业安全健康研究所(NIOSH)规定的人体暴露限值标准,即短时暴露限值(STEL)为 0.9 mg/m^3 、时间加权限值(TWA)为 0.3 mg/m^3 。我国于2007年开始实施的国家职业卫生标准GBZ 2.1-2007《工作场所有害因素职业接触限制化学有害因素》中规定,二氧化氯在8 h/工作日、40 h/工作周下的时间加权平均容许浓度 0.3

mg/m^3 、短时接触容许浓度为 0.8 mg/m^3 。上述标准的出台,意味着在限值以内的低浓度下,二氧化氯可实现人机共处,使得以低浓度二氧化氯为杀菌因子的动态空间消毒成为可能,并显现出巨大的潜在应用需求。而且,与既有的紫外循环风等被动吸入式空气消毒装置相比,低浓度二氧化氯气体可实现主动出击,实现空间范围内的空气及物体表面全方位无死角的全面消毒,具有无可替代的天然优势。

本文以低浓度二氧化氯气体为研究对象,综合探讨其在室内空气及物体表面消毒,微小气候治理,浓度测定等领域内的研究进展与不足,以期全面、客观的阐述低浓度二氧化氯的发展现状,为动态空气消毒与空间治理提供有益的参考与借鉴。本文中就对低浓度二氧化氯气体浓度的界定,将沿用GBZ 2.1-2007标准中的相关限值定义,即TWA为 0.3 mg/m^3 ,STEL为 0.8 mg/m^3 。

1 低浓度二氧化氯气体对空气及物体表面的消毒效果

二氧化氯作为具有极强氧化能力的高效消毒剂,对空气及物体表面的消毒能力毋庸置疑。美国早在2003年即已批准二氧化氯可作为灭菌剂使用^[2]。我国也在2010年开始,先后发布了多个二氧化氯相关的国家标准^[3,4],用于支持并规范二氧化氯在消毒领域的应用。然而,纵观目前可见的研究与应用成果,二氧化氯气体浓度的取值范围极大,几乎覆盖从 0.09 mg/m^3 至超过 6000 mg/m^3 的全部范围。以“人机共存”作为前提条件,本文着重提炼已有研究成果中, $<0.9\text{ mg/m}^3$ 的低浓度二氧化氯气体对空气及物体表面消毒效果的研究结论,以考量其用于疾病预防及院感控制的应用前景。

〔作者简介〕 宁培勇(1972-),男,天津人,大学本科,副主任医师,从事消毒学研究工作。

〔通讯作者〕 赖发伟,Email:253126094@qq.com

在空气消毒方面,朱献忠等^[5]通过试验表明,用于空气消毒的二氧化氯喷雾粒子越小、沉降越慢,与细菌有效接触机会越多,消毒效果越好。陈惠珍等^[6,7]以白色葡萄球菌为试验对象,以浓度为 0.9 mg/m^3 的二氧化氯气体进行了实验室试验,结果表明作用 30 min 后,对白色葡萄球菌的平均杀灭率达到 100% 。而以自然菌为对象的现场试验结果表明,作用 60 min 后,空气中自然菌的平均消亡率达到 95.11% 。唐萍等^[8]采用二氧化氯消毒剂自然挥发的方式,来验证医院结核科病房内的空气消毒结果。结果显示,二氧化氯可有效杀灭悬浮于病房空气中的结核菌及其他病原微生物,同时在二氧化氯的持续作用下,病房空气菌落数可长时间保持在卫生部要求标准以下,对预防院内交叉感染具有显著作用。刘静晓^[9]考察了不同浓度下二氧化氯气体对空气中自然菌的杀灭能力,其试验结果表明在 0.3 mg/m^3 的低浓度下,二氧化氯气体即具有较好的杀菌性能,而随着持续时间的延长,杀菌效果将明显提高。奚小艳等^[10]则通过在图书馆等人群密集场所进行的现场试验证明,以浓度为 0.3 mg/m^3 的二氧化氯气体作用 60 min ,可使空气中自然菌的消亡率达到 99.8% 。Ogata等^[11]则结合小白鼠试验,进一步验证了低浓度二氧化氯气体对流感病毒的预防功效。试验过程中,将“是否在空气中同时加入二氧化氯气体(浓度为 0.09 mg/m^3)”作为控制变量,使小白鼠暴露于含有A型流感病毒的空气中 15 min ,并观察其后续死亡率。经过 16 d 的观察发现,试验组(加入二氧化氯气体)的小白鼠全部存活,而对照组(未加入二氧化氯气体)的小白鼠则死亡 70% 。后续试验则提供了更多证据支持。通过延迟注入二氧化氯气体的试验结果可知,二氧化氯气体可以在病毒进入肺部以前使其失去活性,却难以对已经进入肺部或形成感染的病毒产生效力。总体而言,低浓度(人类允许的长时间暴露浓度)环境中,二氧化氯气体可在无任何副作用的前提下,有效阻止病毒感染,可作为预防流感的有效方法。该研究团队在2016年以金黄色葡萄球菌、噬菌体MS2、噬菌体Phi-X74为目标菌所进行的空气消毒试验(二氧化氯气体浓度为 $0.03\sim 0.06\text{ mg/m}^3$)^[12],同样获得了显著性结果。与此同时,在医院进行的现场试验结果(自然菌消亡率 $>90\%$)也有力地证实了低浓度二氧化氯气体对微生物的持续抑制与杀灭作用。

在物体表面消毒方面,朱献忠等^[5]报道,在二氧化氯气体浓度为 0.44 mg/m^3 的情况下,作用 20 min ,可以 100% 杀灭大肠杆菌及金黄色葡萄球

菌。李忠铭等^[13]的试验结果表明,当二氧化氯气体浓度在 $0.31\sim 0.36\text{ mg/m}^3$ 时, 1 h 内对大肠杆菌的杀灭率即可达到 99.55% 。奚小艳等^[14]以图书馆内书刊表面为试验对象,进行了一系列物体表面试验,结果表明以 0.6 mg/m^3 的二氧化氯气体作用 60 min ,可达到 99.69% 的物体表面杀菌率,证实了低浓度二氧化氯气体对物体表面具有同样良好的杀菌效果。刘璐^[15]给出的试验结果与其相近,以浓度为 0.54 mg/m^3 的二氧化氯气体作用 40 min ,可使大肠杆菌的杀灭率达到 99.9% 。若使用金黄色葡萄球菌作为目标菌,则需要适当提升浓度并延长作用时间,以达成最终的消毒指标。Morino等^[16,17]则使用A型流感病毒、猫杯状病毒(FCV)、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌作为目标微生物进行了相关试验。当二氧化氯气体浓度为 0.14 mg/m^3 ,作用 5 h ,对湿玻璃皿上A型流感病毒和大肠杆菌的杀灭对数值为 5 ,对猫杯状病毒与金葡菌的杀灭对数值为 2 。该文章认为,在有人员活动的场所,如厨房、卫生间等,低浓度二氧化氯气体对于降低附着于硬质表面的细菌与病毒的感染风险,是有效且无副作用的。

低浓度二氧化氯气体在预防真菌感染方面亦具有良好效果。Morino等^[18]以链格孢菌为目标菌种,通过显微镜观测了其在含有 0.225 mg/m^3 浓度的二氧化氯气体的空间环境中的生长情况。 72 h 的试验结果对比显示,相对于自然空气中 $1\ 780\ \mu\text{m}$ 的菌丝长度,置于二氧化氯气体中的菌丝长度仅有 $49\ \mu\text{m}$ 。

上述研究成果表明,低浓度二氧化氯气体在空气消毒、物体表面消毒以及抑制微生物生长方面,均具有良好效果。与此同时,前述大量学者的研究亦指出,在低浓度下二氧化氯气体的杀菌效果与杀菌时间之间具有显著的正相关关系。幸运的是,该浓度范围处于相关国家标准中规定的限值之内,因此在可实现人机共存的情况下,消毒时间将不会构成制约因素。由此可见,低浓度二氧化氯气体用于动态空间消毒,将具有广阔的应用前景。

2 低浓度二氧化氯气体对室内空间微气候的治理作用

在医院等人群密集的室内空间中,除了会引起各类疾病的微生物(细菌和病毒等)之外,甲醛、苯等各类有机物以及氨、硫化氢等各种异味,也会对人们的生活品质产生影响,甚至会影响到人群健康。低浓度二氧化氯气体可以契合上述物质在空间中所呈现的缓释与扩散特征,并借助其强大的氧化还原能力,来消除室内空间中各类有害物质对人的影响,

最终实现空间微气候的持续治理。

部分学者已在此领域做出了有益的尝试,并得出了较好的研究结论。其中,云虹等^[19]使用圆珠状吸水树脂将二氧化氯制成缓释制剂,用于减少人造板游离甲醛对环境的污染。试验结果表明,释放速率为 2.3 mg/h 的缓释二氧化氯,在 9 d 内使刨花板和中密度纤维板的甲醛释放量分别降低了 49.2% 和 52.5%。邓飞英^[20]通过实验室模拟不同甲醛浓度状态下,低浓度二氧化氯气体对甲醛的去除效果。结果显示,可缓释的低浓度二氧化氯气体与甲醛的释放特性相吻合,可在人体安全的前提下,实现室内空气的持续净化。具体数据而言,以 0.08 mg/m³ 的甲醛浓度限值为目标,当室内甲醛浓度超标 2 倍时,应以 0.23 ~ 0.66 mg/m³ 的二氧化氯气体应对;而当室内甲醛浓度超标 4 倍时,二氧化氯气体的浓度应选择 0.42 ~ 0.9 mg/m³ 区间范围。刘青松^[21]则使用二氧化氯缓释凝胶来检验其对室内空间微气候的综合治理效果,试验结果显示二氧化氯凝胶作用 1.5 h 后,对氨的除臭率达到 99%;作用 24 h 后,对苯的去除率达到 91%;对浓度为 0.6 mg/m³ (超标近 8 倍)的室内甲醛的去除率可达 55% 以上;作用 2 h 后,对硫化氢的去除率可达 100%,对乙酸的去除率可达 93%。

3 低浓度二氧化氯气体的毒理学研究

依据二氧化氯气体的 SDS (Safety Data Sheet) 报告,纯二氧化氯气体为具有与氯气相似气味的黄绿色气体,其口服 LD₅₀ (小鼠)为 292 mg/kg、吸入 LC₅₀ 为 0.29 mg/L。有关二氧化氯气体对人体有致突变及致畸效应,则未找到证据支持。

相对于 SDS 略显保守的数据,很多学者均对应用剂量二氧化氯消毒剂的安全性进行了系统研究。李学敏等^[22]给出的试验结果显示,小鼠急性经口毒性 LD₅₀ 大于 3 690 mg/kg,小鼠急性吸入毒性 LC₅₀ 大于 10 000 mg/m³;而林立旺等^[23]得出的试验结果为,小鼠急性经口毒性 LD₅₀ 大于 5 000 mg/kg,微核试验结果为阴性,对家兔完整皮肤刺激强度属无刺激性。尽管数据之间略有差异,但总体结果表明,二氧化氯作为消毒剂的毒性评价应属实际无毒级。

本文所探讨的低浓度二氧化氯气体,远低于现有研究结论所给出的吸入毒性阈值范围。实际上,已有部分学者针对低浓度二氧化氯气体的安全性做出了极具前瞻性的研究。例如,Akamatsu 等^[24]为了验证低浓度二氧化氯的长期安全性,以小白鼠为研究对象,进行了一项持续 6 个月的吸入毒性试验。试验进程中,小白鼠始终暴露于浓度为 0.3 mg/m³

二氧化氯气体中。试验结果未见任何毒性相关的显著性结论,包括体重、食量以及相关的生化特性及血液特性。在后期的解剖与组织病理学检验中,包括最有可能出现状况的呼吸器官在内,均未发现任何与二氧化氯气体相关的毒理学特征。上述研究成果进一步证明了低浓度二氧化氯气体用于有人环境下动态空气消毒的充分安全性。

4 低浓度二氧化氯气体的应用难点

经过 10 余年的研究与积累,低浓度二氧化氯气体已在空气消毒、物体表面消毒、微气候治理等领域具备了一定的研究基础及数据支持。尽管拥有广阔的应用前景,但仍存在一些亟需解决的瓶颈问题,主要集中在如下两方面:一是二氧化氯气体的制备与浓度控制问题。传统二氧化氯气体的制备方法,广泛采用氯酸盐(亚氯酸盐)与酸反应的“液-液”方式、或以氯气置换的“气-固”方式进行。尽管两者各有优劣,但其共性问题在于:①需要在使用场所发生化学反应,对操作者及操作环境的要求较高;②容易产生氯气等有害气体(或配比失衡导致氯气残留),易造成二次污染;③化学反应进程难以控制,容易瞬时产生高浓度二氧化氯气体。尽管已有学者开始尝试使用缓释剂或凝胶剂等方法,来延缓其化学反应过程,并以此持续产生低浓度二氧化氯气体,但受制于反应方式本身的问题,浓度控制始终是个难以逾越的障碍。而二氧化氯气体的浓度,又恰恰是其是否能进行动态空气消毒的关键所在。二是二氧化氯气体的浓度检测的问题。尽管高浓度二氧化氯气体的浓度检测方法已相当普及,然而对低浓度二氧化氯气体检测,尚没有成熟的解决方案。现有的各种检测方法,大多分辨力不足,无法实现在此浓度下的准确估值。与此同时,无论是五步碘量法、分光光度法、还是其他各类方法^[25,26],均属于事后测量的方法,无法实现对二氧化氯气体浓度的在线检测。电化学方法^[27]尽管可以实时取值,但受制于其传感器的使用寿命,稳定性无从保障,而且电化学方法本身的原理决定了其难以实现 0.03 mg/m³ 级别的精确测量。此外,目前可见的可用于低浓度二氧化氯气体浓度快速检测的方法,也各有其局限性。例如,美国 ClorDiSys 公司所开发的 CD-Check 指示卡,仅能给出定性结果;而日本 Gastec 公司所开发的 23L/23M 系列检测管,受制于采气量的不足,在其量程范围内的读数常严重低于实际浓度数值。目前已有学者意识到此问题,并尝试开发二氧化氯气体的在线检测装置^[28,29],但其精度仍不足以支持对低浓度二氧化氯气体的测量,且其离产品化尚有一定距离。而 Ogata 等^[30]所开发的气体分析

装置,虽然宣称可用于低浓度二氧化氯气体的精确测量,但其测量精度对环境温度极其敏感,需要进一步改进。

5 展望

低浓度二氧化氯气体无疑是一种绿色、安全、广谱、高效的气体消毒剂,具备成为空间治理领域内“一站式解决方案”的巨大潜力。总体而言,目前对低浓度二氧化氯气体的研究成果仍不多见,日本相关学者的研究暂时处于领先水平。国内方面,少数具备较强研究实力的科研单位,如中国疾病预防控制中心、军事科学院等,已陆续开展了相应的探索性研究,并已取得了初步成果。相信随着不断的技术进步与研发投入,低浓度二氧化氯气体必将获得更广泛的认可,迎来更广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 张永良,侯小平,关宏坤,等.应用二氧化氯对坑道和人工工事空气消毒的研究[J].军事医学科学院院刊,2009,33(2):154-156.
- [2] US Environmental Protection Agency. Pesticides: topical and chemical fact sheets. Chlorine dioxide[S]. 2003.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB 26366-2010 二氧化氯消毒剂卫生标准[S]. 2010.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GB 28931-2012 二氧化氯消毒剂发生器安全与卫生标准[S]. 2012.
- [5] 朱献忠,宫志敏,居丽雯,等.二氧化氯空气消毒效果的测定[J].中国卫生检验杂志,2000,10(4):444-445.
- [6] 陈惠珍,王冰姝,黄美卿,等.二种不同剂型二氧化氯对空气消毒效果研究[J].中国卫生检验杂志,2007,17(6):999-1000.
- [7] 陈惠珍,王冰姝,王雅静,等.液态和气态二氧化氯对空气消毒效果观察[J].华南预防医学,2014,40(1):85-87.
- [8] 唐萍,王艳霞.二氧化氯空气消毒的效果及评价[J].中华医院感染学杂志,2011,21(9):1826-1827.
- [9] 刘静晓.二氧化氯在中央集中空调消毒系统中的研究与应用[D].北京:北京化工大学,2008:57-68.
- [10] 奚小艳,晋日亚,杨鑫霖.气体二氧化氯对图书馆空间环境的消毒研究[J].环境污染与防治,2011,33(5):76-78.
- [11] Ogata N, Shibata T. Protective effect of low-concentration chlorine dioxide gas against influenza A virus infection[J]. J Gen Virol, 2008, 89(1):60-67.
- [12] Ogata N, Sakasegawa M, Miura T, et al. Inactivation of airborne

- bacteria and viruses using extremely low concentrations of chlorine dioxide gas[J]. Pharmacology, 2016, 97(5):301-306.
- [13] 李忠铭,周大军.固载二氧化氯的杀菌特性及其应用研究[J].应用化工,2006,35(7):520-522.
- [14] 奚小艳,杨鑫霖.气体二氧化氯对图书馆阅览室书刊表面消毒效果的探析[J].青海环境,2016,26(2):90-93.
- [15] 刘璐.缓释型过氧化物消毒剂的研究[D].河北石家庄:河北科技大学,2015,28-41.
- [16] Morino H, Fukuda T, Miura T, et al. Effect of low-concentration chlorine dioxide gas against bacteria and viruses on a glass surface in wet environments[J]. Lett Appl Microbiol, 2011, 53(6):628-634.
- [17] Morino H, Koizumi T, Miura T, et al. Inactivation of feline calicivirus by chlorine dioxide gas-generating gel[J]. J Phar Soc Jp, 2013, 133(9):10-17.
- [18] Morino H, Matsubara A, Fukuda T, et al. Inhibition of hyphal growth of the fungus *alternaria alternata* by chlorine dioxide gas at very low concentrations[J]. J Phar Soc Jp, 2007, 127(4):773-777.
- [19] 文虹,李凯夫,马延军,等.缓释二氧化氯对人造板甲醛去除效率的研究[J].无机盐工业,2015,47(9):70-72.
- [20] 邓飞英.缓释二氧化氯净化室内甲醛污染的研究[D].广东广州:广东工业大学,2008,24-37.
- [21] 刘青松.二氧化氯空气净化剂的研究[J].精细与专用化学品,2009,17(13):27-31.
- [22] 李学敏,张福娥,田若涛,等.一种二氧化氯消毒剂消毒相关性研究[J].中国消毒学杂志,2017,34(8):739-741.
- [23] 林立旺,黄育红,陈明中,等.一种二氧化氯消毒液消毒效果及毒性试验观察[J].中国消毒学杂志,2015,31(1):7-9.
- [24] Akamatsu A, Lee C, Morino H, et al. Six-month low level chlorine dioxide gas inhalation toxicity study with two-week recovery period in rats[J]. J Occup Med Toxicol, 2012, 7(1):1-8.
- [25] 单欣梅,陆俊晨.二氧化氯及其测定方法的研究进展[J].污染防治技术,2013,26(4):60-65.
- [26] 沈丽娜,朱明新,赵贤广,等.二氧化氯检测分析方法的进展[J].工业水处理,2010,30(1):4-7.
- [27] 崔超,胡双启,晋日亚.气体二氧化氯浓度检测研究进展[J].环境与健康杂志,2011,28(7):646-649.
- [28] 衣颖,吴金辉,陈锋,等.基于LED光源的气体二氧化氯浓度传感器的研究[J].光电工程,2014,41(2):27-32.
- [29] 衣颖.气-固反应制备气体二氧化氯在线监测技术及对细长管腔消毒的研究[D].北京:中国人民解放军军事医学科学院,2016,14-35.
- [30] Ogata N, Sogawa K, Takigawa Y, et al. Generation and measurement of chlorine dioxide gas at extremely low concentrations in a living room: implications for preventing airborne microbial infectious diseases[J]. Pharmacology, 2017, 99(3):114-120.

(收稿日期:2019-03-19)