

浅谈臭氧灭菌消毒优势及与臭氧催化结合

(供稿：深圳科莱环保科技有限公司 黄书真，叶信国)

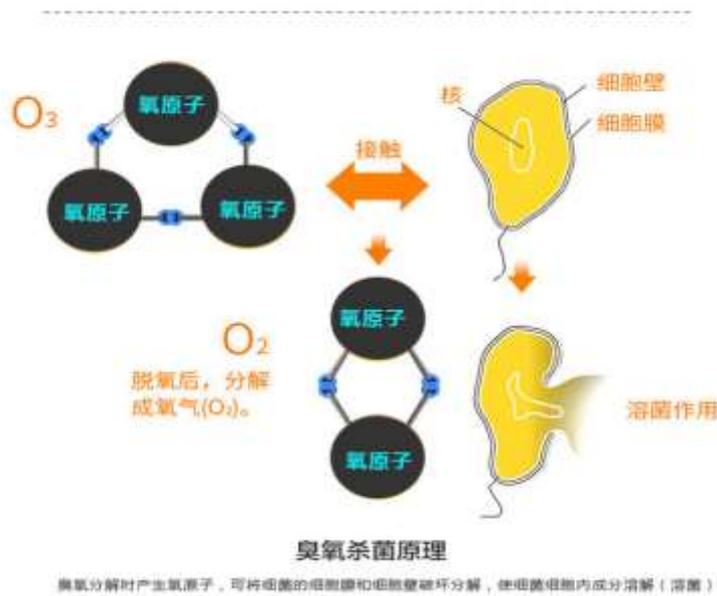
1. 臭氧的灭菌消毒原理

臭氧是人类已知的仅次于氟的第二位强氧化剂，臭氧在一定浓度下能与细菌、病毒等微生物产生生物化学氧化反应，可作为一种高效的杀菌消毒剂。

表 1 部分氧化剂氧化还原电位比较

氧化剂名称	分子式	标准电极电位/V
氟	F ₂	2.87
臭氧	O ₃	2.07
过氧化氢（双氧水）	H ₂ O ₂	1.78
二氧化氯	ClO ₂	1.50
氯	Cl ₂	1.36
氧	O ₂	1.23

臭氧可以氧化分解细菌内部氧化葡萄糖所必须的葡萄糖氧化酶，并直接与细菌、病毒发生作用，破坏其细胞器和核糖核酸，分解 DNA、RNA、蛋白质、脂质类和多糖等大分子聚合物，使细菌的物质代谢生长和繁殖过程遭到破坏。还可以渗透细胞膜组织，侵入细胞膜内作用于外膜脂蛋白和内部的脂多糖，使细胞发生通透性畸变，导致细胞的溶解死亡。纵观无菌技术对微生物的作用原理分为抑菌、杀菌和溶菌三种，臭氧灭菌消毒属于溶菌剂，即可达到“彻底、永久地消灭物体内部所有微生物”^[1]。



2. 臭氧在杀菌灭毒方面的应用

臭氧杀菌灭毒可广泛应用于水处理、食品加工、公共空间、医疗卫生等领域。臭氧在水中能对细菌、病毒等微生物杀灭率高、速度快，对有机物等污染物去除彻底且不产生二次污染。臭氧的强杀菌能力及无残余污染的优点使其在食品行业的消毒除味、防霉保鲜方面也得到广泛应用。在医疗卫生方面，国外已有广泛的应用，但在国内侧重于室内的杀菌灭毒，用于医疗应用可进一步研究应用。

2.1 国外在臭氧杀菌消毒方面的应用和研究

1840年德国科学家舒贝因将电解和火花放电试验过程中产生的一种异味气体确定为 O_3 ，命名为臭氧，臭氧的特性和功能开始进入科学研究领域，在发现其广谱灭菌效果后，逐渐进入了工业化生产应用阶段。氯消毒在自来水应用很普遍，但臭氧对细菌杀灭率更高，杀灭速率更快，自1902年德国帕德博恩建立了第一大规模水厂以来，世界上已有数千个臭氧水厂，在欧洲已到达普及的程度。1904年开始有利用臭氧保存牛奶、肉制品、奶酪等食品的报道。1909年法国德波涅冷冻厂正式使用臭氧对冷冻肉表面杀菌，取得了微生物数量显著减少的效果。20世纪30年代末，美国80%的冷藏蛋库都装有臭氧发生器，用于提高鸡蛋的储藏期^[2]。

有学者研究了臭氧处理对水果中致病细菌的影响^[3]，通过实验证实了臭氧对猕猴桃细菌的抑制作用，即细菌数在30min内由 $1.5 \times 10^8 \text{cfu ml}^{-1}$ 降至 $2.0 \times 10^2 \text{cfu ml}^{-1}$ ，在60min内由 $1.5 \times 10^8 \text{cfu ml}^{-1}$ 降至 $1.2 \times 10^2 \text{cfu ml}^{-1}$ 。

此外国外开展了很多医疗应用研究实验^[4]。德国、瑞士、俄罗斯、法国及意大利的内科和牙科医生，多年来都在用臭氧进行治疗，如口腔手术和镶牙用臭氧水保持口腔无菌，采用臭氧与放射治疗合用治疗癌症，喝臭氧水治疗妇科病，注射臭氧气体治疗痿、静脉曲张等。

2.3 在臭氧杀菌消毒方面的应用和研究

我国由于经济发展水平限制，在臭氧方面的应用方面发展相对滞后。我国在20世纪80年代中期开发出用于食品加工车间杀菌净化、食品防霉保鲜的“开放式”臭氧发生器。20世纪80年代，北京、上海等地部分水厂开始采用臭氧消毒工艺。到目前，我国已有60%的纯净水、瓶装水、纯水等厂家采用了臭氧杀菌工艺。

在食品保鲜方面，刁石强等研究发现，使用臭氧含量为5mg/kg的臭氧冰保藏鲜罗非鱼时，能降低挥发性盐基氮的产生，减少细菌菌落总数82%–97%，延长产品的货架保质期3–4天；用臭氧浓度为5mg/kg的臭氧冰保藏鲜凡纳滨对虾具有较佳的保鲜效果，能明显延长产品感官质量，具有显著的杀菌和抑菌作用，菌落总数比对照组减少91%以上^[5,6]。

与国外侧重于用臭氧进行医疗应用不同的是，国内将臭氧用于病房、手术室以及其他场所空气进行灭菌消毒是主要的推广方向。《医院空气消毒技术规范》规定了医院室内杀菌消毒可采用臭氧(20mg/m^3)熏蒸消毒。在《臭氧消毒卫生技术要求》的征求意见稿中，对臭氧杀菌消毒有了更加明确的规定和要求。有实验证明^[7]臭氧机开动15min，对室内空气中自然菌杀灭率达83.25%（臭氧浓度为 $1.50\text{--}1.63 \text{mg/m}^3$ ）。 0.72mg/m^3 臭氧作用10分钟，对金黄色葡萄球菌杀灭率为99.99%，对大肠杆菌杀灭率为87.15%。有学者研究了臭氧用于猪舍的杀菌消毒，研究表明，当猪舍臭氧浓度达到 22.6mg/m^3 时，对舍内空气中杂菌的杀菌率99.4%。臭氧杀菌消毒机在浓度为 3.0mg/m^3 左右，连续运行40min/d，猪舍内的空气质量基本满足排放要求^[8]。

中国海洋大学学者^[9]利用强氧化剂臭氧 O_3 对空气中的冠状病毒进行杀灭试验。经不同臭氧浓度、湿度、温度处理灭活的冠状病毒10日龄鸡胚培养一代，进行对流免疫电泳试验检测。结果表明，臭氧浓度在高于 20.3mg/m^3 ，作用时间超过15min时就可将病毒完全杀灭。而且即湿度越大灭活效果越好，温度越高杀毒效果越明显。武汉大学现代病毒学研究中心^[10]利用P3实验室条件研究了臭氧水对SARS病毒的灭活效果结果显示，电解法产生的臭氧水其臭氧含量从 4.86mg/L – 27.74mg/L ，作用10~4min范围，均可完全灭活悬液内SARS病毒。

3. 臭氧灭菌消毒的特点

臭氧消毒灭菌与常规消毒杀菌方法相比具有如下特点。

臭氧杀菌灭度设备，只需要按时开启及设置运行时间，操作使用方便。一般来说，室内应 $75\% \leq \text{相对湿度} \leq 95\%$ ，作用时间应 ≥ 30 分钟。作用时间相对其他杀菌消毒方法可以更短，而且可以每天根据环境情况定时开启使用。

臭氧在应用后最终可自然分解为氧的特性,是臭氧作为消毒灭菌剂的独特优点。常温下,质量分数浓度为 100×10^{-6} 的臭氧,半衰期为 16h,质量分数浓度为 10×10^{-6} 的臭氧,半衰期为 4h,且温度越高,臭氧浓度越低,分解速度越快^[11]。因此,采用臭氧灭菌消毒后,在一直无人的情况下,不存在二次污染的问题,同时省去了消毒结束后的再次清洁问题。然而,多数杀菌消毒场所,在杀菌消毒后需人员需在短时间内进入,以提高场所利用率。

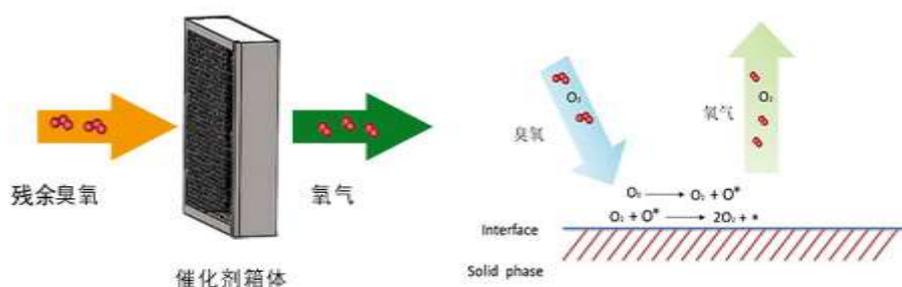
臭氧消毒以空气作为媒介,不需要任何添加剂,进行臭氧消毒灭菌时,臭氧可以快速地、均匀地扩散到空气中,能将整个消毒环境完全包容起来,达到全方位快速高效的消毒灭菌目的。另外,它的灭菌普广,既可杀灭细菌繁殖体、芽孢、甲型肝炎病毒、真菌和原虫胞体等多种病毒,还可以破坏肉毒杆菌和毒素及立克次氏体等,同时还具有一定的除霉、腥、臭等异味的功能。

臭氧浓度是影响臭氧杀毒效率的重要因素。浓度越高,杀死病毒所需要的时间越短,臭氧杀毒的效率越高。然而,中高浓度臭氧杀菌消毒后,由于臭氧自衰减过程时间长,严重影响到杀菌消毒场所的高效使用。因而,杀菌消毒后,通过臭氧常温催化实现臭氧快速净化,能有效避免臭氧过高问题带来的时间效率问题,同时还能通过催化提高空气净化效率。

虽然臭氧杀菌灭毒具有许多优点,但是采用臭氧消毒室内空气,室内必须无人,消毒后必须在室内臭氧浓度降低至国家容许浓度 ($0.2 \text{mg}/\text{m}^3$) 以下,人员才可进入^[12]。根据我国职业卫生与安全标准,接触 8h 臭氧的安全浓度限值为 $0.2 \text{mg}/\text{m}^3$ 。超过此浓度,臭氧会引起头痛、喉咙干渴以及粘膜损伤。我国《环境空气质量标准》(GB3095-2012) 二级标准(适用于城市环境空气)规定 1 小时臭氧浓度均值不得超过 $0.2 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

4、臭氧杀菌消毒与臭氧催化的有效结合

臭氧可广泛应用于水处理、食品加工、公共空间、医疗卫生等行业的杀菌灭毒,国外在该方面的研究和应用方面发展的比较完善,国内由于起步晚,有待于进一步研发扩大应用,但是在水处理领域,有比较快的发展,很多水厂采用了臭氧消毒工艺。在其他领域,需要提高人们对臭氧的认识,以及投入更多的研究,相信在臭氧应用方面会相有更大的发展。此外,虽然臭氧杀菌消毒具有许多无可比拟的优势,但仍存在部分场合需要对残余臭氧,尤其浓度较高的臭氧进行净化处理。



臭氧催化分解原理图

因此,在一些场合为了使经过臭氧杀菌消毒的场所能够快速及时的再次使用,需对室内残余臭氧进行快速净化处理。空气中臭氧净化处理方法主要有催化分解法、加热分解法、活性炭吸附法。加热分解法采用加热的方法加速臭氧的分解,当温度达到 200°C 以上,臭氧分解效率可达 95% 以上,缺点是能耗高,对反应器要求较高;活性炭吸附法是利用可烯性载体炭表面对臭氧吸收分解,以及一部分臭氧与活性炭直接反应生成 CO_2 和 CO 。该方法的缺点是臭氧在活性炭吸附氧化过程中,产生热量,并形成不稳定的臭氧化产物,吸收装置容易发生燃烧和爆炸^[13,14]。

催化分解法采用锰、钴、铜等过渡金属氧化物及稀土金属氧化物组成臭氧分解催化剂,它能在常温下对臭氧起到催化分解作用。目前比较合理的一个理论是 GL.Golodets 提出的^[13]:臭氧首先与催化剂表面接触,吸附在催化剂的活性位上,产生一个氧分子和一个表面活性氧原子,之后氧原子再与其他臭氧分子结合生成两个氧气分子。该方法设备投资少,运行能耗低。

综上(1)在应用臭氧杀菌空间消毒时,为提高杀菌消毒效率,可增强臭氧浓度,杀菌消毒停止后,开启“臭氧催化分解设备”,快速净化室内臭氧,以达到室内空气质量标准,满足作业人员进出,实现杀菌消毒效率的提升和杀菌消毒场所的高效利用。

(2)如空气净化器内置有等离子体、185nm 产臭氧紫外灯、臭氧发生器等模块时,可在合理位置安置臭氧催化分解模块,实现臭氧的催化分解,有效避免过高臭氧浓度导致的人体吸入的潜在风险。

- [1] 储金宇, 吴春笃, 陈万金, 陈志刚. 臭氧技术及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002, 262-263.
- [2] G. R. 赖斯, A. 捏泽尔, 朱庆爽. 臭氧技术及应用手册(中文). 中国建筑工业出版社, 1991: 8-15.
- [3] Showkat Ahmad Lone, Sathya Raghunathan, MubarakAli Davoodbasha, Hemalatha Srinivasan, Sang-Yul Lee. An investigation on the sterilization of berry fruit using ozone: An option to preservation and long-term storage[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2019, 20.
- [4] Horiuchi Yasuhiro. Ozone Sterilization: Renewal Option in Medical Care in the Fight against Bacteria. [J]. American journal of therapeutics, 2019.
- [5] 刁石强, 吴燕燕, 王剑河, 等. 臭氧冰在罗非鱼片保鲜中的应用研究[J]. 食品科学, 2007, 28(8): 501-504.
- [6] 刁石强, 陈培基, 李来好, 等. 臭氧冰对凡纳滨对虾保鲜效果的研究[J]. 南方水产, 2008, 4(1): 53-57.
- [7] 丁兰英. 臭氧杀菌效果及影响因素. 军事医学科学院微生物流行病学研究所.
- [8] 蒲施桦, 解雅东, 谢跃伟, 龙定彪. 臭氧消毒机对猪舍内空气净化效果研究. 家畜生态学报, 2017(6), 38(6): 55-58.
- [9] 洪波, 王品虹, 纪义国, 熊祥云, 汪笑宇, 张立斌. 臭氧对空气中 IBV 冠状病毒的杀灭效果的研究. 青岛海洋大学学报, 2003(11), 33(60): 861-865.
- [10] 张珈敏, 郑从义, 肖庚富, 周元全, 高荣. 臭氧水对 SARS 病毒的灭活效果观察. 中国消毒学杂志, 2004, 21(1): 27-28.
- [11] 李新禹, 刘俊杰, 裴晶晶, 张于峰. 常温下臭氧半衰期实验及理论分析. 天津大学学报, 2007(8), 40(8): 952-956.
- [12] 臭氧消毒卫生技术要求. 中华人民共和国国家标准化管理委员会.
- [13] 谭桂霞, 陈焯璞. 关于臭氧研究的进展. 上海大学学报(自然科学版), 2004(10), 10(5): 538-540.
- [14] 陈焯璞, 蒋爱丽, 谭桂霞, 沈枫莲. 臭氧催化分解的研究. 工业催化, 2006(5), 14(5): 52-55.