

除了拉菲、人头马，法国还有拯救无数生命的“达金”

来瓶 1820 的“拉巴拉克”(Eau de Labarraque)

次氯酸钠的发现与应用

谈到次氯酸，还得从与他互换人生的孪生兄弟-次氯酸钠说起。1787 年法国，当时负责纺织品加工的监督官化学家“贝托莱”，首次将氯气通入到木灰汁中，过滤后得到具有极强漂白作用的液体--“雅韦尔溶液”(Eau de Javel)，大幅提升了当地印染厂的效率，实际上它的主要成分是次氯酸钾，次氯酸盐的应用最早追溯于此。



alamy - 2HD3Y0R

次氯酸钠的首次应用 十九世纪前的法国，当时弦乐器的琴弦以“羊肠弦”为主，由于缺乏成熟的防腐技术，生产过程中会散发出腐烂的恶臭。为了改变这一现状，1820年法国工业促进会发出悬赏告令：“谁能研发出一种既能防止羊肠腐烂又能分离动物腹膜的方法，就被奖励1500法郎”。法国著名的化学家拉巴拉克（Antoine GermainLabarraque）对此产生了极大兴趣，他发现：虽然次氯酸钙比雅韦尔溶液更具防腐性，但会导致肠黏膜脱落变缓，随后他将碳酸钾改为更加经济的NaOH溶液，从而制备出被人广泛称赞的“拉巴拉克溶液”（Eau de Labarraque），也就是现在熟知的次氯酸钠溶液（NaClO），从此NaClO开始登上了化学的历史舞台，但主要用途是防腐除臭剂。



次氯酸钠的首次抗疫 1832年巴黎霍乱瘟疫大爆发，由于当时医学知识有限，微生物理论尚不完善，法国政府为应对空气中弥漫的恶臭，决定对巴黎的医院、街道、下水道使用拉巴拉克溶液进行除臭，虽然目的是为了除臭，但却

歪打正着，成功阻止了霍乱疫情地传播。直到微生物学的祖师爷巴斯德（Louis Pasteur）后来证实了 NaCLO 对病菌的杀灭效果，人们才意识到它的消毒功能。



“达金式液”，一战大放光彩 1914 年一战爆发，由于缺少抗菌药物，大量士兵因伤口感染而被迫截肢或者死亡。为此，法国军方要求当时的著名诺贝尔医学奖的获得者，外科医生卡雷尔进行伤口感染研究，卡雷尔与英国化学家达金(Henry Dakin)合作，在测试了红药水（氯化汞）、紫药水（龙胆紫）、双氧水等无数化学药品后，终于在 1915 年发现次 NaCLO 同时具备杀菌和清创的双重功效。随后达金通过模拟建立人体血液中的缓冲系统，并加入硼酸以降低高碱性对组织的刺激性，最终研发出“达金氏液”(Dakin)。它是一种 NaCLO 含量 0.5% (5000ppm)、PH9.0 - 10.5 (弱碱性)，主要用于冲洗伤口与皮肤黏膜的消毒剂。

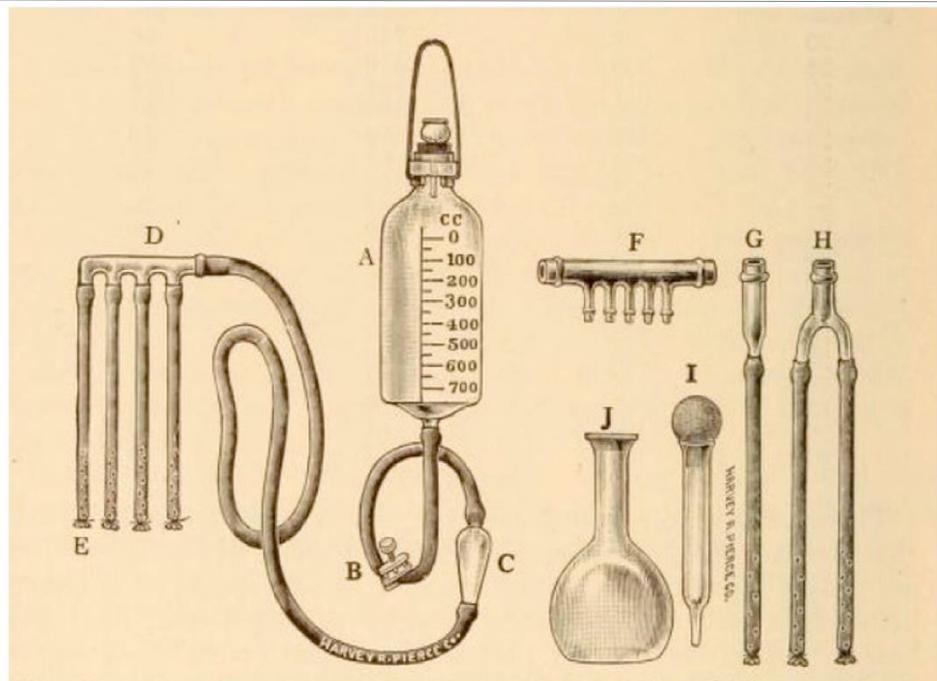


Fig. 4 – A Carrel apparatus for applying Dakin’s solution. The perforated distributing tubes are tied at the end (from Hare, 1922) [42].



Fig. 5 – Nurse using Carrell apparatus to administer Dakin’s solution on patients wound, U.S. American National Red Cross Hospital No. 109, Évreux, France (from U.S National Library of Medicine digital collection).

- 1998 年，法国红十字会的一份关于如何处理伤口感染和对急救设施进行消毒的资料中指出，达金消毒液可用于皮肤和粘膜伤口的消毒，没有禁忌症、无刺激。
- 1999 年，法国卫生部临床感染处理情况报告中明确达金消毒液是处理感染的最佳消毒与杀菌溶液。

消毒王者“84”

1982 年，国内发生乙肝大范围的流行趋势，北京市科学技术委员会和北京第一传染病医院成立研究课题组，金耀光被邀请参加主持研究工作。金耀光坚信含氯消毒剂是最优选择，但含氯消毒剂五花八门，杀伤力和稳定性不尽相同。历经数千次的实验，筛选出数十种配方后，最终确认：高浓度 NaCLO+高碱性 NaOH，可兼顾环境消杀与稳定存储的双重功效。因那一年是 1984 年，故称其为“84 消毒液”。在随后的 1988 年上海甲肝大爆发、2003 年“SARS”及 2020 新冠疫情期间，84 消毒液一次又一次地彰显出巨大威力，成为千家万户首选的消毒与清洁用品。

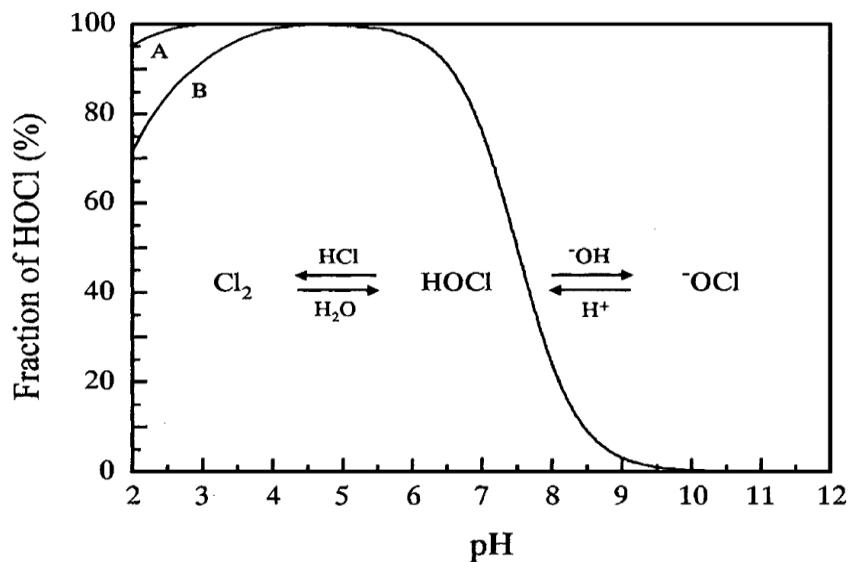
达金氏液与 84 消毒液，虽然主要成分均为 NaCLO，但两者仍有区别

	达 金	“84”
作用对象	人体； 冲洗伤口与皮肤、黏膜的消毒清创	物体； 物体表面与环境消杀
原液 NaCLO 浓度	0.5% (5000ppm)	3-5% (30000-50000 ppm)
PH	9-10.5	8.5
碱性	中等	强碱
常用稀释浓度	0.025% (250ppm)	0.01-0.5% (100-5000ppm)

HOCl 与 NaClO 的关系

核心 水溶液中，HOCl 和 ClO⁻ 存在一个动态平衡，且受 pH 值的严格控制：

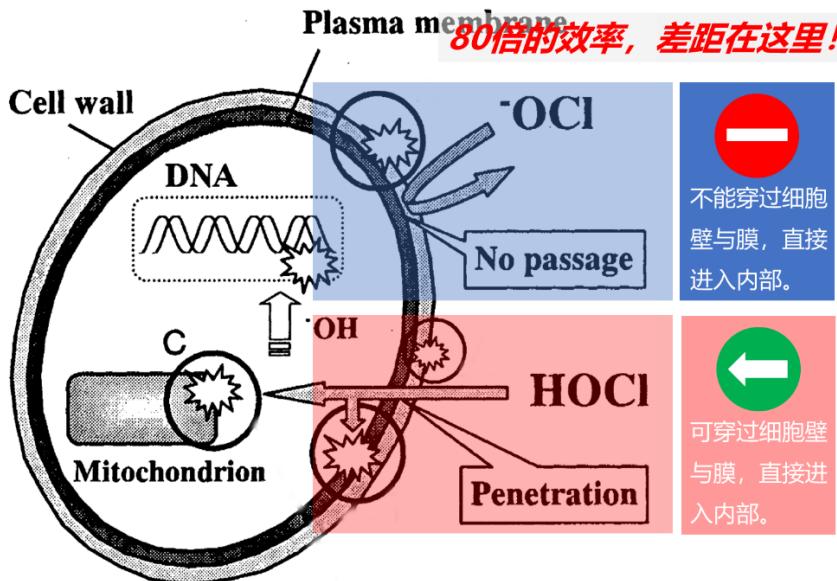
$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ ($\text{pK}_a \approx 7.5$)。这意味着：在酸性或中性环境中 ($\text{pH} < 7.5$)，平衡向左移动，主要以 HOCl 分子形式存在。在碱性环境中 ($\text{pH} > 7.5$)，平衡向右移动，主要以 ClO⁻ 离子形式存在（如下图）。



特长

① 杀菌效率 HOCl 是 NaClO 80-100 倍

因为：细胞壁及质膜中的脂质双层，形成的疏水屏障，使得离子形态的-ClO⁻难以通过；而分子形态的 HOCl，则能轻松穿透进入胞内。所以：-OCl 杀菌的第一步，首先要分解细菌的细胞壁和膜之后，才能进入胞内部进一步破坏细胞器、蛋白质与核酸等结构。而 HOCl 就好比一支拥有“特洛伊木马”的军队，能够里应外合，对病菌发起攻击，所以它的杀菌效率远高于 NaClO。



② 稳定与存储功能 HOCl 不稳定、易分解，易受多种因素影响。NaCLO 因存储于碱性溶液中，性质相对稳定，更便于储存与运输。此外，NaCLO 还是一支“预备役部队”，在物体或皮肤表面未反应完全的 NaCLO，遇到微酸性环境如空气中的二氧化碳溶于水中，还可以动平衡的方式转化为 HOCl，成为“特战队员”。

③ 腐蚀与去污能力 NaCLO 溶液具有强腐蚀性，并不是 NaCLO 本身，而是维持它稳定性的强碱溶液，如 NaOH 中的-OH 可破坏蛋白、多糖、脂类等多种有机物的分子结构，使其剥离物体表面，并且这种破坏与清除的作用与 PH 值呈显著相关性，尤其 PH>10 以上（如下图）。这与我们使用“老肥皂”或洗衣粉后，手上留有浅浅的“灼烧感”是一个道理，因为去污能力强的老肥皂或洗衣粉都呈一定的碱性。

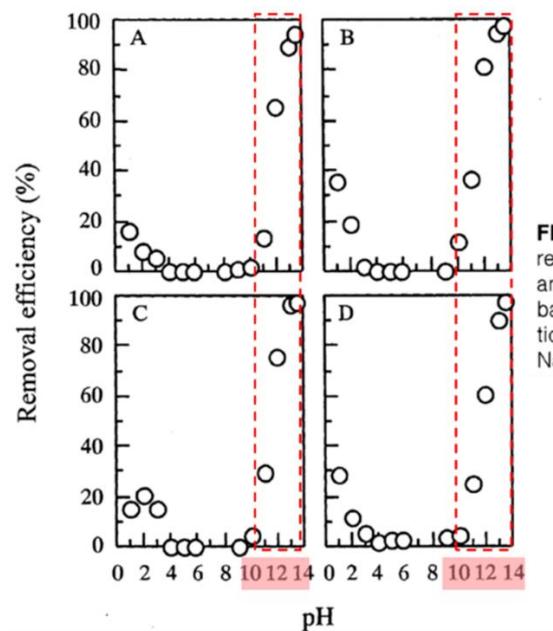


FIG. 3. Effect of the pH of the cleaning solution on the removal of BSA (A), β -lactoglobulin (B), casein (C), and gelatin (D) from stainless steel surfaces during batch cleaning at 40°C. The pH values of cleaning solutions were adjusted to pH 1.0 to 13.5 with HNO₃ or NaOH solution.