

过硫酸氢钾的相关概念、发展历程及在水产上的应用研究（下）

■ 赵海永（连云港永荣生物科技有限公司）

2 过硫酸氢钾的发展历程

对于过硫酸氢钾的发展历程而言，我们要弄清楚几条主线，一是单过硫酸氢钾的发明以及在世界层面的传播；二是进入中国的时间以及获得相应的批准，以下则为其基本的发展历程：

1992年，单过硫酸氢钾复合盐由美国杜邦化学发明并取得发明专利，其商品名为Oxone。90年代中期英国采用该产品来对付肆虐欧洲的口蹄疫和疯牛病，取得了辉煌成就。

2000年，美国杜邦在美国正式获得过硫酸氢钾批文，批准使用于饮用水消毒。随后欧盟通过标准将单过硫酸氢钾作为饮用水消毒剂并制定相关标准，英国、法国、德国等国家分别通过国家标准应用于饮用水消毒。

2002年，连云港永荣生物科技有限公司的总经理张高峰先生，将美国杜邦的过硫酸氢钾引入中国，主要应用于电路板行业（PCB）的微蚀剂。永荣生物的母公司台湾永荣和昆山永荣化学推广至今，为此杜邦专为该公司的过硫酸氢钾复合盐设计单独包装，提供型号为：ZA-200的过硫酸氢钾产品，在这之后过硫酸氢钾复合盐才被国人所认知并了解。

2004年，英国安德公司（杜邦收购的子公司），目前该品牌已售给德国朗盛化学公司，市场同时存在杜邦与朗盛两种产品。卫可（Virkon）进入中国市场，但仅限于畜牧养殖领域。同年上海某公司实现了该产品的国产化。

2006年，兽药地标升国标后，杜邦卫可产品被正式收录在兽药国标中。同年成都某公司获得了单过硫酸氢钾的消毒剂批号。

2007年，杜邦公司将卫可推向世界，用于水产养殖、畜禽养殖消毒、宠物消毒。水产养殖方面泰国等东南亚国家接受度最早，得以大量使用。

国内方面主要用于宠物消毒，畜牧行业。

2008年，国内一些公司开始将过硫酸氢钾应用于医疗污水消毒、生活污水消毒等多人领域，但这些探索并没有让过硫酸氢钾获得大显身手的机会。

2010年，某些企业开始放弃了该产品。但同期国内的过硫酸氢钾原料厂家开始委托某些厂家压制过硫酸氢钾片，尝试用于水产养殖底改，至此开始了过硫酸氢钾在水产行业的初步应用。

2013年，开始有高含量50%粉剂进入水产市场。

2013年12月31号，国家卫计委卫通第[2013]11号文件将单过硫酸氢钾复合盐列入饮用水消毒剂目录。

2014年，开始有50%泡腾片进入水产市场，市场鱼龙混杂。

2015年，在中国水产养殖动保市场，过硫酸氢钾底改片得到认可，但假货横行，预估假货占据9成以上市场份额。

2015年，美国杜邦将旗下三大业务部门包括高性能化学品事业部，剥离并独立运营，成为科慕化学。

2017年，连云港永荣生物科技有限公司提出水产用过硫酸氢钾真假鉴别方法，并以每年一版的速度更新，此类鉴别方法重点强调容易操作，让水产经销商及养殖户均可以使用。

2017年，科慕化学将杀菌及消毒业务版块出售给德国朗盛化学，自此过硫的“源产地”由美国变为德国。

2021年2月，中国农业部396号公告将进口过硫批准文号续为（2021）外兽药证字09号，生产厂家为英国安德国际有限公司，这是朗盛化学的全资子公司。

3 过硫酸氢钾在水产上的相关应用研究

过硫酸氢钾复合盐是美国环保局（EPA）批准注册的第一个用于预防口蹄疫的兽用消毒剂，也是唯一的一个（Virkon S EPA-registered for F&M disease, 2001; USDA, 2001）。

而多项独立试验证实过硫酸氢钾复合盐对细菌繁殖体、霉菌菌、真菌、芽孢均有很好的杀灭效果，并对影响人类及动物的所有17种病毒科均有效。

在水产养殖中，过硫酸氢钾的应用基本可以分为三个方向：消毒、改底和解毒，消毒产品的含量为50%，分为粉剂和泡腾片两种；改底产品的含量有10%、15%、20%、30%，片剂居多；解毒产品的含量一般为30%左右，一般为粉剂。

3.1 在水产上的消毒研究

在水产方面从2008年起有不少学者进行相关的研究，研究用的样品即有单过硫酸氢钾复合盐（PMS），也有过硫酸氢钾复合盐（PMS的含量一般为50%左右），具体结果如下：

3.1.1 使用单过硫酸氢钾复合盐（PMS）做的相关研究

齐皖河（2020年）以大肠杆菌为模式菌株，研究了UV-LED单独作用和UV-LED与PMS联用这两种方案的消毒效果及消毒后细菌的复活行为，最终综合消毒效果、电能效率、应用成本和消毒后细菌复活行为等方面考虑，选出UVA-LED（365nm）与1mg/L PMS作为联用的最佳组合应用于实际RAS（循环水养殖系统）废水消毒，该组合可以在一定时间内抑制大肠杆菌的复活行为，这一点是单独使用UV-LED无法达成的。

该研究对于消毒剂联用，尤其是想达成快速杀菌与长效控菌的双重效果是一个很好的借鉴。

蔡欣欣等人（2021年）研究了PMS（单过硫酸氢钾复合盐）干预下对虾养殖系统中水质指标和菌群结构

变化分析,结果显示PMS可显著降低虾体和水中可培养细菌数量及弧菌占比。而施用0.2g/L的PMS对对虾养殖水体中低含量氨氮具有一定的降低作用,但使用24h和72h后水体的溶解氧、pH值、盐度、亚硝酸盐无显著差异。在这个研究中,实际的使用量是非常大的,达到了200g/m³,这个剂量是在现实养殖中无法实现的,这可能也是PMS无法在水产养殖上推广的原因之一。

3.1.2 使用过硫酸氢钾复合盐做的相关研究

王兵等人(2008年)采用肉汤稀释法测定了过硫酸氢钾复合粉剂(单过硫酸氢钾含量为质量分数20%)对鳗弧菌等6种致病菌的最小抑菌浓度和最小杀菌浓度。结果过硫酸氢钾复合盐对鳗弧菌、铜绿假单胞菌MIC值为25.6mg/L;对灿烂弧菌的MIC值为6.4mg/L;对副溶血弧菌、嗜水气单胞菌嗜水亚种和鱼肠弧菌MIC值为51.2mg/L。过硫酸氢钾复合盐对鳗弧菌、铜绿假单胞菌、灿烂弧菌MBC值为25.6mg/L;对副溶血弧菌、嗜水气单胞菌嗜水亚种和鱼肠弧菌MBC值为51.2mg/L。

在该研究中,过硫酸氢钾复合盐的使用量是非常大的,不具有现实使用的可能,文中并未探讨相关原因。

曾晓丹等人(2014年)研究了单过硫酸氢钾粉(含过硫酸氢钾24%——相当于含单过硫酸氢钾复合盐含量为52%左右)对5种水产常见致病菌的体内、外抑菌作用,结果表明,体外抑菌实验中,单过硫酸氢钾粉对爱德华氏菌、温和气单胞菌、嗜水气单胞菌、迟钝爱德华氏菌、荧光假单胞菌均有明显的抑制作用,其对5种菌的MIC分别为1、0.25、0.125、0.25、0.5μg/mL;MBC与MIC相同。而体内抑菌实验中,随着单过硫酸氢钾粉浓度的增加,由5种致病菌引起鲫鱼的死亡率逐步降低。统计分析发现,使用0.25μg/mL单过硫酸氢钾粉药浴鲫鱼,即可对由5种致病菌引起的鲫鱼病害有治疗的作用。在这个试验中所用药品是兽用药品,为四川金科药业有限责任公司生产,其含过硫酸氢钾24%。

张辰仓等人(2018年)研究了将

50%过硫酸氢钾片剂(含PMS为50%)对溶藻弧菌的抑菌效果,发现当产品使用浓度达到0.52mg/L时,即开始出现较好的抑制弧菌效果。而试验中的产品很明显为复配好的过硫酸氢钾复合盐。

毛颖等人(2019年)曾研究了过硫酸氢钾复合盐在水产病害防治中的应用,其用配好的含量50%的过硫酸氢钾复合盐(含PMS为50%)针对爱德华氏菌、温和气单胞菌、嗜水气单胞菌做了抑菌试验,结果显示MIC和MBC一致,分别为0.5mg/L、0.25mg/L、0.125mg/L。该试验中所用产品也是复配好的过硫酸氢钾复合盐。

在以上研究中,除了王兵等人的研究,曾晓丹等人、张辰仓等人、毛颖等人的研究结果,均可以在实际养殖中使用,不过这也说明了各公司在过硫酸氢钾复合盐配方上的差异性。

3.1.3 其他

周冬仁等人(2016年)曾做了几种常用水质改良剂处理中华鳖养殖废水效果的比较试验,其指出用过硫酸氢钾复合物处理24h后,可增加溶解氧,降低COD及亚硝酸盐,对氨氮没有效果。但是根据试验中的说明,无法判定本次使用药剂到底是单过硫酸氢钾复合盐还是过硫酸氢钾复合盐。

实际上,过硫酸氢钾复合盐属于有机-无机复合消毒剂,在其溶于水的过程中可持续的产生小分子自由基、过氧化氢、次氯酸、新生态氧、活性氧衍生物、氢离子等,这些物质的协同杀菌效果优于任何单一成份。

3.2 在水产养殖上作为底质改良剂的应用研究

过硫酸氢钾在水产养殖上应用的三类产品中,实际上作为底改产品的用量是最大的。在底改片当中PMS的含量一般为10%~30%不等。

底质改良对于水产养殖而言是非常重要的一个工作。刘华丽等人(2011年)的研究指出,采用选择性去除与原位氧化和生态修复相结合的方法对水产养殖沉积物的处理是十分必要的,可以提高养殖水产品的产量与质量,还可以延长养殖池塘的高效使用期限,进而防止养殖活动对外界环境的污染。

董贯仓等人(2020年)研究了施

用底改制剂对2种底质池塘间隙水水质的短期影响,同时指出底质改良是淡水池塘养殖的重要技术环节,定期施用底改制剂能有效改善底质环境。

黎建斌等人(2019年)在罗非鱼养殖中后期,研究了过硫酸氢钾复合盐类底改+有益活菌(光合细菌、芽孢杆菌和乳酸菌)对池塘底泥总氮及总磷的降解。结果表明,对照组养殖池底泥中总氮、总磷含量显著高于试验组(P<0.05),以复合过硫酸氢钾颗粒产品+乳酸菌的协同作用对氮磷的改良效果更显著,总氮和总磷比试验前平均消减了30.75%和15.69%。该试验中所用过硫酸氢钾复合盐类产品也为复配好的过硫酸氢钾复合盐。

结合水产养殖的底质情况以及过硫酸氢钾底改片的基本作用,我们再详细分析一下过硫酸氢钾底改产品的效果:

对于过硫底改产品来说,它一般是片状物,单片重量一般在1g左右,25℃的水中溶解时间一般会超过30min,这就让其可充分的与底泥进行接触,而且会进入底泥的混合沉淀层,在缓慢的溶解过程中,其会产生小气泡(O₂),同时产生的小分子自由基(·OH自由基、·SO₄⁻自由基和)、过氧化氢、次氯酸、新生态氧[O]、活性氧衍生物、氢离子等均会发生效果,可以将底泥中的一些物质氧化,具体可能的效果应该包括:

- 1、通过杀菌效果降低了底泥的总菌数,减少了厌氧菌的数量;
- 2、氧化底泥中的厌氧物质,减少耗氧可能,间接增加底部溶氧。
- 3、通过物理扰动作用将底部的一些营养成分重新返回水体,进入再次循环,长期使用可削减底泥厚度。
- 4、因其强氧化性,可明显降低底泥发臭、发黑,减少这些致臭物质对水环境的影响。
- 5、可以快速的降低氨氮、亚硝、硫化氢的含量,减少它们对养殖动物的伤害。

在这里特别提到底部控菌与增氧,这都应该是过硫底改片的核心功能,前者降低了底泥中的总菌数,如果定期使用,对某些疾病的防控效果是可见的。另外其底部增氧功能非常强大,尤其在8月份左右,我们常用

的增氧方法是撒过碳酸钠,但是该物质呈现碱性,有可能增加底部局部区域的pH值,间接增加氨氮、亚硝的毒性,而且使用过碳见效时间短,最多1~2d,效果就没有了,而大剂量使用过硫酸氢钾底改片则大大改善了这些问题,一是它本身呈现酸性,不过增加氨氮、亚硝的毒性,另外其是氧化了耗氧物质,从根本上解决了缺氧问题。

3.3 在水产养殖上作为解毒产品的应用研究

最后谈一下解毒,实际上这个功能主要是利用过硫酸氢钾反应产物的氧化性,可以将氨氮氧化为亚硝酸盐,进一步氧化为硝酸盐。但在实际的应用中,确实可以增加溶氧、降低

COD及亚硝酸盐,但对氨氮效果不大。不过蔡欣欣等人(2021年)指出PMS在0.2g/L的浓度下是可以降低氨氮的含量的。

它还可以降解其它消毒剂不能降解的有机污染物,其降解产物为二氧化碳、水以及 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 等无机盐离子,对人体和环境无有害作用。同时其可以分解藻毒素。

如果使用到一定剂量的情况下,也可以清除循环水中的藻类。

4 结论

对于过硫酸氢钾在水产上的应用研究,我们首先要解决试验用品统一的问题,我们常用的试验用品有单过硫酸氢钾复合盐与过硫酸氢钾复合

盐两种,前者目前使用的基本都是Oxone,而后者则因为公司不一样会导致产品有差异。但是从实际水产养殖的应用角度而言,还必需要加大对过硫酸氢钾复合盐的应用研究。

另外,我们通过详细的解析展示了过硫酸氢钾复合盐的发展历程,这可以让我们换个角度去了解过硫酸氢钾复合盐。

最后,则通过对过硫酸氢钾复合盐在水产上的应用研究,我们分别探讨了过硫酸氢钾复合盐在水产养殖中作为消毒、底改、解毒三个层面的应用可能,并探讨了一些背后的使用原理。(参考文献略)(完)

(上接71页)

3.1 饲料生产工艺

在饲料生产过程中,一般采用的是高温压制颗粒或者高温膨化,在饲料中添加乳酸菌的时候,经过高温的蒸煮,其效果会大打折扣,所以在制作工艺上,还需要改进,现在有新的制备工艺,采取后真空喷涂的方式,这样的方式会改善乳酸菌受影响的问题,是值得推广的。

3.2 饲料的营养配方

鱼体主要是靠摄食饵料生长,饲料的营养成分会直接影响肠道微生物,从而影响鱼体的生长情况。饲料的主要成分主要是蛋白质、脂肪、糖类以及微量元素和部分常量元素,而这些元素都会对于肠道微生物产生影响。

孙梦洁以俄罗斯鲟(*Acipenser gueldenstaedti*)为研究对象,在基础饲料中添加壳寡糖,测定其对免疫、抗菌感染及肠道菌群的影响,分析在饲料中添加壳寡糖的可行性,并确定壳寡糖的最佳添加剂量和最佳饲喂时间,其研究结果表明壳寡糖可以改善俄罗斯鲟的免疫功能,改变肠道菌群的分布,提高其生存率,且质量添加比为1.50%效果最佳。

唐凌等在对甘露寡糖对水生动物肠道菌群和免疫功能的影响的研究

中,表明甘露寡糖能抑制水生动物肠道有害菌大肠杆菌的生长,促进有益菌双歧杆菌和乳酸杆菌的生长从而优化肠道菌群结构。

3.3 养殖过程中抗生素的使用以及水体消毒杀菌

在养殖过程中,鱼体会因为各种原因诱发疾病,在疾病的诊疗过程中,一般会使用外用消毒剂和内服抗生素搭配进行治疗,这个时候,不仅会迫害水体里的有益菌,还会杀灭掉肠道的有益菌,所以在治疗之后,基本上都会选择向池塘投放有益菌进行补充,在饲料里添加有益菌进行补充。

3.4 盐度

大量的研究显示盐度对鱼肠道微生物有一定的影响。但是有关盐度对乳酸菌影响的研究仅有一篇报道。Ringo等报道嘉鱼饲养于海水中其肠道内容物中乳酸杆菌的数量减少明串珠菌和链球菌数量则保持不变。但是作者并没有研究盐度对嘉鱼不同肠段乳酸菌的影响。目前国内有许多育种专家试图利用淡水来养殖某些名贵海水鱼种这无疑会影响到鱼类的肠道微生物菌群自然也会影响到鱼类的健康,因此今后应当加强盐度对鱼类消化道微生物及健康的影响研究,为海水鱼类的淡水养殖提供理论基础。

4 乳酸菌在实践上的应用数据

本数据主要采集于湖南渔美康生物技术集团有限公司,其中数据产品为渔美康肝肠健,其主要成分为:包膜乳酸菌、猪胆粉、维生素等;渔美康美康1号,其主要成分为:包膜乳酸菌。本实践生产数据以华中区域四大家鱼养殖集中区域为主要实验产区,本实验数据采取横向对比对比的方式,直观地显示出以乳酸菌为主要成分的产品,在实践生产中的实际作用。

5 乳酸菌未来的发展

乳酸菌作为鱼类胃肠道固有菌群的重要组成部分,其在胃肠道中发挥的作用正逐渐得到人们的重视。在养殖环境和养殖资源越来越具有挑战性的未来,如何利用好乳酸菌,是一个长远而且有必要的工作。乳酸菌不仅仅可以挑选适合的菌株应用于饲料上,还可以应用于水体环境的改良,但是每一种菌种都有双面性,在开发利用的时候,也要注意保护好生物的多样性和安全性,未来的乳酸菌,一定会造福水产,造福人类!(参考文献略)