

文章编号:1674-2419(2025)03-0291-10

水体中单过硫酸氢钾复合盐氧化还原电位的动态变化以及对水产动物的毒性研究

殷棚¹, 张高峰^{2,3}, 吕峰⁴, 赵海永^{2,3}, 杨辉¹

(1. 扬州大学动物科学与技术学院, 江苏扬州 225009; 2. 江苏永荣生物发展有限公司, 江苏淮安 223003;
3. 扬州渔博士生物科技有限公司, 江苏扬州 225000; 4. 宁夏回族自治区农业勘查设计院, 宁夏银川 750002)

摘 要:单过硫酸氢钾复合盐($K_2SO_4 \cdot KHSO_4 \cdot 2KHSO_5$, 简称 KMPS)作为一种无机过氧化物消毒剂, 具有杀菌消毒、净水增氧等多种功能, 被广泛应用于病害防控、水质调节及水产养殖等领域。为探讨 KMPS 在水环境中氧化还原电位(Oxidation-Reduction Potential, 简称 ORP)的动态变化以及对不同水产动物的急性毒性作用, 实验测定了 KMPS 在不同浓度、时间、pH 值变化下水环境中的 ORP 数值, 并采用静态水生生物急性毒性实验方法开展了 KMPS 对斑马鱼(*Danio rerio*)、异育银鲫(*Carassius auratus gibelio*)、罗氏沼虾(*Macrobrachium rosenbergii*)的急性毒性研究。结果表明, KMPS 进入水环境后, 水体 ORP 与 KMPS 的初始浓度呈正相关, 随后逐渐降低, 具体表现为浓度为 10 mg/L 及以下的 KMPS 实验组 ORP 至 96 h 后逐渐稳定, 50 mg/L 及以上实验组 ORP 在 0 h~4 h 呈上升态势, 后逐渐降低直至 96 h 后趋于稳定; 此外在低浓度组中, 不同 pH 值水环境下酸性水体 ORP 的下降速度快于中性和碱性水体。对于不同的水产动物, KMPS 表现出不同急性毒性效应, 其对斑马鱼、异育银鲫、罗氏沼虾 96 h 半致死质量浓度(LC₅₀)分别为 92.56、147.59、103.12 mg/L, 安全质量浓度(SC)分别为 9.26、14.76、10.31 mg/L; 且急性毒性作用表现在水产动物接触有毒药物后的 48 h 内, 在 48 h~96 h 内几乎不表现毒性作用。该研究为 KMPS 安全应用于水产养殖中提供了一定的理论参考。

关键词:单过硫酸氢钾复合盐(KMPS); 氧化还原电位; 水产动物; 急性毒性

中图分类号:S965

文献标志码:A

单过硫酸氢钾复合盐($K_2SO_4 \cdot KHSO_4 \cdot 2KHSO_5$, 简称 KMPS), 为一种白色结晶性固体的白色粉状固体, 是由硫酸钾、硫酸氢钾组合制备而成的无机强氧化物^[1]。它具有非常强大而有效的非氯氧化能力, 在固体状态下较为稳定, 而在水溶液状态下则极为活泼, 能通过链式反应产生各种高能量、高活性的自由基、新生态氧[O]及其他氧化性物质, 且在水体中, KMPS 很少产生有毒副产物, 因此被广泛用作氧化剂、漂白剂、催化剂、消毒剂和蚀刻剂等用途^[2-5]。

KMPS 于 1992 年由美国杜邦公司首次研制成功, 由于其强大的氧化能力, 被广泛用作消毒剂, 尤其在水产养殖和医院消毒领域表现突出^[6]。KMPS

在水中释放的自由基等活性物质具有穿透力强和体积小的特点, 可迅速扩散至病原体细胞表面, 破坏细胞膜屏障并致相关酶失活^[7]。陈金华^[8]研究了 KMPS 对贝类育苗水体中溶藻弧菌的杀灭效果, 结果显示, 当 KMPS 浓度达到 11 mg/L 时, 达到 99% 的灭菌率; 其浓度超过 13 mg/L 时, 可完全杀灭弧菌。李声平等^[9]的研究表明, 在推荐使用的稀释度(1:80 000、1:160 000、1:320 000)作用下, KMPS 不仅对 4 种致病微生物均具有显著的杀灭效果, 还显著治愈了患有嗜水气单胞菌病的鲫。孙文博等^[10]研究也表明 KMPS 在水产养殖消毒领域的优越性和普适性, 实验结果显示, KMPS 对维氏气单胞菌、嗜水气单胞菌、鳃弧菌等 8 种不同病原菌的杀灭效果

基金项目:江苏省农业自主创新项目(项目编号: CX(21)3159); 扬州大学高端人才青年拔尖人才项目

作者简介:殷棚(2000-), 男, 扬州大学在读硕士生。研究方向为生态毒理学。E-mail: yinpeng2023@163.com

通信作者:杨辉(1988.10-), 副教授。研究方向: 渔业环境与健康养殖。E-mail: huiyang@yzu.edu.cn

不具有特异性,药物浓度达2 mg/L且处理时间超过1.5 h时,其杀菌率均达到100%。

在水产养殖中,KMPS不仅应用于消毒和防治病害,还能改善水产养殖水环境,增加溶解氧,降低COD及亚硝酸盐的含量^[11]。水产养殖中常用的消毒剂主要包括次氯酸盐、高锰酸钾、二氧化氯和碘等,这些消毒剂在应用中均存在一定的局限性。如高锰酸钾,会降低池塘中溶解正磷酸盐浓度,影响浮游植物生长,在高盐度水体的使用中存在较大的安全隐患^[12-13];次氯酸钙则易与有机物发生反应,产生高浓度的有机氯化物,如卤代烃,这些化合物对水生生物具有剧毒,是持久性环境污染物^[14];二氧化氯中有效氯浓度不稳定,影响消毒剂量控制,同时可能对养殖环境造成一定的危害^[15-16]。在杀菌消毒效果方面,相较于上述这些传统消毒剂,KMPS不仅广谱高效、作用迅速且持久,安全性方面对养殖生物相对温和、无有害残留,而且稳定性和使用便利性方面也更好^[17-20]。因此,KMPS被誉为“强氧化性和安全性的完美结合^[5]”。

然而,目前关于KMPS在水环境中氧化性能动态变化的研究较少。氧化还原电位(ORP)能够反映水溶液中的氧化还原状态,其ORP值的大小与水溶液的氧化性呈正相关,ORP值越大,水溶液的氧化性也就越大。因此,该研究旨在分析KMPS在水环境中ORP的动态波动变化,来探讨其在水环境中氧化性能的持久性,以及在不同pH值条件下氧化性能的变化,同时针对KMPS在水产养殖实际应用中安全性的问题,研究了其对几种水产动物的急性毒性效应,以此为水产养殖业中KMPS的科学规范应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用水产动物斑马鱼(*Danio rerio*)和异育银鲫(*Carassius auratus gibelio*)由广东省广州市花都区广州华贸水产养殖有限公司提供,斑马鱼的平均体长为 (1.70 ± 0.20) cm,平均体重为 (0.043 ± 0.011) g;异育银鲫的平均体长为 (2.50 ± 0.20) cm,平均体重为 (0.33 ± 0.072) g;罗氏沼虾(*Macrobrachium rosenbergii*)由江苏高邮丰源水产育苗基地提供,平均体长为 (2.21 ± 0.32) cm,平均体重为 (0.17 ± 0.03) g。实

验用水为曝气3 d后除氯的自来水,水温 (26.0 ± 1.0) °C,pH值7.35~7.43,溶解氧含量保持在5 mg/L以上。养殖期间所用的商品颗粒饵料由福建省厦门市翔安区华普水产开发有限公司提供。

1.2 实验动物的驯养

在实验开始前,从实验用动物中筛选出健康、活力良好且无明显畸形的个体,并在水族箱中进行驯养不少于7 d。驯养期间所用水体与实验用水一致,pH值维持在7左右,水质溶解氧含量保持在5 mg/L以上。在驯养过程中,每日定时投喂购买的商品颗粒饵料,并定期更换养殖用水。当自然死亡率低于2%时,实验动物即可用于正式实验。

1.3 试剂与仪器

单过硫酸氢钾复合盐(含量>50%,紫红色粉末)由江苏永荣生物发展有限公司提供;实验中所使用的氢氧化钠、盐酸等试剂均为分析纯(AR),均购自国药集团化学试剂有限公司。所用仪器包括广西路博环保科技有限公司生产的PCT-407携带型多参数水质测试计,北京华美沃特分析仪器科技有限公司生产的PDO 508便携式溶解氧测定仪,上海天美科学仪器有限公司生产的LS 220 SCS电子分析天平,1.5 L圆形玻璃水槽,5 L方形有机玻璃水槽和增氧泵等。

1.4 实验设计

在容量为1.5 L的圆形玻璃水槽中注入1 L实验用水,随后添加不同量的KMPS,以创建水体中KMPS的初始浓度梯度。初始浓度值分别设置为1.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L、100.0 mg/L和500.0 mg/L,作为KMPS不同浓度下ORP变化实验。在容量为1.5 L的圆形玻璃水槽中注入1 L实验用水,并分别使用稀盐酸、稀氢氧化钠溶液将水体pH值调整为6.5、7.0、8.5,随后添加不同量的KMPS,以创建水体中KMPS的初始浓度梯度,初始浓度值分别为1.0 mg/L、10.0 mg/L、100.0 mg/L,作为KMPS在不同pH值下ORP变化实验。两个实验均在不同时间点(0、1、2、4、6、8、22、24、30、48、72、96和120 h)监测水体中ORP的变化,且都设置一个不添加KMPS的空白对照组。实验浓度设置参照裴丽萍等^[21]针对高铁酸钾ORP测试实验标准具体实施。整个实验重复3次,以获取平行数据,最终实验结果以3次重复实验的平均值及相应的标准差表示,并结合统计分析方法来评估水环境中KMPS浓

度以及 pH 值对其 ORP 随时间变化的动态影响。

KMPS 关于水产动物急性毒性的实验采用静态试验法,具体参照《水和废水监测分析方法(第四版)》进行^[22],采用曝气自来水溶解并稀释 KMPS 调制成实验贮备液。再通过 96 h 的预备实验确定 KMPS 溶液致所有受试生物致死的最低浓度和所有受试生物未致死的最高浓度(即受试生物 100%存活和死亡的浓度),并在此浓度区间选择至少 5 种浓度,构成大概的几何级数,以此选定正式实验浓度组,该实验在该范围内按照等差数列的间距配置 6 个不同系列的实验浓度组。在进行实验之初的 8 h 内,需持续监视并记录受试生物的反应,一旦发现死亡个体应立即移除,接着在随后的 24 h、48 h、72 h 和 96 h 继续观察并记录受试生物的死亡情况。判断实验鱼的死亡标准是:如果实验鱼失去平衡且长时间静止不动,鳃盖停止闭合,以及对外界刺激无反应,即判定该鱼已死亡;判断实验虾死亡标准是:以虾僵直沉底且对外界刺激无反应确定为死亡特征^[23]。选择活力好、体表无伤的健康水产动物作为实验用动物,在实验开始的前 1 天进行禁食,整个实验期间只充氧、不喂食。实验系统,即盛有 4 L 曝气自来水的方形有机玻璃水槽,符合急性毒性实验暴露条件中系统水生生物的最大承载量 1.0 g/L^[24]。正式实验过程如下:

1) KMPS 对斑马鱼的急性毒性效应。将 20 尾健康的受试斑马鱼放入盛有 4 L 曝气自来水的方形有机玻璃水槽中,并加入不同量的 KMPS,使其在水体中浓度分别达到 50、70、90、110、130、150 mg/L,实验进行 96 h,期间做好观察记录;

2) KMPS 对异育银鲫的急性毒性效应。将 10 尾健康的受试异育银鲫放入盛有 4 L 曝气自来水的

方形有机玻璃水槽中,并加入不同量的 KMPS,使其在水体中浓度分别达到 80、100、120、140、160、180 mg/L,实验进行 96 h,期间做好观察记录;

3) KMPS 对罗氏沼虾的急性毒性效应。将 20 尾健康的受试罗氏沼虾放入盛有 4 L 曝气自来水的方形有机玻璃水槽中,并加入不同量的 KMPS,使其在水体中浓度分别达到 50、80、110、140、170、200 mg/L,实验进行 96 h,期间做好观察记录。针对不同受试生物的急性毒性实验,每个浓度都设置 3 个平行组,同时设立空白对照组。

1.5 数据处理

评估 KMPS 对受试生物的急性毒性效应,采用 WPS Office 进行数据统计和处理,并借助 SPSS 软件开展实验结果的显著性差异分析,其中 P 值 <0.05 意味着存在显著差异, P 值 <0.01 则表明差异极其显著。此外还借助 SPSS 软件 Probit 拟合回归方程,分析浓度的 95%置信限度,进而得到 KMPS 对各受试生物的半致死浓度(LC_{50})和安全质量浓度(SC),其中安全质量浓度(SC)的计算公式如下。

$$SC = 0.1 \times 96 \text{ h } LC_{50}$$

2 结果与分析

2.1 水环境中不同浓度 KMPS 的 ORP 动态变化

水环境中不同浓度 KMPS 的 ORP 随时间而产生动态变化的结果,见图 1。双变量 Pearson 检验结果显示,水体中 KMPS 的 ORP 数值与其初始浓度呈正相关($r=0.860, P<0.05$),1 mg/L 浓度的 KMPS 的 ORP 为 580 mV,50 mg/L 浓度的 KMPS 的 ORP 为 708 mV,而 500 mg/L 浓度的 KMPS 的 ORP 为 849 mV,表明 KMPS 浓度高低与其水溶液氧化能力呈正相关,高浓度的 KMPS 水溶液具有更强的氧化能力。

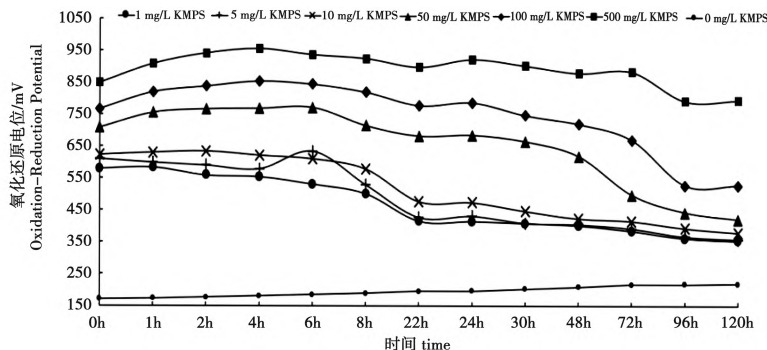


图 1 水环境中不同浓度 KMPS 的 ORP 随时间的动态变化

Fig. 1 Dynamic changes in ORP over time for different concentrations of KMPS in the aqueous environment

整个实验过程中,除空白对照 0 mg/L KMPS 浓度组的 ORP 随时间而缓慢增加外,各组 ORP 都随着时间的推移逐步下降。其中浓度为 10 mg/L 及以下的 KMPS 实验组,其 ORP 下降到 380 mV 左右时便开始趋于稳定,变化不再显著,达到该平衡状态所用时间为 96 h~120 h;而对于 50 mg/L 及以上的各个浓度组,其 ORP 在实验开始后的 1 h~4 h 内呈现上升势态,其中 500 mg/L 浓度组的 ORP 能够达到 955 mV,相较于初始值上升了 12.45%;随着时间不断推进,高浓度组的 ORP 在抵达峰值后开始降低,其中 50 mg/L 浓度的实验组在 48 h 左右开始急剧下降,直到 96 h 后才开始缓慢下降;而 100 mg/L 及以上实验组 ORP 在大概在 72 h 时下降速度加快,到 96 h 后下降速度缓慢,开始趋于稳定。KMPS 浓度越高,其 ORP 达到稳定时的值就越大;而低浓度组,即包括 10 mg/L 以下浓度实验组在趋于稳定时,其 ORP 值达到一个稳定值,即 360 mV 左右。整体看来,无论是 1 mg/L 实验组,还是 500 mg/L 实验组,达到逐渐平衡的状态所用时间为 96 h~120 h,其中浓度为 50 mg/L 及以下的 KMPS 实验组在 120 h 处的 ORP 相较于初始 ORP 值下降了 40% 左右,100 mg/L 实验组 ORP 下降了 31.29%,而最高浓度组 500 mg/L 的实验组仅下降了 6.48%,这说明 KMPS 水溶液的浓度越高,其 ORP 达到稳定值,保持有效氧化能力的时间就越长。颜色方面,随着 KMPS 浓度的提升,其水溶液也逐渐从浅粉色转变为深粉红色,随着时间的推移,各浓度组的 KMPS 水

溶液颜色也逐渐褪去,低浓度组水溶液开始趋于无色澄清,而高浓度组水溶液逐渐由深粉红色转变为浅粉红色。总的来看,KMPS 的浓度越高,其水溶液颜色也就越深,维持溶液颜色的时间也越持久。总之,这意味着在生产实践中,使用浓度较高的 KMPS 制成储备液能维持较长的一段时间,对于实际生产操作是相当有益的。

2.2 不同水质 pH 值对 KMPS 的 ORP 影响

不同水质 pH 值对 KMPS 的 ORP 影响结果,见表 1。双变量 Pearson 检验结果显示,水体中不同浓度 KMPS 在 0 h 处的初始 ORP 值与其不同水质 pH 值呈负相关($r = -0.815, P < 0.05$),在 48 h 处的 ORP 值与其不同水质 pH 值呈负相关($r = -0.628, P < 0.05$),说明 KMPS 维持氧化能力与水环境 pH 值之间存在一定的相关性。在整个实验过程中,浓度为 1 mg/L 和 10 mg/L 的 KMPS 水溶液的 ORP 值在前 22 h 变化较大,而在 30 至 48 h 内趋于稳定,约为 400 mV。不同的是浓度为 100 mg/L 的 KMPS 水溶液在整个实验的 48 h 内,ORP 值呈现出先缓慢上升后缓慢下降的趋势,即使在不同 pH 值条件下,ORP 值的变化幅度也不明显。具体而言,高浓度组(100 mg/L)的 KMPS 水溶液在不同 pH 值条件下的 ORP 值降幅大致相同,分别为 1.63%、3.03%和 1.54%。而低浓度组(1 mg/L 和 10 mg/L)的 KMPS 水溶液在中性和碱性水中的 ORP 值降幅大致相同,约为 26%,在酸性水中的降幅稍高,约为 35%。

表 1 不同水质 pH 值对 KMPS 的 ORP 的影响

Tab. 1 Effects of different pH values of water quality on ORP of KMPS

实验时间/h Experiment Duration	pH 值=6.5 时的 ORP/mV ORP (mV) at pH 6.5			pH 值=7.0 时的 ORP/mV ORP (mV) at pH 7.0			pH 值=8.5 时的 ORP/mV ORP (mV) at pH 8.5		
	1mg/L	10mg/L	100mg/L	1mg/L	10mg/L	100mg/L	1mg/L	10mg/L	100mg/L
0	608	656	800	541	584	714	528	573	712
1	616	659	827	542	581	728	524	562	744
2	592	650	841	515	566	738	506	547	739
4	578	640	848	490	545	733	474	541	752
6	565	614	859	473	515	749	472	518	762
8	527	593	833	448	488	744	439	484	748
22	460	488	819	432	434	733	448	472	740
24	449	477	832	434	447	737	428	445	741
30	413	428	804	439	432	723	434	443	722
48	405	412	787	402	425	692	395	412	701

在 1.0 mg/L 浓度组中,22 h 内 pH 值=6.5 组、pH 值=7.0 组和 pH 值=8.5 组中,ORP 的下降值分别 148 mV、109 mV 和 80 mV,即 pH 值越低,该浓度下的 KMPS 的 ORP 下降得越快。这表明在酸性水环境下,低浓度 KMPS 的氧化能力维持效果不如中性和碱性水环境。KMPS 在水溶液中 ORP 值的高低以及维持主要依赖于自身分解产生的羟基自由基和硫酸根自由基数量的大小,在反应初期,由于溶液中存在较多的未反应的 KMPS,通过不断分解产生新的自由基,使得溶液的 ORP 值缓慢上升;随着反应的进行,自由基逐渐消耗,ORP 值开始缓慢下降。酸性环境会加速低浓度 KMPS 的分解,使得自由基更快地消耗,且在酸性条件下,自由基更容易与环境中的某些物质发生反应,自由基的进一步消耗,导致 ORP 值降幅更大;而在中性和碱性环境中,KMPS 的分解相对较慢,自由基消耗相对较少,所以 ORP 值降幅相对较小。此外还由于高浓度的 KMPS 能够提供相对稳定的自由基来源,所以在不同 pH 条件下,ORP 值的变化幅度相对较小。这有利于 KMPS 在实际生产应用中面对 pH 多变的池塘也能发

挥出稳定的氧化性能,体现了 KMPS 的广谱性。

2.3 KMPS 对斑马鱼、异育银鲫和罗氏沼虾的急性毒性效应

KMPS 对斑马鱼、异育银鲫和罗氏沼虾的急性毒性实验结果,见表 2~表 4。在斑马鱼的 96 h KMPS 急性毒性实验中,结果如下:在对照组和 50 mg/L 浓度的 KMPS 实验组中,斑马鱼均存活且活动未受影响。当浓度升至 70 mg/L 时,实验开始 24 h 后首次出现死亡,之后无进一步死亡,96 h 结束时死亡率为 5%。在 90 mg/L 浓度下,24 h 时死亡率为 6%,48 h 时升至 30%,随后保持稳定,96 h 时死亡率仍为 30%。在 110 mg/L 浓度组,斑马鱼在实验开始 3 h 后出现死亡,48 h 时死亡率达到峰值 95%。在 130 mg/L 和 150 mg/L 浓度组,斑马鱼分别在实验开始后 3 h 和 2 h 出现死亡,并在 24 h 内全部死亡。根据这些数据,可以计算出 KMPS 对斑马鱼在 24 h、48 h、72 h 和 96 h 的 LC_{50} 分别为 96.35 mg/L、92.56 mg/L、92.56 mg/L 和 92.56 mg/L。同时,其 SC 被确定为 9.26 mg/L。

表 2 KMPS 对斑马鱼的急性毒性效应
Tab.2 Acute toxicity effects of KMPS on *Danio rerio*

实验组别 Experimental Groups	单过硫酸氢钾 复合盐/(mg/L) potassium monopersulfate composite salt	浓度对数 logarithm of concentration	受试斑马鱼死亡率/% Mortality Rate of the Tested <i>Danio rerio</i>			
			24 h	48 h	72 h	96 h
对照组 Control group	0	—	0	0	0	0
I	50	1.80	0	0	0	0
II	70	1.85	5	5	5	5
III	90	1.90	6	30	30	30
IV	110	1.95	9	95	95	95
V	130	2.00	100	100	100	100
VI	150	2.05	100	100	100	100
回归方程 regression equation			14.52X~28.74	16.49X~32.28	16.49X~32.28	16.49X~32.28
LC_{50} /(mg/L)			96.35	92.56	92.56	92.56
95%可信限 95% confidence interval			81.41~111.93	87.10~98.03	87.10~98.03	87.10~98.03
安全浓度/(mg/L) safe concentration				9.26		

在对异育银鲫进行的 96 h KMPS 急性毒性实验中,结果如下:在 80 mg/L、100 mg/L 和 120 mg/L 的浓度下,用药后的异育银鲫活动正常,且在 96 h 内未出现死亡现象。然而,在 140 mg/L 的浓度下,用药后的异育银鲫在 24 h 时开始死亡,至 96 h 时死亡率达到 20%。当浓度升至 160 mg/L 时,异育银鲫在用药后的 8 h 开始死亡,24 h 时死亡率达到最

高的 90%。在 180 mg/L 的浓度组中,异育银鲫在用药后的 2 h 开始死亡,并在 8 h 内全部死亡。对照组的异育银鲫在 96 h 内均存活。由表 3 可知,KMPS 对异育银鲫在 24 h、48 h、72 h 和 96 h 的 LC_{50} 分别为 154.95 mg/L、149.61 mg/L、149.61 mg/L 和 147.59 mg/L,而 SC 则为 14.76 mg/L。

表 3 KMPS 对异育银鲫的急性毒性效应
Tab. 3 Acute toxicity effects of KMPS on *Carassius auratus gibelio*

实验组别 Experimental Groups	单过硫酸氢钾 复合盐/(mg/L)	浓度对数 logarithm of concentration	受试异育银鲫死亡率/% Mortality rate of tested <i>Carassius auratus gibelio</i>			
	potassium monopersulfate composite salt		24 h	48 h	72 h	96 h
对照组 Control group	0	—	0	0	0	0
I	80	2.14	0	0	0	0
II	100	2.16	0	0	0	0
III	120	2.18	0	0	0	0
IV	140	2.20	10	10	10	20
V	160	2.22	50	90	90	90
VI	180	2.24	100	100	100	100
回归方程 regression equation			22.10X~48.71	44.20X~96.14	44.20X~96.14	36.61X~79.41
LC ₅₀ /(mg/L)			154.95	149.61	149.61	147.59
95%可信限 95% confidence interval			145.40~164.67	142.62~156.84	142.62~156.84	139.88~155.34
安全浓度/(mg/L) safe concentration			14.76			

在对罗氏沼虾进行的 96 h KMPS 急性毒性实验中,结果如下:不同浓度下的罗氏沼虾表现出不同的反应。在 50 mg/L 浓度组中,罗氏沼虾在用药后活动正常,并且在接下来的 96 h 内均未出现死亡现象。随着浓度的增加,罗氏沼虾的存活率逐渐下降。在 80 mg/L 浓度下,罗氏沼虾在用药后的 8 h 开始死亡,24 h 死亡率达到 10%,并在 96 h 时累积至 20%。当浓度升至 110 mg/L 时,罗氏沼虾在用药后的 5 h 即开始死亡,24 h 死亡率达到 50%,并在 96

h 时累积至 60%。在 140 mg/L 浓度下,罗氏沼虾在用药后的 5 h 开始死亡,并在 24 h 时达到最高死亡率 80%。在 170 mg/L 和 200 mg/L 的高浓度组中,罗氏沼虾均在用药后的 3 h 开始死亡,分别在 48 h 和 24 h 内全部死亡。对照组的罗氏沼虾在 96h 内均保持存活。

通过表 4 可知,KMPS 对罗氏沼虾在 24 h 的 LC_{50} 为 112.12 mg/L,在 48 h、72 h 和 96 h 的 LC_{50} 均为 103.12 mg/L,而 SC 为 10.31 mg/L。

表 4 KMPS 对罗氏沼虾的急性毒性效应
Tab. 4 Acute Toxicity Effects of KMPS on *Macrobrachium rosenbergii*

实验组别 Experimental Groups	单过硫酸氢钾 复合盐/(mg/L)	浓度对数 logarithm of concentration	受试罗氏沼虾死亡率/% Mortality rate of tested <i>Macrobrachium rosenbergii</i>			
	potassium monopersulfate composite salt		24 h	48 h	72 h	96 h
对照组 control group	0	—	0	0	0	0
I	50	1.90	0	0	0	0
II	80	2.00	10	20	20	20
III	110	2.10	50	60	60	60
IV	140	2.20	80	80	80	80
V	170	2.30	90	100	100	100
VI	200	2.40	100	100	100	100
回归方程 regression equation			7.94X ~ 16.31	6.98X ~ 14.08	6.98X ~ 14.08	6.98X ~ 14.08
LC ₅₀ /(mg/L)			112.12	103.12	103.12	103.12
95%可信限 95% confidence interval			95.43 ~ 127.04	87.16 ~ 117.21	87.16 ~ 117.21	87.16 ~ 117.21
安全浓度/(mg/L) safe concentration				10.31		

在 96 h 的急性毒性实验中, KMPS 对同为鱼类的斑马鱼和异育银鲫的急性毒性反应表现相似, 在各自实验高浓度组暴露后, 均显现出包括游动减缓、侧翻、仰游行为增加、呼吸加深以及鳃盖显著张开等毒性反应。而罗氏沼虾在高浓度组暴露后的急性毒性反应表现为初期游动异常活跃, 经过短暂的兴奋期后转为游动迟缓、活力下降, 直至最终僵硬并沉入水底, 对外界刺激失去反应等。值得注意的是, KMPS 对这三种水产动物的急性毒性效应主要集中在各自实验高浓度组暴露后的前 48 h 内, 之后急性毒性效应基本消失, 这一点从这三种水产动物各自的 LC₅₀ 数据上得到印证, 具体表现为 48 h、72 h 和 96 h 的 LC₅₀ 相近。

KMPS 在实际应用中需要考虑其强氧化性带来的对水产动物的急性毒性, 通过这几种水产动物对 KMPS 的急性毒性实验, 利于我们在生产中更好地去安全使用。

3 讨论

KMPS 具有很强的杀菌作用, 且低毒、广谱和高

效^[25], 这都得益于其本身持续的氧化能力。翟燕青等研究指出, KMPS 泡腾片消毒效力能够持续 15 d 以上, 这体现 KMPS 的持续消毒效力^[26]; 李声平等^[9]研究指出, KMPS 的杀菌效果会受到有机物、pH 值、温度等因素的影响, 这可能引起 KMPS 持续氧化能力的改变。在水产养殖的生产过程中, pH 值是一个不可忽略的因素, 池塘中的 pH 值常常会出现日波动或季节性波动, 变化幅度可超过 3.5, 这极大地影响了池塘改良剂的正常使用^[27-28]。为此, 该论文探讨了不同浓度 KMPS 在水环境中 ORP 的长时间动态变化以及不同 pH 值水环境下其 ORP 的动态变化, 具体展现了 KMPS 维持氧化能力与其浓度和水环境 pH 值之间的关系, 这为 KMPS 在实际应用中提供了更为可靠的理论依据。

KMPS 较高的 ORP 值得益于其在分解过程中不断产生的羟基自由基和硫酸根自由基, 这两种自由基均具有较高的 ORP 值(羟基自由 2.8 mV, 硫酸盐自由基 2.6 mV)^[29]。研究发现, 羟基自由基与硫酸根自由基均受 pH 值较大的影响, 且在偏酸性环

境下其反应活性更高^[30-32]。这也导致了 KMPS 水溶液在不同 pH 值条件下会表现出不同的 ORP 值,且随着时间的变化,其 ORP 值变化幅度差异也较大。这与其他水产常用消毒剂表现类似,研究发现,pH 值对氯消毒过程的有效性有很大影响,无论是游离氯还是一氯胺消毒,消毒效果都与 pH 值密切相关^[33-35]。pH 值对高锰酸钾也具有显著影响,酸性条件下其氧化还原电位升高,氧化性增强;而中性条件时则较稳定;碱性条件下氧化能力减弱^[36-37]。

KMPS 近年来被广泛应用于水产养殖中,除了病害防治,还能起到改底、调水、控藻等作用^[38-39],然而在水体中有机物较多和消毒剂投加量较大时,KMPS 使用时仍具有一定安全风险^[40],但此方面研究尚少,因此有必要开展 KMPS 对水产动物急性毒性效应的评估。本实验所得 KMPS 对斑马鱼、异育银鲫和罗氏沼虾的 96 h LC₅₀ 分别为 92.56 mg/L、147.59 mg/L 和 103.12 mg/L,其中对斑马鱼的 SC 为 9.26 mg/L,远高于高锰酸钾的 1.07 mg/L^[41],低于高铁酸钾的 12.37 mg/L^[21];对异育银鲫的 SC 为 14.76 mg/L,远高于菌氨清的 0.139 mg/L^[42],也远高于硫酸铜和硫酸亚铁合剂的 0.94 mg/L^[43];对罗氏沼虾的 SC 为 10.31 mg/L,远高于溴氯海因的 0.53 mg/L^[44],也远高于复合二氧化氯的 0.32 mg/L^[45]。本研究表明,KMPS 与市面上常见的高锰酸钾、二氧化氯等水产消毒剂相比,其对斑马鱼、异育银鲫和罗氏沼虾这三种水产动物表现出更具低毒的特性,当然其差异也与试受动物的规格大小、耐受性以及环境条件等因素相关,但本研究在一定程度上也为 KMPS 同时具备高效杀菌能力和低毒特性提供了有效依据。总之,KMPS 作为一种高效广谱且高安全性的多功能消毒剂,在水产养殖中的应用前景十分广阔,但目前关于 KMPS 在水产领域的系统性研究仍显不足,亟待加强。

4 结论

1) KMPS 在进入水环境后,其浓度直接影响水体的 ORP 水平,浓度越高则 ORP 也越高;随着时间推移,ORP 值在 72~96 h 内逐渐降至最低点并趋于

稳定。水环境不同 pH 值对 ORP 也会产生影响,尤其在低浓度条件下,酸性水体中 ORP 下降速度较中性和碱性水体更快。

2) KMPS 对各种水产动物表现出不同急性毒性效应,对斑马鱼、异育银鲫和罗氏沼虾的 96 h 的 LC₅₀ 分别为 92.56、147.59 和 103.12 mg/L,SC 分别为 9.26、14.76、10.31 mg/L,其毒性主要集中在接触染毒后的 48 h 内,而在 48 h~96 h 期间,该药物对受试生物几乎不产生毒性影响。

参考文献:

- [1] 张星,姚吉伦,徐文思,等. 过硫酸氢钾在水处理中的应用研究进展[J]. 化学与生物工程,2018,35(2):8-14.
- [2] 宋海鹏,余姜. 复合过硫酸氢钾系列产品在水处理和水产养殖中的应用[J]. 当代水产,2014,39(9):60-61.
- [3] 严晓玲. 消毒剂过硫酸氢钾复合盐性能的实验研究[J]. 中国卫生检验杂志,2007,17(4):631-632+679.
- [4] 阳艳林,于洪忠,徐辉. 过硫酸氢钾复合消毒剂杀菌效果观察[J]. 中国消毒学杂志,2008,25(2):150-152.
- [5] SU Xiaowei,D'SOUZA D H. Inactivation of human norovirus surrogates by benzalkonium chloride, potassium peroxymonosulfate, tannic acid, and gallic acid [J]. Foodborne Pathogens and Disease,2012,9(9):829-834.
- [6] 王欣舒,吴明松,刘宇鹤,等. 单过硫酸氢钾复合盐的消毒研究与应用进展[J]. 无机盐工业,2021,53(4):32-37.
- [7] PAETZOLD S C, DAVIDSON J. Aquaculture fouling: Efficacy of potassium monopersulphonate triple salt based disinfectant (virkon © aquatic) against ciona intestinalis [J]. Biofouling, Taylor & Francis, 2011,27(5/6):655-665.
- [8] 陈金华. 过硫酸氢钾对贝类育苗水体中溶藻弧菌的杀灭效果[J]. 福建畜牧兽医,2024,46(1):24-29.
- [9] 李声平,董靖,杨移斌,等. 过硫酸氢钾复合物粉对 4 种常见水产病原微生物的杀灭效果[J]. 南方水产科学,2023,19(4):148-157.
- [10] 孙文博,章志强,李庆,等. 过硫酸氢钾复合盐粉对水产病原菌的杀灭效果[J]. 水产养殖,2024,45(1):33-36+62.
- [11] 唐兴刚,魏文康,罗胜军,等. 过硫酸氢钾复合物在畜牧水产中的应用研究进展[J]. 中国兽药杂志,2020,54(8):73-79.
- [12] WILKINSON S. The use of lime, gypsum, alum and potas-

- sium permanganate in water quality management[J]. *Aquaculture Asia*, 2002, 7.
- [13] MARECAUX E. Effects of Potassium Permanganate on the Sailfin Molly, *Poecilia latipinna*, at Varying Salinity Levels [C]. New York: IAAAM Annual Conference, 2006.
- [14] EMMANUEL E, KECK G, BLANCHARD J M, et al. Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater [J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 891–900.
- [15] TANG Yawen, ZHANG Huajun, YAN Jiaojiao, et al. Assessing the efficacy of bleaching powder in disinfecting marine water: Insights from the rapid recovery of microbiomes[J]. *Water Research*, 2023, 241: 120136.
- [16] YIM J H, SONG K Y, KIM H, et al. Effectiveness of calcium hypochlorite, quaternary ammonium compounds, and sodium hypochlorite in eliminating vegetative cells and spores of *Bacillus anthracis* surrogate [J]. *Journal Of Veterinary Science*, 2021, 22(1): e11.
- [17] FENG Shanshan, YU Changyou, GUO Shilin, et al. Design spherical particles of potassium peroxydisulfate compound salt with high stability and good powder properties via an agglomeration–dissolution mechanism[J]. *Particuology*, 2023, 80: 157–169.
- [18] 何光亮, 王艳秋, 赵薇, 等. 单过硫酸氢钾复合盐消毒相关性性能研究与应用进展[J]. *中国消毒学杂志*, 2024, 41(11): 859–863.
- [19] 贾冰婵. 河蟹池塘养殖底泥污染特征与底质改良模拟研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2023.
- [20] 李亚格. 二氧化氯和单过硫酸氢钾复合盐消毒粉在大型综合医院污水消毒中的应用对比分析[J]. *黑龙江环境通报*, 2023, 36(3): 160–162.
- [21] 裘丽萍, 吴伟. 水体中高铁酸钾氧化还原电位的动态变化以及对鱼类的毒性研究[J]. *中国农学通报*, 2012, 28(26): 99–104.
- [22] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [23] 纪鹏, 许文静, 敖士齐, 等. 辛硫磷对罗氏沼虾的毒性效应研究[J]. *水产学杂志*, 2024, 37(1): 52–59.
- [24] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. 化学品: 鱼类急性毒性实验: GB/T 27861—2011 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [25] 毛颖, 邢华. 过硫酸氢钾复合盐在水产病害防治中的应用[J]. *科学养鱼*, 2019(11): 43–44.
- [26] 翟燕青, 贺文庆, 江俊. 一种过硫酸氢钾复合盐消毒剂消毒效力持续时间研究[J]. *国外畜牧学(猪与禽)*, 2017, 37(1): 54–55.
- [27] 陈颜锋, 游小艇. 淡水池塘 pH 值调控技术[J]. *水产养殖*, 2018, 39(8): 26–28.
- [28] 陆羚子, 王岩, HASAN M M. pH 水平和昼夜变化对池塘养殖凡纳滨对虾成活率的影响[J]. *水产学报*, 2020, 44(7): 1086–1099.
- [29] PARTHENIDIS P, EVGENIDOU E, LAMBROPOULOU D. Landfill leachate treatment by hydroxyl and sulfate radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53: 103768.
- [30] AN Zexiu, YANG Dongchen, LI Mingxue, et al. Hydroxylation of some emerging disinfection byproducts (DBPs) in water environment: Halogenation induced strong pH-dependency [J]. *Journal of hazardous materials*, 2023, 452: 131233.
- [31] ZHONG Xuewen, LIU Fang, WU Pan, et al. Production of Hydroxyl Radicals from Oxygenation of Simulated Acid Mine Drainage in Presence of Extracellular Polymers Substances [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2022, 109: 771–775.
- [32] 廖海涛, 钟捷, 辛灿辉, 等. 硫酸根自由基高级氧化技术处理有机废水研究[J]. *广东化工*, 2019, 46(5): 179–181 + 175.
- [33] CARVAJAL G, ROSER D J, Sisson S A, et al. Bayesian belief network modelling of chlorine disinfection for human pathogenic viruses in municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2017, 109: 144–154.
- [34] FUKUZAKI S, URANO H, YAMADA S. Effect of pH on the Efficacy of Sodium Hypochlorite Solution as Cleaning and Bactericidal Agents [J]. *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, 2007, 58(8): 465–469.
- [35] SON H B, BAE W B, JHEE K H. Enhanced Antibacterial Activity of Sodium Hypochlorite under Acidic pH Condition [J]. *Microbiology and Biotechnology Letters*, 2022, 50(2): 211–217.
- [36] WANG Yufen, ZHENG Kaixin, GUO Haixiao, et al. Potassium permanganate-based advanced oxidation processes for wastewater decontamination and sludge treatment: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452(3): 139529.

- [37] ZHAO He, WANG Liang, ZHANG Hongwei, et al. Effect of potassium permanganate dosing position on the performance of coagulation/ultrafiltration combined process [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26: 89–95.
- [38] 林继仁. 过硫酸氢钾在水产养殖中的应用[J]. 渔业致富指南, 2017(3): 27–28.
- [39] 赵海永. 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)[J]. 当代水产, 2022, 47(9): 72–74.
- [40] 敖秀玮, 李豪杰, 刘文君, 等. 单过硫酸氢钾复合粉在饮用水消毒过程中的副产物生成特性及遗传毒性变化[J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4241–4246.
- [41] 胡秀彩, 边延峰, 周捷, 等. 四种药物对斑马鱼急性毒性实验[J]. 水产养殖, 2012, 33(1): 43–47.
- [42] 蒋文青, 张可, 叶更新, 等. 菌氨清的杀菌效果及对鲫鱼的急性毒性研究[J]. 水产养殖, 2021, 42(9): 12–16.
- [43] 汤江山, 王湘华, 李绍明. 四种常用渔药对异育银鲫“中科5号”鱼种急性毒性研究[J]. 当代水产, 2019, 44(8): 76–77.
- [44] 彭菲, 徐宾朋, 施伟达, 等. 溴氯海因对罗氏沼虾幼体的急性毒性研究[J]. 科学养鱼, 2021(1): 53–54.
- [45] 韦木莲. 复合二氧化氯对罗氏沼虾的急性毒性实验[J]. 农民致富之友, 2015(16): 282+274.

The dynamic changes of oxidation–reduction potential of KMPS in aquatic environments and its toxicity study on aquatic animals

YIN Peng¹, ZHANG Gaofeng^{2,3}, LYU Feng⁴, ZHAO Haixiong^{2,3}, YANG Hui¹

(1. College of Animal Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225000, Jiangsu China; 2. Jiangsu Yongrong Biotechnology Co., Ltd., Lianyungang 222062, Jiangsu China; 3. Yangzhou Fish Doctor Biotechnology Co., Ltd., Yangzhou 225000, Jiangsu China; 4. Taizhou Aquatic Technology Guidance Station, Taizhou 225300, Jiangsu China)

Abstract: Potassium monopersulfate compound ($K_2SO_4 \cdot KHSO_4 \cdot 2KHSO_5$, abbreviated as KMPS), as an inorganic peroxide disinfectant, exhibits multiple functionalities such as sterilization, disinfection, water purification, and oxygenation, and is widely applied in disease prevention, water quality regulation, and aquaculture. This study aimed to investigate the dynamic changes of oxidation–reduction potential (ORP) in aquatic environments induced by KMPS and its acute toxicity effects on different aquatic animals. Experiments were conducted to measure ORP values under varying KMPS concentrations, exposure times, and pH conditions. Additionally, static acute toxicity tests were performed to assess the effects of KMPS on zebrafish (*Danio rerio*), gibel carp (*Carassius auratus gibelio*), and *Macrobrachium rosenbergii*. The results revealed that after KMPS introduction into water, ORP initially correlated positively with KMPS concentration but gradually declined over time. In groups with ≤ 10 mg/L KMPS, ORP stabilized after 96 hours, whereas in groups with ≥ 50 mg/L KMPS, ORP increased during 0–4 hours before decreasing and stabilizing by 96 hours. In low-concentration groups, ORP declined faster in acidic water compared to neutral or alkaline conditions. KMPS exhibited varying acute toxicity across species: the 96 h median lethal concentrations (LC_{50}) for zebrafish, gibel carp, and *Macrobrachium rosenbergii* were 92.56, 147.59, and 103.12 mg/L, respectively, with corresponding safety concentrations (SC) of 9.26, 14.76, and 10.31 mg/L. Acute toxicity primarily manifested within 48 hours of exposure, with negligible effects observed between 48 hours–96 hours. This study provides theoretical insights for the safe application of KMPS in aquaculture.

Keywords: potassium monopersulfate compound (KMPS); oxidation–reduction potential (ORP); aquatic animals; acute toxicity