

水产用过硫酸氢钾复合盐真、假鉴别方法的探讨

■ 赵海永 (连云港永荣生物科技有限公司)

在水产养殖行业，过硫酸氢钾复合盐的应用越加广泛，从底改产品至解毒产品，再到杀菌产品，其效果都得到了很好的反馈。但过硫酸氢钾复合盐的真、假问题一直困扰着养殖户、经销商甚至一些推广真品的公司，而且近几年，劣币驱逐良币的现象正有所发生，主要的原因还在于检测的方法很难推广，一些小技巧也不能一锤定音，甚至很多养殖户连这些小技巧都不知道！为了更好的推广过硫酸氢钾复合盐真品，作者特别对一些检测方法和一些小技巧做了总结，希望这些总结能帮助养殖户擦亮双眼，寻找到过硫酸氢钾复合盐真品。

1 水产用过硫酸氢钾复合盐简介

1.1 三个小概念

首先，我们要从概念上对水产用过硫酸氢钾复合盐进行了解，请看以下表格：

表1 三个小概念

概念	解释
过硫酸氢钾/过一硫酸氢钾	是一种无机过氧化物，具有强氧化性。缩写 PMS，吸潮或溶于水中会迅速分解为氧气和硫酸钾，因此工业上并不存在 PMS 单剂。
单过硫酸氢钾复合盐	分子式：2KHSO ₅ ·KHSO ₄ ·K ₂ SO ₄ ，通用缩写：KMPS 或 PMPS，稳定，是一种三合盐。但水产上不能直接使用，因为氧化性还是太强。
过硫酸氢钾复合盐	将单过硫酸氢钾复合盐与其他物质复配，减缓单过的氧化性，增强其稳定性及杀菌效果，可用于水产养殖或者其他行业。

1.2 生产工艺

从表1中，我们可以得知，目前过硫酸氢钾是无法单独生产，我们通过大规模生产得到的产品都是单过硫酸氢钾复合盐，基本的生产工艺如图1。



图1 过硫酸氢钾复合盐的简略生产工艺图

图中的卡罗酸是单过硫酸氢钾复合盐生产必不可少的一个原料，而卡罗酸的纯品则是一种超强酸，可以溶解包括金子在内的几乎一切金属。一种超强酸和强碱（碳酸钾）的反应产物是偏酸性的，实际上单过硫酸氢钾复合在25℃时，1%的水溶液pH值为2.3，而且其在酸性环境下效果会更好，因此我们水产用的过硫酸氢钾底改片以及其他解毒或者杀菌产品，其pH值一定是偏酸性的，如果为碱性，则一定为假货了。

1.3 在水产上的基本应用

目前，过硫酸氢钾复合盐在水产上的应用主要集中在三个方面：改底、解毒、杀菌。

表2 过硫酸氢钾复合盐在水产上的应用

概念	解释
改底产品	改底产品多为片状，含量从10%-30%不等，多为缓释类型，在底改片缓慢溶解的过程中，底改片周边的小环境会得到一定改善。
解毒产品	解毒产品则多为粉状，一般在氨氮、亚硝酸盐、硫化氢等指标过高时使用
杀菌产品	杀菌产品基本为50%含量的产品，目前市面上有两种剂型，一种为粉剂，一种为泡腾片，后者的生产有一定难度。

目前来说，水产用过硫酸氢钾复合盐在水产上的应用最为广泛的是在底改方面，而底改产品也是造假的重灾区，而解毒产品及杀菌产品，因为配方及价格原因，大部分厂是不生产的。

2 水产用过硫酸氢钾复合盐的真、假检测方法

为什么过硫酸氢钾复合盐的造假如此疯狂呢，主要还在于过硫酸氢钾复合盐的检测方法不具有唯一性，比如最常用的碘化钾检测方法是可检测有效氯含量，也可以检测活性氧含量，但这个检测方法并不能区分是不是过硫酸氢钾，实际上过硫酸钠、过硼酸钠、氯制剂也一样可以得到检测结果。

为了更好的了解一些检测方法，我们将从多个方面探讨这个问题，为此我们要去了解过硫的一般配方差异，同时探讨科研所用的检测方法，最后我们再探讨养殖户可以用的检测小技巧。

2.1 过硫酸氢钾复合盐的配方差异

过硫酸氢钾复合盐底改片常见的配方可以分为三种：真原料好配方、真原料差配方、其他原料，这三种配方之间的

一些表现如表3:

表3 过硫酸氢钾复合盐的三种配方

概念	表现
真原料、好配方	1、不含其他强氧化剂，以单过硫酸氢钾复合盐做为主原料。 2、基本表现：不涨袋，几乎没有氯味，余氯对比检测低。 3、稳定性增强、杀菌效果增强、刺激性缓释
真原料、差配方	1、真过硫，但配方不行，表现为：涨袋、氯气味重，余氯对比检测较高。 2、或者用少量过硫，搭配其他强氧化剂复配。
其他原料	1、采用过硫酸钠、过硼酸钠、亚氯酸钠等原料代替过硫酸氢钾，甚至直接用其他氯制剂冒充。 2、氧化能力特别强，刺激性很大。

在知道这三种配方，并且知道配方的一些表现差异之后，我们再来探讨以下一些检测方法：

2.2 过硫酸氢钾复合盐一锤定音法

过硫酸氢钾复合盐的检测有没有一锤定音的方法？如果从科研的角度，肯定是有的，比如采用液相色谱法，再配合质谱法，就可以判定产品的成份和基本含量了。

另外，可以通过CuO/过硫酸氢钾体系催化氧化苯酚来检测过硫酸氢钾复合盐产品，或者通过过硫酸氢钾复合盐参与的有机反应，能把过硫酸氢钾复合盐产品与其他氧化剂做出区分。

也可以选择EDX（X射线能量光谱仪）分析法，当然也可以选择使用XRF（核磁共振波谱分析仪）、FTIR（红外光谱分析）、XRD（X射线荧光光谱仪）进行钾离子的定性分析，通过直接分析产品中是否含有钾离子从而辅助判断产品真假。

但是这些方法在养殖户或者经销商那里很难实现，而且费用也非常的高，几乎没有办法去推广。

2.3 过硫酸氢钾复合盐综合鉴别法

在了解上述一些知识后，我们可以针对当前真、假过硫酸氢钾复合盐配方之间的原料差异做一些有针对性的鉴别，这些鉴别方法要符合简便及可操作两个要求，从而可以让养殖户或者经销商进行初步鉴别。

首先，综合鉴别法有一个原则，即鉴别过硫酸氢钾底改片绝不能只用一种方法进行，一定要用至少2种或者以上的方法进行综合鉴别，而且建议可以一次性鉴别多个产品，通过对比，也能得出一些差异性的结果，从而让鉴别的结果更准确一些。

以下则为鉴别真、假过硫酸氢钾复合盐的一些实用小技巧：

2.3.1 pH值检测法

pH值检测法分为两种，一种是酸碱检测法，一种是极限配方的pH值范围检测法。

表4 pH值检测法——酸碱检测法

需要物品	检测步骤
1)、pH试纸（1-12范围）或者pH值检测笔 2)、100毫升的容器 3)、精确度0.1克的秤或者小天平	1)、称1克的底改片，再压碎 2)、将底改片的粉末倒入100毫升水中，搅拌均匀溶解 3)、测试pH值

结果判定：凡是pH值大于7的，一律为假货。

结果分析：过硫酸氢钾复合盐一定是呈现酸性。

pH值检测法的第二种是极限配方的pH值范围检测法，在过硫酸氢钾复合盐底改片的配方中，有两个原料是必不可少的，一个是单过硫酸氢钾复合盐，一个是元明粉，但如果只用这两种原料压片，产品是肯定不行的，必需要复配其他原料，包括有机酸、表面活性剂、吸氯剂等等，但复配的原料呈现碱性的肯定不会太多（泡腾片除外，泡腾片要额外加入小苏打）。那我们首先可以直接将单过硫酸氢钾复合盐与元明粉直接按比例复配，得到一个极限配方的pH值范围，如下表：

表5 极限配方的pH值

单过硫酸氢钾复合盐	元明粉	单过占比	pH值范围	某真品检测值
1克	9克	10.0%	5.74-5.99	4.68
1.5克	8.5克	15.0%	3.90-4.95	3.85
2克	8克	20.0%	3.36-3.67	3.23

（备注：单过原料用了5种，其中4种为国内原料，1种为国外原料。另pH值的检测为1g原料溶于100mL水中进行检测。）

结果判定：对于过硫酸氢钾复合盐底改片，其pH值与极限配方的pH值不应相差太大，而且结果要尽量低于极限配方的pH值。

结果分析：实际上如果只考虑底改片的配方，成品的pH值基本都要低于上表中的pH值，以上表中某真品实际的检测值，我们可以看到这一点，主要的原因在于在底改片配方中一般都会加入一些有机酸。当然，一些高含量的粉剂产品并不会加入元明粉，复配的柠檬酸钠有可能增加，这时成品的pH值会高于极限配方，这个需要根据实际情况进行判定。

但不管如何，20%的过硫酸氢钾复合盐底改片，其pH值超过4以上就要慎重考虑了，如果超过5，那基本可以判定有问题了。

最后再讲一句，如果“有心人”关注了这一点，在配方中调入一些酸性原料，这一点还是容易达成的，因此1~2年之后，这个小方法也只能做为一个参考了。

2.3.2 余氯对比检测法

余氯对比检测法，就是通过对自来水以及放入过硫底改片的自来水进行滴入余氯试剂，最终通过颜色差异进行判定的一种检测方法，具体操作如下：

表6 余氯对比检测法

需要物品	检测步骤
1)、200毫升以上的烧杯或者矿泉水瓶子 2)、现接的自来水 3)、余氯滴定试剂（淘宝购买或者水质指标检测盒里的） 4)、检测的产品，最好2个以上	1)、向200毫升自来水中滴入10滴余氯滴定试剂，其颜色会变淡黄。 2)、同时向其他几组200毫升自来水中放入检测的底改片，不需要弄碎，重量差不多就行。 3)、放入底改片后10秒就开始放入10滴余氯滴定试剂 4)、拿自来水组与其他组进行颜色对比

如图2所示，蓝色箭头所指的即为自来水滴入10滴余氯

检测试剂之后的颜色，此颜色一直会比较稳定。而其他烧杯里，则为放入过硫酸氢钾底改片10s后再滴入10滴余氯检测试剂之后的颜色。

结果判定：颜色越深的越不好，颜色越接近的越好。

结果分析：余氯检测结果越低肯定越好，这是我们判定此结果的出发点。



图2 余氯对比检测图

2.3.3 包装检测法

拿到成品后，不管是铝箔袋装还是桶装，至少可以做以下三个检测：

第一、包装上面是否标含量。未标示含量的产品基本考虑为有问题；

第二 检测包装袋是否涨袋，凡是涨袋的产品均可理解为内部提前发生了反应，产品的稳定性肯定是有问题的。

第三、检测包装袋是否被腐蚀，凡是铝箔袋明显被腐蚀的产品，都应考虑刺激性过大的问题，或者配方有问题，或者包材没选好。

2.3.4 气味检查法

第一、打开包装闻气味。

打开包装袋的当时，直接闻产品的气味，如果有明显的氯味，则产品的配方肯定有问题。

第二、溶于食海水/盐水中闻气味。

有些公司的业务经理会直接拿个杯子，倒上海水或者用淡水多加点食盐，再把一片“过硫酸氢钾底改片”扔进去，很快就可以明显闻到刺激的氯气味，而且持续时间很长，这样就可以证明产品的氧化性超强，从而证明这是好的过硫酸氢钾产品。果真如此么？实际上这也是一个经不起推敲的论断：

一、有些含氯制剂，比如二氯、三氯、亚氯放到水溶液中，即使不加食盐，也会出氯气，更不要说放到食盐水中了。

二、过硫酸氢钾复合盐产品遇到食盐水是可以氧化出氯气，但好的配方味道很淡，释放很缓慢。如果这个反应很激烈，氯的味道出的很快，那么至少证明此类产品在“缓释”上面做的很不好，刺激性会很大。因为过硫酸氢钾复合盐是一类强氧化物，如果不能很好的控制其氧化性的表达，那么其对苗种、患病动物都会带来强烈的刺激性。

实际上，真正好的配方，应该向链式循环反应靠近，即使用氯气捕捉剂，将过硫酸氢钾与食盐反应出来的氯气抓住，让氯在水里不停的循环反应，直到过硫酸氢钾复合盐消耗完为止。这即可以增加杀菌效果，又极大的减缓了过硫酸氢钾氧化性的表达，大幅度提高了产品的安全性。

如果确定了是正规的产品，那么可以通过食盐水出氯气的方法来判定产品配方的好与坏，通过这种试验对比，实际上，真品出氯气越少越好。

2.3.5 打黑泥检测法

很多公司为了证明自己的产品氧化能力强，是真的过硫酸氢钾，会在推广会上或者在经销商门店里，用透明的容器装上塘里的黑泥，再加上水，丢一片或两片产品下去，30min左右，黑泥会明显的转黄泥，就如图3。



图3 黑泥转黄泥示意图

有些经销商、养殖户看到了产品如此明显的效果，也非常心动。对经销商来看，明显的效果会更容易推广产品；而对于养殖户来说，黑泥能转黄，那肯定产品好啊！

实际上，上面是一个真实的谎言，涉及的相关误区如下：

一、快速的将黑泥转黄，只能证明产品中含强氧化剂或漂白剂，但并不能证明一定是过硫酸氢钾在起作用，比如产品中使用过硫酸钠、过硼酸钠、亚氯酸钠、或者其他氯制剂等，都可以起到此类效果。

二、从另外一个角度我们来看此类产品：当氧化能力达到这种程度的时候（30min左右将黑泥打透3~5cm），你不担心此类产品的刺激性么？动物苗种受得了么？虾蟹蜕壳时什么感觉？实际上，在螃蟹养殖的8月份，很多所谓的“过硫酸氢钾”产品是不能使用的，因为它们用后会“烧草”！

三、实际上，保真的过硫酸氢钾底改片，如果未添加

其他强氧化剂，是绝不可能在1h左右达到以上效果的，即使50%的含量也不可能！

真实的情况是：保真的过硫酸氢钾底改片用后只会将表面一层黑泥氧化成黄色（大概3mm左右），同时这层黄泥明显有一种蓬松的感觉，像被蚯蚓爬过一样——定期使用保真的过硫酸氢钾类底改片，会缓慢的氧化底泥，同时更会明显的疏松底泥，让水底通透，保证了底泥的自净能力与缓冲能力。如果其他类型的强氧化剂，虽然将黑泥氧化成了黄泥，但更多的是得到了一块“死泥”！而使用好的过硫酸氢钾底改片后使底部的泥土变疏松，使解毒后的残饵和死藻微粒悬浮，从而为有益微生物和鱼虾提供了营养源，塘底不会造成板结。

2.4 检测结果

笔者在2020年5月份对购买的22个公司的样品做了一次综合性的检测，结果如下：

表7 综合检测表

编号	品牌所在地	包装	规格(公斤)	是否标注过硫	标注含量	单片重量(g)	生产日期	闻氨味	余氯检测	PH值	含量检测	备注
1	河南郑州	铝箔袋	1	是	无	0.83	2020.4.6	有	高	5.34	3.33%	
2	河南郑州	铝箔袋	1	是	无	0.71	2020.2.23	有	高	3.83	6.98%	
3	河南郑州	铝箔袋	0.5	是	无	0.85	2020.4.18	无	高	3.26	2.76%	
4	湖北	桶装	10	是	20%	0.62	\	无	低	3.05	21.50%	通过
5	湖北	铝箔袋	1	是	无	0.89	2020.3.15	无	高	6.24	6.17%	pH值不匹配
6	江苏	铝箔袋	0.5	是	20%	0.62	\	无	低	3.10	21.35%	通过
7	江苏新沂	铝箔袋	1	是	30%	1.57	2020.4.14	有	高	2.08	25.58%	pH值不匹配
8	江苏盐城	桶装	5	是	20%	1.07	2020.4.30	有	高	6.25	9.31%	pH值不匹配
9	江苏盐城	桶装	10	是	20%	1.07	2020.3.6	有	高	6.22	9.95%	pH值不匹配
10	上海	铝箔袋	1	是	15%	0.62	\	无	低	3.83	15.80%	通过
11	山东临沂	铝箔袋	1	是	20%	1.03	2020.4.15	有	高	5.85	11.50%	pH值不匹配
12	山东临沂	铝箔袋	1	是	20%	0.99	2020.4.15	有	高	3.37	4.60%	
13	山西运城	铝箔袋	0.5	是	20%	1.59	2020.3.2	无	低	6.68	0.09%	pH值不匹配
14	天津	铝箔袋	0.5	是	20%	1.16	2019.8.1	无	低	7.97	20.02%	偏碱
15	天津	铝箔袋	1	是	无	1.19	2020.3.7	无	高	6.70	5.22%	pH值不匹配
16	山东	铝箔袋	0.5	是	20%	1.00	2020.3.12	无	低	8.11	43.50%	偏碱
17	湖北	铝箔袋	0.5	是	无	0.84	2020.5.1	有	高	3.02	3.97%	
18	河南郑州	铝箔袋	0.5	是	20%	0.74	2020.4.2	有	高	3.83	8.20%	
19	江苏昆山	铝箔袋	0.5	是	无	1.10	2020.3.6	无	低	6.02	9.38%	
20	河南郑州	铝箔袋	0.5	是	20%	0.78	2020.4.15	有	高	3.82	7.25%	
21	山西运城	桶装	1	是	20%	1.70	\	无	低	5.91	5.45%	pH值不匹配
22	江苏	桶装	10	是	15%	1.42	\	无	低	3.85	15.90%	通过

从以上表格中初步可以得到如下结论：

（上接75页）虾起捕数量。小龙虾在正常养殖池塘中，具有领地性、活动范围小的特性，在一个区域放置地笼时间长了以后会使该区域的小龙虾数量减少，这个时候可以把地笼位置转移或者收起地笼清洗干净，全池投喂饲料几天后再重新放置地笼。小龙虾还有顶水逆行的特点，在池塘水体流动的位置设置地笼可以增加小龙虾的起捕量，例如在抽水口附近放置足够数量的地笼。在高温季节打洞数量较多的时候，加深水位淹没洞穴也可以使已经打洞的小龙虾重新出洞进行活动，另一方面洞穴较少，捕虾较少期间可以逐级降水，压缩小龙虾生存空间，增加小龙虾进笼数量，该方法一般用于最后收取残留的小龙虾。此外，通过停食可以促进小龙虾活

一、单项检测的排除率

表8 单项检测排除率表

项目	未标示含量	闻氨气味	余氯检测	pH值检测法
排除率	32%	45%	59%	45%

二、综合两种方法的排除率

表9 综合检测排除率表

综合检测方法	排除率
闻氨气味+余氯检测	59%
闻氨气味+PH值检测法	77%
余氯检测+PH值检测法	82%

我们可以从排除率上看出，当综合两种以上的检测方法时，排除率会大幅度上升，甚至使用余氯检测+pH值检测法，做到了100%的排除（22个样品中排除了18个，其余4个最终检测确实为真品）。

当然在结果的筛选过程中，会有一些人为因素的干扰，建议大家可以多使用几种检测方法完成综合型的测试。

2 总结

过硫酸氢钾底改片是一种综合型的氧化底改，对于水产养殖的帮助非常大，但一些配方不好或者用假原料做出的产品确实影响了养殖户对产品的效果信任，当前又没有很好的能一锤定音的检测方法，这让坚持做真品和找真品的人都常常着急。

有时候和一些业内朋友沟通的时候，大家很担心劣币驱逐良币的现象会加剧，我希望文中提到的一些方法真帮助到大家，也希望更多的朋友能在一起去探讨、寻找更加实用的检测方法，最终能帮助养殖户用上真正好的产品。

动觅食，增加小龙虾的起捕数量。简而言之，通过对小龙虾生物学特性的研究，根据不同的自然条件采取不同的起捕策略，能够有效的提高小龙虾的回捕率及产量。

4 总结

通过实际养殖对比试验发现，采用小龙虾育养分区模式成虾养殖亩产量达350斤以上，育苗池除去自身成虾池所需苗种以外仍能产出100斤以上商品虾，而普通的稻虾种养模式亩产量仅有100~200斤左右，相较于单一的稻田养虾而言，育养分区模式能够有效提高养殖产量，延长小龙虾销售时间，亩收益增加1,000元以上。