

过硫酸氢钾的相关概念、发展历程及在水产上的应用研究（上）

■ 赵海永（连云港永荣生物科技有限公司）

过硫酸氢钾复合盐在水产上的应用越来越广泛，从底改到解毒再到消毒，但是过硫酸氢钾复合盐的真与假以及配方的好坏依然离养殖户非常遥远，甚至很多学者对于过硫酸氢钾复合盐的了解都存在误区，本文希望尽量清楚的界定一些过硫酸氢钾的相关概念，同时就过硫酸氢钾复合盐的发展历程以及在水产上的应用研究做一些探讨。

1 过硫酸氢钾的相关概念探讨

1.1 三个物质的区分与联系

单过硫酸氢钾、单过硫酸氢钾复合盐、过硫酸氢钾复合盐，这三种物质之间到底存在什么关系？可能很多人是搞不清楚的，甚至一些学者在论文研究中也存在一些认知偏差。实际上这三种物质即有相关性也有差异性，为了能更清晰的了解它们，我们通过表格的形式以查看它们之间的关系。

实际上，我们公认的名称是单过硫酸氢钾（也称过硫酸氢钾、过一硫酸氢钾）与单过硫酸氢钾复合盐，它们也有相应的分子式，而且在名称上也明显存在递进的关系，在这里“复合盐”代表了生产的时候有三种物质共同存在，其中的核心物质是单过硫酸氢钾。而笔者在这里则明确提出“过硫酸氢钾复合盐”这个概念，这是业内一直不太清晰的地方，过硫酸氢钾复合盐可以认为是由单过硫酸氢钾复合盐与其他物质再进一步复配而成，在这里“复合盐”应该是复配的意思，同时为了更好的表明递进关系，去掉了“单”字，因此最终称为过硫酸氢钾复合盐。

在这里特别说明一点，有很多已经发表的论文里面所用的是单过硫酸氢钾复合盐（多为杜邦的Oxone），也有的是用过硫酸氢钾复合盐做试验，这一点请大家一定要搞清楚。这里的差异主要在于Oxone的产品标准是稳定的，而过硫酸氢钾复合盐则因公司的配方不一致而在效果上有差别。但是在应用于消毒杀菌等方向时，单过硫酸氢钾复合盐的效果往往是比不过过硫酸氢钾复合盐的。

再一个，我们会谈到含量，在这里也对此进行解释与分析，实际上过硫酸氢钾产品的核心物质是单过硫酸氢钾（PMS或KMPS），我们肯定希望这个物质的含量能达到100%，但实际上不可能，因此通过独特的生产工艺制造了单过硫酸氢钾复合盐，以杜邦的Oxone而言，其中单过硫酸氢钾的含量为43%~46%。而对于过硫酸氢钾复合盐而言，其在包装上所标注的含量不再是指单过硫酸氢钾，一般均是指单

表1 单过硫酸氢钾、单过硫酸氢钾复合盐和过硫酸氢钾复合盐的关系表

项目	分类	核心成分	原料	成品
主名	单过硫酸氢钾	单过硫酸氢钾	单过硫酸氢钾复合盐	过硫酸氢钾复合盐
别名	过硫酸氢钾、过一硫酸氢钾	单过硫酸氢钾复合粉、过一硫酸氢钾复合盐、单过硫酸盐化合物、过氧单硫酸钾	无	无
简称	PMS或KMPS	PMS	无	无
化学式	KHSO_5	$2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	无	无
组成	单一物质	由单过硫酸氢钾+硫酸氢钾+硫酸钾组成的一种三合盐	单过硫酸氢钾复合盐+有机酸+氧化钠等复配	单过硫酸氢钾复合盐+有机酸+氧化钠等复配
功能及用途	是所有过硫酸氢钾产品发挥功能的核心作用物质，具有超强的氧化性，很难单独存在，无法规模化生产、保存困难。	因单过硫酸氢钾无法单独生产，杜邦发明了独特的生产工艺，得到的物质含有三个成分：单过硫酸氢钾、硫酸氢钾、硫酸钾。该物质稳定性得到加强，可直接应用于医药中间体、电路板蚀刻等行业。	将单过硫酸氢钾复合盐进一步复配，减缓了单过硫酸氢钾复合盐的氧化性，同时强化了单过硫酸氢钾复合盐的杀菌效力，成品可应用于环境消毒、带动物消毒、水产养殖底改产品等	将单过硫酸氢钾复合盐进一步复配，减缓了单过硫酸氢钾复合盐的氧化性，同时强化了单过硫酸氢钾复合盐的杀菌效力，成品可应用于环境消毒、带动物消毒、水产养殖底改产品等
商品及商品名（举例）	无商品出现，也无商品名	杜邦的原料商品名为Oxone，国内所产PMS一般无专用商品名。	杜邦的Oxone、永荣牌单过硫酸氢钾清毒片、水产用底改产品等	杜邦的Oxone、永荣牌单过硫酸氢钾清毒片、水产用底改产品等

表2 单过硫酸氢钾复合盐（PMS）理化性质表

项目	指标数据
活性氧%	≥4.5-4.9
有效成分（ KHSO_5 ）%	≥42.8-46.0
堆积密度 g/cm^3	1.10~1.30
水分%	≤0.2
颗粒大小：通过美国筛分#20，%	100
通过美国筛分#200，%	≤8
pH值（25℃）1%水溶液	2.3
3%水溶液	2
溶解度（20℃） g/L	256
稳定性，每月活性氧损失%	<1
标准电势（ E° ）V	-1.44
热导性， $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	0.161

过硫酸氢钾复合盐（PMS）的含量。比如水产常用的过硫酸氢钾底改片，如果标注含量为20%，这个含量是指单过硫酸氢钾复合盐的含量。

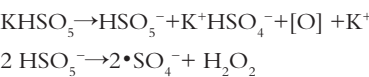
1.2 单过硫酸氢钾复合盐与过硫酸氢钾复合盐的效果原理

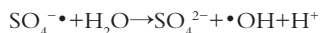
单过硫酸氢钾复合盐和过硫酸氢钾复合盐两种物质发挥效果的时候，即有相同之处，也存在一定的差异。

1.2.1 单过硫酸氢钾复合盐（PMS）的效果原理

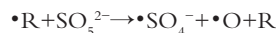
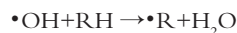
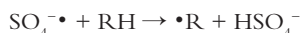
单过硫酸氢钾复合盐的分子式为 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ，其中发挥效果的是单过硫酸氢钾（ KHSO_5 ），该物质遇水后很容易被激活，水解后产生硫酸根自由基（ $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ）、羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ）、新生态氧 $[\text{O}]$ ，它们的协同杀菌效果优于任何单一成份。另外 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 具有的氧化电动势约为2.5~3.1eV和2.80eV， $[\text{O}]$ 也具有一定的氧化性能。

单过硫酸氢钾发生的反应公式如下：





在有机物存在的情况下,可能会发生如下反应公式:



式中, RH为有机物; R为小分子基团。

由反应式发现,单过硫酸氢钾中含有3种氧化物质,且3种氧化物质相互联系和相互衍生。反应末期系统中仅存在少量 K^+ 、 SO_4 及部分氧化的基团,因此该药剂不产生有毒的中间副产物。

但是单过硫酸氢钾复合盐产品面临一个问题,就是时效性短,氧化性表达过快,所以我们把它拿过来进行复配,减缓它的氧化性表达,同时增加它的安全性,延长它的时效性。

1.2.2 过硫酸氢钾复合盐的效果原理

在过硫酸氢钾复合盐产品的配方里,有一个很常见但却发挥了类似“催化剂”效果作用的物质,就是氯化钠。这个再平凡不过的氯化钠却让单过硫酸氢钾复合盐产生了链式循环反应,其起到的作用可以说是化平凡为神奇。

复配好的过硫酸氢钾复合盐在水中经链式反应可连续持久地产生小分子自由基($\cdot\text{OH}$ 自由基、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 自由基和)、过氧化氢、次氯酸、新生态氧 $[\text{O}]$ 、活性氧衍生物、氢离子等,可快速扩散到病原体表面,氧化和氯化病原体,增加细胞膜的通透性,造成酶和营养物质流失、病原体溶解破裂,从而杀灭病原体;同时其可使病原体蛋白质变性凝固,与核酸中的金属离子如钙、铁等结合、使磷酸二酯键断裂,干扰DNA和RNA的结合。也可用同样的原理作用于病毒颗粒的囊膜、蛋白衣壳和病毒核酸等。

在这个链式反应中,氯化钠被单过硫酸氢钾氧化,生成的氯气没有被释放而是与氨基磺酸(作为氯的受体)相互作用形成一个中间体复合物,然后此复合物被分解生成次氯酸,同时,这个反应是循环进行的,氯从氨基磺酸中释放之后,用来形成更多的氯化钠分子,为这个循环提供源源不断的原料。在此反应过程中,通过产生 H^+ 可以起到酸制剂的消毒效果、中间产物 Cl_2 和 ClO 可以起到卤素消毒剂的作用、通过释放 $\cdot\text{O}$ 自由基可以起到过氧化物类消毒剂的作用。

具体反应示意图1(出自:付维星.过硫酸氢钾复合粉消毒剂的研究[D].中国农业科学院,2011.)。

可能存在的反应公式如下:

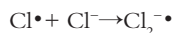
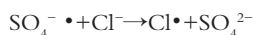


表3 物质氧化还原电位表

氧化剂	氧化还原电位
F_2	3.06
$\text{SO}_4^{\cdot-}$	2.50~3.10
$\cdot\text{OH}$	1.80~2.70
O_3	2.07
单过硫酸氢钾复合盐(PMS)	1.82
H_2O_2	1.77
MnO_4^-	1.68
HClO	1.63
ClO_2	1.6
$\text{Cl}_2(\text{g})$	1.36
O_2	1.23

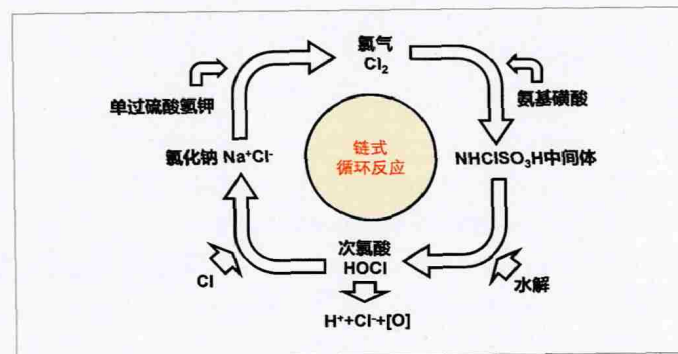
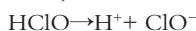
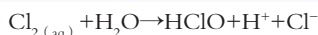


图1 过硫酸氢钾复合盐水溶液链式循环反应



1.3 单过硫酸氢钾复合盐(PMS)的理化性质

在单过硫酸氢钾、单过硫酸氢钾复合盐、过硫酸氢钾复合盐三种物质当中,我们常见的是单过硫酸氢钾复合盐的理化性质,如下:

表2中指出PMS1%水溶液的pH值为2.3,呈现明显的酸性,而且过硫酸氢钾产品在酸性环境下效果会更优。

对于过硫酸氢钾复合盐而言,因行业指标不同,以及各个公司配方不一致,其在多项指标上有一定的差异性存在,但某些指标是有底线的,比如,复配的产品绝不应该呈现碱性。

1.4 单过硫酸氢钾复合盐的氧化还原电位

在这里特别提出过单硫酸氢钾复合盐(PMS)的氧化还原电位,因为这是该物质的核心优势之一,其相比于其他物质具有更可能的广泛应用,就是因为其具有较高的氧化还原电位,而且更稳定。

从氧化剂的氧化还原电位(表3)可以看出,在水产上能应用的并且超过单过硫酸氢钾复合盐氧化还原电位的只有 O_3 ,但 O_3 的应用存在着硬件阻碍,一般仅在循环水养殖中应用,至于水产养殖行业中常见的所谓“臭氧片”,其仅为概念性产品,因为臭氧的产生途径基本只有紫外照射法、电解法与介质阻挡放电法,至于常温下就能生成臭氧并且安全稳定的化学反应法目前还未查询到。

而其余的过氧化氢(H_2O_2)、高锰酸钾(KMnO_4)、次氯酸(HClO)、二氧化氯(ClO_2)、氯气(Cl_2)等,它们的氧化还原电位均低于单过硫酸氢钾复合盐。(未完待续)