



化学通讯

CHEMICAL NEWSLETTER

No.19

2025年10月15日



图片来源: www.freepik.com



CHINESE
CHEMICAL
SOCIETY



中国化学会 主办
中国科学院长春应用化学研究所



19



资讯汇集

67 位会员新晋级为高级会员 01
来源：中国化学会官网

新闻快递

第二十二届中国国际化工展在沪闭幕，聚焦绿色与智能转型 03
来源：今日头条·新华日报

中国化学会“化学大家谈”科普报告在郑州开讲 03
来源：中国化学会官网

中国化学三化建承建的新加坡 YTL600MW 联合循环电站项目安装工程正式开工 03
来源：人民网

中国科学院院士张涛荣获 2025 年度化学领域“引文桂冠奖” 03
来源：中国新闻网

六化建海南思可源 30 万吨 / 年生物能源项目举行启动仪式 03
来源：中国化学工程第六建设有限公司官网

科技新闻

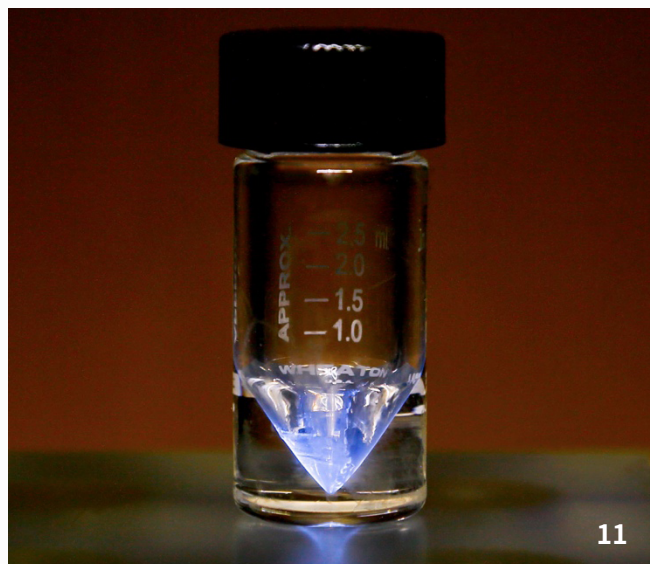
- 锌黄锡矿：能否助力太阳能发电迈入平价时代 04
来源：chemistryworld
- 制药业热点领域：新一代放射疗法有望实现更精准的癌症靶向治疗 11
来源：Science
- 云端“大白鲸”中国造，飞得比珠峰还高 19
来源：中国科学报公众号

科普大赛

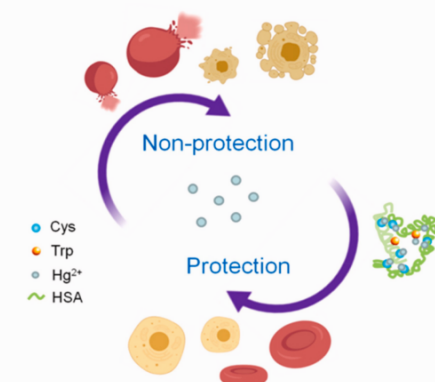
- ※ 揭秘酶促反应为主的褐变作用——为什么苹果切开会变色 25
作者：李恒骏，强恩光，王慧贤
- ※ 重金属中毒：潜伏在生活中的健康杀手 34
作者：欧阳美璇
- ※ 海底“建筑师”：贻贝粘附的秘密与启发 40
作者：伏成玉

科研进展

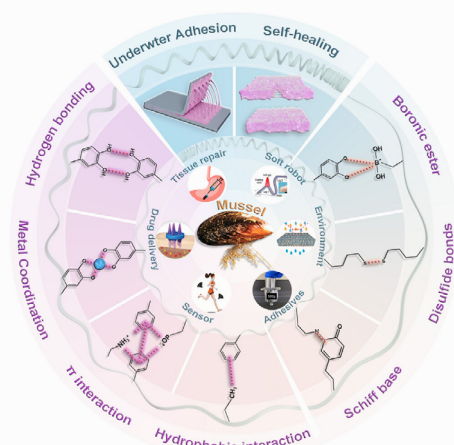
- 锰、铁、钴、镍催化的有机合成反应进展 47
来源：CCS Chemistry 公众号



11



37



44

主办单位：中国化学会 中国科学院长春应用化学研究所

刊 期：半月刊

主 编：杨小牛（中国科学院长春应用化学研究所）

副 主 编：刘正平（北京师范大学）

编辑部主任：王重洋

总 编 辑：孙智权

副总编辑：余婉宁

编 辑：陈雨婷、朱真逸

版面设计：许 霞

联系电话：0431-85262016

电子邮箱：hctx@ciac.ac.cn

公 众 号：Chemical Newsletter

投稿网址：https://www.scicloudcenter.com/CN/

电子版网址：https://www.chemsoc.org.cn/library/newsletters/

中国化学会秘书处

地 址：北京市中关村北一街 2 号

联 系 人：郝江涛、王亚茹

联系电话：010-82449177

67 位会员新晋级为高级会员

- 2025 年 10 月，中国化学会新晋级高级会员 67 位，祝贺新一批成功晋级的各位高级会员！
- 中国化学会高级会员均享有专属会员主页，并可即时自主更新主页，变更信息或添加代表性论文等。



登录网址

<http://www.chemsoc.org.cn/member/senior/> (点击阅读原文)，可查询、浏览每位高级会员个人主页。

新晋级高级会员名单

序号	姓名	工作单位
1	陈自胜	西北农林科技大学
2	程 魁	东北农业大学
3	程 亮	苏州大学
4	邓云峰	天津大学
5	樊 阳	信阳师范大学
6	范 琳	中国科学院化学研究所
7	甘春芳	南宁师范大学
8	高 洁	中国科学院过程工程研究所
9	耿 琰	山东师范大学
10	顾 琼	中山大学
11	郭智勇	福州大学
12	韩 峰	山东农业大学
13	郝洪国	聊城大学

序号	姓名	工作单位
14	胡 欣	南京工业大学
15	金 勇	四川大学
16	景 旭	大连理工大学
17	李昌华	南开大学
18	李聪明	太原理工大学
19	李万斌	暨南大学
20	李延伟	山东大学
21	李永新	安徽师范大学
22	林泓域	厦门大学
23	刘 翠	山东省青岛第三十九中学
24	刘宽冠	宁夏大学
25	刘培均	遵义医科大学
26	刘天赋	中国科学院福建物质结构研究所

▶【续表】

序号	姓名	工作单位
27	吕小军	华北电力大学
28	马松琪	江南大学
29	马新贤	宁夏师范大学
30	齐胜利	北京化工大学
31	任相魁	天津大学
32	沈海民	浙江工业大学
33	苏 磊	北京高压科学研究中心
34	唐 林	信阳师范大学
35	万文明	福建师范大学
36	王纯正	中国石油大学（华东）
37	王东瑞	北京科技大学
38	王海波	吉林大学
39	王红强	山东理工大学
40	王建华	东北大学
41	王晓磊	兰州大学
42	王亚红	吉林化工大学
43	魏俊超	南昌大学附属口腔医院
44	伍婉卿	华南理工大学
45	肖小华	中山大学
46	熊 斌	湖南大学
47	徐颖键	金之键高科技材料股份有限公司

序号	姓名	工作单位
48	晏 超	江苏科技大学
49	姚文清	清华大学
50	于晓琳	北京科技大学
51	元 冰	松山湖材料实验室
52	张大帅	德州学院
53	张 凯	华南理工大学
54	张立敏	华东师范大学
55	张 莉	中国农业大学
56	张守海	大连理工大学
57	张袁斌	浙江师范大学
58	赵莉莉	南京工业大学
59	赵晓波	白城师范学院
60	赵晓礼	中国科学院长春应用化学研究所
61	钟良枢	中国科学院上海高等研究院
62	周学昌	深圳大学
63	朱从青	南京大学
64	朱丽华	江西理工大学
65	朱起龙	中国科学院福建物质结构研究所
66	朱少林	南京大学
67	邹 纲	中国科学技术大学

来源：今日头条·新华日报

第二十二届中国国际化工展在沪闭幕，聚焦绿色与智能转型

9月20日，第二十二届中国国际化工展览会（ICIF China 2025）在上海新国际博览中心闭幕，展会以“向新而行，共谋新篇”为主题，吸引17国792家企业参展，总展出面积4.55万平方米，接待观众超8万人次。展会首次设立“中试基地与概念验证联合展区”，中国石油、中国石化等领军企业集中展示绿色化工、AI赋能等创新成果；同期举办企业家闭门对话会、智慧化工大会等活动，推动产学研协同与产业链融合。

原文链接

http://m.toutiao.com/group/7552827837791666730/?upstream_biz=doubao

来源：中国化学会官网

中国化学会“化学大家谈”科普报告在郑州开讲

9月19日，中国化学会“化学大家谈”系列科普报告第十四讲在郑州市第一中学顺利开讲。活动由中国化学会主办，吸引了郑州多所中学300余名初、高中学生参与。值首个全国科普月之际，中国化学会同步开展“无处不化学”主题科普活动，打造多层次科普矩阵，推动公众理解化学价值。

原文链接

<https://www.chemsoc.org.cn/news/internal/a6906.html>

来源：中国新闻网

中国科学院院士张涛荣获2025年度化学领域“引文桂冠奖”

9月25日，科睿唯安公布2025年度“引文桂冠奖”获奖名单，共有来自8个国家的22位杰出学者获奖。中国科学院院士、中国科学院大连化物所研究员张涛因其在“单原子催化”领域的开创性贡献，荣获2025年度化学领域“引文桂冠奖”，成为首位获得该奖项的中国内地科学家。

原文链接

<https://www.chinanews.com/gn/2025/09-25/10489299.shtml>

来源：人民网

中国化学三化建承建的新加坡YTL600MW联合循环电站项目安装工程正式开工

近日，中国化学工程第三建设有限公司承建的新加坡YTL600MW联合循环电站项目安装工程正式开工。项目位于新加坡裕廊岛，需14个月内完成拆除、新建及全专业安装任务。首根33m长余热锅炉钢结构立柱通过双机抬吊精准就位，标志着项目进入安装阶段，将助力新加坡多元能源体系构建。

原文链接

<http://ah.people.com.cn/n2/2025/0917/c227767-41354324.html>

来源：中国化学工程第六建设有限公司官网

六化建海南思可源30万吨/年生物能源项目举行启动仪式

9月15日，中国化学六化建承建的海南思可源30万吨/年生物能源项目正式启动。项目位于海南儋州洋浦经济开发区，总投资约12亿元，建设生物航煤加氢、轻烃制氢等装置，以废弃动植物油脂为原料生产绿色能源产品，建成后将助力海南自贸港低碳发展。

原文链接

<https://www.scccnc.com.cn/gongsiyaowen/5888.html>

锌黄锡矿： 能否助力太阳能发电迈入平价时代

来源：chemistryworld；作者：James Mitchell Crow；翻译：余婉宁

原文链接：<https://www.chemistryworld.com/features/kesterite-solar-cells-break-efficiency-ceiling-after-decade-long-stall/4022148.article>

凭借极为可靠的稳定性与快速提升的转化效率，一种名为锌黄锡矿（Kesterite）的矿物衍生光伏材料，最终能否推动薄膜太阳能技术迈入主流？詹姆斯·米切尔·克劳（James Mitchell Crow）已就此与相关专家展开对话。

锌黄锡矿（Kesterite）是最新一种有望成为太阳能超级材料的物质，其起源故事听起来并不陌生。

当初，在俄罗斯一处偏远山脉工作的地质学家，偶然发现了一种具有独特金属光泽的特殊矿物，他们将样本带回实验室进行分析——锌黄锡矿就这样被发现了。数十年后，日本的研究人员证实，锌黄锡矿制成的半导体薄膜具备光伏（PV）特性，并得出结论：这种材料具有成为极低成本太阳能电池的潜力。

截至目前，锌黄锡矿的发展

轨迹与钙钛矿颇为相似：二者都是颇具潜力的薄膜光伏材料，均在日本率先开启研究，且均源自从俄罗斯山坡上发掘的矿物。但从研究人员首次观测到这两种材料能产生光诱导微弱电流开始，它们的发展故事便截然不同。

钙钛矿光伏材料极容易通过研究人员的技术改进实现性能提升，其太阳能转换效率（PCE）以史无前例的速度增长，10年内就突破了20%，且至今仍在持续攀升。与之相反，锌黄锡矿的太阳能效率缓慢升至12.6%后便彻底陷入停滞，整整十年间毫无进展。

2022年，研究人员终于打破了锌黄锡矿的转换效率上限，将其提升至13%——锌黄锡矿领域的“好运”也终于到来。中国科学院（北京）清洁能源研究中心主任孟庆波表示，过去三年里，一系列刷新纪录的锌黄锡矿材料，正以堪比钙钛矿的速度推动其转换效率不断上升，最新材料的效率已接近17%，且预计短期内还会进一步突破。目前，孟庆波团队仍保持着锌黄锡矿转换效率的最高纪录。

“我们进入锌黄锡矿太阳能电池领域时，这种电池的效率还

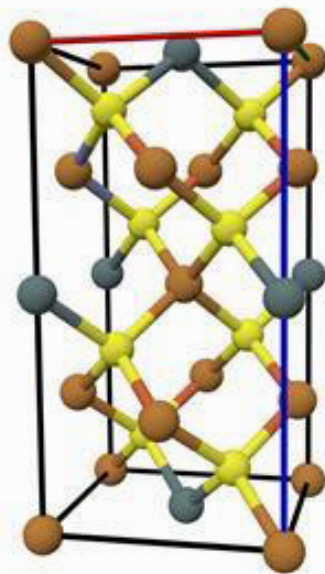
只有 5% 左右，”孟庆波说，“如今，经认证的效率已超过 16%，年均增幅接近 1%。”他认为，未来五年内，锌黄锡矿太阳能电池的效率应能达到甚至超过 20%，跨越具备商业可行性的关键门槛。

适配的化学组成

在锌黄锡矿发展“停滞的十年”里，该领域的许多研究者都对这种“难以调控”的材料选择了放弃，转而投入钙钛矿的研究。而对于少数始终没有退出锌黄锡矿研究的学者来说，这种材料作为光伏技术所蕴含的巨大潜在优势，让他们始终不愿离开这一领域。

锌黄锡矿光伏材料（Kesterite PV）由铜、锌、锡与硫族离子（硫、硒或二者的混合物）组合而成，其化学式为 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ，因此也被俗称为 CZTSSe。锌黄锡矿中的每种元素都具备成本低廉、地球储量丰富且无毒的特点——这些特性与硅材料一致，但在其他光伏材料中却鲜有兼具者。

英国布里斯托尔大学（University of Bristol）的锌黄锡矿研究者爱丽丝·谢泼德（Alice Sheppard）表示，这些特性让锌黄锡矿比两种已商业化的薄膜太阳能技术更具优势。爱丽丝·谢泼德近期在大卫·弗明（David Fermin）的指导下



❶ 锌黄锡矿的晶体结构中包含铜原子、锌原子（橙色）、锡原子（灰色）以及硫原子或硒原子（黄色）。来源：美国矿物学家晶体结构数据库（American Mineralogist Crystal Structure Database）/ 英国皇家化学会（Royal Society of Chemistry）

完成了博士学业。她指出，铜铟镓硒（CIGS）太阳能电池含有铟和镓这两种稀有元素；“至于碲化镉太阳能技术，碲本身储量稀缺，镉还带有毒性”。目前，这两种技术在全球光伏市场中仍处于相对小众的地位。

锌黄锡矿的成分还使其在理论上优于钙钛矿光伏材料，这不仅是因为性能最优的钙钛矿材料含有有毒的铅。锌黄锡矿太阳能材料与硅材料共有的第四个关键特性，是出色的稳定性。锌黄锡矿光伏材料虽为薄膜形态，但其成分与从俄罗斯山坡上开采出的原始矿物几乎完全一致，唯一区别是用

锌替代了原始矿物中的铁。弗明说：“锌黄锡矿在室温下天生就具备稳定性。”

与之相反，钙钛矿光伏材料是有机离子与无机离子的混合体系（比如甲铵离子、铅离子和碘离子），它和母体矿物之间，只有晶体结构是相同的。这类混合材料中的离子很容易在晶格中偏离原本的位置，进而产生会导致性能受损的缺陷。

弗明表示：“从热力学角度来看，钙钛矿的稳定相存在这样一种情况——碘化铅会向一个方向分解，甲铵则会向另一个方向分

解。”这种结构不稳定性会在热量、光照和湿气的作用下加速，进而导致钙钛矿太阳能电池的性能快速衰减。在加速老化测试中，钙钛矿的 PCE 会出现急剧下降。弗明指出：“锌黄锡矿的初始效率虽然较低，但性能能保持稳定。”

攻克缺陷难题

若能将锌黄锡矿的初始效率提升至更高水平，从其综合特性来看，这种材料必将拥有广阔前景。目前仍制约着锌黄锡矿转换效率的关键因素——尽管近期效率已有提升，但仍远低于 32% 的理论最大值——并非其运行过程中产生的缺陷，而是制备过程中形成的缺陷。弗明表示：“自研究之初，核心问题就在于如何确保每种元素都能进入晶格中正确的位置。”

美国北卡罗来纳州杜克大学 (Duke University) 的光伏材料研究者大卫·米茨 (David Mitzi) 指出，在薄膜半导体材料中，锌黄锡矿的制备工作面临着独特挑战。米茨解释道：“锌黄锡矿中的金属离子，离子半径大致相同，且具有相同的配位偏好，因此它们很容易在晶格中发生位点交换。这种无序现象会产生电子缺陷，而这些缺陷又会反过来降低材料的光伏性能。”

新型太阳能电池技术的性能表现

雪上加霜的是，对于锌黄锡矿这类成分复杂的材料，研究其结构缺陷及缺陷影响的表征技术仍存在空白。米茨表示：“即便是针对成分更简单的材料，（这项研究）也绝非易事——而当材料包含 4 种、5 种乃至更多元素时，要弄清楚究竟是什么因素导致性能衰减，难度就更大了。”

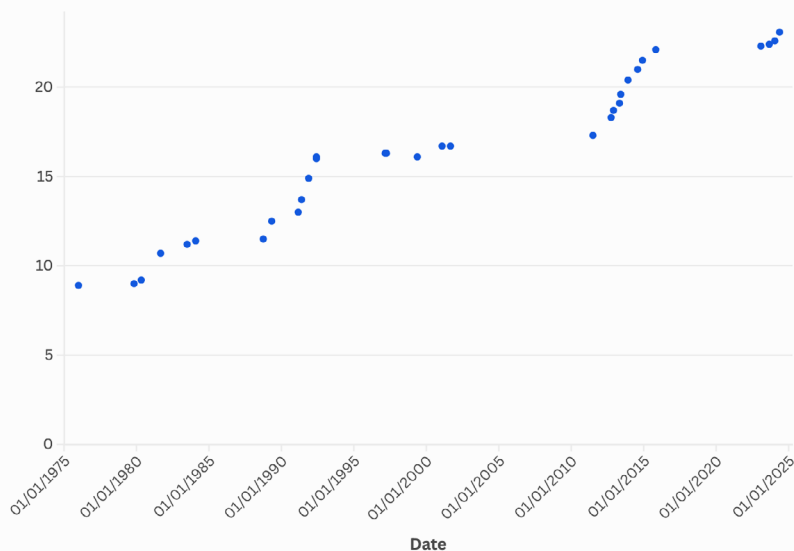
弗明表示，锌黄锡矿缺陷分析所需表征方法的缺乏，是导致其太阳能技术发展缓慢的关键。“比如我们知道铜和锌会发生位点交换，锡也可能进入错误的晶格位置，但我们不清楚这些情况发生的程度有多高，也不知

道它们造成的影响有多严重。”他说道。

目前已有的锌黄锡矿缺陷检测技术无法对缺陷进行量化分析，因此无法为性能提升研究提供指导。弗明指出：“对于转换效率分别为 2% 和 15% 的两种锌黄锡矿，其拉曼光谱、电子显微镜图像以及 X 射线衍射分析结果可能完全没有差异。”

孟庆波补充道，计算分析的作用也十分有限。“尽管理论模型预测了多种缺陷类型，但与实验结果存在显著偏差，这主要是因为理论结晶模型与 CZTSSe 的实际生长过程不一致。”他解释道，“因此，我们的研究重点是通过实验

Percentage efficiency



数据来源 NREL

建立缺陷类型与器件性能之间的直接关联。” 锌黄锡矿性能的提升，是以大量的实验投入和反复试错为代价实现的。

在加入杜克大学之前，米茨曾任职于 IBM。2010 年，他带领团队将锌黄锡矿的转换效率提升至 9.6% 以上，2013 年又进一步提升至 12.6% —— 这一性能基准此后保持了长达十年之久。该团队的创新成果中，关键一步是开发出一种用于制备锌黄锡矿薄膜的基准溶液加工法。米茨表示：“这种以肼为溶剂的工艺，为制备洁净、晶粒结构优良的薄膜提供了简便路径，而这类薄膜非常利于实现高性能。”

该团队还优化了材料中硫与硒的比例，通过调节带隙以实现太阳光能量的最大捕获，同时借鉴 CIGS 的制备方法对表面缺陷进行钝化处理。米茨表示：“除了这些措施外，后续还付出了大量努力 —— 我们制备了数千个器件，才终于实现高性能器件的可重复生产。” 在完成该项目后不久，米茨离开 IBM 转入学术界，随后便暂别了锌黄锡矿研究（详见右方“尺寸至关重要”专栏）。

寻找化学制备解决方案

在各类薄膜光伏材料中，高质

尺寸至关重要

2013 年，薄膜光伏研究者大卫·米茨（David Mitzi）带领团队创下了锌黄锡矿太阳能电池的性能纪录，该纪录此后近十年未被打破。不久之后，他便离开 IBM，加入杜克大学（Duke University）。米茨表示，与此同时，他将研究重心转向了其他薄膜光伏材料 —— 这并非仅仅是为了彻底脱离此前的工业领域工作角色。“我喜欢研究的方向是发现新型材料。” 他说道。

米茨指出，光伏研发的近期历程凸显了持续探索新型材料的重要性。“太阳能技术的成功，远不止是研发出高性能器件这么简单。” 他以钙钛矿光伏材料至今仍存在的稳定性问题为例补充道。

“我们研究的一个方向，是用钡替代锌”

米茨表示，要成功实现光伏产品的商业化，需综合考量多个制造因素，包括器件的可重复性、良率、成本、材料可获得性，以及新工艺与现有生产设备的兼容性。“铜铟镓硒（CIGS）就是一个例子：它虽能实现高性能，但始终无法与碲化镉（Cadmium telluride）及其他太阳能技术竞争，原因在于它是一种成分更复杂的材料，难以通过高吞吐量工艺实现可重复生产。”

为拓展可选材料范围，米茨团队探索了与锌黄锡矿结构相近，但在制备过程中本质上更不易产生缺陷的材料。“在锌黄锡矿中，铜、锌、锡的离子半径相近且化学性质相似，这使得它们容易发生位点交换，进而产生缺陷。” 米茨解释道，“我们研究的一个方向，是用钡替代锌 —— 钡原子尺寸远大于锌，且其偏好的配位方式通常与锌不同。”

米茨推断，由于锌黄锡矿中最重要的电子导带主要来源于材料中的铜、锡及硫族元素，因此用钡替代锌应能减少特定缺陷，同时保持相似电子能带结构，从而确保光伏性能不受影响。目前，他的团队已将这类含钡材料的太阳能转换效率提升至约 6%。“这一效率仍需进一步提高，但我认为这项研究有助于深化我们的认知 —— 即如何利用晶体结构控制缺陷，进而研发出更高性能的材料。” 他说道。

量锌黄锡矿光伏器件的制备,尤其依赖于精准调控化学组成。

从广义分类来看,这类材料可通过物理方法制备:将前驱体通过真空沉积技术沉积到衬底上。此外,也可通过化学方法制备:用含前驱体的溶剂型“墨水”涂覆衬底,随后在加热退火过程中,随着墨水干燥,光伏薄膜逐渐结晶形成。

弗明表示:“在其他所有薄膜光伏技术中,性能最佳的器件均通过真空物理气相沉积法(Physical vapor deposition)制备。但在锌黄锡矿光伏领域,所有破纪录的材料都是通过化学溶液法制备的。”

“资源的缺乏严重阻碍了该领域的技术发展,但相关研究从未停止。”

对于希望将锌黄锡矿光伏性能突破米茨于2013年创下的12.6%纪录(该纪录采用肼作为溶剂实现)的研究者而言,锌黄锡矿对溶剂的强依赖性是一个重大难题。作为一种无碳溶剂,肼在制备洁净、高质量且无残留的锌黄锡矿薄膜方面,在诸多方

面都堪称理想选择。但肼同时具有爆炸性和高毒性。孟庆波表示:“基于肼的溶剂具有极高危险性,出于安全考虑,许多团队难以开展类似研究。”

研究人员不得不重新调整锌黄锡矿的制备工艺,转而使用环境友好性更强但制备适配性更低的溶剂——这一调整成为锌黄锡矿光伏性能提升的重大阻碍。更令该领域困惑的是,旨在抑制缺陷、提升锌黄锡矿转换效率的各类创新方法,均未能展现出预期的效果。

锌黄锡矿光伏技术陷入低迷的时间越长,选择离开这一领域的研究者与资助者就越多——他们往往转而投身钙钛矿研究。孟庆波表示:“人力与财力资源的缺乏严重阻碍了该领域的技术进展。尽管如此,该领域的探索性研究从未停止。”

为寻找肼的替代溶剂,孟庆波及其合作者将研究重点放在了二甲基亚砜(DMSO)与2-甲氧基乙醇(MOE)上。米茨指出:“利用这些适配性较低的溶剂开发新的基准工艺,使其能够一次对一个参数进行测试,进而逐步实现性能提升,这是我们最终打破纪录的关键。”

此后,锌黄锡矿的PCE再度

缓慢攀升。2022年,孟庆波及其合作者报告称,他们研发的器件转换效率达到了13%。孟庆波表示:“经过八年的不懈努力,采用基于DMSO的环保型溶液制备的太阳能电池,终于突破了12.6%的效率纪录。”

如今,该领域已逐渐认定MOE是最佳溶剂——此后所有锌黄锡矿转换效率纪录的诞生,均以MOE为溶剂。谢泼德认为,MOE似乎具备某种特殊属性。“我们认为,MOE中会形成一种络合物,而这种络合物在其他溶剂中是无法形成的。”她说道。目前,谢泼德与弗明的研究重点之一,便是弄清MOE这种“神奇特性”的原理。

结晶过程的复杂挑战

孟庆波表示,除前驱体墨水外,在热退火过程中对锌黄锡矿结晶时的化学过程进行控制,对于制备高质量薄膜同样至关重要。“由于这类材料通过固相反应结晶,我们认为,精准控制结晶过程是有效抑制缺陷的关键。”他说道。

锌黄锡矿光伏材料的退火工艺通常需在硒蒸气或硫蒸气中加热薄膜,以确保最终材料中硫族元素的比例符合要求。孟庆波研究的重点之一,便是掌握硒化工艺

以减少材料中的硒空位 —— 他表示，硒空位是制约锌黄锡矿效率的主要因素之一。

“硒空位主要源于硒化后期的硒流失，” 孟庆波说道，“我们通过引入表面化合物涂层，有效抑制了硒的挥发，降低了缺陷水平。” 他补充道，全面控制硒化环节仍是团队的核心研究方向。

该团队推测，结晶过程中阳离子交换不完全（导致金属离子最终停留在材料内错误的晶格位置），可能是另一个主要缺陷来源。他们的研究表明，多组分元素合金化技术 —— 即在前驱体墨水中添加少量其他金属 —— 能够削弱金属 - 硫族元素键，加速原子交换。团队报告称，这一策略将锌黄锡矿的 PCE 提升至 14.6% 的新纪录。

最近，该团队利用合金化技术，在锌黄锡矿表面刻意制造出“无害空位”：这些空位能让铜离子与锌离子在退火过程中自由迁移至正确位置。团队表示，该技术通过让两种离子借助空位逐步交换位置（而非一步协同交换），改善了铜 - 锌离子的有序排列，进而将器件转换效率提升至 15.4%。

探索叠层技术：锌黄锡矿与硅的潜在结合

对于澳大利亚新南威尔士大学（University of New South Wales）的锌黄锡矿光伏研究者郝晓静（Xiaojing Hao）而言，锌黄锡矿与硅材料可能形成的“完美搭配”，是推动她开展研究的核心动力。

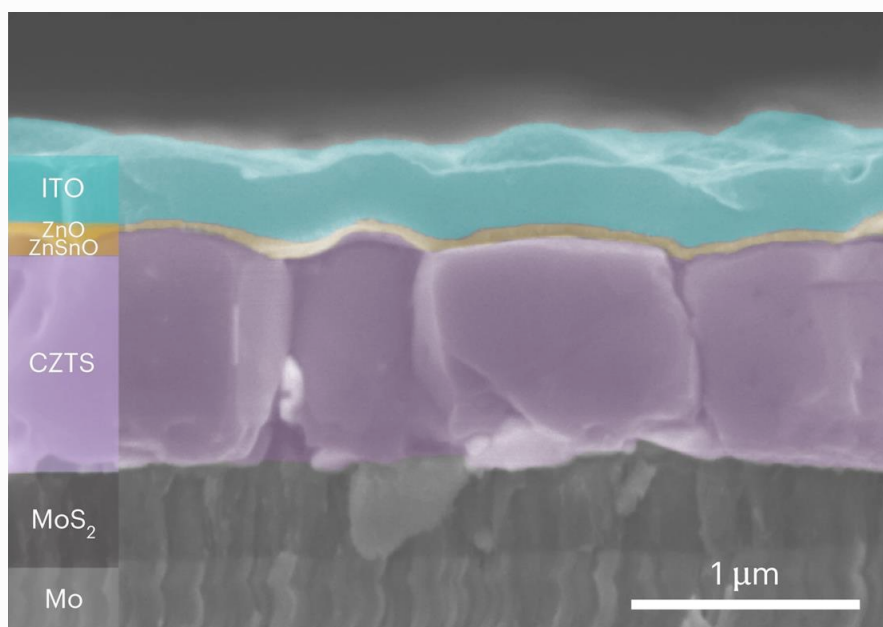
郝晓静表示：“自从攻读博士学位以来，我一直在寻找一种能与硅材料搭配、用于下一代叠层电池的顶电池材料。硅材料储量丰富、无毒且性能稳定，锌黄锡矿也是如此，因此它很可能成为理想的搭配材料。”

将硅材料与“宽带隙”锌黄锡矿结合，有望制备出叠层电

池：宽带隙锌黄锡矿能高效捕获光谱中靠近紫外端的高能波长光线，这种组合能以极低的额外成本，将更多太阳能转化为电能。值得注意的是，仅使用硫（而非硫 - 硒混合物）的锌黄锡矿，本身就是一种宽带隙材料。

郝晓静的最新研究创新表明，在锌黄锡矿制备过程中，除了精细调控前驱体墨水成分和设计结晶工艺外，增加第三个关键步骤也能改善薄膜质量和提升光伏性能。

这一方法的灵感来源于传统硅太阳能电池的制备工艺 —— 在硅电池制造中，氢处理技术被用



正确使用 CZTS 层是提高太阳能电池性能的关键。来源：© 王傲（Ao Wang）等人 / 施普林格·自然出版集团（Springer Nature Limited）2025 年

于钝化硅材料中的缺陷并提升其稳定性，同时还能将材料中的氧元素去除。

在锌黄锡矿中，氧元素本身并非大问题，但通常与氧结合的钠离子却可能带来麻烦。郝晓静表示：“锌黄锡矿中可能含有大量钠离子，这些钠离子会从锌黄锡矿太阳能电池的衬底材料——钠钙玻璃(Sodalime glass)中扩散到材料内部。一旦钠离子含量过高，就会引发性能问题。”

郝晓静意识到，钠离子与氧的结合特性为清除钠离子提供了契机。“我们已知氢可以将氧从材料中驱离——因此我们推测，或许氢也能通过氧带走钠离子，”郝晓静表示，“而实验结果证明这一思路可行。”氢处理能将晶体内部的钠离子迁移至材料表面——钠离子在表面的存在不仅无害，还能改善材料的表面导电性，进而提升锌黄锡矿太阳能电池的效率。

郝晓静在宽带隙锌黄锡矿中验证了这一效果：此前宽带隙锌黄锡矿的PCE自2018年起就一

直停滞在11%。团队最初将其效率提升至11.4%，随后又实现了更高突破。“氢退火工艺如今已成为我们的基准工艺，因为其效果已得到充分验证，她说道。目前，该团队最新研发的材料经认证，效率已跃升至13.2%。

团队还发现，氢处理步骤同样适用于CIGS太阳能电池——郝晓静表示，结合近期在前驱体墨水配方与晶体工程领域的进展，该技术无疑也能应用于其他类型的锌黄锡矿。“窄带隙锌黄锡矿同样存在钠离子问题，因此我认为氢处理对其也会有效。”她补充道。

郝晓静指出，近期的技术突破为该领域注入了新活力，推动锌黄锡矿研究持续向前。“目前业内人士都对这一方向充满热情，相关讨论也十分活跃。”

“这一快速进展让我对未来充满信心，”孟庆波表示，“随着锌黄锡矿技术的优势得到更广泛认可，我相信资金与人才将重新回流至该领域，推动更多突破的出现。”

郝晓静提到，如今重新涌入

锌黄锡矿研究的活力，与五年前的困境形成了鲜明对比——彼时该领域的研究似乎陷入了停滞，毫无进展。而现在，研究者已掌握制备高质量锌黄锡矿的可靠基准方法，许多过去的想法如今都值得重新探索。

“这就像一个满是窟窿的水桶——当大窟窿在大量漏水时，修补小窟窿几乎毫无意义，”郝晓静打了个比方，“如今制约锌黄锡矿性能的几个‘大窟窿’已被修复，再去填补那些‘小窟窿’，就能带来更显著的效果。”

郝晓静认为，锌黄锡矿本质上具备低成本、无毒、原料储量丰富且性能稳定的优势，只要能将其效率再提升一小步，其光伏应用前景就会十分广阔。“如果我们能将其效率提升至20%，我相信它必将迎来爆发——因为它满足了我们对于理想光伏材料的所有标准。”

尽管起源于一种不起眼的矿物，但锌黄锡矿或许会成为薄膜太阳能领域的“逆袭者”，书写一个打破常规的圆满结局。

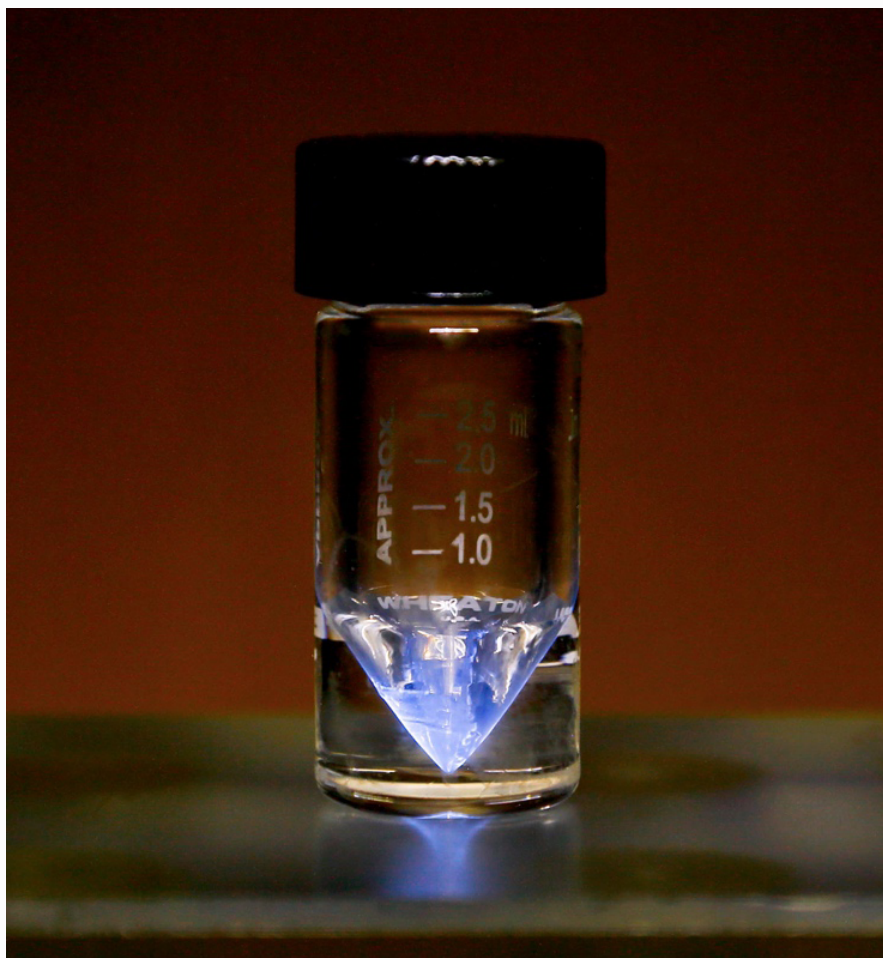
作者：詹姆斯·米切尔·克劳（James Mitchell Crow），澳大利亚墨尔本科学撰稿人

制药业热点领域： 新一代放射疗法有望实现更精准的 癌症靶向治疗

来源：Science；作者：Robert F. Service；翻译：余婉宁

原文链接：<https://www.science.org/content/article/new-radioactive-isotope-therapies-promise-more-targeted-attacks-cancer>

在美国田纳西州橡树岭国家实验室，有一栋刷成白色的仓库，编号 7920。这栋建筑建于 1966 年，其建造初衷源于物理学家格伦·西博格（Glenn Seaborg）的构想——合成比钚更重的元素（而钚正是西博格在曼哈顿计划期间协助发现的）。如今，7920 号楼有了新用途，勉强可以称之为——一座“农场”：里面存放着少量装置，被实验室物理学家称作钍“奶牛”。这些装置是超大号试管，里面装着淡黄色粘稠物质，其中含有放射性同位素钍 - 229 (Thorium-229)。技术人员躲在铅玻璃和一米厚混凝土墙的保护后面，操控机械臂从这些试管中“挤奶”——提取的是钍的主要衰变产物之一：镭 - 225



镭 - 225 样本释放的 α 粒子使周围空气电离，产生蓝色辉光（来源：美国能源部橡树岭国家实验室，授权协议：CC BY-NC-ND）

(Actinium-225)，这种物质以肉眼不可见的微量形式存在。作为癌症治疗领域的前沿材料，这种稀有放射性同位素的需求极大，近期甚至因为供应短缺，导致一项原本前景良好的临床试验被迫停滞。

镭 - 225 的“抢购热潮”，从侧面反映出放射性药物领域正迎来新一波研究热潮。所谓放射性药物，是将具有细胞杀伤作用的放射性物质，与能将同位素递送到癌细胞的分子靶向化合物结合而成的药物。传统化疗药物的杀伤作用会覆盖全身快速分裂的细胞，相比之下，这类放射性药物产生的副作用可能更少。目前，数百项针对靶向同位素的临床试验正在推进，这意味着这个曾长期沉寂的领域，如今正迎来重大发展提速期。

放射性药物的概念早在数十年前就已提出，但随着药物三大核心组件的技术改进，该领域正迎来爆发式增长。过去多年里，肿瘤学家能使用的放射性同位素只有寥寥几种；而现在，研究人员正在探索包括镭 - 225 在内的新型同位素——这些同位素能在不同时间段内释放不同类型的辐射。另一部分研究则聚焦于药物的第二个组件：研发新型抗体、肽类和小分子物质，让放射性同位素能更精准地瞄准特定类型的肿

瘤。药物的第三个组件是化学连接子，作用是将同位素与靶向分子连接起来。这类连接子过去常被看作只是“发挥实用功能”的部件，如今研究人员也在重新设计它们：通过调控放射性同位素在体内的运转过程，最终实现副作用最小化的目标。

研究人员通过对这些组件进行组合与搭配，正打造出一系列新型放射性药物。这些药物经过量身定制，既能针对白血病这类弥漫性血液癌症发挥作用，也可用于治疗乳腺癌和结肠癌等实体肿瘤。“现在绝对是核医学领域令人振奋的时期。”哈佛大学丹娜·法伯癌症研究所 (Dana-Farber Cancer Institute) 核医学临床主任希瑟·杰森 (Heather Jacene) 表示。

该领域也让投资者充满热情，他们正不断向研发领域投入资金。诺华公司 (Novartis) 的两款药物——卢瑟福肽 (Lutathera) 与普维科托 (Pluvicto)，是吸引投资的关键动力：其中卢瑟福肽将放射性同位素镥 - 177 (Lutetium-177) 靶向递送至胃肠道 (GI) 癌细胞，普维科托则针对前列腺癌细胞；这两款药物在临床试验中取得显著成功后，去年合计销售额接近 20 亿美元。如今，数十家初创企业与大型制药公司已纷纷加入这一领域，希

望研发出下一款放射性药物“重磅产品”。“目前这个领域热度极高。”泰利克斯制药公司 (Telix Pharmaceuticals) 首席医疗官戴维·凯德 (David Cade) 说道，这家生物技术公司正为多种癌症研发专属放射性药物。

哈佛大学医师索尔·赫茨 (Saul Hertz) 是首位尝试将放射性同位素靶向递送至特定组织的研究者。1941 年，他给一位格雷夫斯病 (Graves' disease) 患者喝下了一杯含有放射性碘 - 131 (Iodine-131) 的水。格雷夫斯病由甲状腺功能亢进引起，可能导致中风；而甲状腺细胞会从血液中筛选碘元素，用于合成人体必需的激素。基于这一特性，赫茨推断，放射性碘或许会在甲状腺细胞内聚集，通过选择性杀伤部分细胞，让甲状腺恢复正常功能。随后，盖革计数器 (Geiger counter) 记录到患者颈部的放射性水平有所上升——这一现象表明，碘 - 131 已成功找到目标组织。此后，赫茨继续为甲状腺功能亢进患者使用这种同位素，其早期实验数据显示，治疗成功率约为 80%。

如今，碘 - 131 类放射性药物已成为治疗格雷夫斯病和各类甲状腺癌的首选药物，其他同位素也成了治疗特定类型前列腺癌与多种骨髓癌的常用方案。21 世

纪初,美国监管机构批准了两款特殊药物——它们将放射性同位素与能靶向血液癌细胞的抗体结合,堪称新一代更精准放射性药物的“前身”。但一直以来,新型放射性药物的研发进度都远远落后于传统化疗药物。“在很长一段时间里,这个领域几乎没什么新进展。”阿拉巴马大学伯明翰分校医学院(University of Alabama at Birmingham School of Medicine)的放射科医生乔纳森·麦康纳希(Jonathan McConathy)说道。

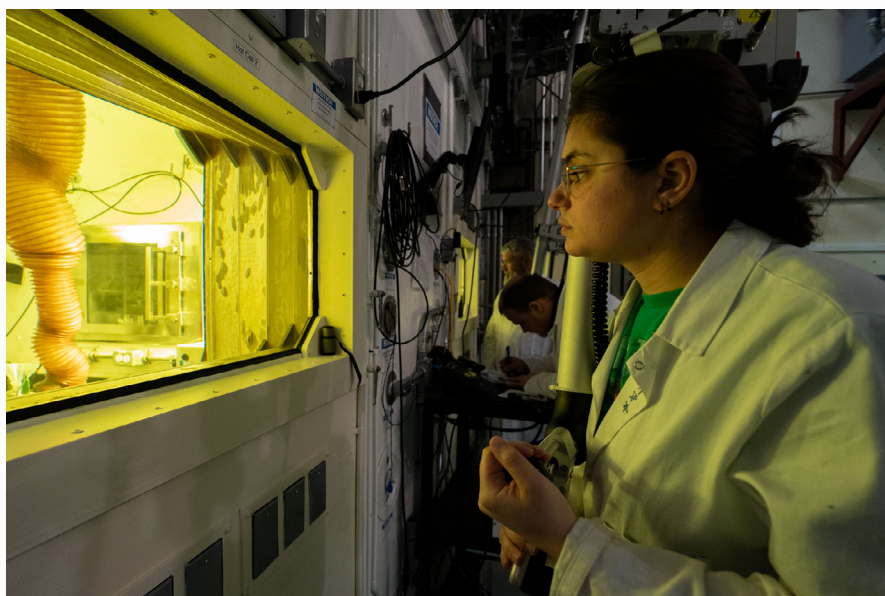
这种滞后很大程度上源于放射性同位素的操作难度。临床上优先选用的同位素,半衰期通常只有几天到几周——这样设计是为了减少同位素在体内代谢时对健康组织的损伤。但这一特性也意味着,它们的杀癌效果会快速减弱,所以放射性药物无法像传统药物那样批量储备。以橡树岭国家实验室生产的同位素为例:这些同位素必须装入带铅衬里的容器,紧急运往制药公司的实验室;在实验室里,化学家会将同位素与靶向分子连接,制成特定的放射治疗药物;之后,药物会被送往医院,并迅速给等待治疗的患者使用。而且,每一个环节都需要遵循安全操作规范,配备经过专业培训的工作人员、

医护人员,以及专用设备。

数十年来,这些挑战一直限制着放射性药物领域的发展。但这一局面在2017年发生了改变——当时欧洲药品管理局(European Medicines Agency)批准将卢瑟福肽(Lutathera)用于治疗一种罕见且难治的肠道癌症。从化学组成来看,这款药物的学名是 ^{177}Lu -奥曲肽(^{177}Lu -DOTATATE):其分子结构中,“DOTA”就像一只“分子手套”,包裹着 ^{177}Lu 原子;而“TATE”(一种肽段)则负责将其靶向输送到神经内分泌肿瘤(一种胃肠道癌症)表面的生长抑素受体上。 ^{177}Lu 衰变时会释放高能粒子,这些粒子能杀死癌细胞和

缩小肿瘤。2018年,美国食品药品监督管理局(FDA)也批准了这款药物;到了去年,FDA更是将卢瑟福肽列为首个获批用于治疗儿童此类肿瘤的药物。最新临床试验显示,该药物能让成年患者的无肿瘤进展中位生存期延长23个月。另一款靶向 ^{177}Lu 的药物普维科托(Pluvicto),则在2022年获FDA批准用于治疗转移性前列腺癌——在最新试验中,它将患者的无肿瘤进展中位生存期翻了一倍,达到12个月。

凯德表示,这些药物在临床和商业上的双重成功,给整个领域带来了“觉醒”。“正是这些成果让所有人看清,这个领域是有真正价值的。”



① 布鲁克海文国家实验室的此类热室,用于生产 ^{225}Ac 及其他癌症药物用放射性同位素(来源:杰西卡·罗特基维茨(Jessica Rotkiewicz)/布鲁克海文国家实验室)

这份价值在 2024 年引发了制药行业的并购热潮——为了争取下一款“重磅药物”的研发机会，行业内并购交易总额达到 90 亿美元。对部分企业来说，放射性药物操作难度大这一特点，反而让它更具吸引力：因为这会放慢竞争对手研发仿制药的速度。此外，许多企业还希望借助一系列创新技术，在这个领域抢占先机。

卢瑟福肽和普维科托中使用的镭 - 177，会释放 β 粒子（即高能电子和正电子）——这类粒子通过损伤癌细胞的 DNA 来实现杀伤效果。但近年来，研究重点逐渐转向了威力更强的放射性同位素，也就是所谓的“ α 发射体”，这类同位素会释放由两个质子和两个中子组成的 α 粒子。 β 粒子的作用范围能达到几毫米，而 α 粒子会把所有能量集中在一个仅覆盖几个细胞的“小范围”内。这种集中的“冲击力”能直接将 DNA 双螺旋彻底切断——不像 β 粒子通常只能切断 DNA 的一条链——这就使得 DNA 修复酶更难修复损伤。“ α 发射体就像重型卡车一样，极具冲击力。”加州大学旧金山分校（University of California San Francisco）的放射肿瘤学家托马斯·霍普（Thomas Hope）这样形容。目前正在开展

的临床试验，将弄清楚 α 发射体的强大杀伤性究竟会增加危险副作用，还是会因为辐射高度集中而减少副作用。

目前已有一款 α 发射体放射性药物在美国上市——以镭 - 223（Radium-223）为核心的药物于 2013 年获批。由于镭 - 223 的化学性质与钙相似，它会被转移性前列腺癌细胞侵袭的骨骼顺利吸收，但同时也可能损伤健康的骨髓细胞。而以镭 - 225 等新一代 α 发射体为核心的药物，在设计上更强调精准性。这类药物大多还处于临床前研究或早期患者安全性试验阶段，但有一款已推进到后续阶段：由圣地亚哥放射性药物初创公司雷泽生物（RayzeBio，近期被百时美施贵宝收购）研发的实验性药物 RYZ101。

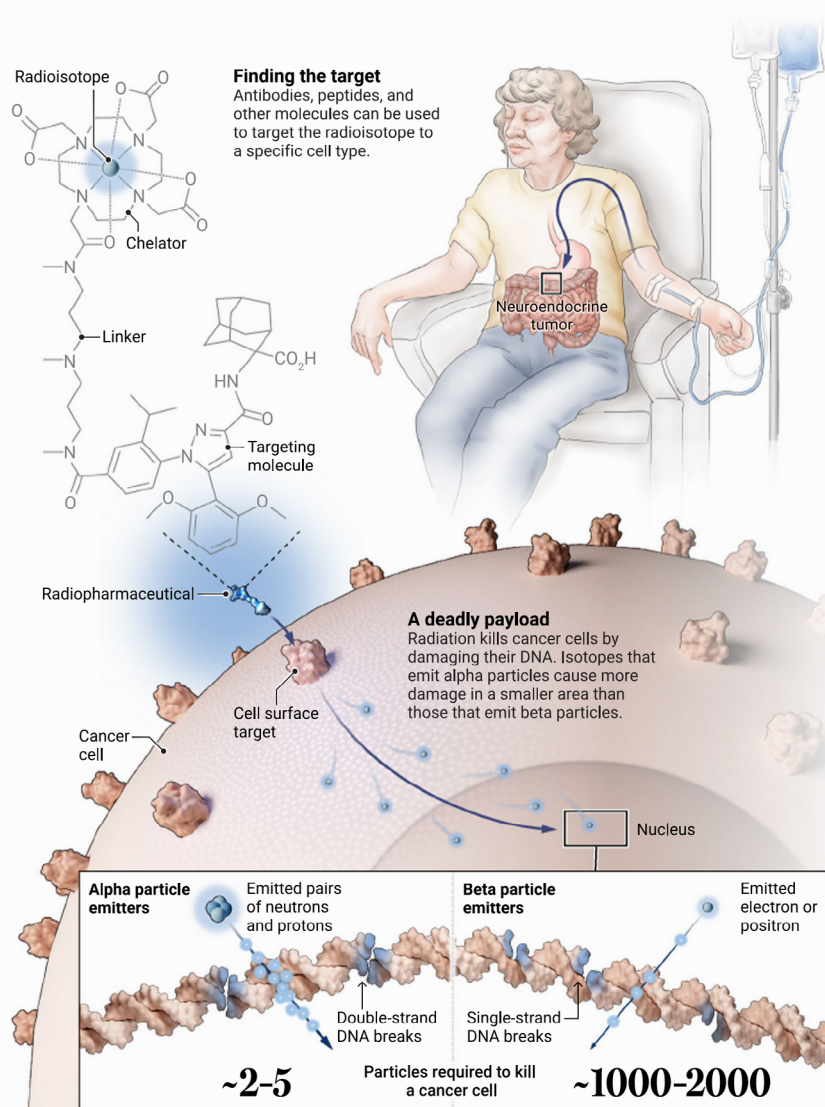
霍普正在针对“对卢瑟福肽不再有反应”的肠道癌患者测试 RYZ101。这款药物与卢瑟福肽使用相同的 DOTATATE 靶向复合物，但将其与镭 - 225 结合。霍普表示，在早期安全性研究中，曾使用过卢瑟福肽的患者对 RYZ101 的耐受性良好；而且镭 - 225 释放的 α 粒子冲击力更强，可能对癌细胞产生更致命的杀伤效果。目前，霍普正主导美国地区一项大型多中心疗效试

验的患者招募工作，他透露试验结果将于明年公布；如果结果理想，很快就会提交 FDA 批准申请。“这个领域充满了乐观预期和发展潜力。”

核素“精准打击”

研究人员正在研发新一代癌症药物，这类药物能将放射性同位素递送到特定类型的癌细胞中。在药物结构里，有一种名为“螯合剂”（Chelators）的化学基团，负责“包裹”住同位素；还有一类连接分子（Linker molecules），它们会把“螯合剂 - 同位素”这一复合物与靶向分子连接起来——而这些靶向分子是经过专门设计的，目的就是与癌细胞表面的蛋白质相结合。

MEDraysintell 公司的放射性药物分析师理查德·齐默尔曼（Richard Zimmermann），曾在 2024 年《核医学杂志》（Journal of Nuclear Medicine）上发表一篇综述。文中提到，目前还有 26 种以镭 - 225 为核心的放射性药物处于研发中，其中 13 种已进入临床试验阶段。齐默尔曼认为，到 2030 年，这些药物里可能有 12 种会获得 FDA 批准。他估算，若这一情况成真，到 2032 年，全球将有 50 万名癌症患者（约占癌症患者总数的 1%）能使用上以镭 - 225 为核心的放射性药物。



来源: N. 伯吉斯 (N. Burgess) / 《科学》杂志 (Science)

但需求的增长,可能会让供应短缺的问题变得更严重。目前,橡树岭国家实验室的钍“奶牛”是全球最大的钷-225来源。初创公司泰拉能源同位素公司 (TerraPower Isotopes) 正在复制这种生产流程,希望能增加钷-225的供应量。可即便如此,所有“挤奶”流程每年产出的钷-225总量,还

不到一粒沙子的重量,仅够几百名患者使用。“我们需要填补的缺口还很大。”橡树岭国家实验室放射性同位素项目负责人罗伊·科平 (Roy Copping) 说道。而且供应紧张不止出现在钷-225这一种同位素上:随着其他实验性同位素的研发不断推进,短缺问题正逐渐扩散——尽管各国的国

家实验室和企业都在加紧生产,努力满足需求 (见下文侧边栏)。

这些同位素还具备其他优势,比如半衰期比钷-225的10天更短。对放射治疗用的同位素来说,10天的半衰期算是比较长的,这会增加它损伤健康细胞的风险——进而引发副作用,可能导致钷-225无法用于年轻患者



① 橡树岭国家实验室技术人员：在热室中操控机械臂，提取镭 - 225 及其他癌症治疗关键放射性同位素（左图来源：美国能源部橡树岭国家实验室，授权协议：CC BY-NC-ND；右图来源：贾森·理查兹（Jason Richards）/ 美国能源部橡树岭国家实验室，授权协议：CC BY-NC-ND）

或身体状况较好的患者。除此之外，镭 - 225 在衰变过程中，还会产生多种具有潜在毒性的放射性子体化合物。

而半衰期更短的 α 发射体同位素，有望降低这些风险。这类同位素包括半衰期为 7 h 的铅 - 212 (Lead-212) 和半衰期为 10 h 的砷 - 211 (Astatine-211)，这两种同位素都有可能在医院或附近的实验室制备。制药企业正争分夺秒地对它们展开测试：近期，RadioMedix 公司与 Orano Med 公司合作开展研究，结果显示在 2 期临床试验中，他们研发的铅 - 212 化合物（靶向神经内分泌肿瘤表面的生长抑素受体），在 54% 的患者身上产生了可测量的积极疗效；去年，RadioMedix 公

司还获得了 FDA 授予的“突破性疗法认定”——这是针对潜在救命药物的快速审查流程。“ α 发射体同位素无疑有着巨大的应用前景，”霍普表示，“但我还不知道两年半后，哪种放射性核素会让我们最感兴趣。”

与此同时，寻找精准靶向载体的竞争也越来越激烈，泰利克斯制药公司 (Telix) 便是该领域的领军企业之一。该公司研发的单克隆抗体以前列腺特异性膜抗原 (PMSA) 为靶点——这种蛋白质在癌细胞中的表达量会升高，同时也是普维科托 (Pluvicto) 递送镭 - 177 时的靶向目标。但“前列腺特异性膜抗原”这个名称其实不太准确：因为 PMSA 也存在于前列腺及身体其他部位的

健康细胞中，这会让这些健康细胞暴露在同位素的“附带损伤”之下。为此，泰利克斯公司的科学家对这种抗体进行了改造：改造后的抗体既能继续靶向前列腺癌细胞上的 PMSA，又不会与白细胞和肾脏细胞结合——肾脏细胞因为需要过滤血液，对放射性药物格外敏感。该公司的临床试验表明，改造后的抗体不仅能避开非目标细胞，还能通过肝脏和胃肠道更快地排出体外（排出速度提升了 50%），而这一代谢途径受辐射损伤的风险更低。针对前列腺癌的 3 期临床试验预计将于 2027 年完成。

其他企业也在探索更精准靶向前列腺癌细胞的方法。近期，菲尔科姆公司 (Philochem

AG) 的研究人员利用 DNA 条形码技术, 对包含 580 万个潜在小分子药物的文库进行筛选, 目的是找出能将镭 - 177 递送至前列腺酸性磷酸酶 (ACP3) 的最佳分子——ACP3 是一种在前列腺癌细胞中大量存在, 但在健康器官中几乎不存在的酶。该公司去年在《核医学杂志》(Journal of Nuclear Medicine) 上发表研究称, 其中 3 种与镭 - 177 结合的化合物, 在缩小小鼠肿瘤方面效

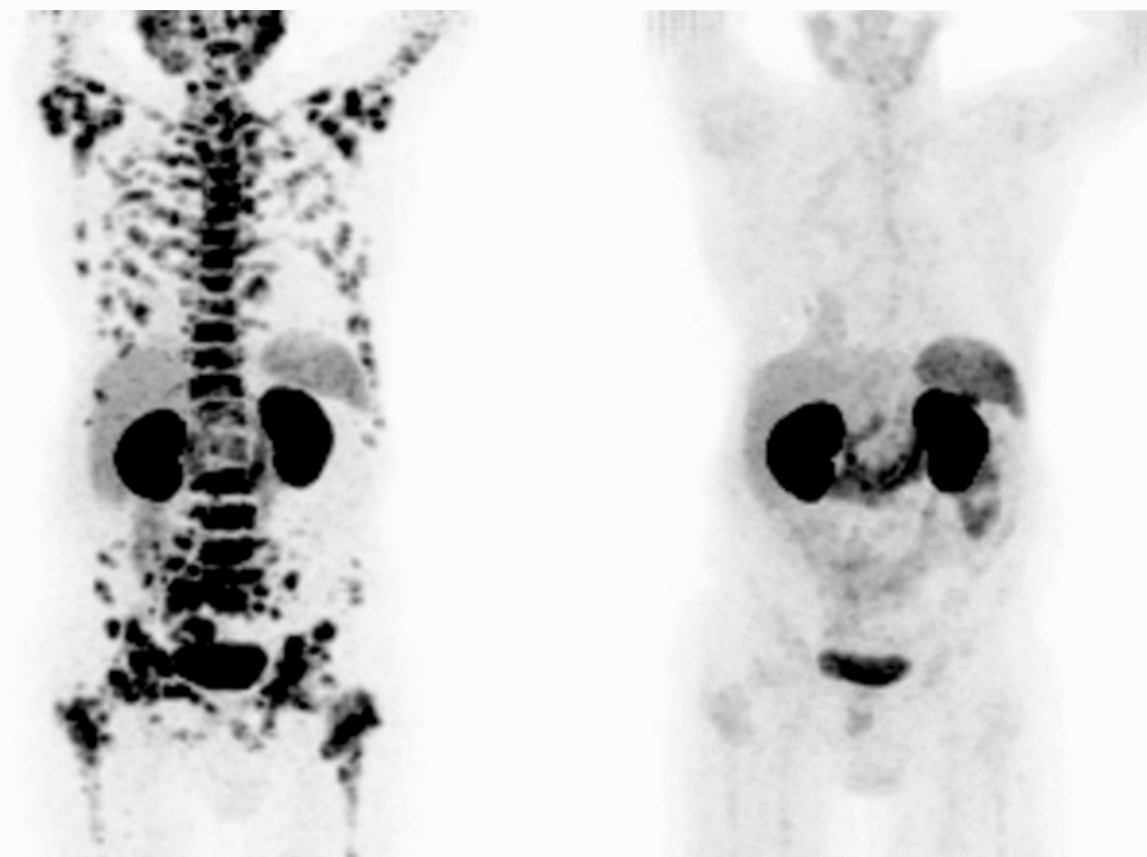
果显著。

针对其他多种器官癌症的靶向载体也在研发中。“新靶点的开发进展非常快,” 杰森 (Jacene) 表示。据奥本海默公司 (Oppenheimer) 的放射性药物行业分析师杰夫·琼斯近期整理的数据显示, 目前企业正针对近 30 种不同靶点, 开展放射性药物的验证与研发工作; 其中超过 12 种靶向化合物已进入 1 期人体

临床试验, 接受安全性测试。

精准“击中”靶点

精准靶向载体若与镓 - 68 (Gallium-68)、锆 - 89 (Zirconium-89) 这类损伤性较低的放射性同位素搭配, 还能帮助医生“看见”癌症——这些同位素在正电子发射断层显像 (PET) 扫描中会显影。斯坦福大学 (Stanford University) 放射科医生海伦·纳德尔 (Helen Nadel) 表示, 通过



① 一名前列腺癌患者的 PET 扫描结果显示, 其体内癌细胞已发生全身转移 (左图)。而在使用“靶向前列腺癌细胞表面特定蛋白质的放射性同位素”进行治疗后, 癌细胞明显消退 (右图)。(来源: C. 克拉托奇维尔 (C. Kratochwil) 等, 《核医学杂志》, 57 卷: 1941 页 (2016 年))

这些影像，医生能追踪治疗进展，进而调整治疗方案：“现在我能直观看到癌症位置，就能针对性地治疗它。”

放射性同位素研发人员还有第3种改进药物的思路：调整“连接靶向化合物与放射性同位素”的分子连接子，直到药物能在肿瘤中稳定“停留”。这种调整的核心目标通常是加快药物从体内排出的速度，从而减少副作用。比如，京都大学(Kyoto University)的研究人员研发出一种短肽，它能把靶向载体与“螯合剂”（一种常用于结合放射性同位素的金属结合化合物）连接起来。这种连接肽被设计成易被肾脏特定细胞中的蛋白酶切割的结构——这些蛋白酶会释放放射性同位素，避免其在肾脏里滞留。动物研究显示，这种方法最多能让肾脏受到的辐射量降低75%。

另一家企业福申制药(Fusion Pharmaceuticals)则设计了一种

特殊连接子：当靶向药物没和癌细胞结合时，这种连接子会被正常细胞的“清理机制”快速分解。该公司数据显示，这种连接子既不会影响癌细胞对药物的吸收，还能让辐射排出体外的速度变成原来的4倍。这种方法或许能用于治疗多种癌症，目前已有多款使用该连接子的靶向放射性药物进入早期临床试验阶段。“新的（连接子）技术不断涌现，实在令人惊叹，”布鲁克海文国家实验室(Brookhaven National Laboratory)同位素研究与生产负责人凯西·卡特勒(Cathy Cutler)说，“借助这些技术，我们能……提高药物在肿瘤中的吸收率，同时加快药物在体内的清除速度，这一点真的很关键。”

新一代放射性药物不一定非要单独使用，它们还能为传统化疗和免疫疗法“添力”。比如，泰利克斯制药公司(Telix)正在进行一项3期临床试验，试验中将其研发的“靶向PSMA的镧-177抗体药物”，与“能阻断雄激素(雄

激素会促进前列腺癌细胞增殖)的传统药物”联合使用。

还有一些研究将放射性药物与“能阻断DNA修复酶的药物”搭配——通过阻止肿瘤细胞修复辐射造成的损伤，防止它们存活下来。近期已有4项针对乳腺癌及其他肿瘤的早期临床试验启动，专门测试这种联合治疗方案。“过去，人们总把放射性药物当成单一治疗药物，”杰森表示，“但联合疗法的潜力很大，因为不是所有患者都能对放射性药物或其他单一化合物产生良好反应。”

考虑到新型放射性药物不断增多，再加上各种潜在的联合治疗方案，霍普认为，未来几年里，临床医生可能会面临数量多到令人眼花缭乱的新型肿瘤治疗药物。“我现在都不知道，我们该怎么判断对哪些患者优先试用哪种药物，”他说。但对患者和医生来说，这无疑是个值得高兴的“难题”。

云端“大白鲸”中国造， 飞得比珠峰还高

来源：中国科学报公众号；原文链接：<https://mp.weixin.qq.com/s/aqTs6w53xUgOmLyeg0xZZw>

太阳西沉，远处云雾缭绕的林海与雪峰逐渐被暮色吞没。未到中秋，刚入夜的“雪域瑞士”——西藏林芝市鲁朗镇已能感到渗入肌骨的寒气。汛期的鲁朗河不舍昼夜，哗啦啦地穿过密林和草地，奔向下流的扎塘鲁措湖。河畔一片草地上，停着一个巨大的白色气球，引得游人驻足围观。

“呵，开眼了，这气球看上去得有四五层楼高吧！”

“快看，上面写着中国科学院——肯定是做科学试验的！”

“动了动了，要飞起来了？能看到这一幕，也不虚此行啦！”

晚上9点，海拔3380m的试验场旁，矮栅栏外围观的游人越聚越多，叽叽喳喳的议论声打破了高原秋夜的静寂。有人举起手机连连

拍照，有人干脆接通视频电话，兴奋地向家人直播眼前的场景。

试验场内，一切井然有序。中国科学院空天信息创新研究院（以下简称空天院）正高级工程师何泽青手持对讲机，声音沉稳：“锚泊

车各岗位准备。现在，释放主缆！”

指令一下，巨大的气球挣脱束缚，向着青藏高原深邃的夜空缓缓攀升。

飞向云端的“大白鲸”

指挥车内，随着气球向上



鲁朗河边，“大白鲸”整装待发。冯丽妃 / 摄

攀升，电子屏上的数字不断跃动：每分钟上升 5 m、8 m、10 m……空天院青年工程师付强紧盯屏幕，不时发出指令：“当前高度 200 m，锚泊车主缆速度提升至每分钟 16 m。”

栅栏外，游人眼中的白色巨球越变越小，逐渐没入 200 m 高空的云层，最终像一粒“花生米”消失在视野中，继续向高处攀升。

大气球昵称“大白鲸”，是空天院联合中国科学院长春应用化学研究所（以下简称长春应化所）自主研发的“极目一号”浮空艇。该系列浮空艇包含 3 个型号：体积分别为 3000 m³、6000 m³ 和 9000 m³。

“这次放飞的是其中‘个头’最小的 I 型：长 39 m，最大直径 20 m。”何泽青告诉《中国科学报》。

据介绍，“极目一号”系列浮空艇由第二次青藏科考支持设计研发，搭载了由中国科学院青藏高原研究所牵头，联合中国科学院安徽光学精密机械研究所、长春光学精密机械与物理研究所自主研发的三大类共 16 型观测载荷，总重量约 200 kg。通过多载荷协同观测，浮空艇实现了从“单点采样”到“立体监测”



9月18日晚，徐徐升空的“大白鲸”。冯丽妃 / 摄



升至距地面 200 米的“大白鲸”。冯丽妃 / 摄

的技术跨越。

“载荷舱位于浮空艇中后部，携带的载荷设备能够测量水汽、黑炭和甲烷等大气组分，相当于把一座综合实验室搬到了云端。”何泽青说。

付强告诉《中国科学报》，因为要避开白天的航班，浮空艇多数时候只能在夜里放飞。因此，试验队的成员慢慢都成了“夜猫子”，晚上轮班守夜，白天补觉。自8月下旬鲁朗试验拉开序幕以来，试验队员已经轮流熬夜近1个月。

截至9月19日，浮空艇已累计完成30次升空飞行验证，最大海拔高度5940 m，精准获取了大气组分、污染物分布和云三维微物理参数等关键科学数据，将为藏东南生态、降雨量和气候变化研究提供核心数据支撑。

在极端环境中追求“极致”

在“世界屋脊”开展工作，要面对多重极端环境——零下30℃的极寒、每秒25 m的强风以及平均海拔4700 m的低气压。让“大白鲸”在云端安稳工作，绝非易事。

空天院正高级工程师张泰华



试验队员正在指挥车内工作（左一为屈维，右一至四依次为张泰华、袁仲豪、杜晓伟、张强辉）。冯丽妃/摄

回忆，2017年，浮空艇团队第一次与青藏高原开启“云端之约”，到可可西里腹地“试水”。那时，初代浮空艇装备存在充气速度慢、艇体泄漏率较大及设备低温性能下降等问题。

“哪里出现问题，就解决哪里。”张泰华说，研究团队以应用为导向，对浮空艇艇体、控制、能源和结构等系统的关键技术持续迭代优化，逐步建立起100%国产化的自主可控技术体系。

例如，空天院联合长春应化所打破国际技术壁垒，研发出复合艇体材料，给“大白鲸”穿上了“双重防护衣”——既能扛住

高原的雨雪风沙，又能把氦气泄漏率降到最低，而且大幅提升了复用次数，降低了试验成本。

研究团队历时3年研发的“硬式充气口”专利技术，实现了充气效率与安全双升级。“以往高压氦气充气不仅会冲击艇体，影响浮空艇安全，噪声还会损伤操作人员听力。”张泰华说，“现在，新技术不仅实现了充气口‘无人值守’，搭配快速充气减压装置后，速度还快了两倍多。”

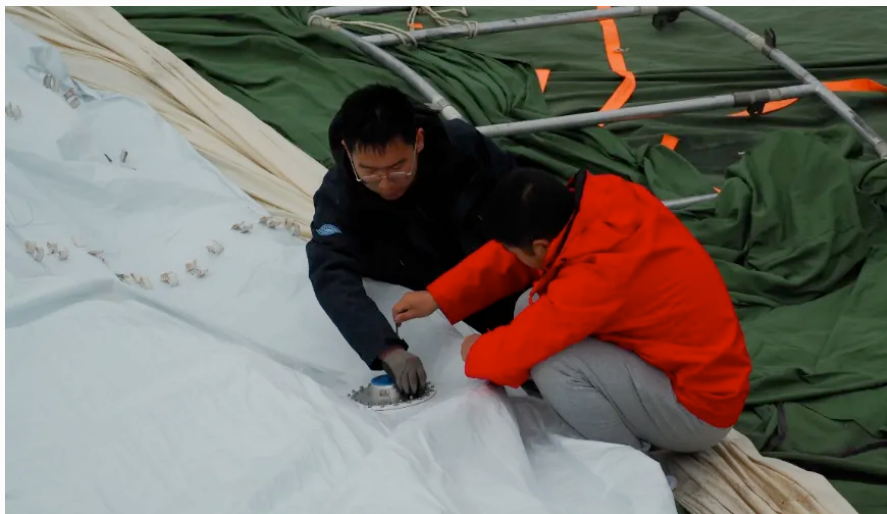
针对高原复杂电磁环境，研究团队优化了供电系统设计——通过增加电气间隙提升击穿电压，解决了高海拔空气稀薄导致的绝缘性能下降问题。同时，

他们还加装了大气压、温度实时监测模块及舱内主动温控装置，为载荷设备穿上了“自适应气候防护衣”，确保在高空低温和低压的严苛环境下稳定运行。

据悉，近5年来，团队围绕浮空艇技术申请专利60余件，为“大白鲸”持续迭代创新提供了核心知识产权支撑。而在这些突破背后，是一群在极端环境中坚持“顶风作业”的科研工作者。

提起这些年的科考经历，空天院工程师屈维有许多难忘的记忆。2019年，在纳木错，研究团队首次开展海拔4000 m以上作业。一次他们刚开始给艇体充气，暴风雪突至，队员们冒着零下20℃的严寒作业，最终创下7003 m的同类浮空器观测高度纪录。

2022年，珠峰脚下的40天，更是一场“极限挑战”。海拔5000 m的试验场，队员们住集装箱，吃自热饭，每天通宵作业，最后创下世界纪录。“最难忘的是突破9050 m那天。”屈维回忆，“指挥车屏幕上的高度数字一点点跳，达到目标高度那一刻，大家一开始都安静极了，没有一个人说话，随后都突然欢呼起来，甩掉熬了一整夜的



① 操作人员正在安装充气口。空天院供图



② 试飞浮空艇。冯丽妃/摄

疲惫，鼓掌庆祝。”那次试验也让“极目一号”入选“国之重器”。

对于这支平均年龄32岁的试验队来说，这样的记忆还有很多：在“人类生理极限试验场”双湖，队员们血氧最低仅

60%，顶着高反头痛，坚持完成10余次有效升空；在慕士塔格冰川脚下，他们从烈日当头的7月一直干到飘雪的9月，有效升空次数达30余次；在帕米尔高原和呼伦贝尔草原上，都留下了这群年轻人追云逐电的身影。

“我们要突破极限，不断提升载荷性能与测控精度，拓展应用领域，更好地服务国家需求。”屈维说。

协同创新,打造“空间多面手”

“浮空器其实是一种比飞机历史更悠久的航空器，依靠内部充填密度比空气低的气体，比如氦气，产生浮力。”张泰华向《中国科学报》介绍说。

目前，浮空器“家族”主要有三类：高空气球、浮空艇（或系留气球）和飞艇。高空气球不带动力，随风自由飘飞；系留气球也不带动力，通过系统与地面锚泊装置系留；飞艇则带有螺旋桨，可依靠自身动力控制飞行。

空天院研究员蔡榕指出：“浮空器也是临近空间开发的核心平台，其技术突破直接带动高端制造、新材料、智能控制和空间信息应用等产业链升级。”

由于驻空时间长、覆盖范围广、部署灵活、载重能力强和操控成本低等优势，浮空艇在很多应用场景中具备其他航空器不可比拟的竞争力，成为空间探测的“多面手”。

例如，在呼伦贝尔草原，研究团队让浮空艇化身“生态哨



① “极目一号”浮空艇试验队部分成员合影。空天院供图



② “大白鲸”腹部的水汽同位素等观测载荷系统。冯丽妃 / 摄

兵”，融合高分辨率光谱成像与人工智能识别技术，对草场长势、退化区域、牲畜数量和分布进行精准监测；在烟台长岛的电力通信应急演练中，它们组队形成5G通信基站，在光缆中断时全程保障抢修作业人员通信；就连远海的船舶，也能通过浮空艇团队研制的国内首套船基浮空艇装备及

搭载的专用通信基站，接收长期演进信号，实现超数千平方公里信号覆盖，破解“远海无信号”难题。

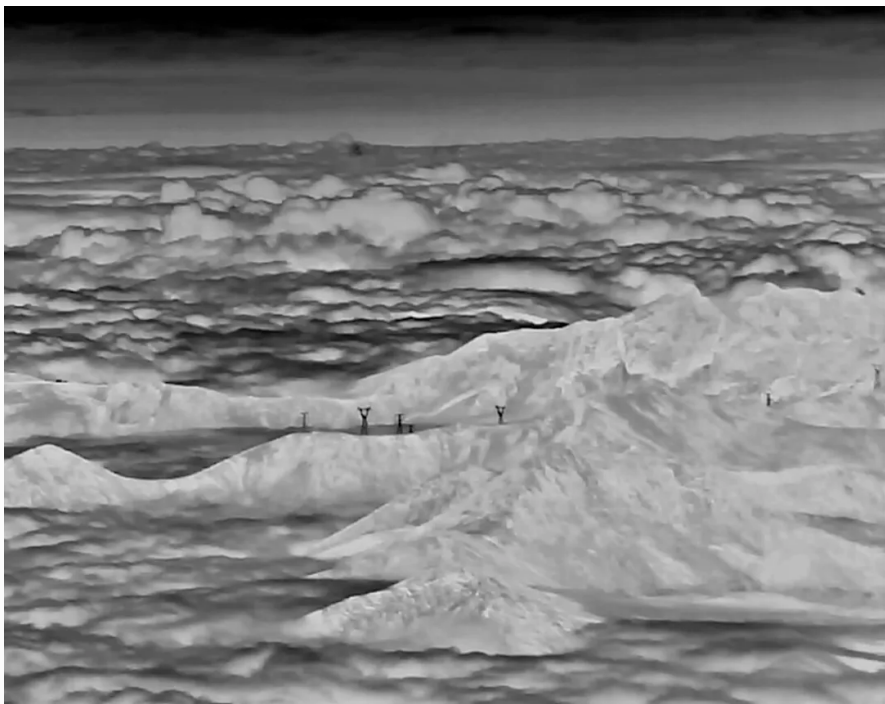
空天院副研究员尚华哲最期待的，是“大白鲸”能以前所未有的方式窥探云的秘密。“与飞机穿云而过、‘走马观花’相比，

浮空艇能够实现长时间、原位驻空观测，可以在云边缘和内部进行‘心电图式’的灵活扫描，精细捕捉云内变化。”他说。

尚华哲与团队有2个目标：一是像“跟拍纪录片”一样，全程记录云从生成到降雨的过程，破解云生命周期的观测难题；二是探索一个国际前沿问题——云中的粒子是如何带电的，以及云的物理状态和电场之间有何神秘关联。

目前，实验已成功获取了丰富的观测数据。尚华哲表示，这些数据将为深入解析高原云降水过程、提升天气预报精度提供关键支撑。

自中国科学院1977年布局浮空器研究至今，历经数十载深耕，空天院牵头的浮空艇产品实现了早期单一型号试验的突破，逐步构建起覆盖“小型-中型-大型-超大型”的全规格产品矩



❶ 浮空艇云上观测到远处的供电铁塔。空天院供图

阵，形成了极具竞争力的系列化产品谱系，多项关键指标达到国际领先水平，形成了完整自主知识产权体系。

张泰华强调，这些成果离不开跨部门、跨机构的协同创新。通过“院内协同+院外联合”的攻关模式，不仅提升了

研发效率，更打造出一条整合资源、贯通“研发—试验—应用”全链条的创新路径。

“下一步，我们将‘大白鲸’打造成更开放的空中试验平台，欢迎全球科学家前来搭载试验。”望着奔流不息的鲁朗河，张泰华眼中充满期待。

《中国科学报》（2025-09-24 第1版 要闻）

揭秘酶促反应为主的褐变作用 ——为什么苹果切开会变色

作者：李恒骏，强恩光，王慧贤；Email: lihengjun@henu.edu.cn





未氧化



已氧化

①【图 1】苹果未氧化与氧化结果对比

引言

苹果中含有丰富多样的酚类物质（如绿原酸和儿茶素等），具有较高的营养价值，但是这些成分在切割或不当储存下易发生酶促褐变（Enzymatic browning），导致色泽变暗、口感下降（图 1）。类似现象在香蕉和土豆中同样常见^[1]。这种变化叫做酶促褐变，其不仅影响苹果、香蕉等水果的形象，更是造成了全球每年数亿吨食物浪费的元凶之一。本文将以苹果为切入点，揭示食物氧化的化学本质，重点解析褐变的机制，并探索如何通过科学手段与创新思维理性处置褐变食物。

1. 食物氧化

食物，特别是富含酚类化合物（如绿原酸、儿茶素和没食子酸等）的水果、蔬菜和茶叶，在受到碰撞、环境胁迫或不当储

存时，颜色会逐渐变得暗淡无光。这一过程的核心就是酶促褐变，本质是细胞内的多酚氧化酶（Polyphenol oxidase, PPO）催化酚类底物后所发生的一系列氧化聚合反应。在日常中，我们能见到切开的苹果会随时间流逝悄然披上褐色的外衣。有些人误以为是苹果中的铁元素在细胞破裂后，接触到空气中的氧气，从而氧化发黄。事实上这是一种酶促褐变现象。

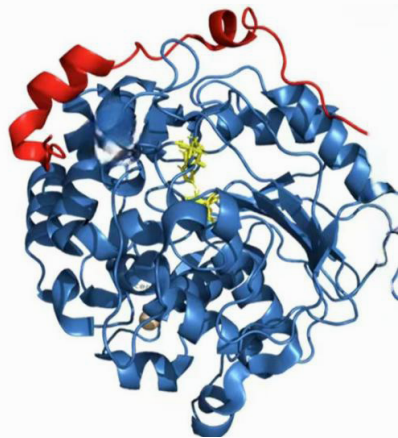
1.1 细胞结构破坏与多酚氧化酶（PPO）激活

在完整的植物细胞中，PPO 主要存在于质体（如叶绿体、白色体）中，而酚类底物则主要储存在液泡或其他细胞器内。这种物理分隔阻止了反应的发生。当细胞结构因机械损伤（切割、挤压）或生理性损伤（衰老、冻伤、病害）而被破坏时，细胞区室化

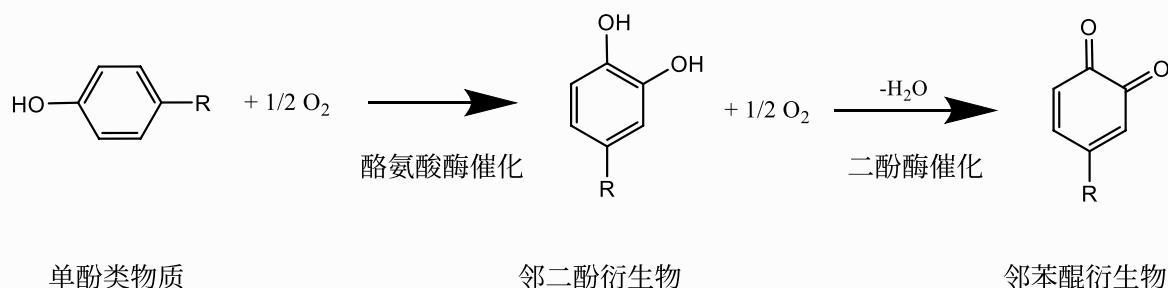
消失，PPO 与酚类底物接触，PPO 被激活。同时，空气中的氧气也得以进入受损组织，催化作用开始发生。

1.2 酚类物质氧化成醌

在了解氧化机理之前，你知道什么是 PPO 吗？简单来说，PPO 是一种含铜金属酶（图 2），在氧气存在下，它能高效催化



①【图 2】酪氨酸酶结构（一种多酚氧化酶，图片来源于 Nature）



【图 3】氧化过程

酚类物质的氧化。如图 3 所示，PPO 的催化过程主要包含两个关键步骤：（1）羟基化：PPO 将单酚类物质（例如：酪氨酸）氧化，从而在单酚中引入羟基，生成无色的邻二酚（例如：多巴 DOPA）；（2）氧化：PPO 进一步将邻二酚（例如：儿茶素、绿原酸、咖啡酸和多巴）氧化，生成高活性的邻苯醌或其衍生物，这是酶促褐变中最关键的一步。

1.3 醌聚合形成黑色素

由于邻苯醌高度不稳定，一旦形成，便不再需要酶的参与，会自发地发生分子之间的相互聚合，或与亲核物质反应（特别是氨基酸和蛋白质上的氨基，巯基等活性基团），形成深色的黑色素，最终导致苹果切面在暴露于空气的情况下逐渐变褐。

1.4 其它酚类物质的氧化机理

上述氧化机理适用于大部分酚类物质的氧化，但更特殊的是，

有些酚类化合物（儿茶素和绿原酸等）甚至自身发生歧化反应，形成褐色色素。通过这些缩聚反应，邻苯醌最终转化形成复杂的聚合物——如类黑精和褐色素。这些聚合物是食物表面出现不可逆褐色、黑色或深红色的根本原因。

总结一下，食物褐变主要是因为食物中的单酚会经过多步反应氧化为邻苯醌，从而进一步聚合并与氨基酸和蛋白质缩合，产生棕色物质^[1]。

2. PPO 所具有的特性

在前边我们已经提到了 PPO 是一种含铜氧化酶，那么接下来让我们一起探索一下 PPO 的特性。

就像我们日常生活中面临多种选择，植物中的 PPO 也同样具有多样性。不同植物之间，甚至同种植物的不同部位或不同品种，其含有的 PPO 类型（如酪氨酸酶、儿茶酚氧化酶和漆酶）、

最适 pH 值、最适温度和底物偏好性都存在显著差异。这些差异同样体现在不同来源 PPO 的氨基酸序列上。正是这些差异，解释了为何不同食物发生褐变的速率和程度各不相同。例如，苹果中的 PPO 对绿原酸活性较高，而香蕉中的 PPO 则对多巴活性更高。

2.1 PPO 的潜伏状态

PPO 是植物体内多种酶的重要组成部分，发挥着举足轻重的作用。但一般情况下，它们都处于隐身状态，即植物中的 PPO 常以无活性的“潜伏态”形式存在，其 C 末端结构域屏蔽了活性位点。在损伤、特定 pH 变化或蛋白酶作用下，潜伏态 PPO 的 C 末端被水解，从而转化为活性 PPO^[2]。这就是为什么摔伤的苹果不会立即变褐色，而是稍有延迟。

如图 4 所示，PPO 的前体由 PPO 基因合成。随后，N 端转

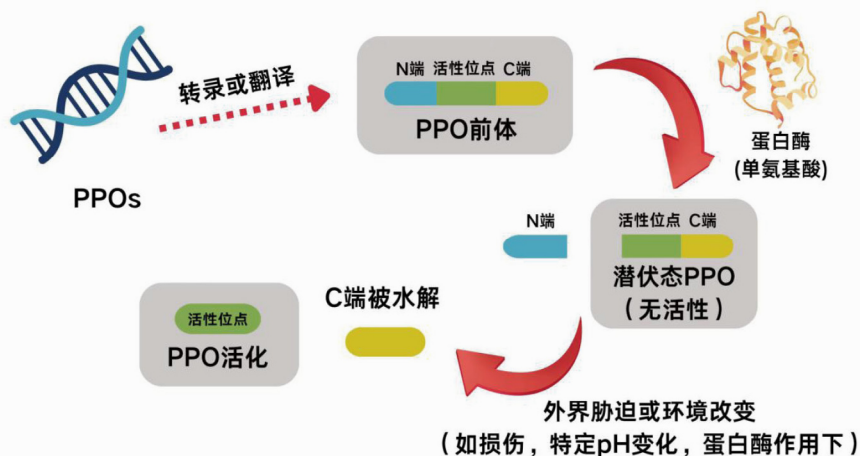
运肽序列会被去除，在质体中生成成熟的潜伏型 PPO（无活性）。当植物处于胁迫或环境变化时，PPO 的 C 端会被蛋白酶切割激活。

2.2 PPO 的 3 个重要结构域

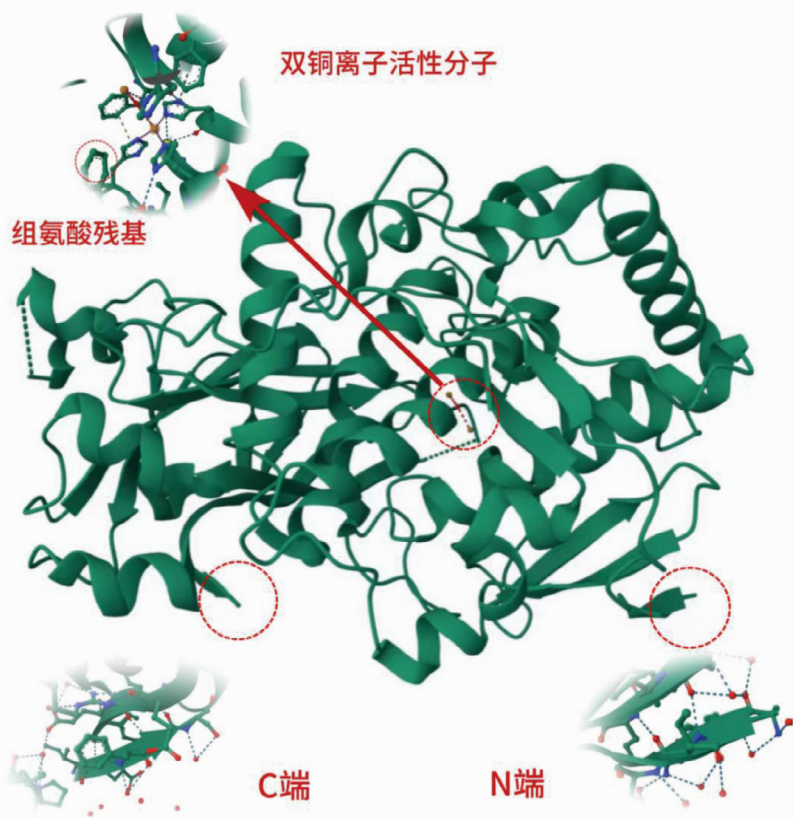
如图 5 所示，PPO 含有 3 个重要结构域：N 端（氨基端）结构域、高度保守的双铜（II）离子活性中心以及 C 端（羧基端）结构域，其中每个铜离子与 3 个组氨酸残基配位。3 个结构域责任各不相同。N 端结构域像 GPS 一样引导 PPO 前往目的地，即介导前体 PPO 向质体的转化；C 端结构域像一把安全锁，与潜伏状态 PPO 的激活有关，平时束缚 PPO 阻止它发挥作用，遇到损伤或者酸碱变化才会解锁。值得注意的是，C 端虽然含有大量蛋白酶识别位点，但其稳定性较差，有时不能正常屏蔽铜中心的活性位点^[2]。PPO 催化位点都有 1 个含 2 个 Cu 离子的双核铜中心，CuA 和 CuB 之间由约 100 个残基的肽段连接，并且每个铜离子由 3 个组氨酸残基配位。CuA 和 CuB 离子活性中心相对保守，对 PPO 蛋白的活性尤其重要，双铜离子活性中心的丢失可能会导致 PPO 酶活性的丢失^[3]。

2.3 PPO 的稳定性

PPO 在体外容易失活，但在



④【图 4】PPO 的激活过程



④【图 5】PPO 结构域空间构型示意图（以甘薯的儿茶酚氧化酶为例，原蛋白质图片来源于 RCSB 数据库）^[4]

某些生物催化方面必不可少，因此保持 PPO 活性的稳定至关重要。

深共晶溶剂（DES）是一类新型混合溶剂，类似于糖和盐单

独放置是两种固体，但一定比例融合后可以变成液体，这种液体比单独的糖和盐更万能，可以溶解更多物质。接下来就以 PPO 在深共晶溶剂中的稳定性为例进行详细说明。研究发现，DES（甜菜碱-甘油）可以增强 PPO 的热稳定性，因此 DES 处理的 PPO 结构可能比天然 PPO 更稳定。此外，CD 光谱进一步证实了 PPO 的构象变化，表明在 DES-PPO 作用下，PPO 二级结构中 α 螺旋含量的增加可能是促进 PPO 稳定性增强的主要因素。构象分析表明，DES 一般通过氢键与 PPO 相互作用，不会干扰底物与 PPO 活性位点的结合，从而保护了 PPO 的有序结构，最终提高稳定性^[5]。

2.4 PPO 的抑制方法

PPO 虽然是植物必不可少的酶，但在食品加工和储存中，它有时却带来许多不好的影响，例如苹果褐变后不会导致营养流失，还会使食用者食欲下降。针对部分 PPO 导致食物过度褐变的现象，我们就来谈谈如何抑制其发挥作用。

例如，等离子活化水（PAW）能有效抑制褐变，可用于表面清洁和果蔬清洗。此外，PAW 处理能有效延缓细菌和霉菌的生长，而不会影响鲜切苹果的质量，有助于延长食品保质期并保持其营

养品质。那么具有如此神奇作用的 PAW 是什么呢？准确的说，PAW 是通过低温等离子体处理去离子水、缓冲液等液体形成的含活性氧（ROS）和活性氮（RNS）的水溶液。PAW 的形成，是用“等离子体”这种特殊能量状态，激活普通的水，形成多功能的“魔法药水”。鲜切苹果会在其表面释放过氧化物酶（POD）和多酚氧化酶（PPO），与氧气相互作用，导致苹果褐变。苹果切面暴露于 PAW 中的活性氧和活性氮（Reactive oxygen and nitrogen species, RONS）可能导致 PPO 和 POD 酶降解，因此用等离子活化水处理可以最大限度地减少 POD 和 PPO 活性，在防止鲜切苹果表面褐变方面表现出积极作用，同时在储存过程中保持了苹果质量，进一步提高了苹果的安全性和新鲜度^[6]。

除了 PAW 处理外，还有一种方法也可抑制 PPO 活性——压力辅助热灭菌。压力辅助热灭菌（PATS）是一种创新的包装内工艺技术，即对即将包装的食品进行高温高压处理。实验表明，PATS 处理显著降低了水果中的 PPO 活性，即一定的高温高压条件可有效灭活 PPO。总体而言，高压通过促进酶的三级和四级结构的变化来使酶失活，同时热量

会扰乱酶结构内的非共价键，从而导致变性。因此，高温高压会对 PPO 造成损伤，实现了对食物中 PPO 含量的减少^[7]。

3. 食物褐变后还能吃吗

在日常生活中，我们常常通过嗅觉、视觉等多感官来判断食物褐变后是否可以继续正常食用。而结果往往是，人们大多主观地认为这些褐变后的食物就不能再吃了。但事实果真如此吗？

3.1 如何正确判断食物褐变后是否可继续食用

首先，我们应该清楚，判断褐变后的食物是否能够继续食用，用通俗的话来说，关键在于该过程中是否产生了有害物质。其次，食物褐变分两种：酶促褐变和非酶促褐变。拿切开的苹果和土豆变黑为例，它们就属于酶促褐变。这是由于所含的酚类物质暴露在空气中，并在多酚氧化酶的作用下生成了褐色色素，而这种色素本身是无毒的，因此可以正常食用。对于非酶褐变，其包括美拉德反应和焦糖化反应等，比如面包烘烤和炒糖色。该过程是在无酶参与的条件下，通过高温加热使糖类分解或与氨基酸反应，产生褐色物质。在正常的加热条件下，通常不会产生大量有害物质（如丙烯酰胺等需要特定条件才会大量生成）^[8]，因

此只要外界条件控制适当，结果也是可以食用的。需要指出的是，上述两种情况都会导致食物外观和口感发生变化，这是无法完全避免的。

3.2 处理食物褐变的典型范例——Makro 公司“生命延长贴纸”的诞生

褐变一般无害，但褐变或过熟导致的外观变化，却成为了大量食物被浪费的重要原因之一。人们常常因为水果蔬菜“看起来不新鲜”或“太熟了”而将它们丢弃^[9]。这种基于外观的浪费在哥伦比亚尤为突出。根据联合国食品和农业组织（FAO）和哥伦比亚国家计划部（DNP）的数据^[10]，哥伦比亚每年有高达 610 万吨的食物被浪费，其中 40% 是水果和蔬菜。面对这一严峻挑战，Makro 公司的解决方案巧妙地运用了果蔬行业已有数十年历史的媒介：水果标签。他们赋予了它一个特殊的使命：通过延长果蔬生命周期并根据其成熟度和颜色（尤其是最成熟的阶段，因为这时人们常因外观原因而避免食用）提供食谱建议，来防止食物浪费。这就是生命延长贴纸（Life extending stickers，如图 6 所示）。

这些贴纸采用传统的 2.7 mm 尺寸，使用可生物降解材料和环



①【图 6】生命延长贴纸（图片来源于 Packaging World 网站）



①【图 7】生命延长贴纸在各类果蔬上的应用（图片来源于路过图床网站）

保油墨印刷。它们被巧妙地设计成一张动态的色卡，正如图 7 所示，该种贴纸基于颜色编码系统，清晰地展示了对应水果（如香蕉、木瓜、牛油果、番茄和芒

果等）从青涩未熟到完全成熟、甚至过熟阶段的完整颜色变化图谱。消费者只需将水果当前的实际外观颜色与贴纸上的色块进行直观对比，就能立即判断出它处



⑧【图8】生命延长贴纸在牛油果和香蕉上的应用（图片来源于路过图床网站）

于哪个成熟度阶段。更重要的是，贴纸在果蔬的每个颜色阶段，特别是那些常因“品相不好”（如出现褐变斑点、表皮发黑和质地过软）而被丢弃的最成熟阶段，都为顾客提供了专属的烹饪建议。这些建议旨在打破“过熟等于变质”的误解，并展示如何将处于“颜值低谷”的果蔬转化为美味佳肴^[11]，同时又在极大程度上让消费者得到了满足。

例如，当香蕉表皮布满黑斑（过熟阶段）时：贴纸建议将其制作成香蕉纸杯蛋糕（如图8右侧所示，棕色部分标注为“CUPCAKE”）。此时香蕉的糖分含量最高，做成纸杯蛋糕不仅更美味，还更健康。对于果

肉开始褐变、质地略微稀软的牛油果：建议制作成蘸酱（如图8左侧所示，深绿色部分标注为“GUACAMOLE”）。其高脂肪含量在乳化后能创造出顺滑口感，褐变部分搅拌后视觉影响大大降低，等等。这种“颜色对比+阶段食谱”的组合，向哥伦比亚人展示了一种极其简单易行的方法。它精准地指导消费者，在面对那些因褐变、过熟而“看起来不新鲜”的果蔬时，能通过恰当的烹饪方式将其充分利用，真正做到将水果蔬菜“从头用到尾”，从而显著减少因外观原因造成的丢弃^[12]。

3.3 生活中如何预防食物褐变

食物会因各种原因褐变，如

图9所示。回到如何预防食物发生褐变的问题。在这里，主要应考虑环境因素，比如温度和pH值等。

首先，对于温度，当其超过30度时，会加快美拉德反应速率^[13]；若达到氧化酶最适温度时，则会促进酶促氧化反应的发生，这些最终都会诱发褐变；其次，当 $\text{pH} > 3$ 时，非酶褐变的一种主要反应——抗坏血酸反应中的反应物抗坏血酸会变得不稳定并发生分解^[14]，当pH值调控到细菌最适宜生长的范围时，则会促进细菌滋生，最终导致食物腐败变质^[13]。因此，环境的控制是决定食物是否变质的关键因素。

褐变流程示意图

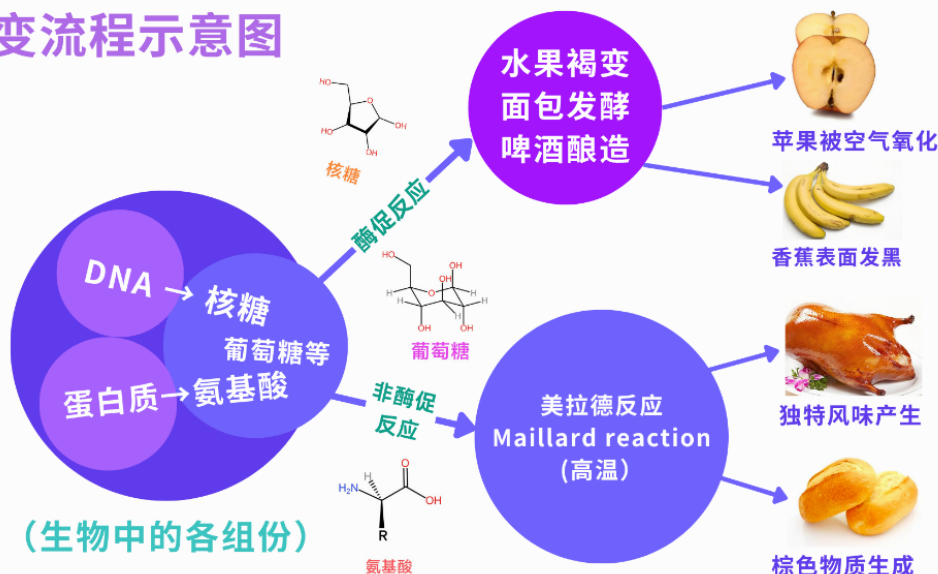


图 9 褐变流程示意图

对于那些确实因褐变后产生有害物质（如霉菌毒素和土豆发芽产生的龙葵碱）而不可食用的食物，该如何正确处理呢？在大多数情况下，我们可能会直接想到丢弃。但这长此以往会造成巨大的经济损失，也违背了“绿色发展”的理念。因此，可以尝试从其他角度考虑，比如堆肥处理，将不可食用的有机质转化为肥料。但需要特别指出的是，对于霉变食物以及含盐、油脂过高的褐变物，堆肥做法往往不可取，这可能导致堆肥过程失败，影响最终堆肥产品的质量，甚至污染环境。

综上所述，对于食物发生褐变后能否继续食用这一问题，答

案就显而易见了——大多数情况下，仅仅是褐变本身并不意味着食物有毒或不可食用，真正的判断标准在于其是否伴随有害微生物的生长或产生特定的有害物质（如龙葵碱和黄曲霉素）。所以不用担心，颜值并不是影响内在的评判标准，哈哈！

4. 小结

苹果切面的悄然褐变，其本质是在微观世界中由 PPO 主导的复杂化学反应。虽然食物在褐变后“颜值”受损，但其产生的褐色物质本身通常并无毒性。因此，面对切开的苹果或削皮的土豆变黑，我们无需过度担忧其安全性，真正的风险信号在于伴随褐变出现的霉菌滋生或毒素产

生。遗憾的是，正是消费者对“褐变即腐败”的普遍误解，导致了程度惊人的食物浪费。而哥伦比亚 Makro 超市的“生命延长贴纸”项目，通过直观标示成熟度并提供过熟果蔬的创意食谱，巧妙地减少了因消费者对其“印象不好”造成的浪费。所以，有效减少食物浪费，不仅在于深入理解褐变的化学本质，更在于日常的实践，让我们充分利用每一份食物的价值，向实现资源节约与可持续发展的目标迈进。

从一颗苹果的褐变，到全球食物体系的减废，刀叉之下亦可蕴藏一场深刻的科学认知与消费行为的协同变革。

参考文献

- [1] Mayer A M. Polyphenol oxidases in plants and fungi: Going places? A review[J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(21): 2318-2331.
- [2] Zhang S. Recent advances of polyphenol oxidases in plants[J]. *Molecules*, 2023, 28(5): 2158.
- [3] Zou H, Xiao Q, Li G, et al. Revisiting the advancements in plant polyphenol oxidases research[J]. *Sci Hortic*, 2025, 341: 113960.
- [4] Klabunde T, Eicken C, Sacchettini J, et al. Crystal structure of a plant catechol oxidase containing a dicopper center[J]. *Nat Struct Mol Biol*, 1998, 5: 1084-1090.
- [5] Xu Y Q, Xiao S L, Liu Y, et al. The stability of polyphenol oxidase in deep eutectic solvents: Insights from spectroscopy and molecular docking[J]. *Int J Biol Macromol*, 2025, 320(4): 145540.
- [6] Mishra R, Pandey S, Jangra S, et al. Effective microbial control, enhancing antioxidant activity and pesticide removal in fresh cut apples with plasma activated water[J]. *Postharvest Biol Technol*, 2025, 228: 113660.
- [7] Albahr Z, Ganjyal G M, Tang J, et al. Storage stability of selected vegetable purees in high barrier pouches processed with pressure-assisted thermal sterilization[J]. *Food Process Eng*, 2025, 48: e70137.
- [8] Gökmen V. Acrylamide Formation in Foods: Role of composition and processing[M]//NedovićV, RasporP, LevićJ, et al. Emerging and traditional technologies for safe, healthy and quality food[J]. *Food Eng Series*. Cham: Springer, 2016: 67-80.
- [9] Maitre-Ekern É. Re-thinking producer responsibility for a sustainable circular economy from extended producer responsibility to pre-market producer responsibility[J]. *J Cleaner Prod*, 2021, 286: 125454.
- [10] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Food loss and waste reduction in Colombia[EB/OL]. (2021-07-15)[2024-03-10]. <https://www.fao.org/colombia/noticias/detail-events/es/c/1443141/>.
- [11] James Swift. Colombian retailer extends life of produce with ripeness stickers[EB/OL]. (2023-07-11)[2025-08-18]. <https://www.contagious.com/news-and-views/campaign-of-the-week-wholesaler-in-colombia-extends-life-of-fruit-and-veg-with-stickers>.
- [12] Weis C, Narang A, Rickard B, et al. Effects of date labels and freshness indicators on food waste patterns in the United States and the United Kingdom[J]. *Sustainability*, 2021, 13(14): 78-97.
- [13] 姚森. 果汁褐变机理研究进展[J]. *现代食品*, 2016(12): 4-6.
- [14] 成晨亚琼, 赵鹏涛, 王晓宇, 等. 苹果汁褐变及抗氧化剂护色机理研究进展[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(18): 447-455.



重金属中毒

潜伏在生活中的健康杀手

作者：欧阳美璇；Email: oyangmx@163.com

一、认识重金属中毒

近期,重金属中毒问题再次以严峻的姿态进入公众视野。有案例显示,某些色彩过于鲜艳的食品、过于便宜的塑料手机壳、拖鞋和儿童玩具等,因不当添加含铅物质,导致铅含量严重超标。检测发现,相关食品中铅含量高达 1052~1340 mg/kg,远超《食品安全国家标准食品中污染物限量》中 0.2 mg/kg 的限量要求^[1],超标倍数约达 5000 倍。这种严重的铅污染会对人体健康造成巨大威胁,也让重金属中毒的潜在风险再次引发社会各界的高度关注(图 2 展示了重金属中毒对人体的影响)。

二、重金属中毒的核心知识

(一) 什么是重金属

从化学定义来讲,重金属通常指密度大于 4.5 g/cm^3 的金属,涵盖了铅、汞、镉、铬以及类金属砷等常见元素。在正常情况下,这些重金属元素在自然环境中以相对稳定的状态存在,并且部分重金属如铜和锌等,还是人体维持正常生理功能所必需的微量元素。但当它们的含量超过一定限度(具体参照国家食品安全标准^[1]),或者以异常的化学形态存在时,就可能摇身一变,成为危害人体健康的“毒物”。



【图 1】重金属中毒(图片来源于百度百家号·光明网)



【图 2】重金属中毒对人体产生的影响(左图来源于百度·爱健身的大白兔医生, 右图来源于网易·原子量)

(二) 重金属进入人体的途径

1. 饮食摄入: 这是重金属进入人体最常见的途径之一。被污染的水源, 可能含有铅、汞和镉等重金属, 人们长期饮用后, 重金属便在体内逐渐积累。一些生长在污染土壤中的农作物, 也会吸收土壤中的重金属, 比如水稻对镉的吸收。以日本“痛痛病”

事件为例, 当地矿区废水污染农田, 水稻大量吸收镉元素, 村民长期食用受污染水稻后, 骨骼健康严重受损^[2]。此外, 食物链的富集作用也不可小觑。处于食物链顶端的大型食肉鱼类, 如金枪鱼和鲨鱼等, 由于不断捕食体内含有重金属的小型生物, 其体内重金属含量往往极高。人类食用这

些鱼类后,重金属随之进入人体。

2. 呼吸吸入: 工业废气排放、汽车尾气等,都可能含有重金属颗粒。在一些重工业发达地区,工厂排放的废气中可能含有铅和汞等重金属,这些重金属以微小颗粒的形式悬浮在空气中,人们呼吸时,便将其吸入体内。例如,在过去,含铅汽油的广泛使用,使得汽车尾气成为空气中铅污染的重要来源,尤其是在交通繁忙的城市街道,空气中铅含量明显升高。此外,室内装修使用的一些含铅油漆、涂料等,在老化和剥落过程中,也会产生含铅粉尘,通过呼吸道进入人体。

3. 皮肤接触: 部分化妆品和染发剂中,可能违规添加重金属成分。一些宣称具有快速美白效果的化妆品,为了达到短期内提亮肤色的目的,可能添加汞等重金属。使用者在涂抹化妆品过程

中,重金属通过皮肤渗透进入人体。另外,从事某些特定职业,如电池制造、电镀和采矿等的工人,在工作过程中会频繁接触到含重金属的物质,如果防护措施不到位,重金属就可能通过皮肤接触进入体内。

(三) 重金属中毒的化学机理

铅中毒: 重金属离子具有很强的亲电性,容易与蛋白质中的巯基($-SH$)、氨基($-NH_2$)等官能团发生化学反应,形成稳定的络合物。人体内众多酶都是由蛋白质构成,酶的活性中心往往含有这些易与重金属结合的官能团。当重金属与酶结合后,会改变酶的空间结构,使其活性丧失或降低,进而影响人体内一系列酶促反应的正常进行。以铅中毒为例^[3],铅能够与参与血红素合成的多种酶结合,抑制这些酶的活性,阻碍血红素的合成,最终导致人体出现贫血症状(图 3A)^[4]。

在日常生活中,儿童啃咬含铅油漆的玩具或墙面、使用劣质含铅釉彩陶瓷餐具和劣质手机壳等都有可能使铅进入人体(图 3B)^[5]。儿童正处于神经系统快速发育的关键时期,血脑屏障功能相对较弱,铅能够轻易侵入大脑,导致智力发育迟缓、注意力不集中和行为异常等问题,且这些损伤大多具有永久性。成人铅中毒后,主要症状表现为贫血、腹痛和关节疼痛等,长期暴露在高铅环境中,肾脏和心血管系统也会受到严重损害,增加患肾脏疾病和心血管疾病的风险。

汞中毒: 重金属进入细胞后,会干扰细胞内的正常代谢过程。从化学原理来看,甲基汞与细胞膜上的巯基有很强的亲和力,进入人体后容易与细胞内的蛋白质、酶等生物大分子结合(图 4)^[6],改变其结构和功能。例如,汞离子能够干扰细胞内的钙离子信号通

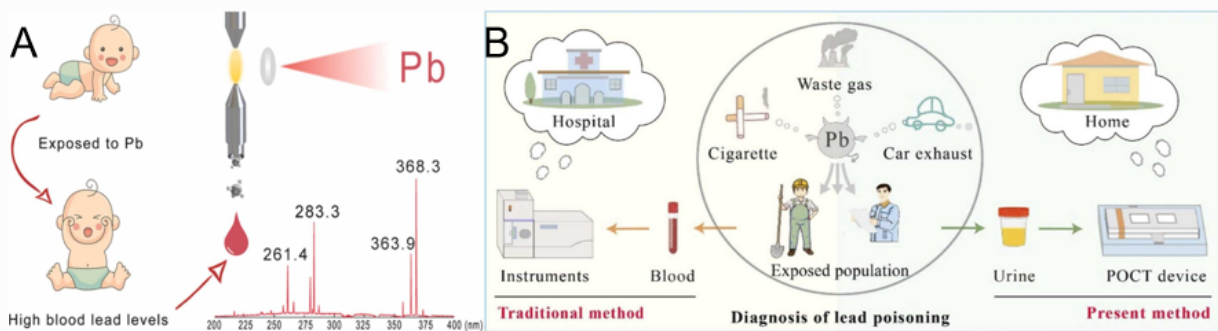


图 3 (A) 为儿童血铅即时诊断图^[4]; (B) 为铅对人体的危害^[5]

路，导致细胞内钙离子浓度异常，影响细胞的正常功能。在神经系统中，这种干扰会导致神经细胞的代谢紊乱，影响神经信号的传递，引发一系列神经系统症状。

汞中毒中，最为典型的当属 20 世纪 50 年代日本的水俣病事件。当时，日本当地工厂向水体排放大量含汞废水，汞在鱼类体内不断富集，当地村民长期食用受污染鱼类后，陆续出现四肢麻木、视力模糊和精神失常等严重症状，且这种危害还遗传到下一代。无机汞如体温计中的汞珠，进入人体后主要损害肾脏；而有机汞，如甲基汞，具有极强的亲脂性，能够轻松穿透血脑屏障。

在日常生活中，汞的潜在来源多样，被污染水域中的大型食肉鱼类，如金枪鱼和鲨鱼等，由于处于食物链较高位置，体内往往富集大量汞元素；一些宣称有美白功效的劣质化妆品，可能违规添加汞成分；实验室和医院若发生汞泄漏事件且处理不当，也会使周边人员暴露在汞的威胁之下。

镉中毒：重金属在人体内会诱导产生大量的活性氧(ROS)，如超氧阴离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟

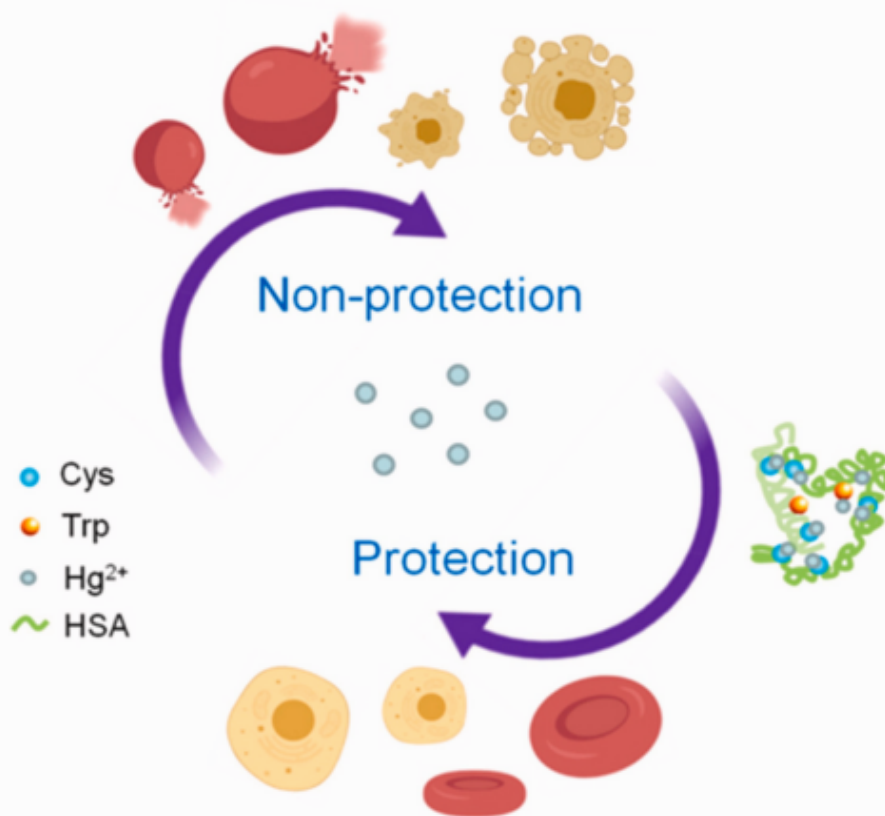


图4】汞离子与血红蛋白机理图^[6]

自由基($\cdot\text{OH}$)等。这些活性氧具有很强的氧化性，能够攻击细胞内的脂质、蛋白质和核酸等生物大分子，使其发生氧化损伤。例如，镉中毒^[7]会导致细胞内 ROS 水平升高，引起脂质过氧化反应，破坏细胞膜的完整性，同时也会损伤蛋白质和 DNA，影响细胞的正常功能和遗传信息的传递。长期的氧化应激还可能引发炎症反应，进一步加重组织和器官的损伤。镉进入人体后，半衰期长达 10~30 年，主要在肾脏和骨骼中蓄积。从化学角度分析，镉会与肾脏细胞中的金属硫蛋白

结合，形成稳定的复合物，导致金属硫蛋白的功能异常，进而损伤肾小管，使肾脏的过滤和排泄功能出现障碍，引发蛋白尿，严重时可能发展为肾功能衰竭。在骨骼中，镉会干扰钙代谢相关的化学反应，抑制成骨细胞的活性，促进破骨细胞的功能，导致骨质流失，最终引发骨质疏松，患者会出现全身疼痛难忍和骨骼脆弱易骨折等症状。镉的来源广泛，包括食用被污染土壤中种植的农作物、吸烟（烟草会吸收土壤中的镉）以及电镀和电池工业排放等。

三、重金属中毒的通用预防原则

(一) 饮食方面

选择安全食材：优先选择来自可靠产地和经过正规检测的食材。避免食用来源不明的海鲜，尤其是金枪鱼和鲨鱼等大型食肉鱼类，减少食物链富集带来的重金属摄入风险。对于蔬菜和水果，要仔细清洗，蔬菜用流水冲洗，能有效去除表面残留的重金属；水果尽量去皮食用。同时，要注意避免食用受污染地区的农作物，关注食品安全信息，了解农产品产地的环境状况。

谨慎选择餐具：在挑选陶瓷餐具时，务必查看是否有“无铅釉”标识，避免使用可能含铅的劣质餐具。一些彩色图案较多、釉面光亮的陶瓷餐具，可能在制作过程中使用了含铅颜料，长期使用存在铅溶出的风险。此外，破损的金属可能会析出重金属，因此，避免使用金属表面有破损和刮痕的不锈钢餐具。对于儿童餐具，更要选择材质安全和工艺合格的产品，确保孩子的饮食安全。

合理饮食搭配：通过合理的饮食搭配，可以在一定程度上减少重金属的吸收。多食用富含蛋白质、维生素和矿物质的食物，如牛奶、豆制品、新鲜蔬菜和水果等。蛋白质可以与重金属结合，减

少其在肠道内的吸收；维生素 C 具有抗氧化作用，能减轻重金属对身体的氧化损伤；钙、铁和锌等矿物质在肠道内与重金属竞争吸收位点，有助于降低重金属的吸收量。同时，要避免食用过多高油脂、高热量的食物，因为这些食物可能会促进肠道对重金属的吸收。

(二) 生活环境方面

远离污染源头：在选择居住环境时，尽量远离工业污染区，如蓄电池厂、冶炼厂和电镀厂等周边区域。这些工厂在生产过程中可能会排放大量含重金属的废气、废水和废渣，对周边环境造成严重污染。如果不得不居住在工业区域附近，要注意加强室内通风，安装空气净化设备，减少室内空气中重金属颗粒的浓度。此外，要避免在交通繁忙的主干道附近长时间停留，减少汽车尾气中重金属的吸入。

注意室内环境：对于老旧房屋，如果需要进行装修铲除含铅油漆，应聘请专业人员操作，并做好防护和降尘措施，防止含铅扬尘在室内扩散，污染空气。在装修过程中，选择符合国家标准环保的建材，减少建筑材料中重金属的释放。对于新装修的房屋，要充分通风晾晒后再入住，让可能存在的有害气体和重金属

挥发出去。

关注水质安全：定期对家庭饮用水中的重金属含量进行检测，特别是使用井水或来自水源受污染地区的居民。如果发现水中重金属超标，可采用安装净水器等方式进行处理。选择质量可靠、具有去除重金属功能的净水器，并按照说明书定期更换滤芯，确保净水器的正常运行。此外，避免饮用长时间存放在金属容器中的水，尤其是酸性或碱性较强的饮料，因为这些液体可能会促使金属容器中的重金属溶出。

(三) 个人习惯方面

培养良好卫生习惯：勤洗手是预防重金属中毒的重要措施之一。特别是在接触可能含有重金属的物品后，如玩具、文具和土壤等，要及时洗手，避免将手上的重金属通过口腔进入体内。教育儿童养成勤洗手的好习惯，不要啃咬玩具、手指和铅笔等物品。对于从事与重金属相关职业的人员，在工作结束后，要更换工作服、洗澡，彻底清洗身体，防止将工作场所的重金属带回家中。

谨慎使用化妆品和药品：在选择化妆品和药品时，要选择正规品牌、有质量保证的产品。避免使用宣称具有神奇功效但成分

不明的化妆品,尤其是美白和祛斑类产品,这些产品可能违规添加重金属。对于一些含有重金属成分的中药,如朱砂和雄黄等,要在医生的指导下谨慎使用,避免长期大量服用导致重金属在体内蓄积。同时,要注意查看化妆品和药品的成分表,了解其中是否含有可能对身体有害的重金属。

增强自我保护意识: 了解重金属中毒的相关知识,提高对重金属危害的认识。关注身边可能存在的重金属污染源,如老旧建筑中的含铅油漆和劣质塑料制品等,尽量避免接触。对于一些可能产生重金属污染的活动,如废旧电池回收和金属加工等,要采取相应的防护措施,如佩戴手套和口罩等。如果发现身边存在重

金属污染问题,要及时向相关部门反映,共同维护良好的生活环境。

四、总结

重金属中毒,犹如一个隐匿在暗处的健康杀手,时刻威胁着人类的生命安全。重金属通过饮食摄入、呼吸吸入和皮肤接触等多种途径进入人体,与体内生物分子发生复杂化学反应,干扰正常生理功能,对人体造成严重损害。为了有效预防重金属中毒,我们需要从饮食、生活环境和个人习惯等多个方面入手。在饮食上,选择安全食材,谨慎挑选餐具,合理搭配饮食;在生活环境方面,远离污染源头,注意室内环境和水质安全;在个人习惯上,培养良好卫生习惯,谨

慎使用化妆品和药品,增强自我保护意识。同时,相关部门应进一步加强环境监管力度,严格规范工业生产流程,提高食品安全标准,加大对违规生产、排放及使用重金属等行为的惩处力度。

只有通过全社会的共同努力,我们才能有效减少重金属中毒事件的发生,为自己和家人的健康筑起一道坚固的防线。毕竟,健康是美好生活的基石,只有拥有健康的身体,我们才能尽情享受生活的美好,创造更加光明的未来。让我们行动起来,从现在做起,从身边的小事做起,共同防范重金属中毒,守护我们的健康家园。

参考文献

- [1] 食品安全国家标准食品中污染物限量: GB 2762-2022[S]. 中国标准出版社, 2022.
- [2] Yang X, Lin R, Zhang W, et al. Comparison of Cd subcellular distribution and Cd detoxification between low/high Cd-accumulative rice cultivars and sea rice[J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2019, 185(15): 109698-109711.
- [3] He L B, Lin Y, Chen P P, et al. A microplasma optical emission spectrometry pen for point-of-care diagnosis of child blood lead[J]. J Hazard Mater, 2022, 439(4): 12607-12622.
- [4] Yapfrine S J, Oginawati K, Buftheim, et al. Association between blood lead levels and heme synthesis process in paint industry workers[J]. Eduvest: J Univ Studies, 2023, 3(5): 976-988.
- [5] Ma Y, Chen L, Luo Y, et al. A novel indicator for lead poisoning beyond blood lead level: Facile diagnosis of lead poisoning using random urine with point-of-care testing[J]. J Hazard Mater, 2024, 477(4): 135249-135258.
- [6] Song S J, Li Y L, Liu Q S, et al. Interaction of mercury ion (Hg^{2+}) with blood and cytotoxicity attenuation by serum albumin binding[J]. J Hazard Mater, 2021, 412: 125158.
- [7] Lemaire J, Vander C, Savary G, et al. Cadmium-induced renal cell toxicity is associated with MicroRNA deregulation[J]. Sage Publ, 2020, 39(2): 103-114.

海底“建筑师”： 贻贝粘附的秘密与启发

作者：伏成玉；Email: 550074745@qq.com



1. 贻贝与海洋生物的生存智慧

浩瀚的海洋不仅是生命的摇篮，也是一座充满挑战的“竞技场”。从浅海到深渊，从热带珊瑚礁到极地冰水，海洋生物面对着强劲洋流、剧烈潮汐、盐度变化和缺氧等极端环境，它们必须进化出一系列精巧的适应策略才能生存下来。某些生物选择不断游动躲避危险，而另一些则选择“原地不动”却“站得稳当”。潮间带是这样一块特殊的生态区域，这里每天都会经历干湿交替的洗礼。生活在这里的生物，不能像鱼类那样自由游弋，也不能像植物那样根深土壤，它们要么死死抓住岩石，要么紧贴海底，以抵御巨浪和天敌。在这些“固守阵地”的生物中，贻贝可谓一位独具匠心的粘附大师。贻贝是一种软体动物，广泛分布在全球近海区域。它们通常成群结队附着在潮间带的岩石、码头桩、船体甚至其他贻贝上，形成密密麻麻的群落。与藤壶和海葵等依靠钙质外壳或吸盘固定的生物不同，贻贝使用的是一种独特的“粘合技术”——通过足丝将自己牢牢粘在各种材料表面^[1]。正是这种粘附能力，使贻贝能够在风浪最猛烈的区域生存下来，并成为整个生态系统的重要组成部分。

贻贝的粘附行为不仅是它自



❶ 【图 1】贻贝在海洋中的附着^[2]

身生存的需要，也在海洋生态和人类活动中造成了复杂影响。在自然环境中，贻贝通过粘附行为构建出复杂的群落结构，为其他小型生物提供庇护和栖息地，是许多鱼类、螃蟹和海胆等物种的“工程师”。但在人类社会的视角中，贻贝“哪里都能粘”的本领却是一种麻烦。它们经常附着在船体、水下管道、水闸、海上平台和海水淡化设备表面，形成厚重的“生物污损层”（图 1）^[2]。这不仅增加了船舶的航行阻力、提高燃油消耗，还会导致设备堵塞和腐蚀，带来巨额的维护成本。传统的防污涂料往往依赖有毒物质，既不能彻底阻止贻贝附着，又容易对海洋生态造成污染。因此，破解贻贝粘附的机制，开发

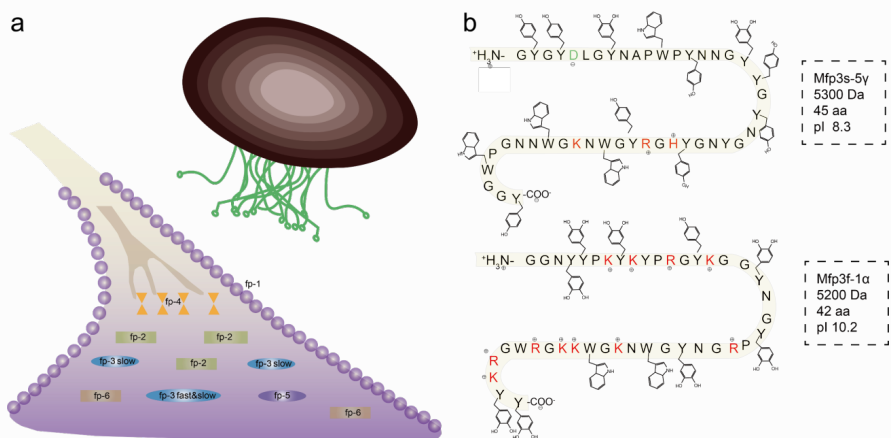
绿色防污技术，成为材料科学和海洋工程的重要研究方向^[1-2]。

2. 粘附机制的生物化学奥秘：从蛋白质到分子工程

贻贝的粘附行为之所以引人关注，关键在于其在潮湿、盐水和动态水流环境中依然能实现强力而持久的附着，这是普通胶粘剂难以做到的。粘附的关键结构是“足丝”（Byssus）——一种由贻贝足分泌出的丝状蛋白结构。贻贝用足伸出一块柔软的“足盘”，像注射器一样将含有高浓度特殊蛋白的分泌物注入接触表面。这些蛋白随后迅速固化，形成富有弹性、结实且强粘性的足丝末端。每只贻贝可以分泌数十甚至上百根足丝，使其稳稳固定在目标表面上。研究表明，贻贝

足丝中含有一类被称为“贻贝足蛋白 (Mfps)”的功能性蛋白, 其中富含一种非标准氨基酸——3,4-二羟基苯丙氨酸 (DOPA)。DOPA 拥有强大的粘附性能, 它既可以通过其酚羟基与金属离子、矿物表面形成络合键, 也能参与氢键和 π - π 堆叠等多重分子相互作用。这种多样的粘附机制, 赋予贻贝足丝“跨材质粘合”的能力, 无论是玻璃、塑料、金属还是防水聚合物, 它都能牢牢粘上。此外, 贻贝粘附过程是一种程序化分泌和化学调控过程。例如, 名为 Mfp-3 和 Mfp-5 的足蛋白首先分泌, 负责与基底接触并排斥水分; 随后其他蛋白如 Mfp-1 形成外层保护; 在过程中, 贻贝还会调节局部 pH 值和氧化还原状态, 控制 DOPA 的氧化状态, 从而平衡粘附力和交联度。这一复杂的分子策略, 远远超出人工胶粘剂的能力边界, 也为材料科学带来了巨大启示。

Mfps 是海洋贻贝产生的一类蛋白质家族, 使它们能够在潮湿环境中附着于不同表面。贻贝卓越的粘附特性早在 20 世纪 60 年代就已被注意到^[3], 但直到 20 世纪末, Mfps 才被识别出来, 其独特的生物粘附特性也才得到认可。从那时起, 它们一



【图2】紫贻贝的足丝斑块蛋白的示意图 (a)^[5] 和结构式 (b)^[9]

直是众多研究的焦点, 旨在了解其粘附机制并将其应用于实际场景^[4]。在贻贝粘附的生物过程中, 蛋白质由腺体分泌并迅速聚合形成丝线结构。丝线接触基质的一端扩展形成扁平的粘附斑块 (图 2a)^[5]。丝线由多种蛋白质组成, 这些蛋白质不仅提供机械强度, 还包含 Mfps, 后者负责粘附和保护作用^[6-7]。据估计, 移除加州贻贝 (*Mytilus californianus*) 所需的平均力为 250~300 N/只, 每条丝线的平均脱离力为 5~6 N^[8]。

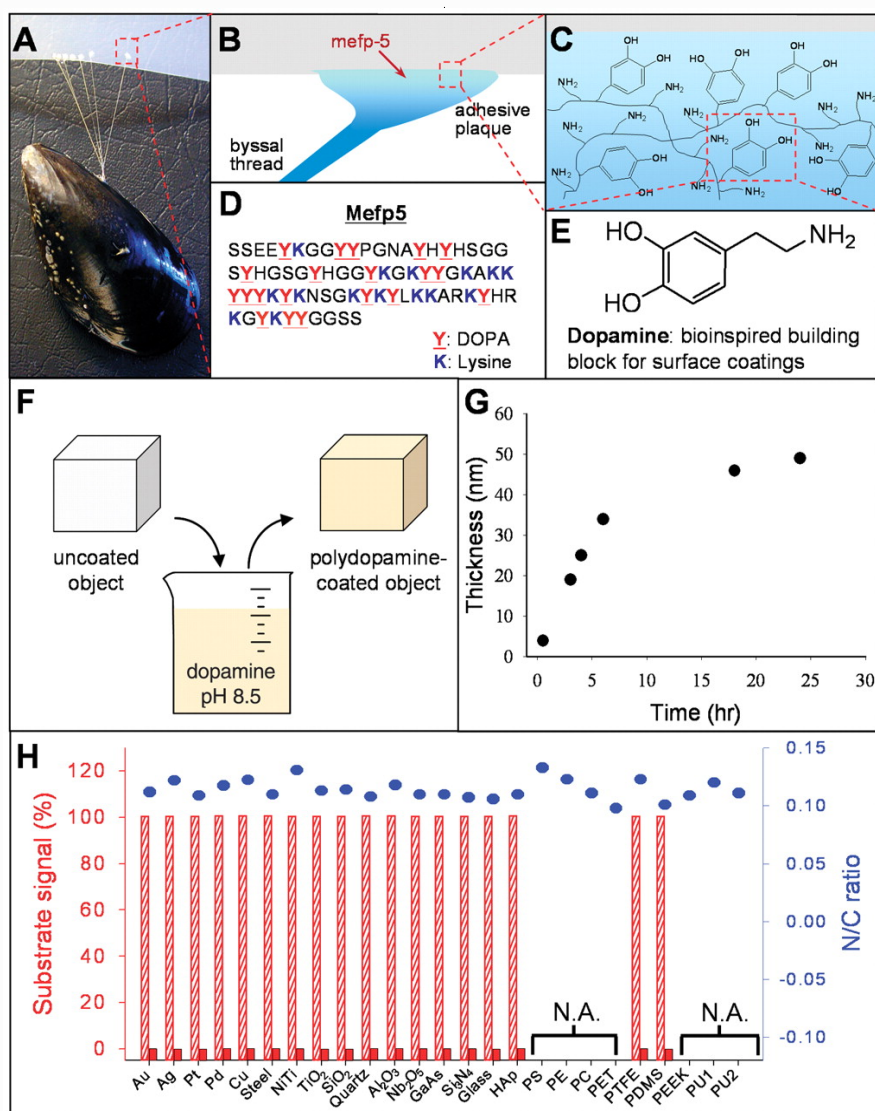
Mfps 粘附特性的主要成分是 DOPA 残基, 这是氨基酸酪氨酸的一种修饰形式^[5]。由于共价和非共价相互作用的平衡, Mfps 中 DOPA 残基的粘附机制非常复杂。在 DOPA 的作用中, 非共价相互作用包括氢键、疏水 (斥水) 相互作用以及金属离子的配

位键。DOPA 中的羟基可与基质上的其他极性分子形成氢键。氢键虽比共价键弱, 但其在多个 DOPA 残基上的累积效应可显著提升整体粘附强度, 这有助于其吸附到黏膜组织^[9]和羟基磷灰石 (HAP) 表面^[10]。DOPA 的芳香环在粘附中也起着重要作用, 尤其是通过依赖 π - π 键的相互作用 (图 2b)^[11]。芳香环在分子平面上下含有离域 π 电子, 这些 π 电子可与另一个芳香环的 π 电子或表面可极化电子相互作用, 产生吸引力, 从而增强与芳香化合物^[12] (如聚苯乙烯) 和金基质表面的内聚力^[13]。DOPA 中的邻苯二酚基团可与金属离子 (尤其是水生环境中丰富的钙和铁离子) 形成配位键, 这种配位作用强且可逆, 有助于蛋白质交联并增强粘附斑块^[14-15]。

这些疏水相互作用还涉及表面粘附, 因为疏水区域可与疏水性表面良好相互作用, 从而促进粘附。除了非共价相互作用外, 共价相互作用通常通过 DOPA 与基质上的官能团反应实现。例如, DOPA 可被氧化形成反应性醌中间体^[16], 随后与基质表面的亲核试剂 (如 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、咪唑) 反应形成共价键^[17], 这一过程有助于粘附的长期稳定性。通过利用这些共价和非共价相互作用的平衡, 含 DOPA 的蛋白质能够牢固且持久地粘附于多种表面。这种双重机制也促成了基于 DOPA 粘附的多功能性, 使贻贝能够附着于水生环境中的各种基质。

3. 贻贝粘附研究的实际应用: 从水下修复到生物医用

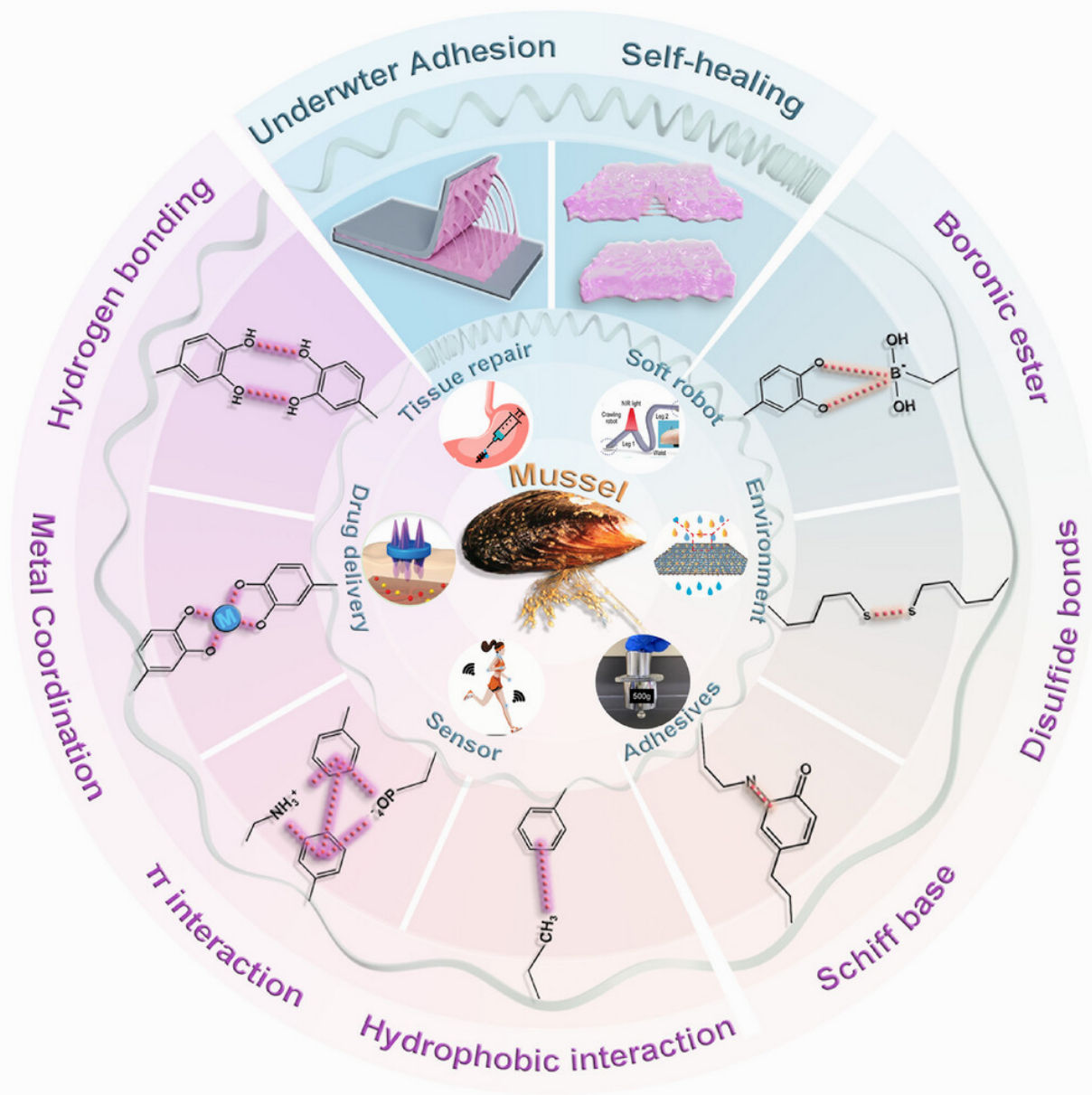
贻贝在潮湿的海洋环境中展现出的顽强“抓地力”, 源自其足丝中富含的一种特殊氨基酸——DOPA。这一分子具备强大的粘附能力, 即使在水下、油膜或光滑金属等复杂表面, 也能牢牢固定。科学家从中获得启发, 发展出一种名为“聚多巴胺 (Polydopamine, PDA)”的仿生材料^[18]。令人惊讶的是, 这种材料只需在碱性条件下轻松聚合, 就能在玻璃、金属和塑料等多种材料表面自发形成一层极薄而稳定的功能涂层 (图 3)。更



【图 3】贻贝粘附蛋白为灵感开发的表面功能化策略, 多巴胺 (DOPA) 及其衍生物在多功能涂层中的应用^[18]

重要的是, 这一涂层不仅能单独存在, 还能作为平台与其他功能分子结合, 实现防污、抗腐蚀、生物相容和导电等多种性能的集成, 几乎就像给材料穿上一件“多功能外套”。这种受贻贝启发的表面化学, 不仅在材料科学和工程领域掀起研究热潮, 也为绿色制造和智能材料设计提供了新思路^[19]。

贻贝的粘附机制不仅被用于解释自然现象, 更直接启发了多种新型材料的开发, 尤其是在潮湿环境下需要高粘附性能的领域。最引人注目的应用之一是医用生物粘合剂。传统外科手术缝合在某些组织部位难以操作, 如肺、心脏和眼角膜等潮湿、易活动的器官。贻贝仿生胶则能在



【图 4】用于设计具有水下粘附和自修复特性的先进功能材料的典型贻贝仿生分子相互作用示意图，及其在各个领域的应用^[20]

血液和体液环境中实现快速粘合，不依赖缝线，具有优异的生物相容性和可降解性，已在动物实验和临床前研究中显示出良好效果。此外，在牙科、组织修复、可降解敷料和慢性伤口闭合等方

面，贻贝蛋白衍生胶体材料正逐步被应用。在材料工业方面，贻贝粘附机制被用于开发绿色防污涂层、水下修补胶和智能响应型材料等（图 4）。例如，在桥梁、水坝、管道等海洋工程设

施中，这些仿生材料有望替代有毒防污漆，实现环保与高效兼顾。甚至在能源领域，一些研究团队尝试将 DOPA 结构模块引入到锂电池粘结剂和柔性电子材料中，以提升其机械强度和稳定性，

展现出跨领域的应用潜力^[20]。

贻贝粘附机制的研究，不仅推动了生物材料、化学工程、环境科学和临床医学的交叉发展，也为我们提供了理解自然界中“湿润界面粘附”的新范式。首先，它提醒我们材料性能不能只在理想条件下测试，而要关注极端环境中的表现。贻贝的“水下粘合”提示我们：最强韧的材料不一定是最硬的，而是最能适应环境的。其次，它推动了可持续材料开发。贻贝使用的蛋白质原料天然、可降解、对环境无害，提供了一

种“绿色工程”的思路：模仿自然而非对抗自然。最后，它激发了科学家在分子级别工程调控方面的灵感。贻贝足丝的构建过程就像一个微型的“施工现场”，不同蛋白像工种分工一样精准协调，这种思维已影响到合成生物学和分子制造的设计理念。贻贝这种小小的海洋生物，让我们意识到，许多重大科技突破的灵感，可能就藏在那些看似平凡的自然现象之中。

4. 结论

贻贝作为一种生活在潮间带的海洋生物，其非凡的水下

粘附能力展现了自然界在极端环境中所进化出的复杂而高效的适应机制。通过对贻贝足丝和贻贝足蛋白等粘附成分的深入研究，科学家揭示了DOPA介导的多模态粘附机制，拓展了传统材料科学对水下胶粘剂的理解边界。这一研究不仅促进了绿色防污、智能材料和生物医用胶等领域的发展，也为科学家提供了以自然为师、从分子层级设计功能材料的灵感。贻贝的“水下建筑术”提醒我们，在科研与工程设计中，应更加重视与自然环境的协调共生，追求安全、高效和可持续的技术路径。

参考文献：

- [1] Sivasundarampillai J, Youssef L, Priemel T, et al. A strong quick-release biointerface in mussels mediated by serotonergic cilia-based adhesion[J]. *Science*, 2023, 382(6672): 829-834.
- [2] Roberts E A, Newcomb L A, McCartha M M, et al. Resource allocation to a structural biomaterial: Induced production of byssal threads decreases growth of a marine mussel[J]. *Funct Ecol*, 2021, 35: 1222-1239.
- [3] Yonge C M. On the primitive significance of the byssus in the bivalvia and its effects in evolution[J]. *J Marine Biologic Assoc U K*, 1962, 42: 113-125.
- [4] Kord Forooshani P, Lee B P. Recent approaches in designing bioadhesive materials inspired by mussel adhesive protein[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2017, 55: 9-33.
- [5] Wei W, Yu J, Broomell C, et al. Hydrophobic enhancement of dopa-mediated adhesion in a mussel foot protein[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 135: 377-383.
- [6] Harrington W J H. Mussel beards: A coming of age[J]. *Chem Ind*, 1991, 17: 607-611.
- [7] Harrington W J H. Reverse engineering of bioadhesion in marine mussels[J]. *Annals New York Acad Sci*, 1999, 875: 301-309.

- [8] Bell G J M, Carrington E C. Mechanical design of mussel byssus: Material yield enhances attachment strength[J]. J Exp Biol, 1996, 199: 1005-1017.
- [9] Catron L H, Messersmith P B. Enhancement of poly(ethylene glycol) mucoadsorption by biomimetic end group functionalization[J]. Biointerphases, 2006, 1: 134-141.
- [10] OzhukilKollath V, Mullens S, Luyten J, et al. Effect of dopa and dopamine coupling on protein loading of hydroxyapatite[J]. Mater Technol, 2016, 31: 241-245.
- [11] Fu C, Wang Z, Zhou X, et al. Protein-based bioactive coatings: From nanoarchitectonics to applications[J]. Chem Soc Rev, 2024, 53: 1514-1551.
- [12] Li Y, Qin M, Li Y, et al. Single molecule evidence for the adaptive binding of dopa to different wet surfaces[J]. Langmuir, 2014, 30: 4358-4366.
- [13] Weinhold S S, Temirov R, Temirov R, et al. Structure and bonding of the multifunctional amino acid L-DOPA on Au(110)[J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 23756-23769.
- [14] Degtyar E, Harrington M J, Politi Y, et al. The mechanical role of metal ions in biogenic protein-based materials[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53: 12026-12044.
- [15] Heidarian P, Kouzani A Z, Kaynak A, et al. Rational design of mussel-inspired hydrogels with dynamic catecholato-metal coordination bonds[J]. Macromol Rapid Commun, 2020, 41: 2000215.
- [16] Yang P, Zhu F, Zhang Z, et al. Stimuli-responsive polydopamine-based smart materials[J]. Chem Soc Rev, 2021, 50: 8319-8343.
- [17] Lee S N F, Messersmith P B. Single-molecule mechanics of mussel adhesion[J]. Proc National Acad Sci, 2006, 103: 12999-13003.
- [18] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science, 2007, 318: 426-430.
- [19] 王贵学, 兰华林, 王溢, 等. 贻贝粘蛋白的粘附成膜机理及应用研究进展[J]. 功能材料, 2014, 45(14): 14013-14020.
- [20] Huang P, Zhang H, Zeng H. Mussel-inspired molecular strategies for fabricating functional materials with underwater adhesion and self-healing properties[J]. Adv Mater, 2023, 35: 2501542.

锰、铁、钴、镍催化的有机合成反应进展

来源: CCS Chemisty 公众号; 原文链接: <https://mp.weixin.qq.com/s/UNfidGRuUxZNPraosk4ZTQ>

近日, 陆展、王从洋、朱少林和朱守非等人发表了题为 “Recent Advances in Mn, Fe, Co, Ni-Catalyzed Organic Reactions” 的综述文章, 总结了近年来在锰、铁、钴、镍四种 3d 金属催化的有机合成领域所取得的重要研究进展, 着重介绍了这些催化剂在经历金属有机中间体的反应中表现出的独特优势以及其背后的机制, 并展望了 3d 金属催化的未来发展趋势以及所面临的机遇和挑战。



背景介绍:

过渡金属催化剂在合成化学中应用广泛, 在活化模式和选择性控制方面具有明显优势。然而, 目前的过渡金属催化剂仍以稀有贵金属为主, 不符合可持续发展化学的要求。因此, 发展廉价的丰产过渡金属催化剂来替代稀有贵金属催化剂具有十分重要的科学价值和现实意义。丰产过渡金属主要位于元素周期表中第四周期的第一过渡系, 它们的配合物通常具有较低的晶体场分裂能, 容易形成开壳层电子结构, 在催化反应中能发生自旋交叉现象, 这使得它们的催化性能与通常以闭壳层电子结构存在的贵金属催化剂有明显的不同。因此, 发展丰产金属催化不仅可能在某些方面替代贵金属催化剂, 更有可能丰富过渡金属催化的活化模式, 发展新的催化策略, 以解决该领域长期存在的挑战性问题。

本文亮点:

本文总结了四种典型的 3d 金属, 即 Mn、Fe、Co 和 Ni 催化的有机合成反应的最新研究进展, 主要关注了这些 3d 金属催化剂与其他催化剂相比表现出明显优势的反应类型。另外, 使得这些 3d 金属催化剂表现出独特性质的机制是本文关注的另一个重点。

1. 锰催化的有机合成反应

锰在地壳中含量丰富, 具有较好的生物兼容性, 其价态丰富, 作为试剂或催化剂在氧化反应中被广泛使用, 但是涉及 Mn-C 物种的金属有机催化体系长期被忽视。自从 2013 年发展出广泛适用的锰 / 碱催化体系后, 锰催化的 C-H 键官能团化反应得到了快速发展。本节主要选取了近年来锰催化的两类典型反应进行了介绍: 1) C-H 键官能团化反应; 2) 不饱和烃的氢芳基化反应。

2. 铁催化的有机合成反应

铁作为地壳中含量最丰富的过渡金属元素，具有价格便宜、生物相容性好等特点，已逐渐成为最受关注过渡金属催化剂之一。铁原子半径小、氧化态和自旋态多变，这些特点赋予了铁配合物催化剂独特的反应性和选择性。近年来，一系列新型的铁催化剂和各种新型铁催化反应相继问世，人们对铁催化剂配体效应的认识也在不断深入，所有这些进展都为这一传统领域带来了新的机遇。本节主要介绍了近期四类典型的铁催化反应中所取得的重要进展：1) 交叉偶联反应；2) C-H 键官能团化反应；3) 不饱和烃的氢金属化反应；4) 不饱和烃的碳金属化反应。

3. 钴催化的有机合成反应

和 4d 及 5d 金属配合物催化剂相比，钴配合物催化剂更容易发生单电子氧化还原过程，这为钴催化剂带来了新颖独特的反应活性和选择性。近年来，多种新型配体的出现使得钴配合物催化剂在有机合成中得到了越来越广泛的应用，并在不少反应中展现出独特优势。本节主要介绍了四类典型的钴催化反应：1) C-H 键官能团化反应；2) C-C 键偶联反应；3) 环化反应；4) 不饱和烃的氢元素化反应。

4. 镍催化的有机合成反应

镍作为一种常见的丰产金属催化剂，有以下的独特性质：具有从 Ni(0) 到 Ni(+4) 的多种稳定氧化态、可以进行单电子或双电子的氧化加成、具有较低的

还原电位以及缓慢的 β -H 消除过程。这些性质使得镍催化剂表现出丰富而独特的催化性能。近年来，镍催化的有机合成领域取得了大量的研究成果，尤其是涉及 $C(sp^3)$ 的偶联反应。本节重点介绍了以下四个镍催化领域的研究进展：1) 氧化还原中性的交叉偶联反应；2) 还原性的交叉亲电偶联反应；3) 镍 / 光氧化还原催化和镍 / 电催化反应；4) 烯烃的系列偶联反应。

总结与展望：

本文回顾了近年来发展的以 Mn、Fe、Co 和 Ni 为中心金属的新型催化剂及其催化的有机合成反应。在越来越多重要的反应中，这些 3d 金属催化剂表现出优异甚至不可替代的催化性能，其中一些反应具有良好的实用价值，并有望在工业生产中得到应用。此外，不断深入的机理研究也在逐步揭示这些优势催化剂的本质：第一过渡系金属较小的离子半径及其配合物的开壳层电子结构对其催化性能有显著影响，这也是其催化性能不同于传统 4d 或 5d 金属催化剂的根本原因。

使用储量丰富的 3d 金属代替稀缺的贵金属作为催化剂是合成化学发展的必然趋势，然而目前的许多 3d 金属催化剂仍有催化效率低，对水、氧敏感等缺点。因此，开发适合 3d 金属的新型配体，发现新的 3d 金属催化反应，深入理解 3d 金属催化反应机理，特别是揭示电子自旋态对其催化性能的影响，以指导催化剂的设计是未来该领域研究的重点。

文章详情：

Recent Advances in Mn, Fe, Co, Ni-Catalyzed Organic Reactions

Lu-Jie Li[#], Yuli He[#], Yunhui Yang[#], Jun Guo[#], Zhan Lu^{*}, Congyang Wang^{*}, Shaolin Zhu^{*}, Shou-Fei Zhu^{*}.

Cite this: *CCS Chem.* 2024, 6, 537-584

文章链接: <https://doi.org/10.31635/ccschem.023.202303412>



扫码或长按二维码在线阅读



《化学通讯》—— 科普教育类

编委会成员



编委：莫尊理
西北师范大学



编委：陶胜洋
大连理工大学



编委：姜雪峰
华东师范大学



编委：薛斌
上海海洋大学



编委：李艳梅
清华大学



编委：徐海
中南大学



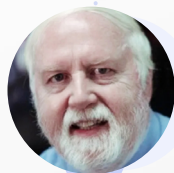
编委：宋卫国
中国科学院化学研究所



主编：杨小牛
中国科学院长春应用化学研究所



副主编：刘正平
北京师范大学



编委：戴伟
北京化工大学



编委：邱晓航
南开大学



编委：胡文兵
南京大学



编委：欧阳瑞镭
上海理工大学
材料与化学学院



编委：杨天林
中国科普作家协会会员
宁夏作家协会会员



编委：卞江
北京大学



编委：朱平平
中国科学技术大学



编委：孙亚飞
中国科学院自然
科学史研究所



编委：董川
山西大学



编委：蒋尚达
华南理工大学