

氰化物——毒物还是瑰宝？

吴楠, 张航*, 魏灵灵, 顾泉, 郑浩铨*, 张伟强, 曹睿

陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119

摘要: 氰化物广泛存在于自然界中, 以极高的毒理特性使人望而生畏。人类文明和科学技术的发展, 使得对氰化物的探索逐步深入, 认识和理解不断加深。此类化合物不仅是原始地球大气中的重要成分, 也是形成关键生物分子(如氨基酸)过程中不可或缺的反应中间体。氢氰酸及其盐在工业领域有着举足轻重的作用, 广泛应用于电镀、染料、洗注、油漆、橡胶、纺织、金矿开采等传统工业, 同时也是现代医药和能源领域重要的研究对象。氰化物既是古老地球大气演变的见证者, 也是人类文明进程的助力剂, 蕴藏生命起源奥秘, 推动现代科技进步, 无疑具有更为深远的探索价值。

关键词: 氰化物; 理化性质; 毒理作用; 工业应用; 绿色发展

中图分类号: G64; O6

Cyanide: Poison or Treasure?

Nan Wu, Hang Zhang*, Lingling Wei, Quan Gu, Haoquan Zheng*, Weiqiang Zhang, Rui Cao

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

Abstract: Cyanides are widely present in nature and are highly toxic, often evoking significant concern. The development of human civilization and scientific technology has led to a gradual deepening of the exploration of cyanides, with continuous advancements in understanding and comprehension. However, they are also essential components of the Earth's primordial atmosphere and play a crucial role as reactive intermediates in the synthesis of key biomolecules, such as amino acids. Hydrocyanic acid and its salts are of critical importance in various industrial processes, including electroplating, dyeing, washing, painting, rubber manufacturing, textiles, and gold mining. Moreover, cyanides are important research subjects in modern medicine and energy fields. This paper explores the dual nature of cyanides, highlighting their role as both a remnant of early Earth's atmosphere and a catalyst for technological progress. By examining their industrial applications and potential research directions, the paper aims to shed light on the complex role of cyanides in the advancement of human civilization and their ongoing potential for future exploration.

Key Words: Cyanide; Physicochemical properties; Toxicology; Industrial applications; Green development

20世纪中后期, 氰化物作为多起悲剧事件的“罪魁祸首”令人闻之色变。1987年, 圭亚那乔纳斯城集体自杀事件, 918人因受邪教领袖蛊惑喝下含有氰化物的饮料而亡^[1]。二战时期, 在纳粹集中

收稿: 2024-09-19; 录用: 2024-11-06; 网络发表: 2025-03-18

*通讯作者, Emails: zhangteacher@snnu.edu.cn (张航); zhenghaoquan@snnu.edu.cn (郑浩铨)

基金资助: 陕西省自然科学基金基础研究计划一般项目(面上) (2023-JC-YB-091); 陕西高等教育教学改革研究项目(23ZZ021); 陕西师范大学2023年综合教改项目(23JG06, 23JG11); 陕西师范大学2021年教学改革综合研究项目(21JG02); 陕西师范大学2021年“教师教学模式创新与实践研究”专项基金项目(JSJX2021Z24)

营的氰化氢毒气室内，数百万犹太人惨遭毒害^[2,3]。冷战期间，作为间谍界的必备品，氰化物在政治暗杀中频现其影。苏联克格勃特工使用能射出氰化物的特殊气枪，在1957年和1959年分别暗杀了两名乌克兰异议者。此外，作为一种作用迅速且致死率高的危险化学品，口服摄入氰化物成为名人自尽的首选方式。1937年，尼龙的发明者美国化学家卡罗瑟斯，饮用掺有氰化物的橘汁来结束生命。1954年，“计算机之父”英国科学家图灵食用氰化物浸泡的苹果与世长辞。

氰化物因其毒性在公众认知中与毒药和死亡密切相关。但随着科学技术的进步，人们对氰化物的作用机理和应用领域有了更全面的理解。曾经的禁忌化学物质不再受到恐惧的片面支配，人们逐渐以开放的态度探究其潜在用途。氰化物不仅是历史悠久的速效毒药，也在其他领域展现出独特的实用价值。在传统工业领域，氰化物不仅被广泛应用于冶金、电镀等工艺，还在染料、洗注、油漆、橡胶和纺织等行业发挥着不可或缺的作用。在医药领域，经过严格的安全评估和精细的制造工艺，某些氰化物衍生物能巧妙地用作药物载体。在材料科学领域，氰化物的衍生物能用于新型高性能材料制备，在能源、电子、航空航天等尖端领域展现出巨大的应用潜力和广阔的发展前景。因此，本文力图以全新的视角认识“氰”字，重新解读其背后的丰富含义，深入探索其在现代社会应用中的新身份。

1 氰化物的基本属性

1.1 氰化物的“身份证”：理化性质解析

氰化物俗称“山奈”，源自于英文cyanide的音译，其英文命名由词根cyan (青色，蓝紫色)衍生而来。在标准状况下，母体(CN)₂以气态形式存在，故在气部下加青得到现行的氰字。如图1所示，著名的蓝色染料普鲁士蓝就是一种氰化物，因而在英文命名中将氰化物与青色相关联。日常生活中，我们熟知的氰化物主要指无机氰化物，即含有氰根离子(CN⁻)的盐。根据组成和性质的不同，无机氰化物包含简单氰化物、络合氰化物、硫氰酸盐等。此外，依据结合的化学键和性质的不同，氰化物还包含有机氰化物和氰化物衍生物。

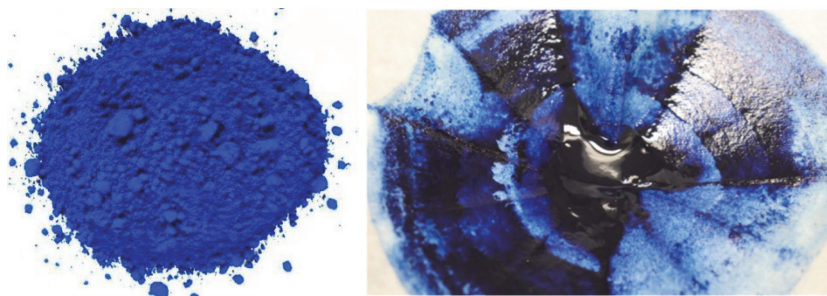
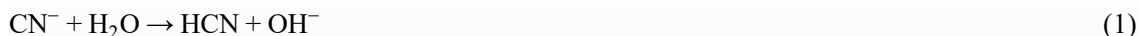


图1 蓝色染料普鲁士蓝

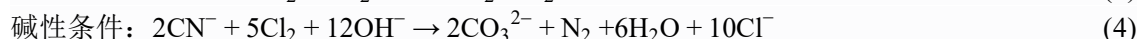
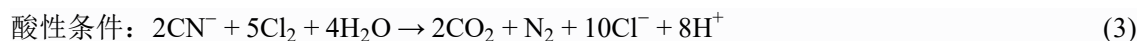
室温下，氰化氢(HCN)是一种无色气体，带有淡淡的苦杏仁味。当压力超过1.3 GPa时，氰化氢气体会部分发生聚合。氰化氢作为一种弱酸($pK_a = 9.2$)，能与水以任何比例混合，形成的水溶液称为氢氰酸。因其在水中的电离程度较低，故 pK_a 值较高。在 $pH = 7$ 的水中，大部分氰化氢以未解离的形式存在，仅小部分电离成CN⁻和H⁺^[4]。多数简单的无机氰化物呈现白色晶状粉末，且极易溶于水，如氰化钠(NaCN)和氰化钾(KCN)。这些化合物在常温下相对稳定，但遇高温会发生分解，并释放有毒的氰化氢气体。此外，无机氰化物具有一定的挥发性，能在空气中形成蒸汽，在使用和储存过程中需格外注意。乙腈、丙烯腈等有机氰化物多为沸点较高的无色液体，在工业上应用广泛^[5]，能通过皮肤、呼吸道和胃肠道被人体吸收。虽然，有机氰化物没有无机氰化物剧烈且迅速的毒理特性，但在使用中仍需小心，要采取恰当的防护措施。

氰化物的化学性质主要由氰基决定。氰基具有线型结构，由碳原子和氮原子以三键连接。该三

键由一个 σ 键和两个 π 键组成，将碳原子和氮原子牢固地结合在一起，使氰基展现出极高的稳定性。在常温常压下，碳原子的亲核性使其容易受到水分子中氧原子上孤对电子的进攻，使氰化物无法在水中稳定存在，会发生剧烈水解生成更稳定的氰化氢和氢氧根离子，如方程式(1)所示。在一些极端条件下，氰化物在水中还能形成毒性远低于自身的氨和甲酸盐，如方程式(2)所示。由于生成氨气和甲酸根离子的反应要克服更高的能垒，在动力学上相对不利，故该过程在170 °C下非常缓慢。



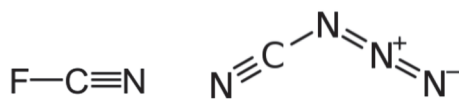
在广义酸碱理论中，将具有较强亲电性和易失去氢离子的碱称为软碱，一般具有较大的离子半径和较低的电负性，倾向与较软的酸作用形成强配位化合物。氰根离子作为一种软碱常与作为较软酸的低价重金属离子形成稳定的配合物，该特性使得氰化物在金属冶炼等领域十分重要，同时也是氰化物对人体产生毒理作用的根本原因。氰根离子作为一种还原剂，它倾向于失去电子或与其他原子、离子共享电子对，可以被强氧化剂如氯气(Cl_2)、次氯酸盐(ClO^-)、过氧化氢(H_2O_2)等氧化为无毒物质。可以利用此性质处理金矿开采中的含氰废水。方程式(3)、(4)为氰根离子和氯气在不同环境下的反应方程。



在有机化学中，氰基($-\text{CN}$)又称腈。氰基中的氮原子电负性比碳大，使氮原子上的电子云密度较高，所以氰基的亲核性主要由氮原子提供。在亲核反应过程中，富电子的亲核基团向反应底物中带正电或电子云密度较低的部分进攻。得益于氮原子较高的电子云密度，且氮原子的 p 轨道与亲电中心(如羰基碳)轨道重叠效果较好，有利于反应发生，故氰基常用作亲核试剂参与此类反应。氰根阴离子的亲核特性使其能够与带正电的不饱和基团如羰基、碳氮三键等发生加成反应形成稳定的化合物。例如，氰化物可以和醛、酮反应形成氰醇或氰酸酯，这些产物在有机合成中具有广泛的应用。此外，氰基中的氮原子对氢离子具有较强的亲和力，这也是其高亲核性的表现。腈的亲核性使它在构建复杂分子和设计功能分子中起到重要作用，常用于增长碳链和引入新的功能基团。

1.2 化学界的“双胞胎”：氰化物的类卤素特性

氰化物另一个重要特性是其类卤素的性质。1782年，K. W. Scheele成功制备了氰化氢，并首次分离出拟卤素化合物。1925年，Lothar Birckenbach和Karl Kellermann正式提出“拟卤素”这一概念，并在后续一系列研究中进一步验证和拓展^[6-8]。拟卤素离子是由两个或者两个以上电负性较大的元素组成的负一价阴离子，这些离子表现出与卤素阴离子相似的性质。氰根离子就是一种典型的拟卤素离子，不仅具有与卤素离子相似电子云分布、取向自由度等^[9]，在化学反应中也表现出类似的性质^[10-17]。例如，它可以与银、铅、汞等金属阳离子形成低溶解度的盐，类似于卤素盐；与氢离子结合形成氢氰酸，类似于卤素形成酸的性质。此外，卤素离子间可形成互卤化物，如一氟化氯(ClF)、三氟化溴(BrF_3)、七氟化碘(IF_7)，拟卤素氰根离子也能形成类似的互卤化物，包括卤化氰(FCN 、 ClCN 、 BrCN 和 ICN)、叠氮化氰(N_3CN 或 CN_4)等(图2)。叠氮化氰是化学反应中常用的一种高活性试剂，该高反应活性与卤素单质类似，能参与多种反应类型，如光解离反应、自由基加成反应等，近年得到科学家广泛的理论探索和实践验证^[18]。在紫外光照射下，叠氮化氰能生成多种自由基产物，这些自由基可以与烯烃、炔烃等不饱和烃发生加成反应，还可以与卤代烃、醇等发生取代反应，在有机合成中具有重要的实用价值。此外，还用于自由基聚合合成高分子材料，通过自由基引发使单体逐步聚合形成高分子链。在光化学研究领域也十分重要，叠氮化氰的光解离机理可以作为大气化学和水体污染处理等领域的重要参照。

图2 氟化氰(FCN)和叠氮化氰(CN₄)的结构示意图

双原子氰根离子是拟卤素中最简单的一种，其他拟卤素包括叠氮根离子(N₃⁻)、氧氰根离子(OCN⁻)、硫氰根离子(SCN⁻)、雷酸根离子(CNO⁻)等，此类离子都有类似的结构特点，即通过共振形成稳定的单负离子。但是，构成这些拟卤素离子的原子较多，与卤素离子相比，通常展现出更大的离子半径和空间位阻，不仅改变了它们的物理性质，如溶解度、熔沸点等，也影响了化学过程中的反应行为，如反应速率、选择性等。此外，与卤素离子不同，氰根离子在成键时具有双中心亲电性的特点，即能够以氮原子或碳原子作为亲电中心成键，也可以通过相邻氮原子和碳原子形成1, 2-桥接键^[14,19]，这使氰根离子形成分子或配合物时具有更大的灵活性。

1.3 配位化合物的鼻祖：从偶然到必然的科学探究

18世纪初，一个意外发现成为氰化物化学的开端^[20]。故事发生在德国柏林，主人公是一名叫海因里希·狄斯巴赫(Heinrich Diesbach)的涂料工人，他的工作是从胭脂虫中提取胭脂红制成红色颜料。该过程十分简单，仅需将磨成粉的胭脂虫、明矾、硫酸亚铁和一种碱液(含有草木灰、碳酸钾)混合即可。某一天，他的碱用完了，于是向炼金术士约翰·康拉德·迪佩尔(Johann Conrad Dippel)借了一些。然而，意想不到的的是操作步骤丝毫未变，却无法像往常一样得到鲜艳深邃的红色溶液。他尝试将混合液进行浓缩，意外地发现沉淀物逐渐变蓝，这个结果完全出乎了他的意料。狄斯巴赫将这个现象告诉了迪佩尔，两人共同进行了更深入的研究。原来，是迪佩尔之前曾用这种碱液反复蒸馏一种“动物油”所致。这种深蓝色的物质是由牛血中的碳和氮元素，与碱液中的碳酸钾反应所得黄色晶体(即黄血盐)与氯化铁反应生成的，反应方程式如下：



他们通过进一步试验，发现这种深蓝色物质是一种稳定性好、着色力强的优良颜料。这种蓝色颜料很快被大量生产并投入使用，由于其最初是在普鲁士(德国的前身)发现的，因此它被称为“普鲁士蓝”或“柏林蓝”。普鲁士蓝由于色泽鲜艳、着色力强、耐晒、耐酸等特性，被广泛用于油漆、油墨、蜡笔、涂饰、漆纸等领域。法国化学家让·埃洛曾说“没有比普鲁士蓝制作过程更独特的了，若不是命运眷顾，必定需要一个艰深的理论才能发明出普鲁士蓝。”很多著名画作，如梵高的《星空》、葛饰北斋的《神奈川冲浪图》就大量使用了普鲁士蓝为颜料，如图3所示。



图3 使用普鲁士蓝颜料的著名画作：《星空》和《神奈川冲浪图》

后来，化学家们研究发现，普鲁士蓝的主要成分为亚铁氰化铁(又称六氰合铁(II)酸铁(III))，这是人类发现的第一个配位化合物。1973年，A. Ludi等人通过电子衍射和中子衍射技术，首次确认并阐明了普鲁士蓝的晶体结构，并测定了结构参数，其符合化学式 $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ， Fe^{2+} 、 Fe^{3+}

和CN⁻交替配位形成立方晶胞(图4), Fe²⁺和Fe³⁺通过氰基传递电子发生晶格内部氧化还原反应, 从而保持其电化学活性^[21]。普鲁士蓝分子对可见光中红色光和黄色光波段的吸收较强, 对蓝色光波段的吸收较弱, 因而呈现出鲜艳的蓝色。1978年, V. D. Neff首次报道了普鲁士蓝的电化学性质^[22]。此后, 科学工作者针对普鲁士蓝的电化学、光学、磁学、生物医学等多领域展开大量研究, 成功地将其用于催化能源、光电器件、医学成像等新兴前沿领域。

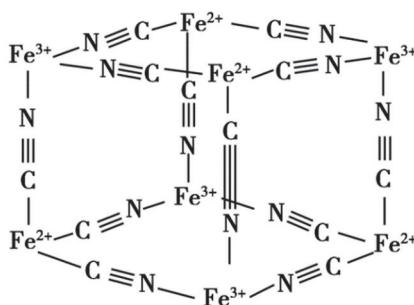


图4 普鲁士蓝的晶胞结构示意图

2 氰化物的毒理与安全

2.1 氰化物的足迹：无处不在的隐匿者

氰化物以多种化学形式存在, 来源广泛且历史悠久。在自然界中, 氰化氢以无毒的氰苷形式存在于一些植物中。最为人们熟知的就是苦杏仁, 在桃、李、杏、枇杷、木薯以及豆类、甜草、亚麻等植物中也含有少量氰苷; 氰化物一般是无色无味的, 但其母体氢氰酸具有苦杏仁味。比如苹果籽中含有氢氰酸前体氰化氢苷(Amygdalin), 这是一种含氰配糖苷, 它可以被酶分解为氢氰酸, 因此食用苹果籽味道发苦。此类食物中氰化物的含量极低, 在日常食用量下, 不会对健康造成威胁。在食品加工和烹饪过程中, 含有氰化物前体的物质会发生各种化学反应, 进而分解或转化为其他无毒物质。此外, 氰化物还能由某些细菌、真菌和藻类产出。氰化物在食品工业应用广泛, 比如Na₄[Fe^{II}(CN)₆]、K₄[Fe^{II}(CN)₆]、Ca₂[Fe^{II}(CN)₆]等亚铁氰化物可作为食品添加剂, 但其不与胃酸反应释放氰根离子, 因此对人体是无害的。在加工肉类制品中, 添加的亚硝酸盐防腐剂在某些条件下也会转化为微量的氰化物, 这种转化过程在常规食品加工和储存条件下并不常见, 且产生的氰化物量通常极低, 不足以对人体健康造成影响。氰化氢还存在于香烟烟雾中, 吸烟者在吸食香烟时, 每支香烟会摄入高达10–400 μg的氰化氢。即便是被动吸烟者, 依然会吸入0.06–108 μg的氰化氢。实验结果表明, 与非吸烟者相比, 吸烟者的血清和尿液中硫氰酸根含量显著高出2–5倍^[4]。因此, 吸烟行为会大大增加人体氰化氢的摄入量。

2.2 解毒大作战：如何与氰化物“过招”

在所有氰化物中氰化氢的毒性最大, 其次是能释放氰根离子的氰化物盐^[4]。口服摄入的氰化物会立即与胃酸中的氢离子结合生成氰化氢, 氰化物也能通过接触皮肤进入人体。氰化物中毒后, 会出现头晕、恶心、呕吐、胸闷、耳鸣等症状, 严重者可导致呼吸困难、抽搐、昏迷甚至死亡^[23]。长期接触低剂量的氰化物, 也会引发一系列神经系统损伤症状, 包括意识混乱、智力衰退等。

氰化物的剧毒性主要源于氰根离子对重金属离子的超强络合能力。如方程式(6)所示, 氰根离子进入血液后, 迅速与氧化型细胞色素氧化酶的三价铁Fe(III)结合, 形成稳定的六氰合铁(III)配离子[Fe(CN)₆]³⁻, 稳定常数值高达10⁴²。阻止其被细胞色素还原为还原型细胞色素氧化酶Fe(II), 使得红血球丧失了传递氧的能力。从而影响细胞的能量产生和对氧的利用, 使机体快速陷入窒息状态进而死亡。



常用的解毒剂可以分为四类：高铁血红蛋白生成剂、硫供体、含钴化合物和羰基化合物。高铁血红蛋白生成剂的主要代表物质包括亚硝酸异戊酯、亚硝酸钠和对氨基苯丙酮等。它们的工作机制是通过氧化血红蛋白(Hemoglobin, Hb)，将其转化为能与氰根离子结合、稳定性更高的高铁血红蛋白(Methemoglobin, MetHb)，使氰根离子从细胞色素氧化酶中释放，促使其从线粒体中解离并从细胞中排出，方程式(7)、(8)展示了该过程。



硫供体在解毒过程中提供硫原子，通过硫氰酸酶的催化作用，与体内的氰根离子反应生成毒性较低的硫氰酸盐，随后通过尿液排出体外。目前，常用的硫供体有硫代硫酸钠、大蒜素(主要成分为二甲基三硫醚)等。含钴化合物和羰基化合物与氰根离子分别结合生成氰钴胺和氰醇随尿液排出^[24]。反应方程式(9)–(11)依次展现出硫供体、含钴化合物和羰基化合物的解毒过程。



图5为高铁血红蛋白和硫供体协同解毒的作用机理示意。此外，在解毒过程中提供高浓度的氧气十分关键。

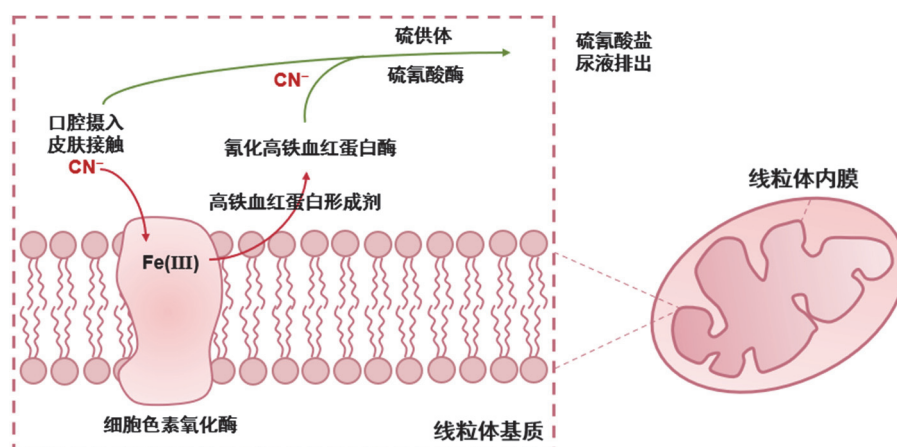


图5 氰化物中毒处理作用机理示意图

3 氰化物的多元应用

3.1 氰醇法制蛋氨酸

在工业生产中，氰化钠作为重要的原料或催化剂，能参与众多化学反应。例如对维持人体生理功能至关重要的氨基酸，就是一类氰化钠的下游产品。

蛋氨酸，又名甲硫氨酸、甲硫基丁氨酸，是动物生长过程中一种必需的氨基酸。由于许多动物自身缺乏合成蛋氨酸的能力，必须通过外界摄取以满足正常生理需求。然而，自然饲料中的蛋氨酸含量普遍较低，往往需要额外添加蛋氨酸产品。

氰醇法是一种制备路线短、收益率高、副产物少、环境友好的生产蛋氨酸工艺^[25–28]。其合成步骤如图6所示：通过丙烯醛和甲硫醇的加成反应，来获取甲硫基代丙醛(TPMA)；然后，将所得甲硫基代丙醛进一步与氰化钠或氰化氢反应，生成2-羟基-4-甲硫基丁腈，这一中间产物即为氰醇，此步骤是氰醇法工艺中的关键；接着，再利用氨气与氰醇反应制得2-氨基-4-甲硫基丁腈；最后，通过硫酸的催化作用使其发生水解，得到水解产物即为蛋氨酸。氰醇法不仅能生产蛋氨酸，还能生产蛋氨酸羟基类似物及其钙盐。

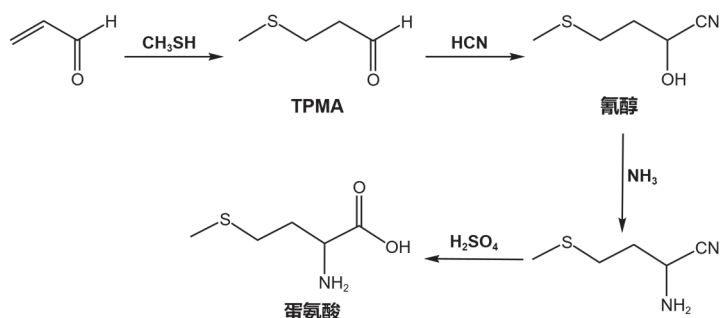


图6 氰醇法制取蛋氨酸的反应流程图

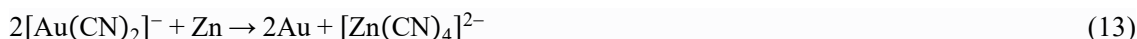
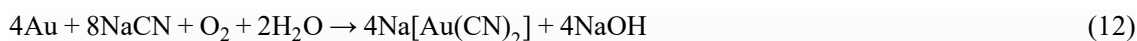
3.2 氰络合物电镀液

氰根离子因与金属优异的配位能力，使得氰化物作为优良的络合剂广泛用于电镀行业。在电镀过程中，金属离子需要稳定地保持在电镀液中，以便在电镀过程能均匀可控地沉积在基材上。络合剂的作用就是通过与金属离子形成络合物，有效抑制金属离子在电镀液发生水解、氧化或其他不利的化学反应，保障电镀过程的稳定和镀层质量。氰根离子具有极高的络合能力，特别是与锌、镉、铜、银、金等金属离子，能形成稳定的络合物。这种与多种金属广泛的络合能力，使其在电镀液中能同时稳定多种金属离子，进而满足复杂电镀工艺的需求。

氰络合物组成的电镀液具有多方面的优势：首先，氰根离子能有效地稳定金属离子，使电镀液在长时间使用中仍能保持稳定的溶液状态和电化学性能；其次，氰化物电镀液具有较低的电阻率和较高的电流效率，有助于实现快速、均匀的金属沉积，所获得的镀层具有良好的导电性和可焊性，便于后续加工和使用；同时，氰化物电镀液优异的分散能力，可以使金属离子在电镀过程中均匀、稳定地分散到基材表面，且不易发生水解或其他副反应，保证了电镀过程的稳定性和可控性，所得镀层细密、光滑、孔隙率低，电镀产品具有良好的耐腐蚀性和美观性。上述优势使得氰化物电镀液能满足复杂电镀工艺的需求，实现高质量、高效率的电镀生产。但是，氰化物较高的毒性会对人体和环境构成严重威胁。近年来，电镀行业正朝向无氰电镀工艺的研发和应用努力。目前，市场上已涌现出多种无氰电镀体系，主要有硫酸盐体系、氨基磺酸盐体系、柠檬酸盐体系等^[29-31]。

3.3 氰化物的“炼金术”

在提金工业中，氰化法作为常用的提金方法，主要包含氰化浸出和沉积提取两步^[32]。氰化浸出通常采用槽浸氰化法或堆浸氰化法，用稀氰化钠溶液处理粉碎后的金矿石，通入空气使金矿石中的金粒溶解，形成溶于水的络合物 $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 。单质金在氰根离子的络合作用下降低了氧化电位，能在碱性条件下被空气中的氧气氧化，生成可溶性的金酸盐。通过该途径能有效地将金从矿渣中分离出来，方程式(12)为此步骤的化学反应。随后，通过多种方式可以将金从氰化浸出液中提取出来，包括加锌置换法(锌丝置换法和锌粉置换法)、活性炭吸附法(炭浆法和炭浸法)、离子交换树脂法、电解沉积法、磁炭法等。其中，加锌置换法是将所得含金溶液经脱氧处理后，利用金属锌的标准电势较负的特性，将锌加入溶液中置换电势较正的金离子，使后者沉淀脱出，方程式(13)为此步骤发生的反应。图7为氰化法提金的简化工艺流程。



此外，氰化物也可用于其他金属的提取和精炼过程。由于氰化物毒性较大，会对操作人员的健康和环境造成严重威胁，近年来科学工作者正在大力推进无氰提金工艺的研制。目前，主要的无氰提金工艺类型有硫代硫酸盐法、多硫化物法、氯化法、生物制剂法等，在实际应用中需要根据具体矿石性质、工艺条件和经济性等因素进行综合考虑和选择^[33-36]。

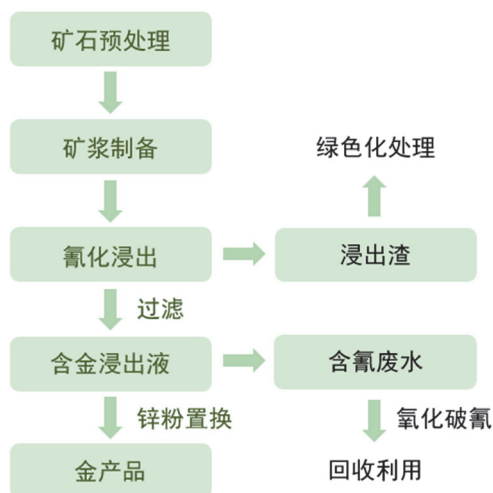


图7 氰化提金工艺流程简图

4 氰化物的科学探索与绿色发展

4.1 生命的火花：氰化物与生命起源的奇妙邂逅

长久以来，氰化物被人们视为“百毒之王”，在某种意义上氰化物意味着生命的终结。但科学家发现，氰化物很可能与生命起源有某种关联^[37-39]。关于地球上的生命起源，学术界提出了多种假说，主要包括海底热液起源说、生源论假说，以及著名的“原始汤”起源说等。“原始汤”起源说认为，大约在40亿年前地球早期阶段的海洋中，存在一种富含多种复杂成分的有机溶液，称为“原始汤”。该溶液的形成得益于闪电与原始大气中的甲烷、氨、氢等物质间的化学反应。科学家推测氰化物可能作为催化剂或反应物，在该反应过程中扮演重要角色，是“原始汤”不可或缺的成分之一。随着时间的推移，“原始汤”中的有机物质逐渐演化，形成蛋白质、核酸等关键生物大分子。并在适当条件下，这些生物大分子进一步组合，最终孕育出地球上最简单的细胞，奠定了生命起源的基础^[40]。

20世纪50年代初期，美国科学家斯坦利·米勒通过模拟原始地球的大气成分和条件，对生命起源的可能性进行探究。米勒实验堪称生命起源研究中的一座里程碑，它不仅验证了雷鸣、闪电等自然条件下无机物向有机物转化的可能，而且有力支撑了原始地球能够产生构成生命体基本有机物的假说。米勒将甲烷、氨、氢和水蒸气等气体封在一个密闭洁净装置中，来模拟原始地球的大气成分。随后，他使用两个电极在装置中产生电火花，来模拟雷鸣闪电。在电火花的作用下，装置中的气体开始发生化学反应，生成了一系列有机物。通过实验，米勒发现甲烷中的碳有15%发生了转移，形成了水溶性有机小分子。这些有机小分子包括甲醛、四种氨基酸(甘氨酸、丙氨酸、天冬氨酸和谷氨酸)以及氰化氢等^[41]，是构成生命体的重要基础。甲醛可以转化为组成RNA的一种核糖，氨基酸是蛋白质的基本单元，而氰化氢则能进一步转化为DNA的组成成分腺嘌呤。

2022年，美国Ramanarayanan Krishnamurthy团队在*Nature Chemistry*期刊上发表题为“Cyanide as a Primordial Reductant Enables a Protometabolic Reductive Glyoxylate Pathway”的研究论文，指出氰化物作为早期地球化学环境中的原始还原剂在还原性乙醛酸途径中的重要作用。乙醛酸(glyoxylate)是现代生物代谢途径(如三羧酸循环、乙醛酸循环)的重要中间体。还原性乙醛酸途径是一种假设的原始代谢途径，通过简单的还原反应生成丙酮酸、乙醇酸、草酸等代谢中间体，如图8所示。该研究团队通过模拟原始地球环境，如pH、温度、金属离子等，将早期地球上存在的氨气和二氧化碳等作为反应物，并在其中引入氰化钠进行反应。最后，基于核磁共振(NMR)、高效液相色谱(HPLC)和质谱(MS)技术等分析、鉴定和量化生成的产物。实验结果表明，氰化物能在无酶条件下进行还原乙醛

酸反应，生成更复杂的有机分子如乙醇酸和丙酮酸。此类有机分子是现代生物代谢途径的重要中间体，且该反应能在室温和较宽的pH值范围内进行^[42]。

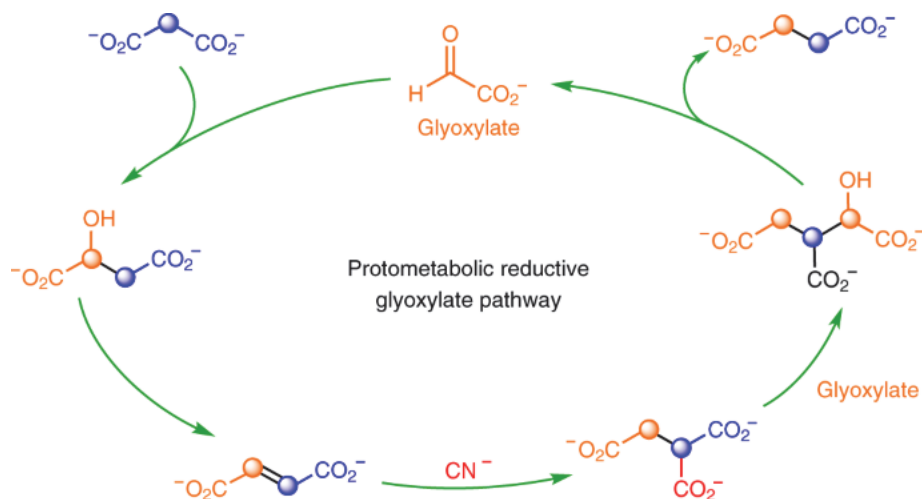


图8 原始代谢过程还原乙醛酸途径^[42]

此外，氰基自由基(CN·)是宇宙介质中最早被探测到的物质之一，氰化物在生物体内也具有一定的生理功能。例如，维持健康所必需的维生素B12(氰钴胺素)就含有氰化物，它可以预防缺铁性贫血。种种证据表明，氰化物很可能是生命起源过程中一种不可或缺的物质^[43]。

4.2 未来之星：从“毒物”向“瑰宝”的华丽转身

随着科学技术的飞速发展和对新型材料需求的日益增长，氰化物逐渐展现出在新兴领域应用中的无限可能。经过科研工作者的积极探索，氰化物已经在能源存储、医学成像、药物载体等新兴领域展现出巨大的应用前景。

在电池储能领域，普鲁士蓝类似物因其高理论容量和独特的开放式三维框架结构(图9)而备受关注^[44]，广泛应用于钠离子电池和钾离子电池。普鲁士蓝类化合物通式为 $A_xM[Fe(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ ，其中，A代表系列碱金属离子，如锂(Li)、钠(Na)、钾(K)等，M代表多种过渡金属离子，如铁(Fe)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)和铜(Cu)。通过晶体结构设计可以替换其中的金属元素，从而改变化合物的理论容量。在实际应用中，普鲁士蓝类化合物仍面临一些挑战，例如， $Fe(CN)_6$ 结构中包含易与水分子结合的空位，占据原本用于离子传输的通道和空间，影响普鲁士蓝类化合物的电化学性能。通过优化制备工艺、材料改性等策略^[45-47]，能够有效减少晶体内部缺陷，改善普鲁士蓝类化合物的电化学性能。

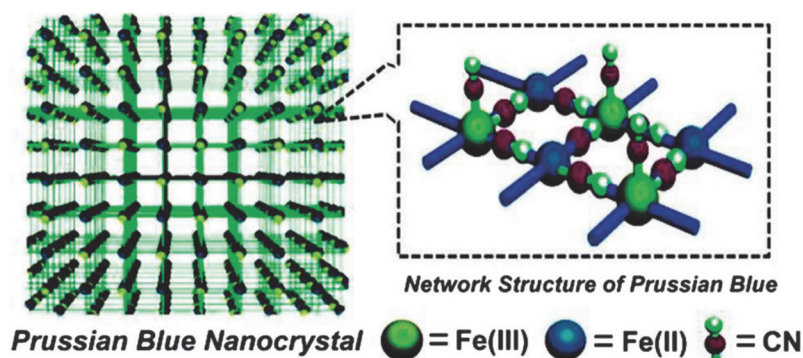


图9 普鲁士蓝的三维框架结构示意图^[48]

在生物学方面,普鲁士蓝纳米颗粒具有优异的光热转换性能,能用于肿瘤的光热治疗,通过激光照射将光能转化为热能杀死肿瘤细胞^[49];还可用作光敏剂,在特定波长的光照条件下产生单线态氧,实现肿瘤细胞的光动力杀伤。普鲁士蓝纳米颗粒具有良好的生物相容性和低毒性,能够被生物体吸收和代谢,这为其在生物学领域的应用提供了安全保障。将其作为药物载体用以实现药物的靶向输送和缓释^[50];也可以进行化疗药物的负载,实现化疗和光热治疗的联合。除上述肿瘤治疗外,普鲁士蓝纳米颗粒还在阿尔茨海默病治疗、抗炎治疗、抗菌治疗和抗氧化应激治疗等方面具有临床应用潜力^[51,52]。

4.3 氰水治理新视野:多种技术大显神通

氰化物在以电镀、冶金为代表的众多化工领域有着重要作用,其使用过程不可避免地产生含氰废水。由于氰化物毒性极强,含氰废水若未经妥善处理,将会对自然环境和人类健康造成严重威胁。因此,探寻安全高效的含氰废水处理技术成为环保领域的焦点。目前,含氰废水的处理技术主要包括物理法、化学法以及生物法等^[53,54]。

物理法处理含氰废水,包括吸附法和膜分离法。吸附法利用活性炭和离子交换树脂等材料,利用材料大的比表面积和多孔结构实现对废水中氰化物的有效吸附。膜分离法使用特定孔径的膜材料,利用压力驱动完成氰化物和其他成分的精准分离。膜分离法预先要对含氰废水进行酸化处理,再经由膜系统进行分离。随着氰根离子和小分子物质不断穿过膜形成化学位差。氰化氢不断扩散至碱吸收液,与氢氧化钠反应生成氰化钠。此方法操作简便,处理效率高,而且可以避免二次污染,但膜材料成本较高,适用于低浓度含氰废水的预处理或深度处理。

化学法在含氰废水处理中应用最为广泛,主要包括氧化法、沉淀法、络合法等多种技术路径。氧化法利用氯、次氯酸钠、臭氧、过氧化氢等强氧化剂,将废水中的氰化物转化为无毒或低毒的物质。碱性氯化法就是其中一种典型的方法:在碱性条件下,利用氯或次氯酸钠等氧化剂将废水中的氰化物氧化成氰酸盐,再通过酸化处理进一步将氰酸盐转化为无毒的氮气释放到大气中,实现含氰废水的净化。此方法反应速度快、处理效果好,是化工行业常用的含氰废水处理技术^[55]。

生物法是一种绿色环保的处理方式,即通过利用微生物的代谢活动,将废水中的氰化物转化为无害物质。该方法不仅成本低廉,而且不会造成二次污染。但是,微生物的生长和代谢需要一定的时间。此外,实际操作中微生物的活性与处理效果紧密关联,对水质、水温、pH等生存条件要严格把控,使其适用范围局限在低浓度含氰废水的处理中^[56,57]。

辐射法是近年新兴的含氰废水处理技术,具有环保、降解效率高和反应速率快等优势,主要分为电子束辐照法和 γ 射线辐照法^[58]。以电子束辐照法为例,该方法利用电子加速器产生的高能电子轰击废水中的氰化物,使其降解为无毒或低毒的中间产物^[59]。辐射法还可与其他处理技术(如化学沉淀法、氧化法)联用,以回收有价值的化学物质。目前,该方法在应用中面临辐射残留和经济效益低等挑战。在实际处理含氰废水过程中,应根据氰化物浓度、水质特点和排放标准灵活选择方法,从而达到最佳效益,同时避免副产物的二次污染。光催化降解法、充气膜吸收法和人工湿地法等新技术目前仍存在较大局限,尚未投入实际应用。

5 结语

人类对氰化物的认知之路充满曲折和挑战。凭借科学技术的透镜,氰化物逐渐摆脱了负面标签的束缚。从最初的恐惧到深入理解和巧妙利用,氰化物在自然演变和人类文明发展中扮演着不容忽视的角色。诚然,它的毒理特性令人闻之色变,但其独特的化学性质为诸多领域带来重大革新。从冶金、电镀等传统工业,到精细化学品的合成,再到能源、生物学等前沿领域的创新应用,氰化物的身影无处不在。氰化物的探究历程,不仅是人类对自然挑战的一次次跨越,更是勇气与智慧的璀璨绽放。这也启示我们,自然界中每个看似平凡的元素都蕴含着巨大奥秘,我们应当勇于迈出探索未知的步伐,不懈追求真理的光芒,为人类文明进步贡献更多力量。

参 考 文 献

- [1] 任晓明, 王绍源. 淮阴师范学院学报(哲学社会科学版), **2014**, *36* (4), 452.
- [2] 朱成山, 卢彦名. 东北亚论坛, **2014**, *23* (5), 3.
- [3] 陈杰. 科教文汇(中旬刊), **2017**, No. 23, 142.
- [4] Schulz, A.; Surkau, J. *Rev. Inorg. Chem.* **2023**, *43* (1), 49.
- [5] Wang, L.; Shao, Y.; Cheng, J. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19* (40), 8646.
- [6] Birckenbach, L.; Huttner, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62* (1), 153.
- [7] Birckenbach, L.; Kellermann, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58* (10), 2377.
- [8] Birckenbach, L.; Kellermann, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58* (4), 786.
- [9] Black, J. H.; Dishoeck, E. F. V. *Astrophys. J.* **1991**, *369* (1), L9.
- [10] Arulsamy, N.; Bohle, D. S.; Doletski, B. G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (11), 2709.
- [11] Brand, H.; Mayer, P.; Schulz, A.; Weigand J. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (25), 3929.
- [12] Grundmann, C.; Fulton, M. B. *Chem. Ber.* **1964**, *97* (2), 566.
- [13] Hocking, W. H.; Gerry, M. C. L. *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *59* (3), 338.
- [14] Corain, B. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *53*, 296.
- [15] Geier, J.; Willner, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1863.
- [16] Stetter, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *81* (7), 267.
- [17] Mayer, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *81* (16), 627.
- [18] 慈成刚, 段雪梅, 刘靖尧, 孙家钟. 物理化学学报, **2010**, *26* (10), 2787.
- [19] Roesky, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *99* (6), 607.
- [20] Kraft, A. *Bull. Hist. Chem.* **2011**, *36* (1), 3.
- [21] Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16* (11), 2704.
- [22] Neff, V. D. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125* (6), 886.
- [23] Hall, A. H.; Rumack, B. H. *Ann. Emerg. Med.* **1986**, *15* (9), 1067.
- [24] Baskin, S. I.; Horowitz, A. M.; Nealley, E. W. *J. Clin. Pharmacol.* **1992**, *32* (4), 368.
- [25] 姜玉英, 郭兰瞳. 河北化工, **2010**, *33* (6), 35.
- [26] 王佩琳, 徐泽辉, 刁春霞. 石油化工技术经济, **2003**, *19* (6), 31.
- [27] 王鑫根. 合成纤维工业, **1995**, *18* (3), 32.
- [28] 黄光斗, 鲁国彬, 黄征青, 李卫, 张智. 化工时刊, **2003**, *17* (3), 10.
- [29] 酃博文, 郑传波, 章哲旭, 居殿春, 璐翔, 吕天一, 龚凯飞, 潘成宇. 电镀与涂饰, **2023**, *42* (19), 27.
- [30] 何建平. 电镀与涂饰, **2005**, *24* (7), 42.
- [31] Satpathy, B.; Jena, S.; Das, S.; Das, K. *Surf. Coat. Technol.* **2021**, *424*, 127680.
- [32] 石同吉. 黄金科学技术, **2001**, *9* (6), 22.
- [33] 宋永辉, 兰新哲. 有色金属, **2004**, *56* (1), 66.
- [34] 张一兵, 王师金, 周金娣. 上饶师范学院学报(自然科学版), **2005**, *25* (3), 48.
- [35] 周丹桂, 宋旭俊, 宋涛. 云南冶金, **2017**, *46* (4), 49.
- [36] 师兆忠. 矿产综合利用, **2022**, No. 6, 80.
- [37] Abelson, P. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1966**, *55* (6), 1365.
- [38] Loew, G. H. *J. Theor. Biol.* **1971**, *33* (1), 121.
- [39] Moffat, J. B.; Tang, K. F. *J. Theor. Biol.* **1976**, *58* (1), 83.
- [40] 高思. 大自然探索, **2015**, No. 6, 34.
- [41] 刘枫. 大学化学, **1997**, *12* (2), 38.

- [42] Yadav, M.; Pulletikurti, S.; Yerabolu, J. R.; Krishnamurthy, R. *Nat. Chem.* **2022**, *14* (2), 170.
- [43] Islam, S. *Nat. Chem.* **2022**, *14* (2), 123.
- [44] 荣强, 周露. 电源技术, **2023**, *47* (9), 1130.
- [45] 杨志豪, 李昌明, 吴智谋, 钟华, 谈灵操. 材料研究与应用, **2024**, *18* (2), 195.
- [46] 李清萍, 李涛, 邵琛琛, 柳伟. 化学进展, **2023**, *35* (7), 1053.
- [47] 李林, 朱登贵, 孙淑敏, 王培远. 分子科学学报, **2023**, *39* (1), 1.
- [48] Kong, B.; Selomulya, C.; Zheng, G.; Zhao, D. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (22), 7997.
- [49] Jia, X.; Cai, X.; Chen, Y.; Wang, S.; Xu, H.; Zhang, K.; Ma, M.; Wu, H.; Shi, J.; Chen, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (8), 4579.
- [50] Shu, X.; Chen, Y.; Yan, P.; Xiang, Y.; Shi, Q.; Yin, T.; Wang, P.; Liu, L.; Shuai, X. *J. Control. Release* **2022**, *347*, 270.
- [51] 顾亚龙, 朱静雨, 熊加宝, 努尔尼沙·阿力甫. 中国医学物理学杂志, **2023**, *40* (9), 1161.
- [52] 段延杰. 基于类普鲁士蓝纳米材料的制备及其在癌症诊治中的应用[硕士学位论文]. 长春: 长春理工大学, 2023.
- [53] 陈华进, 李方实. 江苏化工, **2005**, *33* (1), 39.
- [54] 苗腾飞, 白杨, 师彬. 世界有色金属, **2020**, No. 4, 279.
- [55] 王洋, 王宝山, 高慧娟, 张泽玺. 中国有色冶金, **2020**, *49* (1), 69.
- [56] 郭训文, 李炳辉, 顾晓鸿. 广东化工, **2015**, *42* (13), 207.
- [57] 朱洪威, 石旭, 崔韬, 韩卫清, 孙秀云, 李健生, 沈锦优. 环境与发展, **2019**, *31* (2), 59.
- [58] 薛勇, 聂伟琴, 朱玉峰. 吉林化工学院学报, **2007**, *24* (04), 52.
- [59] 王建龙, 叶龙飞, 杨春平, 何仕均, 肖峰, 张幼学, 俞江. 环境科学学报, **2014**, *34* (1), 60.