

# 防护服可无需消毒重复用？ 这种水凝胶或能“就地”降解毒剂

◎本报记者 马爱平

以有机磷为基础的神经毒剂是人类已知毒性最强的化学物质之一。近日,细胞出版社旗下期刊《化学催化》在线发表了一项研究,美国西北大学的科学家开发出一种与铈基金属有机框架(MOFs)集成的水凝胶,可以快速降解化学战中使用的有机磷类神经毒剂。

## 毒害机理类似杀虫剂

神经毒剂往往令人闻之色变,那么以有机磷为基础的神经毒剂是如何对人类产生毒害的?

对此,姜韬解释,有机磷(Organophosphates, OPs)是一类化学杀虫剂的统称,其主要的作用是对昆虫的乙酰胆碱酯酶(AChE)进行共价修饰,产生对酯酶水解乙酰胆碱的抑制作用。

“动物的神经传导依赖神经突触之间的神经递质——乙酰胆碱与其受体的作用。正常情况下作为神经递质的乙酰胆碱,在神经突触间起作用,乙酰胆碱由合成的细胞分泌后激活临近的细胞表面的乙酰胆碱受体,将信号传递下去,并立即被乙酰胆碱酯酶水解掉,以便受体可以接受下一次释放的乙酰胆碱激活。”姜韬说。

姜韬分析,如果乙酰胆碱酯酶与有机磷农

## 物理防护是首要防线

面对有机磷神经毒剂,人类通常使用物理防护,药物解毒。

姜韬解释,人类对于有机磷农药的防护,首先是物理防护,比如用防毒面具,甚至全身性防护服防止毒药的吸入及其与皮肤的接触。

对于中毒的高等动物而言,有机磷农药首先毒害的是肝脏和肾脏,并带来剧烈腹痛,同时还会毒害大脑,之后心脏机能也会受到伤害。

专家分析,有机磷农药可因食入吸入或经皮肤吸收而产生中毒。其中小兒意外中毒较为多见,原因多为误食被有机磷农药污染的食物(包括瓜果蔬菜、乳品、粮食,以及被毒死的禽畜水产品等);误用沾染农药的玩具或农药容器;不恰当地使用有机磷农药杀灭蚊蝇、虱蚤、臭虫、蟑螂,及治疗皮肤病和驱虫;母亲在使用农药后未认真洗手及换衣服而给婴儿哺乳;用包装有机磷农药的塑料袋做尿垫或用喷过有机磷农药的田头砂土填充“土包裤”代替尿垫;在喷过有机磷农药的田地附近玩耍引起吸入中毒等。

因此,姜韬说,我国政府农药主管部门,已有

## 新材料便于用在防护服上

今年,美国西北大学化学和国际纳米技术研究所、美国陆军作战能力发展指挥化学生物中心

“该研究工作在铈—有机磷分子骨架中,增加了聚乙烯胺环氧化物的交联,开发出一种在通风条件下也能够维持的水凝胶,可以近乎瞬时水解几个典型有机磷神经毒剂,实现对接触面上的解毒,这都是在上一个2018年同类实验基础上的创新,代表向着生产用于实际条件下神经毒剂瞬时解毒的防护装备迈出了关键一步。”中国科学院遗传与发育生物学研究所生物医学研究中心高级工程师姜韬在接受科技日报记者采访时表示。

药结合,导致活性丧失,乙酰胆碱就无法被及时去掉,突触部位大量乙酰胆碱积累,突触后膜的乙酰胆碱受体不断地被激活,突触后神经纤维长时期处于兴奋状态。同时,突触部位正常的神经冲动传导也就受到阻塞,中毒后的昆虫会立即出现肌肉等组织的高度兴奋、痉挛,最后瘫痪、死亡。

实际上,对乙酰胆碱酯酶的研究已经有70多年的历史,有超过2万篇相关科学论文成果。

“人类的乙酰胆碱酯酶与昆虫的差别还不够大,很多有机磷杀虫剂对人类也有神经毒害作用,而且有可能会被皮肤吸收,这就让人担心会被用于化学武器。比如,二战期间被纳粹德国尝试投入生产的沙林毒剂就是如此。”姜韬指出。

序禁止使用毒性较高的有机磷农药。

“有机磷农药中毒后,可以尽快使用解磷定等药物解毒,它可以将有机磷修饰的部分再从乙酰胆碱酯上去除掉,大致恢复乙酰胆碱酯的数量和活性,不过人类的乙酰胆碱酯被相应有机磷化合物共价修饰后的复合物会随时间进一步发生结构的不可逆改变,这一改变称为老化,老化后的乙酰胆碱酯便无法恢复活性。如果有有机磷农药毒性较低,剂量有限,组织没有坏死,肌体没有死亡,还可以靠细胞表达出新的酶分子彻底替换掉,逐渐恢复正常。”姜韬说。

2018年,一个由美国陆军化学生物专家参与的项目首次报道其系统地研究使用MOFs进行有机磷化合物的溶剂解的有效性。

“结果表明,使用以铈为中心金属的有机骨架甲醇凝胶,可以溶解模拟化学武器(化学战剂)的几种有机磷化合物,而不会消耗这个铈—有机骨架化合物,即原本作为结构框架的铈—有机骨架居然同时具有对有机磷溶剂解的催化剂的作用,这应该算是一个意外收获。”姜韬说。

以及西北大学化学和生物工程系合作发表论文,题为《铈基金属—有机骨架水凝胶复合材料近邻

# 蜗牛与海星 谁才是脊椎动物近亲

大约6亿年前,地球上最早的动物诞生了。此后,它们演化出了令人惊叹的多样性,形成了包括人类在内的数百万个物种。但是,人类是如何由最原始的动物一步步演化而来的?在拼凑起这个漫长的演化故事之前,首先需要知道我们与其它动物群体的关系。

回顾人类的谱系树,我们很容易看出我们属于人科、灵长类和哺乳动物。甚至早在两千多年前,亚里士多德就已经因为哺乳动物、鸟类、爬行动物、两栖动物和鱼类都拥有脊椎这一共同特征,将它们归为一类,即我们所说的脊椎动物。

脊椎动物的起源深藏于动物的生命史之中,最早的脊椎动物化石可以追溯到5亿多年前。在过去150年中,关于这些早期化石的研究一直争议不断,想要破解这种古老关系非常困难。最近,一篇发表于《科学·进展》的研究提供了一些新见解。

## 海星长久被认为是人类近亲

一个多世纪以来的普遍观点认为,与人类最近的无脊椎动物是一个与脊椎动物完全没有相似之处的群体:棘皮动物,包括海星、海参和海胆。

1908年,奥地利动物学家卡尔·格罗本首次提出了这个观点。格罗本研究了不同物种最早的胚胎发育事件(胚胎的第一个细胞是如何分裂

的,以及嘴最初是如何形成的),从而将绝大多数动物划分为两大分支。他认为,脊椎动物和棘皮动物属于后口动物,其它无脊椎动物属于原口动物,包括昆虫、蚯蚓、软体动物和线虫。

长久以来,权威观点一直认为脊椎动物与棘皮动物关系密切。但最近,通过比较不同动物的DNA,研究者重建了演化的谱系树,看到了一些意想不到的结果。这些新结论向上述传统观点提出了质疑。同时,研究者还在一些原口动物中发现了原本被认为只出现于后口动物胚胎发育过程的特征。

这些结果表明,棘皮动物是脊椎动物近亲的证据可能比长期以来认为的要弱。

## 新发现带来新挑战

DNA序列的变化记录了不同动物之间的关系。比较了整个动物王国的基因DNA序列,以重建动物的演化谱系树。

为了确认DNA数据能否有力地支持脊椎动物和棘皮动物之间的密切关系,研究者研究了只存在于脊椎动物和棘皮动物中,但在其他动物中没有发现的DNA变化的数量。在这个过程中,任何共同特征的出现,都将是支持这一密切关系的证据。

在研究者关注的大约5000个不同的基因中,对于其中的70%,原口分支能得到比后口分



视觉中国供图



人类的乙酰胆碱酯酶与昆虫的差别还不够大,很多有机磷杀虫剂对人类也有神经毒害作用,而且有可能会被皮肤吸收,其也就让人担心会被用于化学武器。

## 姜韬

中国科学院遗传与发育生物学研究所生物医学研究中心高级工程师

时催化水解有机磷神经毒剂)。

与现有的粉状MOF吸附材料不同,这种水凝胶材料不需要添加水,因此更便于用在防护口罩或服装上。西北大学化学教授、论文通讯作者Omar Farha说:“在最近的全球冲突中化学武器的使用,反映出急需个人防护装备,以及大规模销毁化学武器储备的紧迫性。在这项工作中,我们将MOFs和含胺交联水凝胶整合到布料中,以建立适当的微环境,进而促进神经毒剂的快速降解,并提供实时保护。”

虽然MOFs之前已经证明了其在实验室中快速分解有机磷试剂和类似模拟物质的能力,但事实证明,这些粉末吸附剂很难直接集成到防护布中。当神经毒素与铈簇结合时,通常会使粉末和纤维复合催化剂失活。这一缺陷要求使用碱性溶液来再生MOFs的催化位点,这不会阻止MOFs被用于消除储存的化学武器,但会阻碍它们在穿戴防护装备中的使用。

为了克服这一挑战,Farha及同事设计了一

种基于MOF的织物复合系统,该系统使用胺基水凝胶中的水来分解神经毒剂。

“表面含有这种水凝胶的防护服,能够水解接触到的有机磷战剂,意味着表面防护服不需要消毒,只需确保凝胶里的水分就可以重复使用。这相比通常的防护服必须消毒和彻底清洗并验证后才能重复使用具有一定优势。”姜韬解释。

“该研究源自金属有机化合物化学,从上世纪60年代以来不断发展壮大,分支出金属有机化合物,过渡金属有机化合物,金属簇化合物,过渡金属簇化合物,金属—有机骨架化合物等,从纯基础研究,发展出了具有实用意义或潜在功能的全新分子产品。”姜韬指出,这表明了科技发展的一个重要特点,进行基础研究时不知道明天会发现什么,更不知道未来发展还会带来什么,科学家研究和升级一个分子的结构,还会带来意外的新功能,科学与技术交相促进相得益彰,不断获得理论和创新成果。

的速度演化时,分析过程是否会更易产生错误。

为了找到答案,研究者利用计算机模拟了每个场景中DNA的演化过程,从一个代表祖先动物的随机合成的DNA序列开始。这三种演化树都显示,这个DNA序列可以通过积累变异实现演化。

当研究者根据后口树进行模拟时,总能正确地构建这棵树;但在模拟其他两棵树的数据时,结果并不总是正确,错误不时会发生。当研究者增加不同群体演化速率的差异时,这种错误就愈发频繁。

这一结果表明,在真实的DNA数据中可能存在错误,然而即使出现错误,研究者也能重建后口树。这一错误的原因可能是两支后口动物(脊椎动物和棘皮动物)的演化速率比其他分支慢。这使得它们彼此之间的相似度看起来比它们与原口动物的相似度更高,即便它们实际上并不是近亲。

于是研究者得出结论:一个多世纪以来,教科书中脊椎动物和棘皮动物关系密切的观点可能是错误的。这个演化问题很难解决,并且脊椎动物与蜗牛和苍蝇的关系可能都比与海星的关系更为密切。

(马克斯·特福德、帕斯查利亚·卡普利撰文,张乃欣翻译,据《环球科学》)

## 新知

## 通过增益失谐调节 高光可变为涡旋光

科技日报(陈思宁 记者王春)近日,上海光源中心自由电子激光团队在X射线自由电子激光振荡器研究方面取得重要进展,理论提出了一种产生涡旋X光的方法。研究表明,仅仅通过增益失谐的调节,X射线自由电子激光振荡器的输出就可以从传统的高斯光变为涡旋光。相关成果以研究快报形式作为封面文章发表在美国光学学会权威期刊《光学》,中国科学院上海应用物理所博士研究生黄楠顺为论文第一作者,中国科学院上海高等研究院邓海喆研究员为论文通讯作者。这是《光学》发表的第一项X射线自由电子激光物理方面的研究工作。

涡旋光是一种特殊性质的光,其产生、调控和探测是光学领域的研究热点。涡旋光已经应用于很多领域,包括数据传输、操纵微观粒子运动和精密测量等。涡旋光的产生通常需要螺旋相位板或全息光栅等难以加工的光学器件,非常不易,尤其是X射线涡旋光的产生是一个亟待解决的关键问题。自由电子激光是一种基于粒子加速器的先进光源,可以产生高亮度、短脉冲的X射线,涡旋光与自由电子激光结合有望为光子科学提供新的机遇。目前,自由电子激光产生涡旋X光的方案需要螺旋波荡器,并且要工作在调制激光的高次谐波上,同样不容易实现。

为了解决这个问题,研究人员提出了一种在X射线自由电子激光振荡器中产生全相干涡旋光的方法。该方法无需光学转换元件和螺旋波荡器,仅仅利用了增益失谐来控制高阶横向模式的增益,从而在传统X射线自由电子激光振荡器中自然地产生涡旋光。基于上海硬X射线自由电子激光装置的模拟结果显示,该方法能在1兆赫兹重复频率下产生单个脉冲能量为100微焦的涡旋X光束。这是目前全相干涡旋X光的唯一产生方案,对于进一步拓展X射线自由电子激光振荡器研究、开发新的实验方法有重要的意义。

2008年X射线自由电子激光振荡器概念提出以来,上海光源中心自由电子激光团队已经在X射线自由电子激光振荡器研究方面取得多项进展,持续推动相关研究发展。2012年,提出了X射线自由电子激光振荡器的谐波运行模式,在该模式下,中等能量电子束团可以驱动X射线自由电子激光振荡器,极大降低了对电子束能量的要求。2018年,提出了增益光导型X射线自由电子激光振荡器,在没有聚焦元件状态下,增益自聚焦效应可以维持X射线自由电子激光振荡器的横向模式,而输出效率和稳定性不受影响。

此项研究得到了国家自然科学基金重点项目、国家重点研发计划项目、中国科学院和上海市的资助支持。

## 裸子植物多样化 可能与干冷气候环境有关

科技日报(记者赵汉斌)记者7月20日从中国科学院昆明植物研究所获悉,该所伊廷双和李德铎团队与多个国外团队合作,在裸子植物物种多样化和表型进化研究取得重要进展。国际植物学顶级期刊《自然·植物》近日在线发表了这一研究成果。

“确定生命之树中物种多样性和表型差异产生的主要内部和外部驱动力,是进化生物学研究的主要挑战之一。”李德铎研究员介绍,对于绿色植物,全基因组复制亦即多倍化,是重要的进化驱动力,但此前人们仍不清楚全基因组复制是否能与响应气候变化,以及新生态机遇的适应性辐射演化等进化过程一起塑造宏观进化模式。现存的裸子植物支系明显经历了古辐射演化、大量灭绝事件、超常的形态停滞和近期多样化等复杂历史,但裸子植物进化主要阶段的相关性和原因在很大程度上仍不清楚。

依托中国科学院西南野生生物种质资源库,中国科学院昆明植物研究所伊廷双和李德铎团队与美国密西根大学、佛罗里达大学,以及宾夕法尼亚州立大学的研究团队合作,开展了裸子植物多样性宏进化模式的研究。合作团队整合新测序的转录组数据和多类型数据,检验了裸子植物基因组和基因组复制等与表型创新、物种多样化和气候生态位的关系。

研究发现,伴随着现存裸子植物主要支系的起源,发生了全基因组复制和基因组大小变化,裸子植物可能存在一次共有的多倍化事件。此外,该研究显示了基因复制峰与表型创新峰共发生,第一次在宏观尺度上证明了基因复制和表型创新的直接关系。

研究还发现,自被子植物崛起以来,裸子植物大多数多样化变化与全基因组复制事件不相关,而与裸子植物加快占领较干冷气候环境相关。这表明生态机遇特别是晚新生代的生态机遇,以及生境异质性驱动了现存裸子植物多样性的复兴。此项研究深刻理解了裸子植物多样性和表型进化的过程,对探讨植物微观和宏观进化的主要驱动力具有广泛而深刻的启示意义。



视觉中国供图