

砷的种种

原文作者：

凯瑟琳·哈克斯顿（Katherine Haxton），英国基尔大学物理与地理科学学院。



如果有一种元素可以体现“化合物的好坏取决于它们的用途”这一观点，那一定是砷。哈克斯顿在此解释了原因。

单质砷于1649年被首次确认，但早在公元前4世纪，亚里士多德（Aristotle）就曾描述过它的矿物。砷化合物可能是最臭名昭著的化合物，尤其是被称为砒霜的三氧化二砷。在17世纪的法国，砒霜被称为“poudre de succession”，意为“继承粉”。它是历史上许多引人注目的谋杀案的主角。

相反，维多利亚时代的人都着迷于砷不那么邪恶的用途，常用它来自我治疗，甚至是把它当作春药。据传，达尔文使用它来治疗湿疹。砷化合物也被用来制造一种漂亮的绿色染料，用于墙纸和其他商品。然而，当潮湿的房子中的真菌将这种染料转化为挥发性的砷化合物并导致多例中毒时，这种元素又再次表现出它阴暗的一面。这条接触砷的途径最近被认为与被流放到南大西洋圣赫勒拿岛的拿破仑的死有关系^[1]。

18世纪50年代，路易斯-克劳德·卡戴特·德伽西科特（Louis-Claude Cadet de Gassicourt）首次制备出有机砷化合物，这是一种带有强烈大蒜气味的发烟液体。它们确切的化学组成未能立刻被识别出来——砷化学的这个特征将贯穿整个20世纪。19世纪中叶，罗伯特·威廉·本生（Robert Wilhelm Bunsen）接下了辨识卡戴特通过三氧化二砷与醋酸钾反应所制成的发烟液体成分的挑战。在贝采利乌斯^[2]的一些建议帮助下，本生通过光谱元素分析确认这种液体是四甲基联砷，通称二甲砷（Cacodyl）。这一名字来自希腊语的“kakodyl”，意为“臭”，因此非常贴切。这是有机砷化学的开端，到今天人们已经认识到了多种多样的环状和线型砷化合物。

保罗·埃尔利希（Paul Ehrlich）研制出了一种关键的有机砷化合物——洒尔佛散（Salvarsan，又称砷凡纳明），这是第一种治疗梅毒的药物，也是第一种现代化疗药物。正是埃尔利希创造了“魔法子弹”（magic bullets）这个词语来描述能够消灭生物体内寄生虫的分子。洒尔佛散对梅毒晚期的患者并没有帮助，而且这种药物需要与空气隔绝，因而导致治疗实施起来较为困难。但埃尔利希被这种药物对早期患者的显著疗效所激励，因此他花费了相当长的时间开发更好的药物使用方法，并最终开发出了副作用更小且易于给药的砷凡纳明衍生物。洒尔佛散后来被确认为含砷—砷键的环状结构混合物^[3]。

砷在地球上的丰度排在第20位，且在生命体中普遍存在，因此砷中毒对世界上的很多人都构成了真正的威胁。在像孟加拉这样的国

家，人们经常通过挖井来获取干净、新鲜的饮用水，从而避免从充斥着致病微生物的死水池塘中取水。不幸的是，因为许多地区的深层地质状况导致地下水常常被**砷**污染，所以**砷**中毒症状变得越来越普遍。据估计，孟加拉约有7000万人已经接触了高剂量的**砷**。



砷在环境中可以发生很多种化学反应，这一特点使砷污染不易被治理。此外，砷污染并不总是源于自然——砷化合物曾被用作牲畜饲料添加剂和杀虫剂——这为该元素提供了其他的进入生物系统的途径。简单的文献调查表明，人们对于砷的关注集中在被动摄入砷对健康的影响，而并非关注有机砷化学之美。

2011年初，能够在高砷含量环境中生存的细菌的发现引起了很大的轰动。对美国加利福尼亚州莫诺湖细菌的初步研究表明，砷可能可以取代细菌DNA中的磷，从而使这些细菌对砷具有耐受性^[4]。这一结果引起了广泛的争议，许多科学家认为砷酯太不稳定，不能产生稳定的DNA类似物。

21世纪的这一发现，也许可以为解释19世纪时人们食用砒霜之谜提供一些线索。在奥地利东南部的施第里尔，当时的人们通过服用砷化物来达到肤色白净的目的。据记载，这里的人服用了大剂量（300 mg，典型致死量为65 mg）的三氧化二砷而未死亡。这一现象使得生物体可能可以逐渐习惯耐受这一毒药的理論出现，然而后来的研究驳斥了这一理论。无论最终关于莫诺湖细菌^[5]的共识是什么，砷仍然会是最令人着迷的元素之一，它既是可能的救主也是致命的杀手。

[1] Kintz, P. et al. *Forensic Sci. Int.* 170, 204–206 (2007).

[2] Seyferth, D. *Organometallics* 20, 1488–1498 (2001).

[3] Lloyd, N. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 941–944 (2005).

[4] Wolfe-Simon, F. et al. *Science* 332, 1163–1166 (2011).

[5] Alberts, B. *Science* 332, 1149 (2011).