

## 降解前后异枝麒麟菜硫酸多糖对草酸钙晶体生长的调控作用

王 森 于海燕 欧阳健明\*

(暨南大学生物矿化与结石病防治研究所, 广州 510632)

**摘要:** 采用过氧化氢法降解产于印尼的海藻异枝麒麟菜硫酸多糖(ESPS). 降解前 ESPS 的平均分子量为1410000, 硫酸基( $\text{OSO}_3^-$ )含量为16.0%(w); 而降解后其分子量显著下降至 4819, 硫酸基含量则略微下降至 15.2%. 采用体外模拟方法研究了降解前后 ESPS 对草酸钙晶体生长的抑制作用. 扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)结果表明, 降解后 ESPS 能使一水草酸钙(COM)晶体数量进一步减少, 晶粒尺寸进一步减小. 当降解 ESPS 浓度从  $0.006 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  分别增加到 0.010 和  $0.050 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, COM 晶体平均尺寸由  $11.5 \mu\text{m}\times 2.9 \mu\text{m}$  分别减小到  $9.2 \mu\text{m}\times 2.9 \mu\text{m}$  和  $6.0 \mu\text{m}\times 2.5 \mu\text{m}$ , 晶体数量由  $3357 \text{ mm}^{-2}$  分别减少到 2298 和  $1532 \text{ mm}^{-2}$ , COM 的( $\bar{1}01$ )面衍射峰强度  $I_{(\bar{1}01)}$ 与( $010$ )面对应的( $020$ )衍射峰强度  $I_{(020)}$ 之比( $I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}$ )由 5.54 分别增加到 16.2 和 20.0. 结果显示, 具有小分子量的降解 ESPS 对草酸钙晶体成核与生长的抑制效果明显优于大分子量的未降解 ESPS.

**关键词:** 海藻异枝麒麟菜; 小分子量多糖; 降解; 尿结石; 草酸钙

**中图分类号:** O648; O629.12; R691.4

## Modulation of Eucheuma Striatum Sulfated Polysaccharide before and after Degradation on Crystal Growth of Calcium Oxalates

WANG Miao YU Hai-Yan OUYANG Jian-Ming\*

(Institute of Biomineralization and Lithiasis Research, Jinan University, Guangzhou 510632, P. R. China)

**Abstract:** Algal eucheuma striatum sulfated polysaccharide (ESPS) collected from Indonesian sea was degraded by hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). After degradation the average molecular weight of ESPS was decreased from 1410000 to 4819, and the content of sulfate ( $\text{OSO}_3^-$ ) was lightly decreased from 16.0% to 15.2% (w). The effect of ESPS before and after degradation on the growth of calcium oxalate crystal was investigated in vitro by using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. Compared with the undegraded ESPS, the size and number of calcium oxalate monohydrate (COM) crystal induced by the degraded ESPS were much smaller. With increasing the concentration of degraded ESPS from  $0.006 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  to 0.010 and  $0.050 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , the average size of COM crystals decreased from  $11.5 \mu\text{m}\times 2.9 \mu\text{m}$  to  $9.2 \mu\text{m}\times 2.9 \mu\text{m}$  and  $6.0 \mu\text{m}\times 2.5 \mu\text{m}$ , respectively, and the number of COM crystals decreased from  $3357 \text{ per mm}^2$  to 2298 and  $1532 \text{ per mm}^2$ , and the diffraction peak intensity ratio of the ( $\bar{1}01$ ) plane to ( $010$ ) plane of COM crystals ( $I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}$ ) increased from 5.54 to 16.2 and 20.0. The result showed that the inhibition efficiency of the degraded ESPS with a low-molecular-weight on the nucleation and growth of CaOxa crystal was obviously superior to that of the undegraded ESPS.

**Key Words:** Algal eucheuma striatum; Low-molecular-weight polysaccharide; Degradation; Urolithiasis; Calcium oxalate

海藻是海洋生物中数量和品种最多的一类, 近年来, 各国的科学家大力从海洋中研究、开发新型绿

色药物, 我国亦将其作为“十五”和“十一五”的重点支持项目. 海藻硫酸多糖是从海藻中提取的含硫酸

Received: July 16, 2007; Revised: October 18, 2007; Published on Web: November 20, 2007.

\*Corresponding author. Email: toyjm@jnu.edu.cn; Tel/Fax: +8620-85223353.

广东省科技攻关项目(2006B36501001)、国家自然科学基金(30672103, 20471024)和教育部留学基金(教外司[2005]55号)资助

基团的混合多糖,具有多种生物活性和药理作用,目前已开发出抗肿瘤、调节免疫、抗凝血、降血脂、降血糖、抗辐射、抗突变和抗体内氧化等的硫酸多糖<sup>[1-4]</sup>.

海藻硫酸多糖的生物活性不仅与链中硫酸基的含量有关,而且与其分子质量密切相关.多糖分子质量越大,分子体积越大,则不利于多糖跨越多重细胞膜障碍进入生物体内发挥其生物学活性<sup>[5]</sup>.天然的海藻多糖由于分子量大(从几十万至几百万),溶解性差,导致其应用受到限制.将大分子量多糖降解后,一般能显著提高其活性.如利用过氧化氢降解获得的低分子量角叉菜多糖可使抑瘤率升高<sup>[6]</sup>,未降解和降解角叉菜多糖的特性粘度分别为 53.5 和 5.6 L·g<sup>-1</sup>,硫酸基含量分别为 26.36%和 27.46%(w),而抑瘤率分别为 23.02%和 63.6%.通过微波降解可获得分子量分别为 650、240、140、15 和 9.3 kDa的λ-卡拉胶<sup>[7]</sup>,其硫酸基含量分别为29.1%、30.5%、28.4%、27.8%和 21.8%,其中能表现出较高的体内抗肿瘤和免疫调节活性的主要是分子量较小的 15 kDa 和 9.3 kDa 的组分,而微波降解并没有改变原来多糖的化学组分和结构.经过酸解,海带多糖的分子量由 200 kDa 被降低到 8-10 kDa,硫酸基含量由 28.3%降至 27.1%<sup>[8]</sup>,但低分子量海带多糖具有较强的清除自由基及抗氧化的能力,致使在动物实验中表现出显著的护肝作用.低分子量的螺旋藻多糖的硫酸酯化物比高分子量的螺旋藻多糖的硫酸酯化物具有更好的体外抗肿瘤活性,且随着其硫酸化程度的增高其抗肿瘤活性也相应提高<sup>[9]</sup>.

泌尿系结石的主要成分是草酸钙,葡胺聚糖是尿液中抑制草酸钙结石形成的主要大分子抑制剂<sup>[9,10]</sup>.尿石症患者尿液中葡胺聚糖的含量(男性为(2.97±0.43) mg·L<sup>-1</sup>,女性为(2.32±0.24) mg·L<sup>-1</sup>)明显低于正常人的含量(男性为(8.22±0.60) mg·L<sup>-1</sup>,女性为(7.97±0.43) mg·L<sup>-1</sup>).由于海藻多糖的分子结构和性质均与葡胺聚糖相似,因此,它们极有可能成为一种潜在的外源性绿色防结石药物.但目前将海藻多糖用作防结石药物的研究还较少<sup>[11-13]</sup>.因此,制备低分子量的多糖及其硫酸酯化物,不但成为新药筛选的一个重要方向,而且也是寻找新型防结石药物的一个重要途径.本研究组<sup>[11,12]</sup>曾研究了未降解的异枝麒麟菜硫酸多糖(ESPS)对草酸钙晶体生长的抑制作用,本文采用过氧化氢法降解了产于印尼的 ESPS,获得了分子量为 4819、硫酸基含量为 15.2%(w)的小分子量 ESPS,并比较研究了降解前后两种不同分子

量的多糖对草酸钙晶体生长的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

草酸钠(Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、二水氯化钙和氯化钠均为分析纯;实验用水为二次蒸馏水.异枝麒麟菜产于印尼,由暨南大学化学系岑颖洲等<sup>[14]</sup>用水提法提取.

XL-30 型环境扫描电子显微镜(ESEM)(Philips 公司),测量电压 15 kV;XD-2 粉末 X 射线衍射仪(北京大学);双光束-紫外吸收光谱仪;乌氏粘度计(毛细管内径为 0.5 mm)、恒温水浴锅.

### 1.2 实验方法

多糖的降解采用过氧化氢法,参照文献[15,16]进行,产率 33%.多糖平均相对分子量的测定采用乌氏粘度计,参照文献[14,17]进行,重复测定 3 次,取平均值.硫酸基含量的测定采用 BaCl<sub>2</sub>-明胶比浊法<sup>[18,19]</sup>,亦取 3 次平均值.

草酸钙晶体的生长参照文献[11,12]进行:草酸钙亚稳溶液中  $c(\text{Ca}^{2+})=c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})=0.30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ES-PS 浓度分别为 0.006、0.010、0.050 和 0.30 g·L<sup>-1</sup>,空白对照试验时 ES-PS 浓度为 0.将上述亚稳溶液倒入 50 mL 烧杯中进行结晶,预先在烧杯底部放入 2 片处理好的基片.晶体生长 3 d 后,取出长有晶体的基片,置于干燥器中干燥,其中一片进行 XRD 测试,另一片真空喷金后进行 SEM 观察和拍照.单位面积内晶体数量的测量在显微镜下进行,根据显微镜的标尺和观察范围内晶体的数目,计算出单位面积内晶体总数,选择 3 个区域计数,取平均值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 降解前后硫酸多糖的平均分子量和硫酸基含量

采用粘度法和 BaCl<sub>2</sub>-明胶法分别测定了降解前后 ESPS 的平均分子量和硫酸基(OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)含量.降解前 ESPS 的平均分子量为 1410000,硫酸基含量为 16.0%;而降解后 ESPS 的分子量大幅降低至 4819,硫酸基含量则只略微下降至 15.2%.降解后多糖中硫酸基含量只稍有下降,是因为在酸性和高温条件下,有可能引起多糖脱硫酸基<sup>[20]</sup>,而本实验所使用的过氧化氢呈微酸性,降解温度为 90 °C 高温,因此,引起了硫酸基含量的略微下降.

ESPS 的分子量降低后,引起其物理性质发生大的变化:1)降解后多糖溶液的相对粘度(η)大大下降,降解前多糖浓度为 0.10 g·L<sup>-1</sup>时,η=7500,而降解后

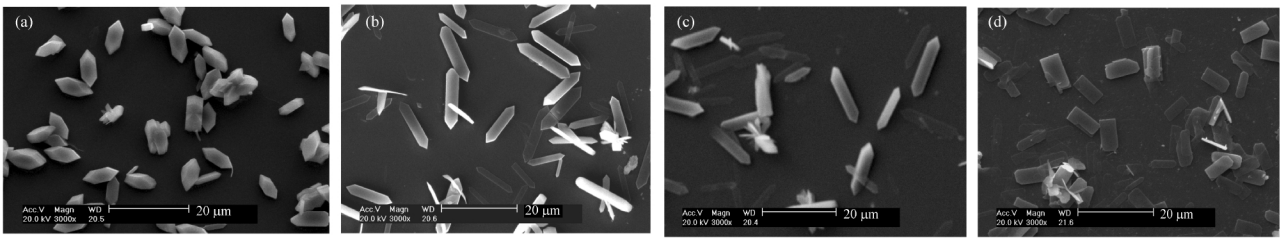


图 1 添加不同浓度未降解 ESPS 时形成的草酸钙晶体的 SEM 形貌图

Fig.1 SEM images of calcium oxalate crystals grown in the presence of different concentrations of undegraded ESPS

ESPS: eucheuma striatum sulfated polysaccharide;  $c(\text{ESPS})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ : a) 0, b) 0.010, c) 0.050, d) 0.30

即使多糖的浓度增加至  $33 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\eta$  仍然下降至 7 左右; 2) 未降解多糖在  $50^\circ\text{C}$  条件下形成的溶液在冷却后形成凝胶状, 而相同条件下降解后的多糖溶液冷却后仍然为稀溶液; 3) 多糖的溶解度亦由降解前的  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  增加至降解后的  $300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 表明降解后多糖的水溶性显著增大。

利用过氧化氢降解异枝麒麟菜多糖, 对降解产物的硫酸基含量影响小, 降解成本适中, 反应产物的后处理相对简单, 引入杂质离子的机会少。

## 2.2 降解前后硫酸多糖对草酸钙晶体成长的抑制作用

图 1 和图 2 分别为添加不同浓度未降解 ESPS 和降解 ESPS 时形成的草酸钙晶体的 SEM 形貌图。如图 1 所示, 在空白实验  $c(\text{ESPS})=0$  时, 形成的 COM 晶体形貌为棱角尖锐的三维拉长六边形、叉生型和聚集体(图 1a); 随着加入的未降解 ESPS 浓度增加至 0.010 和 0.050  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 生成的 COM 晶体数量逐渐减少(图 1(b, c)); 当  $c(\text{ESPS})=0.30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, COM 晶体形貌变为长方形。从图 2 可以看出, 当加入的降解 ESPS 浓度由 0.006  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  增大至 0.30  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, COM 晶体尺寸急剧减小。

相比之下, 加入降解后的 ESPS 诱导生成的 COM 晶体数量(图 2)比降解前(图 1)有所减少, 晶体

平均尺寸亦比降解前减小(表 1), 且棱角更为圆钝。从表 1 可看出, 分别加入 0.010 和 0.050  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的未降解 ESPS 时, COM 晶体的数量分别为  $10315 \text{ mm}^{-2}$  和  $6874 \text{ mm}^{-2}$ , COM 的尺寸分别为  $15.4 \mu\text{m}\times 3.1 \mu\text{m}$  和  $15.1 \mu\text{m}\times 2.9 \mu\text{m}$ 。而分别加入 0.010 和 0.050  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的降解 ESPS 时, COM 晶体的数量分别减少到  $2298 \text{ mm}^{-2}$  和  $1532 \text{ mm}^{-2}$ , COM 的尺寸分别减少至  $9.2 \mu\text{m}\times 2.9 \mu\text{m}$  和  $6.0 \mu\text{m}\times 2.5 \mu\text{m}$ 。即使降解 ESPS 的浓度  $c(\text{ESPS})$  降低至  $0.006 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其诱导生成的 COM 晶体数量仍然只有  $3357 \text{ mm}^{-2}$ , 且 COM 晶体的棱角

表 1 加入降解和未降解 ESPS 时诱导生成的 COM 晶体数量和尺寸比较

Table 1 Comparison of number and size of COM crystals induced by degraded ESPS and undegraded ESPS

$c(\text{ESPS})$ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Number ( $\text{mm}^{-2}$ )	Size ( $\mu\text{m}\times\mu\text{m}$ )	Number ( $\text{mm}^{-2}$ )	Size ( $\mu\text{m}\times\mu\text{m}$ )
	degraded ESPS		undegraded ESPS	
0			11800	$8.1\times 3.7\times 2.0^*$
0.006	3357	$11.5\times 2.9$	-	-
0.010	2298	$9.2\times 2.9$	10315	$15.4\times 3.1$
0.050	1532	$6.0\times 2.5$	6874	$15.1\times 2.9$
0.30	3300	$2.5\times 0.5$	12100	$7.2\times 4.0$

\* It shows the obtained calcium oxalate monohydrate (COM) crystals have three-dimensional structure in the blank experiment ( $\mu\text{m}\times\mu\text{m}\times\mu\text{m}$ ). However, the crystals are much thinner in the presence of ESPS, so it is difficult to measure their thicknesses.

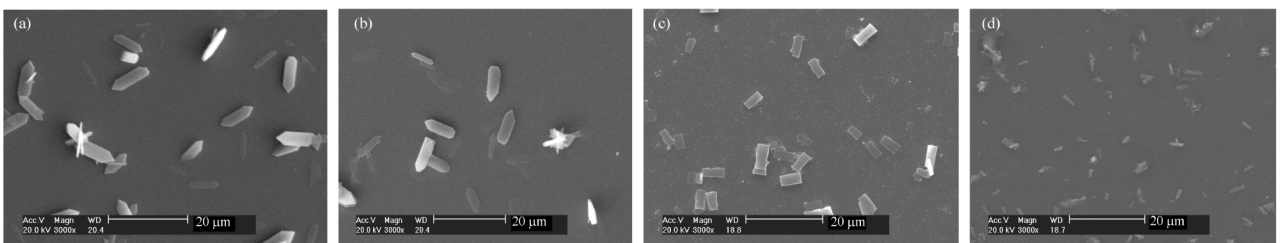


图 2 添加不同浓度降解 ESPS 时形成的草酸钙晶体的 SEM 形貌图

Fig.2 SEM images of calcium oxalate crystals grown in the presence of different concentrations of degraded ESPS

$c(\text{ESPS})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ : a) 0.006, b) 0.010, c) 0.050, d) 0.30

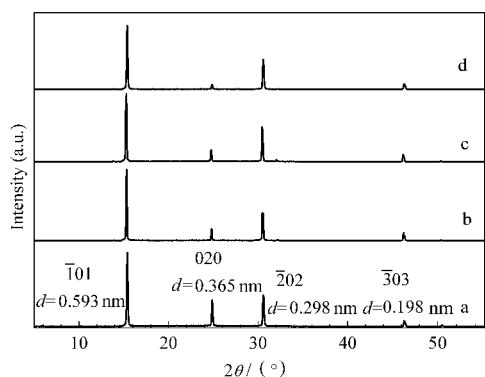


图3 未降解 ESPS 的浓度对 COM 晶体晶面衍射峰影响的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of calcium oxalate monohydrate crystals grown in the presence of different concentrations of undegraded ESPS

$c(\text{ESPS})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ : a) 0, b) 0.010, c) 0.050, d) 0.30

开始变圆钝;而对于未降解多糖,  $c(\text{ESPS})$ 要增加到  $0.050\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时才会有部分六边形 COM 晶体棱角变圆.当降解多糖  $c(\text{ESPS})$ 增加至  $0.30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, COM 晶体尺寸急剧减小至  $2.5\text{ }\mu\text{m}\times 0.5\text{ }\mu\text{m}$ , 这表明降解后 ESPS 对 COM 晶体的生长具有更加显著的抑制作用.

图3和图4分别为未降解和降解 ESPS 浓度对 COM 晶体晶面衍射峰影响的 XRD 谱图. XRD 结果表明, 这些晶体均为一水草酸钙(COM)晶体, 其主衍射峰晶面间距  $d$  值为  $0.593$ 、 $0.365$ 、 $0.298$  和  $0.198\text{ nm}$ , 分别归属于 COM 晶体的  $(\bar{1}01)$ 、 $(010)$ 、 $(\bar{2}02)$  和  $(\bar{3}03)$  晶面.

图1中晶体形貌逐渐拉长并且变薄, 表明COM

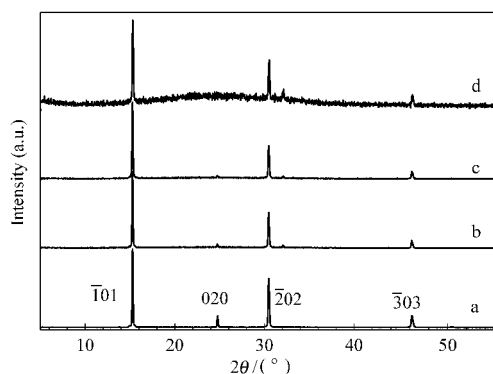


图4 降解 ESPS 浓度对 COM 晶体晶面衍射峰影响的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of calcium oxalate monohydrate crystals grown in the presence of different concentrations of degraded ESPS

$c(\text{ESPS})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ : a) 0.006, b) 0.010, c) 0.050, d) 0.30

的  $(\bar{1}01)$  晶面增强, 这导致 XRD 谱中对应 COM 晶体  $(\bar{1}01)$  晶面的  $(\bar{1}01)$  衍射峰及其次级衍射峰  $(\bar{2}02)$  和  $(\bar{3}03)$  的相对强度增加, 而对应  $(010)$  晶面的  $(020)$  衍射峰相对强度减弱(图3). XRD 结果和 SEM 结果一致.

对降解 ESPS 和未降解 ESPS, 当其浓度增加时, 或者 COM 晶体尺寸减小, 或者晶体数量减少, 而且 COM 晶体由拉长六边形向长方形转化, 如当未降解 ESPS 浓度为  $0.30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  和降解 ESPS 浓度为  $0.050\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, COM 晶体晶面变化的模型示意图如图5所示. COM 转化为长方形后, 其  $(010)$  面进一步减弱. 即随着降解多糖浓度的增大, COM 晶体的  $(010)$  面对应的衍射峰强度减弱, 当降解多糖的浓度为  $0.30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 无 COM 晶体  $(010)$  面对应的衍射峰.

本研究组<sup>[12]</sup>在研究产于中国海南琼海麒麟菜养殖场的 ESPS 时, 发现其可以诱导二水草酸钙(COD)的形成, 但本文中产于印尼的 ESPS 却不能诱导 COD 形成. 这是因为, 产于不同地域、不同生产期、不同部位的海藻多糖, 其分子结构、分子量、硫酸基含量会有较大的差异. 但不管上述性质怎样变化, 其抑制草酸钙生长的性质没有改变.

### 2.3 降解前后硫酸多糖对草酸钙晶面的影响

如图3和图4所示, 虽然无论加入降解和未降解 ESPS 后均只诱导生成 COM 晶体, 但它们对 COM 晶体各晶面的影响亦存在差异, 降解后 ESPS 更能抑制 COM 晶体的  $(010)$  晶面生长.

在  $c(\text{ESPS})=0$  的空白试验中, 生成的 COM 晶体  $(\bar{1}01)$  晶面对应的衍射峰强度  $I_{(\bar{1}01)}$  与  $(010)$  晶面对应的  $(020)$  衍射峰强度  $I_{(020)}$  之比  $I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}=2.75$ , 而添加不同浓度的未降解 ESPS 后,  $I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}$  明显增强, 且随未降解 ESPS 浓度的增加而增加(表2). 如当未降解多糖  $c(\text{ESPS})$  分别增加至  $0.010$ 、 $0.050$  和  $0.30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}$  值分别增大到  $5.61$ 、 $6.01$  和  $11.9$ .  $I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}$  增加后, COM 晶体逐渐变薄(图1).

加入降解 ESPS 后, COM 晶体的  $(010)$  晶面进一

表2 COM 晶面衍射峰相对强度  $I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}$  大小  
Table 2 Relative intensity of diffraction peaks  $I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}$  of COM crystals

$c(\text{ESPS})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}$ degraded ESPS	$I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}$ undegraded ESPS
0	2.75	2.75
0.006	5.54	-
0.010	16.2	5.61
0.050	20.0	6.01
0.30	-	11.9

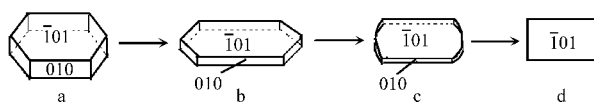


图 5 COM 不同晶面变化的模型示意图

Fig.5 Schematic representation showing the morphological change of COM crystals

$c(\text{ESPS})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ : a) 0, b) 0.006, c) 0.050, d) 0.30

步减弱. 如降解多糖的  $c(\text{ESPS})=0.006 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, COM 晶体的  $I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}=5.54$ ; 当其增加至 0.010 和 0.050  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}$  分别增加至 16.2 和 20.0; 而当其增加至 0.30  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, COM 晶体已经没有 (010) 面对应的衍射峰(图4d). 相比之下, 当未降解多糖的  $c(\text{ESPS})$  为 0.30  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, COM 晶体的  $I_{(\bar{1}01)}/I_{(020)}=11.9$ .

图 5 为 COM 不同晶面变化的模型示意图, 可以看出随着 ESPS 浓度的增加, COM 晶体的  $(\bar{1}01)$  晶面逐渐增强, 而 (010) 面逐渐减弱.

ESPS 抑制 COM 成核、生长和聚集的原因归因于如下几个方面:

1) 异枝麒麟菜多糖属于  $\kappa$ -卡拉胶类<sup>[21]</sup>, 是含有硫酸酯基团、线性的、具有重复  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-半乳吡喃糖- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)-D-半乳吡喃糖(或 3, 6 内醚-D-半乳吡喃糖)二糖单元的高分子多糖(图 6). ESPS 分子表面带有大量的来自硫酸基与糖醛酸的负电荷, 这些酸性基团可以与溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  络合, 形成可溶性络合物, 从而增加溶液中可溶性  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度, 提高草酸钙的相对过饱和度, 从而抑制 COM 的成核和生长.

2) 随着降解或未降解 ESPS 浓度的增加, COM 晶体的 (010) 面对应的衍射峰强度逐渐减弱, 是因为带大量负电荷的 ESPS 更易通过静电作用吸附在 COM 晶体的富  $\text{Ca}^{2+}$  的  $(\bar{1}01)$  面<sup>[11,12,22]</sup>, 阻碍了溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  向此晶面的运送, 使得晶体  $(\bar{1}01)$  方向的生长受到抑制. 根据晶体生长理论, 生长越快的晶体消失也越快, 最终使得 COM 的  $(\bar{1}01)$  晶面越来越强.

3) ESPS 抑制 COM 晶体的聚集是由于带负电荷的 ESPS 吸附于 COM 晶体表面后, 使得晶体表面的 zeta 电位负值增加, 增加了晶体间排斥力.

4) 降解后的小分子量 ESPS 抑制作用更强归因于: ESPS 降解后虽然其分子量由上百万下降至几千, 但硫酸基含量变化较小. 大分子量 ESPS 由于相对粘度大 ( $\eta=7500$ ), 分子易呈卷曲螺旋状, 其流动性差; 而小分子量 ESPS 的分子链大大缩短后, 在溶液中的流动性增加, 易导致局部负电荷密度增大, 这不但增加了小分子量 ESPS 的有效负电荷, 使其活性增

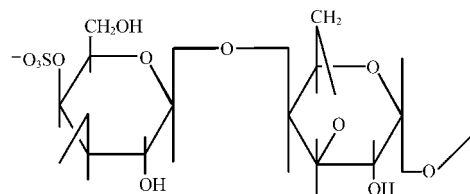


图 6 异枝麒麟菜多糖中部分二糖的结构单元( $\kappa$ -卡拉胶分子结构)示意图

Fig.6 The molecular structure of the representative composition of sulfated polysaccharide extracted from alga eucheuma striatum

加, 抑制能力增强, 而且与  $\text{Ca}^{2+}$  之间存在更强的溶解-络合平衡, 致使 COM 晶体的棱角变得更加圆钝.

### 3 结论

利用过氧化氢降解了异枝麒麟菜多糖 ESPS, 降解后多糖分子量由 1410000 降低到 4819, 而硫酸基含量由 16.0% 仅下降到 15.2%. 降解多糖对草酸钙晶体的抑制效果显著增强, 其诱导生成的 COM 晶体或者尺寸进一步减小, 或者数量进一步减少, 晶体更加圆钝和变薄. 因此, 小分子量海藻多糖是一种很有潜力的抑制草酸钙结石的药物.

### References

- Zhou, G.; Sun, Y.; Xin, H.; Zhang, Y.; Li, Z.; Xu, Z. *Pharmacological Research*, **2004**, *50*: 47
- Luo, X. Q.; Wang, X. G.; Yang, D. S. *China Food Additives*, **2006**, (4): 100 [罗先群, 王新广, 杨东升. 中国食品添加剂, **2006**, (4): 100]
- Cen, Y. Z.; Wang, L. Y.; Ma, X. J.; Xu, S. Y.; Zhang, M. Y.; Wang, Y. F. *Chinese J. Pathophysiology*, **2004**, *20*(5): 765
- Yu, P. Z.; Li, N.; Liu, X. G.; Zhou, G. F.; Zhang, Q. B.; Li, P. C. *Pharmacological Research*, **2003**, *48*: 543
- Le, X. T.; Yin, H. P.; Xu, S. J. *Pharmaceutical Biotechnology*, **2006**, *13*(2): 119 [乐晓桐, 尹鸿萍, 徐士君. 药物生物技术, **2006**, *13*(2): 119]
- Shi, R. X.; Xu, Z. H.; Li, Z. E. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, **2000**, *31*(6): 653 [师然新, 徐祖洪, 李智恩. 海洋与湖沼, **2000**, *31*(6): 653]
- Zhou, G. F.; Sun, Y. P.; Xin, H.; Zhang, Y. N.; Li, Z. E.; Xu, Z. H. *Pharmacological Research*, **2004**, *50*: 47
- Zhao, X.; Xu, C. H.; Li, Z. J.; Cai, Y. P.; Liu, H. Y.; Qi, H. T. *Journal of Applied Phycology*, **2004**, *16*: 111
- Ouyang, J. M.; Zhong, J. P.; Su, Z. X.; Kuang, L.; Liang, W. B. *Chin. J. Urol.*, **2003**, *24*(2): 138 [欧阳健明, 钟玖平, 苏泽轩, 邝荔, 梁蔚波. 中华泌尿外科杂志, **2003**, *24*(2): 138]
- Ouyang, J. M.; Deng, S. P.; Zhong, J. P.; Tiede, B.; Yu, S. H. *J. Cryst. Growth*, **2004**, *270*: 646

- 11 Ouyang, J. M.; Wu, X. M. *Chem. Lett.*, **2005**, **34**(9): 1296
- 12 Deng, S. P.; Zhang, S.; Ouyang, J. M.; Cai, J. Y. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2007**, **28**(2): 199 [邓穗平, 张生, 欧阳健明, 蔡继业. 高等学校化学学报, **2007**, **28**(2): 199]
- 13 Tostes, V.; Martinussoa, C. A.; Cardoso, L. R. *Clin. Chim. Acta*, **2004**, **341**: 147
- 14 Ma, X. J.; Cen, Y. Z.; Qiu, Y. M.; Xu, S. Y. *Chin. J. Mar. Drugs*, **2005**, (4): 10 [马夏军, 岑颖洲, 邱玉明, 许少玉. 中国海洋药物, **2005**, (4): 10]
- 15 Yang, Z.; Li, J. P.; Zhang, Z. Q.; Guan, H. S. *Marine Sciences*, **2004**, **28**(7): 19 [杨钊, Li Jin-Ping, 张真庆, 管华诗. 海洋科学, **2004**, **28**(7): 19]
- 16 Li, G. C.; Zhang, Z. K.; Geng, M. Y. *Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology*, **2002**, **23**(4): 48 [李桂村, 张志焜, 耿美玉. 青岛化工学院学报, **2002**, **23**(4): 48]
- 17 Tang, Z. X.; Shi, L. E.; Yi, Y. *Technology and Development of Chemical Industry*, **2004**, **33**(6): 38 [唐振兴, 石陆娥, 易喻. 化工技术与开发, **2004**, **33**(6): 38]
- 18 Cong, J. B.; Wang, C. Z.; Li, Y.; Wu, K. *Pharm. J. Chin. PLA*, **2003**, **19**(3): 181 [丛建波, 王长振, 李妍, 吴可. 解放军药学学报, **2003**, **19**(3): 181]
- 19 Qiu, F. P.; Zhang, L.; Yu, J. *Journal of Changchun University of Technology (Nature Science Edition)*, **2005**, **26**(4): 268 [邱芳萍, 张玲, 于健. 长春工业大学学报(自然科学版), **2005**, **26**(4): 268]
- 20 Wang, C. Y.; Gu, Q. Q.; Zhou, P.; Zhao, X. Y.; Liu, X. M.; Guan, H. S. *Chin. J. Mar. Drugs*, **2003**, (2): 24 [王长云, 顾谦群, 周鹏, 赵晓燕, 刘小鸣, 管华诗. 中国海洋药物, **2003**, (2): 24]
- 21 Liang, Z. Y.; Cen, Y. Z.; Ye, S. M.; Wu, Q. M. *Journal of Jinan University (Natural Science)*, **2005**, **26**(3): 380 [梁智渊, 岑颖洲, 叶绍明, 伍秋明. 暨南大学学报(自然科学), **2005**, **26**(3): 380]
- 22 Tunik, L.; Fueredi-Milhofer, H.; Garti, N. *Langmuir*, **1998**, **14**: 3351