

不同晶相草酸钙超细微晶的合成及其与硫酸软骨素 A 的相互作用

谢 蓉 杨 锦 万 牡 华 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: 采用配位沉淀法制备了二水草酸钙(COD)和一水草酸钙(COM)超细微晶, 其尺寸分别为 150 nm 和 320 nm。通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、纳米粒度仪(Nano-ZS)和紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)表征了这两种草酸钙微晶。研究了尿大分子硫酸软骨素 A(C₄S)对上述 COM 和 COD 微晶 ξ 电位、粒径、聚集程度和紫外吸光度的影响。随着 c_{C_4S} 从 0 增加到 1.0 g·L⁻¹, COD 微晶的 ξ 电位从 -9.7 mV 减小到 -46.1 mV, COM 微晶的 ξ 电位从 -15.9 mV 减小到 -49.0 mV; 微晶表面 ξ 电位变负后, 有利于稳定溶液中悬浮的微晶。在水溶液中, COD 和 COM 微晶均存在显著的聚集现象, 而 C₄S 的存在可抑制 COD 微晶的聚集, 并在浓度为 0.05 g·L⁻¹ 时抑制效果最好。由于尿液中存在大量草酸钙微晶, 本研究有助于阐明草酸钙结石的形成机理和 C₄S 对草酸钙结石形成的抑制作用。

关键词: 超细微晶; 草酸钙; 硫酸软骨素 A; 生物矿化

中图分类号: O614.23[†] 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2010)04-0560-07

Preparation of Ultrafine COM and COD Crystallites and Their Interaction with Chondroitin Sulfate A

XIE Rong YANG Jin WAN Mu-Hua OUYANG Jian-Ming*

(Institute of Biomineralization and Lithiasis Research, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: Ultrafine crystallites of calcium oxalate dihydrate (COD) and monohydrate (COM), with a size of 150 nm and 320 nm respectively, were prepared by complexing precipitation method. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD), FTIR, nano-particle size analyzer (Nano-ZS) and ultra-visible (UV-Vis) spectrum were used to characterize these two ultrafine crystallites. The effect of urinary macromolecule of chondroitin sulfate A (C₄S) on the properties of ultrafine COM and COD crystallites was investigated. These properties included ξ potential value, particle size, aggregation and ultraviolet absorbance. When the concentration of C₄S increased from 0 to 1.0 g·L⁻¹, the ξ potential of ultrafine COD crystallites decreased from -9.7 mV to -46.1 mV, and that of ultrafine COM crystallites decreased from -15.9 mV to -49.0 mV. A much more negative ξ potential value is helpful for the stabilization of crystallites suspended in solution. Both COM crystallites and COD crystallites markedly aggregated in the water, but the presence of C₄S can inhibit the aggregation of crystallites, and the best concentration of C₄S for inhibition was 0.05 g·L⁻¹. Since there are a great deal of calcium oxalate crystallites in urine, the experimental results in this work may help to clarify the formation mechanism of calcium oxalate stones and the inhibition of C₄S on formation of calcium oxalate stone.

Key words: ultrafine crystallites; calcium oxalate; chondroitin sulfate A; bimineralization

收稿日期: 2009-10-26。收修改稿日期: 2009-12-24。

国家自然科学基金(No.30672103)和广东省科技攻关项目(No.2009B030801236)资助。

*通讯联系人。E-mail: toyjm@jnu.edu.cn

第一作者: 谢 蓉, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米技术。

0 引言

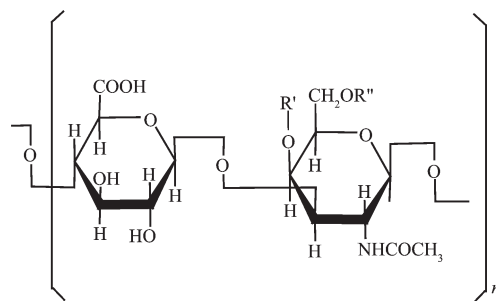
泌尿系结石是一种世界范围的常见病、多发病,其中70%~80%的晶体成分为草酸钙(CaOxa)^[1-2]。 CaOxa 有3种常见的晶相:热力学稳定的单斜晶系的一水草酸钙(COM)、亚稳态四方晶系的二水草酸钙(COD)和热力学不稳定的三水草酸钙(COT)。COM和COD常出现在尿石中,而COT较少在尿石中发现。由于COM和COD微晶在晶面及其电荷密度方面存在差异,导致COM微晶与尿路细胞膜表面的吸附能力比COD强1.5~2倍,因而COM微晶容易粘附在肾小管表面,增加尿石形成的趋势,而COD则相对容易随尿液排出体外^[3-4]。

前面工作中^[5-6],我们研究了尿石症患者和健康对照者尿液中的纳米晶体,发现纳米级COM微晶在结石病人尿液中出现的几率比正常人大,而纳米级COD微晶在正常人尿液中出现的几率较高。

尿石的最终形成涉及结石盐的过饱和、成核、生长、聚集以及固相转化等一系列物理化学过程。尿液过饱和是尿石形成的先决条件。然而,众多研究表明,结石病人和正常人尿液结石盐的过饱和度并无明显差异,起重要作用的是尿液中存在的抑制剂的种类、浓度及其活性。与结石患者相比,正常人尿液中含有种类较多、浓度较大且活性较强的抑制物质,如柠檬酸盐和焦磷酸等无机盐小分子以及葡胺聚糖(GAGs)和转氨酶蛋白(TH)等尿大分子^[7-8]。

作为尿液中主要的成石抑制剂之一,GAGs包括8种物质:硫酸软骨素A(C_4S),硫酸软骨素C(C_6S),硫酸皮肤素(DS),透明质酸(HA),肝素(HP),硫酸乙酰肝素(HS),硫酸角质素(KS)和软骨素(CH)^[9,10],其中 C_4S 和 C_6S 含量最高,影响尿石盐的成核、生长和聚集。尿石病人24h尿中GAGs浓度明显低于健康人,且男性高于女性,分别为:正常人,男:(8.22 ± 0.60) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,女:(7.97 ± 0.43) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;尿石病人,男:(2.97 ± 0.43) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,女:(2.32 ± 0.24) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[9]。

硫酸软骨素A(C_4S)和硫酸软骨素C(C_6S)具有相似的结构,均为没有分支的聚阴离子多糖链,由己糖醛酸和己糖胺通过 $\beta_{1,3}$ 和 $\beta_{1,4}$ 交替相联组成。两者的差别在于硫酸基的位置不同(图示1),因此,两者具有相似的理化性质。基于此,本工作研究了尿大分子 C_4S 与超细COM、COD微晶的相互作用及其差异,期望为进一步研究尿结石的形成机理提供启示。



C_4S : $\text{R}'=\text{SO}_3\text{H}$, $\text{R}''=\text{H}$; C_6S : $\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{SO}_3\text{H}$

图示1 硫酸软骨素A(C_4S)和硫酸软骨素C(C_6S)的化学结构式

Scheme 1 Chemical structure of chondroitin sulfate A (C_4S) and chondroitin sulfate C (C_6S)

1 实验部分

1.1 材料和仪器

硫酸软骨素A(C_4S)为Sigma公司产品;草酸钾、二水氯化钙、氨三乙酸、无水乙醇、盐酸和氢氧化钠等均为分析纯试剂;实验用水均为二次蒸馏水。

JEOL JSM-T300型扫描电子显微镜(日本)。Nano-ZS型纳米粒度仪(英国Malvern公司), $\lambda=633.0$ nm,测量温度为(25 ± 0.1) $^{\circ}\text{C}$,参比折射率1.590,入射角 90° 。日本理学D/max 2400(Rigaku)X射线粉末衍射仪,Cu靶 $K\alpha$ 射线,石墨单色器,40 kV,20 mA,扫描范围 2θ 为 $5^{\circ} \sim 60^{\circ}$,扫描速度 $0.02^{\circ} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Cary 5000型紫外-可见吸收光谱仪(英国Varian公司)。离心沉淀机(80-1型,上海手术器械厂),转速:4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 草酸钙超细微晶的制备和表征方法

1.2.1 COM超细微晶的制备

用 $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液溶解氨三乙酸(NTA),配成 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NTA的碱性溶液(Na-NTA溶液);在室温下,取20 mL上述Na-NTA溶液于烧杯中,用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸调节溶液 $\text{pH}=8$;在 35°C 和中速搅拌下添加20 mL浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液,继续搅拌30 min使其充分配位,用盐酸和NaOH溶液调节至 $\text{pH}=4$,得到 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 配合物(Ca-NTA)溶液。然后将此配合物溶液(约40 mL)与20 mL $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液($0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)同时慢慢地滴加到300 mL煮沸过且维持在 75°C 的二次水中,在 75°C 和快速搅拌下继续反应24 min,然后慢慢冷却到室温,沉淀经离心5 min(转速4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)后,得到超细COM微晶。用二次水洗涤2次后,在 50°C 下真空干燥6 h。

1.2.2 COD超细微晶的制备

取40 mL上述制备的 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 配合物(Ca-

NTA)溶液,在 35 °C 和快速搅拌条件下,以 1 mL·min⁻¹ 的滴加速率添加 20 mL 浓度为 0.3 mol·L⁻¹ 的 K₂C₂O₄ 溶液,加完后静置 30 min。沉淀经离心 5 min (转速 4000 rpm)后,用二次水洗涤 2 次,50 °C 下真空干燥 6 h。

1.2.3 超细 COM、COD 微晶的 SEM、XRD 和 FTIR 表征

将上述制备的超细 COD 微晶(12.3 mg)和 COM 微晶(11.0 mg)分别分散在 10 mL 无水乙醇中,配成 7.5 mmol·L⁻¹ 的悬浊液,超声 10 min,在 10 mm×10 mm 玻片上点样,50 °C 真空干燥后用于 SEM 检测;制备的粉体直接用于 XRD 和 FTIR 检测。

1.3 抑制剂 C₄S 对 COM、COD 超细微晶性质的影响

准确称量 COD 微晶(12.3 mg)和 COM 微晶(11.0

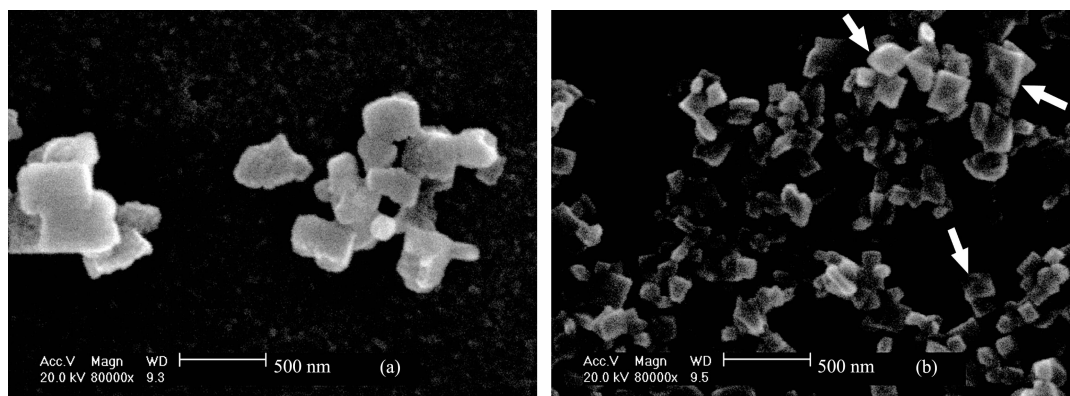
mg) 各 6 份,分别加入到 C₄S 浓度为 0、0.01、0.05、0.1、0.5 和 1.0 g·L⁻¹ 的 10 mL 溶液中,超声 10 min,配成 7.5 mmol·L⁻¹ 的悬浊液,然后分别用紫外-可见吸收光谱和纳米粒度仪进行检测;同时在 25 mm×10 mm 玻片上点样,50 °C 真空干燥后进行 XRD 分析。

2 结果与讨论

2.1 COM 和 COD 超细微晶的表征

2.1.1 SEM

图 1 为 COM 超细微晶(图 1a)和 COD 超细微晶(图 1b)的 SEM 照片。COM 微晶主要呈四边形,尺寸分布在 250~400 nm,平均粒径为 320 nm;而 COD 微晶多呈四角双锥形(图 1b 中箭头所示),尺寸主要分布在 100~200 nm,平均粒径约 150 nm。



(a) COM; (b) COD, Bar: 500 nm

图 1 草酸钙超细微晶的 SEM

Fig.1 SEM images of ultrafine calcium oxalate crystallites

2.1.2 XRD

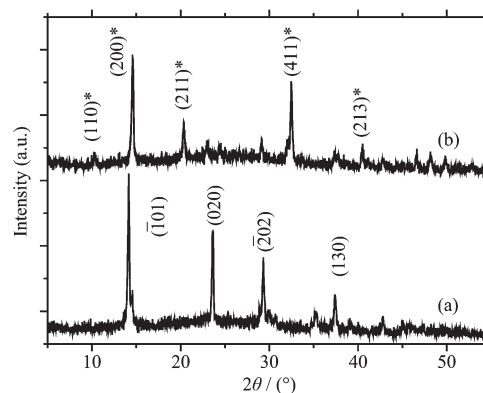
图 2 为 COM 和 COD 超细微晶的 XRD 图。对比 ASTM 卡 No.20-231 和 No.17-541,对应图 2a 中晶面间距 $d=0.593$ 、 0.365 、 0.298 和 0.236 nm 的衍射峰依次归属于 COM 微晶的($\bar{1}01$)、(020)、($\bar{2}02$)和(130)晶面^[11];对应图 2b 中 $d=0.873$ 、 0.618 、 0.442 、 0.278 和 0.224 nm 的衍射峰依次归属于 COD 微晶的(110)、(200)、(211)、(411)和(213)晶面^[12];没有观察到其他杂质的衍射峰;表明 COM 和 COD 样品的纯度均较高。

2.1.3 FTIR

FTIR 分析表明,COM 微晶和 COD 微晶两者的吸收峰存在以下 3 个明显的区别:

(1) 两种微晶中结晶水的吸收峰形状和强度存在区别;COD 在 3453 cm⁻¹ 处有一个强的吸收峰,且

该峰为单峰;而 COM 在 3200~3600 cm⁻¹ 区域由多



(a) COM; (b) COD, Crystal faces with asterisk show COD and those without asterisk show COM

图 2 草酸钙超细微晶的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of ultrafine calcium oxalate crystallites

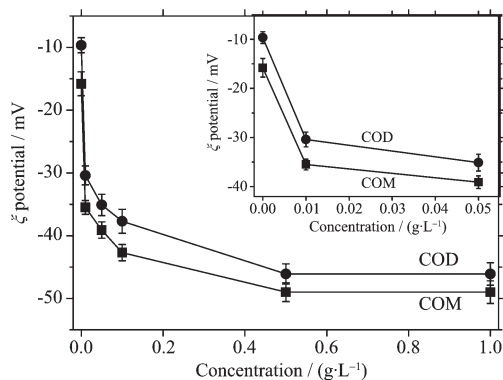
个峰组成^[13]。

(2) COM 的羧基不对称伸缩振动 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 出现在 1620 cm^{-1} , 而 COD 的 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 出现在 1647 cm^{-1} 左右^[14-15]; COM 的羧基对称伸缩振动 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 位于 1318 cm^{-1} , 而 COD 的 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 位于 1328 cm^{-1} 。

(3) 在指纹区, COM 在 780 cm^{-1} 处的吸收峰很尖^[16], 而 COD 微晶在此处的吸收峰较弱, 半峰宽却增加。

2.2 硫酸软骨素 A 对 COM 和 COD 微晶表面 ξ 电位的影响

不同浓度 C_4S 对 COM 和 COD 微晶 ξ 电位的影响如图 3 所示。在 $c_{\text{C}_4\text{S}}=0$ 时, COM 和 COD 微晶的 ξ 电位分别为 -15.9 mV 和 -9.7 mV 。随着 $c_{\text{C}_4\text{S}}$ 从 $0.01\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, COD 和 COM 微晶的 ξ 电位均随 C_4S 浓度增加变得更负, 其中 COM 微晶从 -35.5 mV 减小到 -49.0 mV , COD 微晶从 -30.4 mV 减小到 -46.1 mV 。这归因于 C_4S 分子表面带有大量来自糖醛酸与硫酸基的负电荷, 这些聚阴离子可吸附在草酸钙晶体表面, 使得其 ξ 电位值为负值^[17], 且



Insert shows the amplification figure when $c_{\text{C}_4\text{S}} < 0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

图3 C_4S 浓度对 COM 微晶和 COD 微晶 ξ 电位的影响

Fig.3 Effect of concentration of C_4S on ξ potential of COM and COD crystallites

随着 C_4S 浓度的增大, 微晶表面吸附的 C_4S 量增加, 导致其 ξ 电位值更负。尿微晶的 ξ 电位变负后, 相互间的排斥力增加, 有利于抑制尿结石的形成。

从图 3 还可以看出, 当 $c_{\text{C}_4\text{S}}$ 相同时, COM 微晶的 ξ 电位比 COD 更负, 这归因于 COM 的主晶面 ($\bar{1}01$) 带有较多正电荷, 而以八面双锥形存在的 COD 微晶, 其高电荷密度部位仅在锥体两个顶点处^[18], 因此, COM 微晶比 COD 微晶能吸附更多的带负电的 C_4S 分子, 导致其表面 ξ 电位更负。

2.3 硫酸软骨素 A 对 COM 和 COD 微晶聚集的影响

表 1 列出了使用纳米粒度仪测量的分散在不同浓度 C_4S 溶液中的 COM 和 COD 微晶的粒径、紫外吸收峰波数和吸光度。两者粒径的变化趋势大致相似, 均在 $c_{\text{C}_4\text{S}}=0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 粒径最小。

表 1 中数据表明, 在 $c_{\text{C}_4\text{S}}=0.01\sim 1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, COM 的粒径分布在 $2122\sim 2686\text{ nm}$, 此粒径虽然小于 $c_{\text{C}_4\text{S}}=0$ 的粒径 ($3500\pm 846\text{ nm}$), 但显著大于其初始粒径 ($250\sim 400\text{ nm}$) (图 1a), 可见, COM 超细微晶在 C_4S 溶液中很不稳定, 容易聚集, 其多分散性系数 (PDI) 达 0.614 ± 0.233 。PDI 是表征微粒粒径分布范围宽窄的参数, 其值越小, 表明待测样品粒径分布范围越窄, 粒子越均匀。

图 4 为 COM 微晶分别分散在 $c_{\text{C}_4\text{S}}=0, 0.01, 0.05$ 和 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液中的 SEM 图片。COM 微晶在纯水中 (图 4a) 聚集非常明显; 随着 $c_{\text{C}_4\text{S}}$ 增大到 0.01 (图 4b) 和 $0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 4c) 后, COM 微晶分散性逐渐增加; 但当 $c_{\text{C}_4\text{S}}=0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 (图 4d), COM 微晶分散性反而变差, 且有少量粒径较大的晶体生成。上述结果归因于如下原因: 当 $c_{\text{C}_4\text{S}}$ 太低 (如 $0.01\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 不足以使 COM 微晶充分分散, 因此, 微晶粒径增大; 而当

表 1 不同浓度 C_4S 对 COM 和 COD 微晶粒径和紫外吸光度 (A) 的影响

Table 1 Effect of concentration of C_4S on diameter and UV absorbance of COM and COD crystallites

$c_{\text{C}_4\text{S}} / (\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	COM			COD		
	Diameter / nm	PDI	$A_{250\text{ nm}} / \text{a.u.}$	Diameter / nm	PDI	$A_{250\text{ nm}} / \text{a.u.}$
0	3500 ± 846	0.709	0.961	2076 ± 212	0.258	3.533
0.01	2686 ± 766	0.846	1.056	193 ± 3	0.177	3.808
0.05	2122 ± 204	0.786	1.226	170 ± 2	0.104	4.034
0.1	2286 ± 206	0.570	1.302	177 ± 1	0.120	4.144
0.5	2558 ± 103	0.548	1.049	173 ± 4	0.107	4.081
1.0	2673 ± 96	0.380	1.002	182 ± 1	0.091	4.064

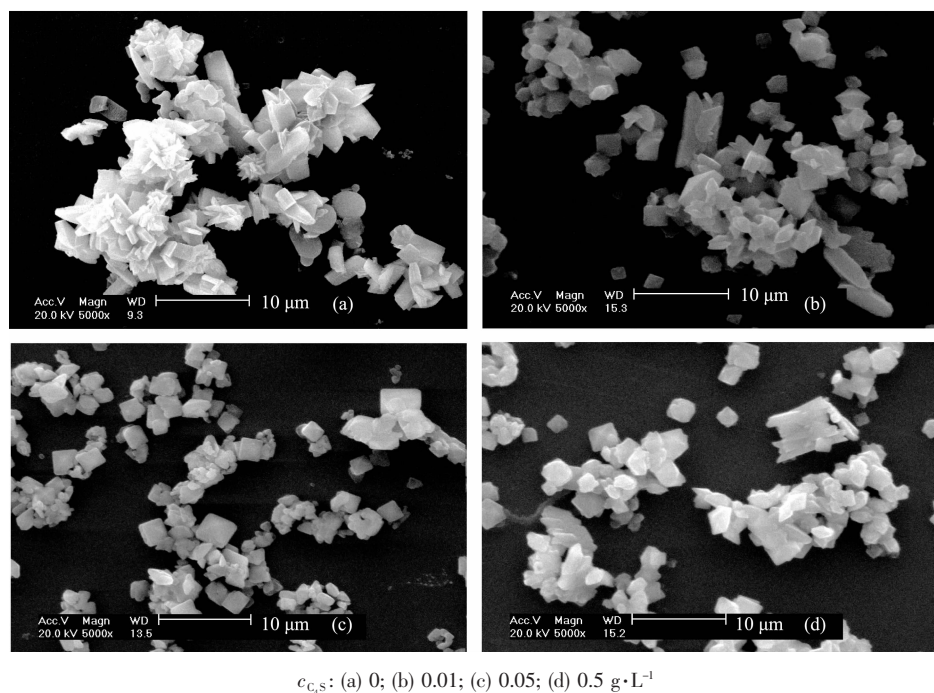


图 4 COM 微晶分散在不同浓度 C_4S 溶液中的 SEM

Fig.4 SEM images of ultrafine calcium oxalate monohydrate (COM) dispersed in solution of C_4S with different concentrations

c_{C_4S} 太高(如 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)时,溶液中过多的 C_4S 吸附到微晶表面后,亦导致微晶的粒径增大。

相比之下, C_4S 浓度的变化对 COD 超细微晶的粒径影响不大。当 $c_{C_4S}=0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,COD 的粒径为 $193 \pm 3 \text{ nm}$; 当 c_{C_4S} 增加到 $0.05, 0.1, 0.5$ 和 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其粒径分别为 $170 \pm 2, 177 \pm 1, 173 \pm 4$ 和 $182 \pm 1 \text{ nm}$, 这些粒径均显著小于在没有 C_4S 存在时 COD 的粒径($2076 \pm 212 \text{ nm}$)。这说明 COD 超细微晶在 C_4S 溶液中具有非常好的稳定性,其 PDI 为 0.134 ± 0.043 ,显著低于 COM 微晶。即 C_4S 可以显著地抑制 COD 超细微晶的聚集,但对 COM 超细微晶聚集的抑制作用很弱。

从图 4 还可以看出,当 C_4S 浓度较大(如 $c_{C_4S}=0.05, 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)时,诱导了少量四角双锥形 COD 晶体形成,由于 COD 含量低,在 XRD 图(图 5a)中没有被检测出来。一般而言,在 COM-COD 化合物中,当 COD 百分含量小于 5% 时,XRD 就难以检测出来^[19]。少量 COD 微晶出现的原因可能是:COM 微晶在 C_4S 溶液中超声时, C_4S 上的硫酸基能结合 COM 晶面上的 Ca^{2+} 并进入溶液中, C_4S 与 Ca^{2+} 离子这种不断的溶解-配位过程,导致形成了具有高 $\text{Ca}^{2+}/\text{Oxa}^{2-}$ 比的局部区域,在此区域里有利于 COD 形成,从而导致少量 COD 微晶出现。

COD 晶体通常以八面双锥形存在,其中有 8 个相等的(011)晶面,4 个相等的(010)晶面。COD 的(011)晶面不但含有高浓度水分子,而且与纯水层相互交替^[20-21]; (010)晶面具有类似的结构,在(010)晶面,草酸根(Oxa^{2-}), Ca^{2+} 离子与水分子以近似 1:3 的物质的量比交替排列,因此,COD 晶面上的电荷密度较小,不容易聚集。

而 COM 晶体主晶面 ($\bar{1}01$) 面是由被 H_2O 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 链分开的相互啮合的钙链所组成,是富 Ca^{2+} 离子晶面。在与 C_4S 的超声分散过程中,当 COM 表面的部分 Ca^{2+} 离子被 C_4S 配位并进入水溶液中后,使得 COM 晶体裸露出带负电的面,该面可以通过静电引力吸附其它还没有完全被 C_4S 覆盖的 COM 微晶,从而引起 COM 的聚集。因此 C_4S 抑制 COM 微晶聚集的效果比抑制 COD 微晶弱。

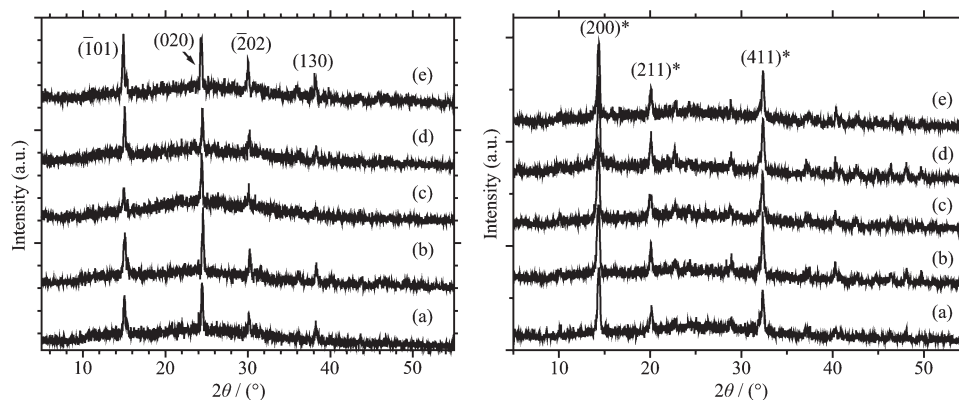
图 5 为在不同浓度 C_4S 存在下 COM 和 COD 微晶的 XRD 图。可以看出,在 $0.01 \sim 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内,COD 微晶在 C_4S 溶液中稳定存在。而在通常情况下,COD 晶体很容易在水溶液中转化为 COM 晶体^[12]; 在本实验中,具有较大比表面积的超细 COD 微晶,仍然能够稳定存在,这表明 C_4S 对 COD 微晶有极强的稳定作用。

图 6 为 COM 和 COD 微晶分别分散在不同浓

度 C_4S 溶液 ($0 \sim 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 中的 UV-Vis 谱, COD 和 COM 微晶均在 250 nm 波数出现了明显的紫外吸收峰, 且紫外吸收峰的吸光度与 C_4S 的浓度相关。由于在同一波数下, 同一物质紫外吸收峰强度大小可以表明其分散性的好坏^[2], 这说明, 不同浓度 C_4S 对 COD、COM 微晶的单分散性有不同程度的影响。在 $c_{C_4S} = 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 紫外吸光度最大, 表明其分散性最好; 结合在表 1 中 $c_{C_4S} = 0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COM 和 COD

的粒径最小, 表明 c_{C_4S} 在 $0.05 \sim 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围时, COM 和 COD 微晶的分散性比在其它浓度的 C_4S 体系中稳定性更好, 此时, 体系中单分散的微晶粒子数目最多。

从表 1 可以看出, COD 微晶在 250 nm 处的紫外吸光度约为 COM 微晶的 3 倍, 表明分散在 C_4S 溶液中的 COD 微晶的单分散性比 COM 微晶好, 此结果与纳米粒度仪测量的粒径相一致。



c_{C_4S} : (a) 0.01; (b) 0.05; (c) 0.1; (d) 0.5; (e) $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Crystal faces with asterisk show COD and those without asterisk show COM

图 5 分散在不同浓度 C_4S 溶液中的 COM 微晶(A)和 COD 微晶(B)的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of COM crystallites (a) and COD crystallites (b) dispersed in solution of C_4S with different concentrations

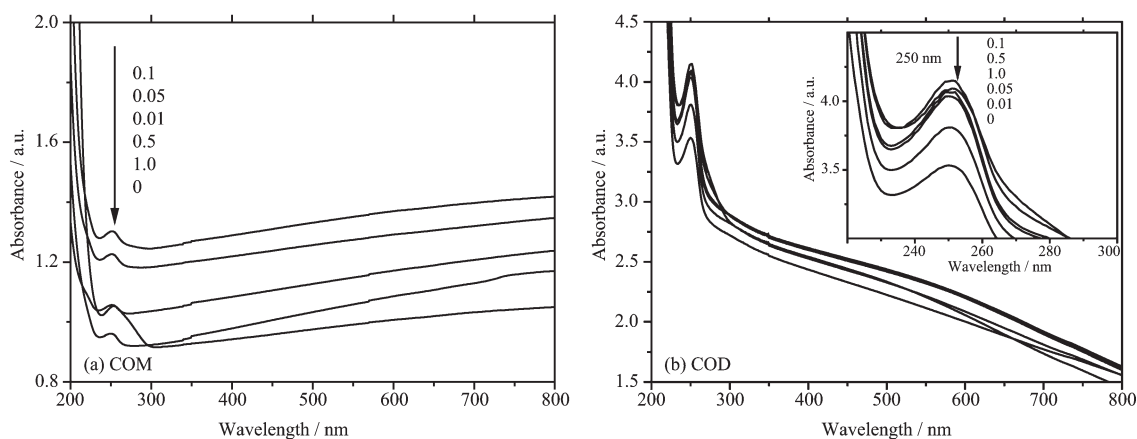


图 6 分散在纯水、不同浓度 C_4S 溶液中草酸钙超细微晶的 UV-Vis 谱

Fig.6 UV-Vis spectra of ultrafine calcium oxalate crystallites dispersed in C_4S solution with different concentrations

3 结 论

合成了尺寸 400 nm 以下的一水草酸钙(COM)和二水草酸钙(COD)超细微晶, 运用 SEM、XRD、FTIR、纳米粒度仪和 UV-Vis 研究了尿抑制剂大分子 C_4S 与 COM 和 COD 微晶的相互作用。COM 和 COD 超细微晶在纯水中均会发生显著聚集现象, 导

致其粒径显著增大; C_4S 可以抑制 COD 微晶的聚集, 但对 COM 微晶的聚集抑制效果较弱。随着 C_4S 浓度增大, COM 和 COD 微晶表面的 ξ 电位负值增大, 这有利于其在溶液中的稳定存在, 从而有利于抑制尿石症的形成。由于尿液中存在大量草酸钙微晶, 本研究有助于阐明草酸钙结石的形成机理和 C_4S 对草酸钙结石形成的抑制作用。

参考文献:

- [1] Pak C Y C, Huet B A, Poindexter J R, et al. *Kidney Int.*, **2004**,**66**(5):2032-2037
- [2] Jiang Z R, Asplin J R, Evan A P, et al. *Nat. Genet.*, **2006**,**38**(4):474-478
- [3] Wesson A J, Worcester M E, Wiessner J H, et al. *Kidney Int.*, **1998**,**53**:952-957
- [4] Bora A, Mualla Ö, Yasemin B, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**(6):1997-2005
- [5] Deng F, Ouyang J M. *Mater. Sci. Eng. C*, **2006**,**26**(4):688-691
- [6] HUANG Zhi-Jie(黄志杰), XU Xiao-Jing(许小晶), KUANG Li(邝荔), et al. *Funct. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **2009**,**40**(3):501-504
- [7] Lieske J C, Huang E, Toback F G A. *J. Physiol. Renal Physiol.*, **2000**,**278**(1):130-137
- [8] Basavaraj D R, Biyani C S, Browning A J, et al. *EAU-EUB Update Series*, **2007**,**5**:126-136
- [9] Yara M J. *Kidney Int.*, **1989**,**36**:1022-1028
- [10] Erkurt B, Ilker Y, Balak Y J. *Endourol.*, **1999**,**13**(8):553-557
- [11] Deng S P, Zheng H, Ouyang J M. *Mater. Sci. Eng. C*, **2006**,**26**:683-687
- [12] XU Xiao-Jing(许小晶), LIU Yi-Ming(柳一鸣), YU Hai-Yan(于海燕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(4):640-644
- [13] DENG Sui-Ping(邓穗平), OUYANG Jian-Ming(欧阳健明). *Spectrosc. Spectr. Anal.(Guangpuxue Yu Guangpu Fengxi)*, **2007**,**27**(11):2371-2374
- [14] Moawad M M. *J. Coord. Chem.*, **2002**,**50**(1):61-78
- [15] Laurence M E, Levillain P, Lacour B. *Clin. Chim. Acta*, **2000**,**298**:1-11
- [16] Delatte L C, Rapado A, Hodgkinson A. *Urinary Calculi: Recent Advances in Aetiology, Stone Structure and Treatment*. Basel: Karger, **1973**.237
- [17] XIN Dian-Qi(辛殿旗), HUA Dao-You(华道宥), JIANG Li(姜丽), et al. *Chinese J. Urol.(Zhongguo Miniao Waike Zazhi)*, **1997**,**18**(8):493-494
- [18] Tunik L, Fueredi M H, Garti N. *Langmuir*, **1998**,**14**:3351-3355
- [19] Ouyang J M, Duan L, Tieke B. *Langmuir*, **2003**,**19**(21):8980-8985
- [20] Zhang D B, Qi L M, Ma J M, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(6):2450-2457
- [21] Tunik L, Fueredi-Milhofer H, Garti N. *Langmuir*, **1998**,**14**:3351-3355
- [22] YAN Yun-Hui(闫云辉), ZHANG Wei-Guang(章伟光), FAN Jun(范军), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2005**,**63**(14):1303-1306