

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG ĐỒNG VẬN CẮT MẠCH CHITOSAN BẰNG BỨC XẠ GAMMA Co-60 KẾT HỢP VỚI HYDROPEROXIT

Nguyễn Quốc Hiến¹, Đặng Văn Phú¹, Nguyễn Thị Kim Lan¹, Nguyễn Ngọc Duy¹,
Nguyễn Thụy Ái Trinh², Bùi Duy Du³

¹Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt nam

²Trường PTTH Lương Văn Chánh, Phú yên

³Trung tâm Khảo kiểm nghiệm Phân bón Vùng Nam bộ

Đến Tòa soạn

Abstract

Chitosan from squid pens with deacetylation degree of about 70% and molecular weight (M_{w0}) 91.5×10^3 in dilute lactic acid solution containing H_2O_2 (1%) was effectively degraded by irradiation with gamma Co-60 radiation (1.33 kGy/h) in dose range up to 16 kGy. Based on the results of M_w measured by gel permeation chromatography (GPC), the synergic effect for degradation of chitosan was calculated to be of 58.4% at 4 kGy and gradually decreased to 0.2% at 16 kGy. The values of radiation scission yield (G_s) were found out to be 2.2 and 0.2 $\mu\text{mol/J}$ for chitosan in solution of 5% with and without H_2O_2 (1%), respectively. Deacetylation degrees of degraded chitosan measured from infrared (IR) spectra were almost unchanged.

1. MỞ ĐẦU

Chitosan (CTS) được chế tạo chủ yếu từ chitin vỏ tôm (α -CTS) và từ chitin mai mực (β -CTS). CTS được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như sinh-y học, xử lý nước, nông nghiệp, dược phẩm và thực phẩm [1 - 3]. Tính chất của CTS không chỉ phụ thuộc vào độ đề axetyl (ĐĐA) mà còn phụ thuộc khối lượng phân tử (KLPT). CTS được xử lý cắt mạch có KLPT thấp và/hoặc là oligoCTS thể hiện hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm và kích thích tăng trưởng cây trồng tốt hơn so với CTS ban đầu. Một số phương pháp cắt mạch CTS đã được nghiên cứu như oxi hóa, enzym và chiếu xạ tia UV, tia gamma [3 - 7]. Phương pháp oxi hóa sử dụng hydroperoxit (H_2O_2) cắt mạch CTS được quan tâm nghiên cứu do quá trình dễ thực hiện và không độc đối với môi trường. Nhưng phương pháp này cũng có hạn chế là làm thay đổi màu sắc và cấu trúc sản phẩm khi sử dụng hàm lượng H_2O_2 và nhiệt độ cao. Phương pháp chiếu xạ gamma Co-60 cắt mạch CTS cũng được quan tâm nghiên cứu do quá trình thực hiện ở nhiệt độ thường, cắt mạch CTS xảy ra chủ yếu tại liên kết glucosit nên không làm thay đổi cấu trúc hóa học của CTS. Mặc dù vậy, để thu nhận được oligoCTS cần liều xạ khá cao nên không thuận lợi để ứng dụng sản xuất [5 - 7]. Vì vậy, để chế tạo CTS có KLPT thấp và/hoặc là oligoCTS trong khoảng liều xạ thấp, chúng tôi tiến hành nghiên cứu hiệu ứng đồng vận cắt mạch CTS bằng bức xạ gamma Co-60 kết hợp với H_2O_2 .

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Nguyên liệu β -chitosan sử dụng để nghiên cứu có ĐĐA 70,4% và KLPT $M_w \sim 90.500$. Axit lactic, H_2O_2 và các hóa chất khác ở dạng tinh khiết.

2.2 Phương pháp

Chuẩn bị dung dịch CTS và chiếu xạ: Hòa tan 5 g CTS trong 100 ml dung dịch axit lactic nồng độ 3%. Cho H_2O_2 vào dung dịch CTS đạt nồng độ là 1%. Chiếu xạ được tiến hành trên nguồn gamma SVST Co-60/B tại Trung tâm VINAGAMMA, suất liều 1,33 kGy/h trong khoảng liều đến 16 kGy.

Xác định KLPT (M_w) và ĐĐA của CTS: M_w được xác định bằng phương pháp sắc ký gel thấm qua trên máy HP-GPC 1100, Agilent (Mỹ) dùng cột Ultrahydrogel 250 và 500 của hãng Water (Mỹ). Chất chuẩn sử dụng là loại polysacarit Pullulan, KLPT trong khoảng 780 - 380.000. Mẫu dung dịch CTS nồng độ 0,4% trong hỗn hợp dung môi 0,25 M $CH_3COOH/0,25$ M CH_3COONa được đưa vào cột, tốc độ dòng 1ml/phút, nhiệt độ 30°C [8]. ĐĐA được xác định bằng phổ hồng ngoại trên máy EQUINOX55, BRUKER (Đức) và tính theo công thức [9]:

$$A_{1320}/A_{1420} = 0,3822 + 0,0313 \times (100 - \text{ĐĐA}\%).$$

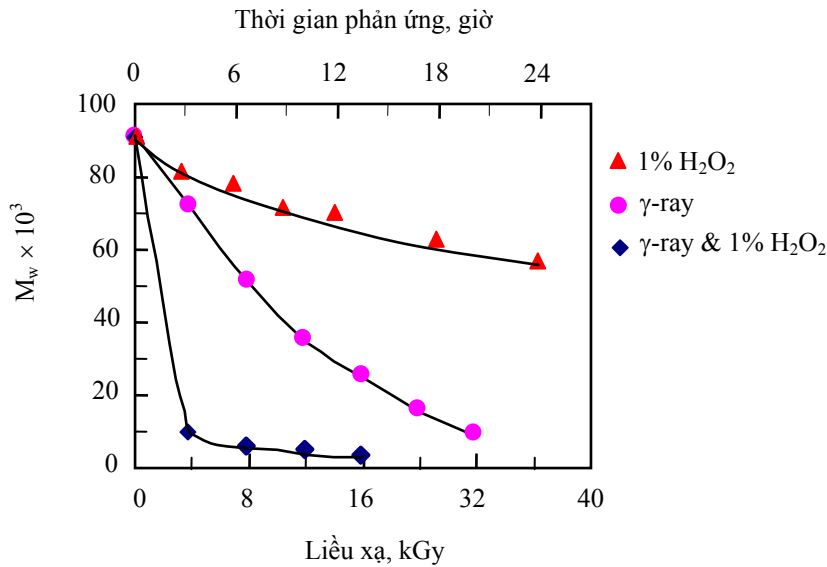
Trong đó: A_{1320} và A_{1420} là mật độ quang tương ứng tại đỉnh 1320 và 1420 cm^{-1} .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Mức độ suy giảm KLPT của CTS theo thời gian phản ứng với H₂O₂ và theo liều xạ được biểu diễn trên hình 1. Kết quả cho thấy M_w của CTS cắt mạch bằng H₂O₂ 1% giảm chậm hơn nhiều so với cắt

mạch bằng γ-ray có và không có H₂O₂ 1%.

Hiệu ứng đồng vận (γ-ray & H₂O₂ 1%) cắt mạch CTS đạt hiệu quả cao nhất, đặc biệt trong khoảng liều thấp từ 0-4 kGy. Hiệu ứng đồng vận được định nghĩa là tác dụng đồng thời của hai thành phần phản ứng lớn hơn tổng tác dụng của các thành phần riêng rẽ.



Hình 1: Sự phụ thuộc KLPT của CTS theo thời gian phản ứng và theo liều xạ

Bảng 1: Hiệu ứng đồng vận cắt mạch CTS bằng bức xạ gamma và H₂O₂

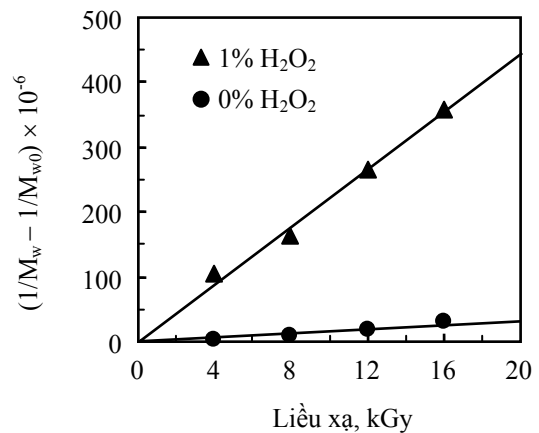
Ký hiệu mẫu	Suy giảm KLPT, % = $100 \times (M_{wo} - M_w)/M_{wo}$			
	4 kGy (3 h)	8 kGy (6 h)	12 kGy (9 h)	16 kGy (12 h)
A (1% H ₂ O ₂)	10,4	14,5	21,3	23,5
B (γ-Ray)	21,7	44,8	61,9	73,4
C (A & B)	90,5	93,8	96,2	97,1
Hiệu ứng đồng vận %, D				
D {C- (A + B)}	58,4	34,5	13,0	0,2

Bảng 1 trình bày hiệu ứng đồng vận thông qua phần trăm suy giảm KLPT của CTS. Hiệu ứng đồng vận (γ-ray & H₂O₂ 1%) đạt 58,4% tại liều xạ 4 kGy, tiếp tục chiếu xạ đến 16 kGy hiệu ứng đồng vận hầu như không đáng kể (0,2%). Nguyên nhân có thể là tại liều xạ này H₂O₂ đã phân hủy hết theo phản ứng: $H_2O_2 \xrightarrow{\gamma\text{-ray}} 2 \cdot OH$. Gốc tự do $\cdot OH$ là tác nhân chủ yếu cắt mạch CTS [10, 11].

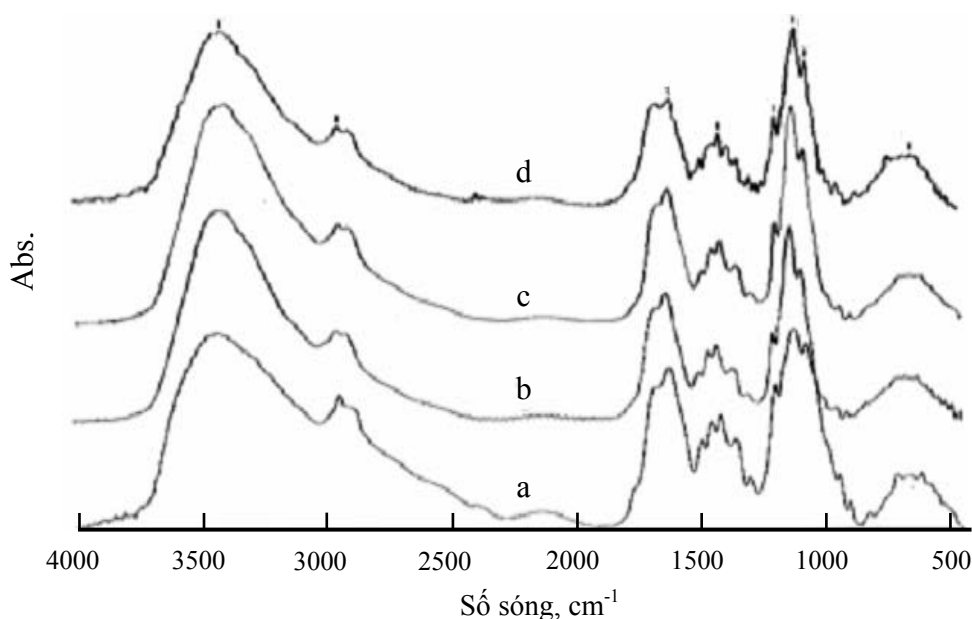
Hiệu suất cắt mạch bức xạ được tính theo công thức: $(1/M_w - 1/M_{wo}) = G_s \times D \times d \times 1000/2C$ [12].

Trong đó M_{w0} và M_w là KLPT của CTS ban đầu và tại các liều xạ khác nhau, D là liều hấp thụ (kGy), d là tỷ trọng dung dịch (g/cm³), C là nồng độ dung dịch (g/lít) và G_s là hiệu suất cắt mạch bức xạ (μmol/J). Từ hình 2 tính được giá trị G_s đối với dung dịch CTS 5% có và không có H₂O₂ 1% tương ứng là 2,2 và 0,2 μmol/J. Như vậy khi có H₂O₂ trong

dung dịch thì hiệu suất cắt mạch bức xạ CTS tăng lên khoảng hơn 10 lần



Hình 2: Sự phụ thuộc $(1/M_w - 1/M_{wo})$ theo liều xạ



Hình 3: Phổ IR của các mẫu CTS

CTS ban đầu (a); CTS (γ -ray & H_2O_2): 4 kGy (b), 8 kGy (c) và 16 kGy (d)

Bảng 2: ĐĐA của các mẫu CTS trong dung dịch (5% CTS/1% H_2O_2) theo liều xạ

Liều xạ, kGy	0	4	8	16
ĐĐA, %	70,4	70,5	73,2	74,6

Từ phổ IR (hình 3) tính được ĐĐA của các mẫu CTS và trình bày ở bảng 2. Kết quả cho thấy chiếu xạ cắt mạch CTS trong dung dịch có 1% H_2O_2 trong khoảng liều xạ cho đến 16 kGy, ĐĐA thay đổi không đáng kể.

4. KẾT LUẬN

Hiệu ứng đồng vận làm gia tăng hiệu suất cắt mạch CTS từ 0,2 (γ -ray) lên 2,2 $\mu\text{mol/J}$ (γ -ray & H_2O_2). ĐĐA của CTS cắt mạch bức xạ trong dung dịch có 1% H_2O_2 thay đổi không đáng kể trong khoảng liều cho đến 16 kGy. Hiệu ứng đồng vận (γ -ray & H_2O_2) cắt mạch CTS là rất hiệu quả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- M. Rinaudo. Prog. Polym. Sci., 31, 603 - 632 (2006).
- F. Shahidi, J. K. V. Arachchi, Y. J. Jeon. Trends in Food Sci. Technol., 10, 37-51 (1999).
- S. K. Kim, N. Rajapakse. Carbohydr. Polym., 62, 357 - 368 (2005).
- C. Qin, Y. Du, L. Xiao, H. Yu. J. Appl. Polym. Sci., 86, 1724 - 1730 (2002).
- L. Q. Luan, V. T. T. Ha, N. Nagasawa et al. Biotechnol. Appl. Biochem., 41, 49 - 57 (2005).
- N. Q. Hiến và cs. Tạp chí Hóa học, T. 38(2), 22 - 24 (2000).
- W. S. Choi et al. Polym. Deg. Stab., 78, pp. 533 - 538 (2001).
- J. Z. Knaul, M. R. Kasaai, V. T. Bui, K. A. M. Geber. Can. J. Chem., 76, 1699 - 1706 (1998).
- J. Brugnerotto et al. Polymer, 42, 3569 - 3580 (2001).
- B. Kang, Y. Dai, H. Zhang, D. Chen. Polym. Deg. Stab., 92, 359 - 362 (2007).
- S. M. Wang, Q. Z. Huang, Q. S. Wang. Carbohydr. Res., 340, 1143 - 1147 (2005).
- J. M. Wasikiewicz et al. Radiat. Phys. Chem., 73, 287 - 295 (2005).

Liên hệ: Nguyễn Quốc Hiến

Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt nam
202A, Đường 11, P. Linh Xuân, Q. Thủ Đức, Tp. HCM
Phone: (08) 62829159, Fax: (08) 38975921, MP : 0913 667966
Email: hien7240238@yahoo.com