Tạp chí Hóa học, T. 46 (1), Tr. 57 - 61, 2008

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG CẮT MẠCH CHITOSAN TAN TRONG NƯỚC BẰNG BỨC XẠ GAMMA Co-60

Đến Tòa soạn 21-6-2007

BÙI DUY DU[1], ĐẶNG VĂN PHÚ[2], BÙI DUY CAM[3], NGUYỄN QUỐC HIẾN[2*]

[1]*Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam*

[2]*Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ, Viện NLNT Việt nam*

[3]*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà nội*

SUMMARY

Water soluble chitosan (WSC) with degree of deacetylation (DDA) of about 55% and molecular weight, M_{w0} = 25,500 was prepared by reacetylation of chitosan with acetic anhydride. WSC is a new morphology form of chitosan. The effect of radiation degradation of WSC in powder form and in solution 0.5, 1.0, 2.0, 3.0%(w/v) was carried out on a gamma Co-60 source. The molecular weight change by irradiation was measured by GPC method. Results showed that degradation degree was decreased with increasing concentration of WSC. The radiation degradation yields were obtained to be G_d = 4.69 and 402.67 scissions/100eV for WSC in powder and in solution 0.5%, respectively. Results of G_d indicated that WSC was more susceptible to radiation degradation than chitosan (~1 scission/100eV). The polydispersion index M_{w0}/M_{n0} = 1.82 was decreased to 1.63 for WSC (48 kGy) and to 1.57 for WSC solution 0.5% (20 kGy). It indicated that the molecular weight distribution of irradiated WSC was narrower than that of the initial one. X-ray diffraction and IR spectra showed that WSC mainly belonged to amorphous structure and DDA was almost unchanged by irradiation in the dose range studied up to 48 kGy.

I - MỞ ĐẦU

Chitosan là sản phẩm deaxetyl hóa chitin bằng dung dịch kiềm đặc. Chitosan không tan trong nước mà chỉ tan trong môi trường axít vì vậy đã hạn chế phạm vi ứng dụng của nó, đặc biệt là trong lĩnh vực sinh-y học. Các công trình nghiên cứu chế tạo oligochitosan tan trong nước chủ yếu là cắt mạch chitosan bằng phương pháp hóa học, bức xạ và enzim [1 - 7]. Theo kết quả nghiên cứu của chúng tôi khi khối lượng phân tử (KLPT) của oligochitosan M_w = 2.700 thì nó sẽ tan hoàn toàn trong nước pH = 7 [7]. Chitosan tan trong nước (CTTN) là một dạng cấu trúc mới của chitosan được Lu et al. nghiên cứu chế tạo theo phương pháp axetyl hóa chitosan bằng anhydrit axetic và kết tủa bằng etanol [8]. Kết quả nghiên cứu sử dụng CTTN để chế tạo kem điều trị vết thương cho thấy CTTN kích thích liền da nhanh và không để lại sẹo [9, 10]. CTTN không phải là oligome mà là chitosan có KLPT khá cao 1 - 5×10^5, độ đề axetyl (ĐĐA) ~ 45 - 55% và tan trong nước pH từ 5 - 8 [8]. CTTN rất triển vọng để ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là làm chất ổn định (stabilizer), chất bắt gốc tự do (free radical scavenger) để chế tạo hạt nano kim loại (Au, Ag,..), chất kích kháng bệnh (elicitor) và tăng trưởng thực vật bằng phương pháp chiếu xạ [11, 12].

Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu hiệu ứng cắt mạch CTTN bằng bức xạ gamma Co-60 để tạo ra các sản phẩm CTTN có KLPT thấp và/hoặc là oligochitosan cho các mục đích

ứng dụng khác nhau.

II - THỰC NGHIỆM

CTTN được chế tạo theo phương pháp axetyl hóa chitosan trong dung dịch 5% và dung môi là axit lactic thay cho nồng độ chitosan 1% trong axit axetic như mô tả trong công trình của Lu et al. [8]. ĐĐA của CTTN được xác định bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại trên máy EQUINOX55, hãng BRUKER và tính theo phương trình (1) như sau [13]:

$$\text{ĐĐA (\%)} = 100 - (A_{1320}/A_{1420} - 0{,}3822)/0{,}03133 \quad (1)$$

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

KLPT M_w và M_n được đo trên máy HP-GPC 1100, detector RI G1362A, hãng Agilent dùng cột Ultrhydrogel 250 và 500, hãng Waters và chất chuẩn là pullulan có KLPT 780 - 380.000Da. Dung môi sử dụng là hỗn hợp 0,25 M CH_3COOH/0,25 M CH_3COONa với tốc độ dòng là 1 ml/phút [14].

Mẫu CTTN và dung dịch 0,5; 1,0; 2,0; 3,0% (w/v) được chiếu xạ trên nguồn gamma ST-SV Co-60/B tại Trung tâm VINAGAMMA, Tp. HCM trong khoảng liều cho đến 48kGy.

Hiệu suất cắt mạch bức xạ, G_d được tính theo phương trình (2) như sau [15]:

$$1/M_w - 1/M_{w0} = 5{,}02 \times 10^{-8} \times G_d \times D \quad (2)$$

Trong đó M_{w0} và M_w là KLPT trung bình khối lượng của CTTN ban đầu và CTTN chiếu xạ tương ứng, G_d là hiệu suất cắt mạch bức xạ (liên kết/100eV) và D là liều hấp thụ (kGy).

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu nghiên cứu được đo trên máy XD-5A, hãng SHIMADZU (Nhật Bản).

III - KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Kết quả xác định KLPT theo liều xạ trên bảng 1 cho thấy KLPT của CTTN giảm rất nhanh trong dung dịch 0,5% so với dạng bột. Nguyên nhân là do hiệu ứng cắt mạch gián tiếp từ các sản phẩm xạ ly nước như mô tả theo (3) trong khi đó đối với CTTN dạng bột thì chỉ có hiệu ứng cắt mạch trực tiếp.

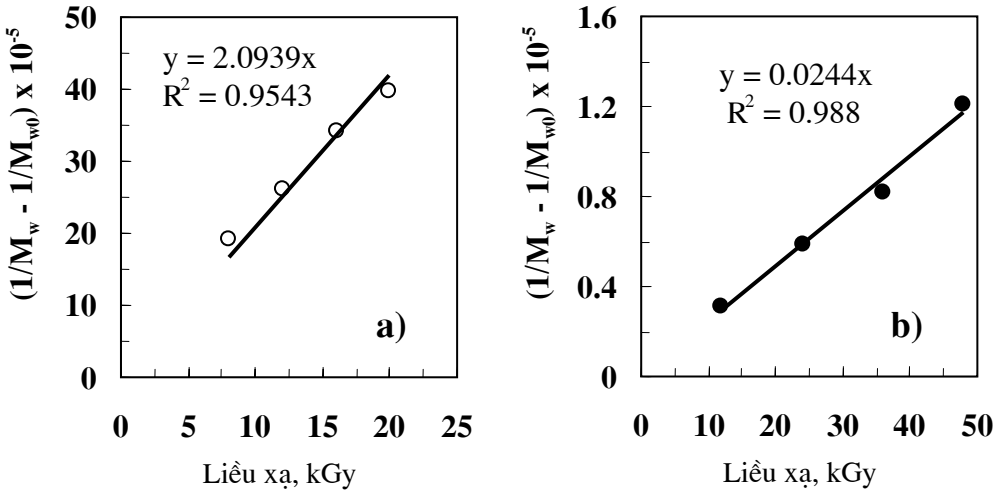
$$H_2O \wedge\wedge\wedge\wedge\longrightarrow e_{aq}, H^{\cdot}, OH^{\cdot}, H_2O_2, H_3O^{+},.. \quad (3)$$

Bảng 1: Sự phụ thuộc KLPT của CTTN theo liều xạ

Liều xạ kGy	Dung dịch 0,5%		CTTN	
	M_w	M_w/M_n	M_w	M_w/M_n
0	25.500	1,82	25.500	1,82
8	4.300	1,68	-	-
12	3.300	1,66	23.700	1,77
16	2.600	1,59	-	-
20	2.300	1,57	-	-
24	-	-	22.200	1,73
36	-	-	21.100	1,68
48	-	-	19.500	1,63

Từ kết quả sự phụ thuộc $1/M_w - 1/M_{w0}$ theo liều xạ D (kGy) trên hình 1 xác định được hiệu suất cắt mạch bức xạ G_d = 4,69 và 402,67 liên kết/100 eV tương ứng đối với CTTN và dung dịch 0,5%. Kết quả cho thấy CTTN dễ cắt mạch bằng bức xạ hơn so với chitosan (~1,0 liên kết/100 eV) [2]. Chỉ số đa phân tán, M_{w0}/M_{n0} = 1,82 của CTTN ban đầu giảm xuống 1,63 đối với CTTN (48 kGy) và 1,57 đối với dung dịch CTTN 0,5% (20 kGy), chứng tỏ rằng KLPT của CTTN cắt mạch bức xạ phân bố đồng nhất hơn so với CTTN ban đầu. Theo kết quả nghiên cứu

của Wasikiewicz et al. [16] thì nồng độ chitosan càng nhỏ hiệu suất cắt mạch G_d càng lớn, nghĩa là mức độ suy giảm KLPT càng lớn, nguyên nhân là do hiệu ứng gián tiếp từ các sản phẩm xạ ly nước như đã nêu ở trên. Hiệu suất G_d của polysacarit phụ thuộc vào nồng độ theo phương trình hàm mũ: $G_d = aC^{-b}$, trong đó a và b là hằng số, C là nồng độ % (w/v). Tùy thuộc vào loại polysacarit mà giá trị a, b nhận được là khác nhau, ví dụ đối với alginat $G_d = 33,3 \times C^{-0,68}$ [17].



Hình 1: Sự phụ thuộc $1/M_w - 1/M_{w0}$ theo liều xạ: a) Dung dịch 0,5% và b) CTTN

Bảng 2: Suy giảm KLPT (M_w) của CTTN theo nồng độ tại liều xạ 20 kGy

Nồng độ CTTN, %	0,5	1,0	2,0	3,0
$M_w \times 10^3$	2,3	5,6	7,8	10,2

Kết quả bảng 2 cho thấy hiệu ứng cắt mạch bức xạ CTTN giảm khi nồng độ tăng. Kết quả này cũng cho thấy rõ sự đóng góp hiệu ứng cắt mạch gián tiếp từ các sản phẩm xạ ly nước đối với CTTN như mô tả theo phương trình (3).

Phổ nhiễu xạ tia X của CTTN-48 kGy (hình 2b) hầu như không thay đổi so với phổ của CTTN (hình 2a). Theo Lu et al. [8], cấu trúc của CTTN chủ yếu là vô định hình và góc tán xạ $2\theta^0$ chỉ có một đỉnh (sharp peak) khoảng ~20^0, trong khi đó đối với chitosan xuất hiện hai đỉnh tại ~10 và 20^0 [6]. Cấu trúc của CTTN 0,5% - 20 kGy thì gần như hoàn toàn là vô định hình (hình 2c).

Kết quả tính ĐĐA theo phương trình (1) từ phổ IR của mẫu CTTN-48 kGy và CTTN 0,5%-20kGy (hình 3b,c) cho thấy ĐĐA của hai mẫu này hầu như không thay đổi so với mẫu CTTN ban đầu (hình 3a).

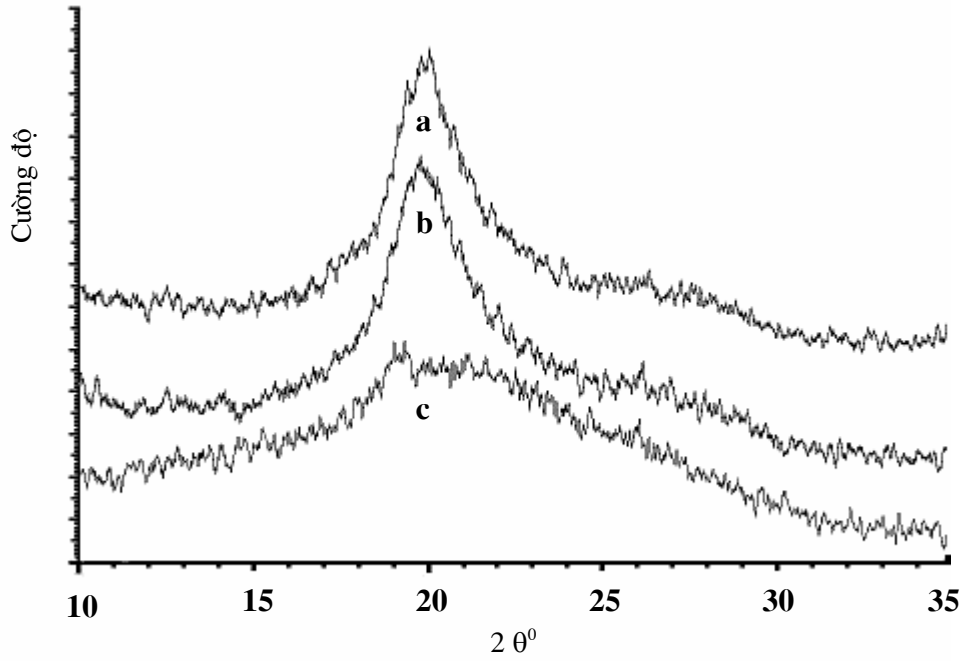
IV - KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu hiệu ứng cắt mạch CTTN (M_{w0} = 25.500; ĐĐA 55%) bằng bức xạ gamma Co-60 và đã xác định được hiệu suất cắt mạch bức xạ G_d = 4,69 và 402,67 liên kết/100 eV tương ứng đối với CTTN dạng bột và dung dịch 0,5%.

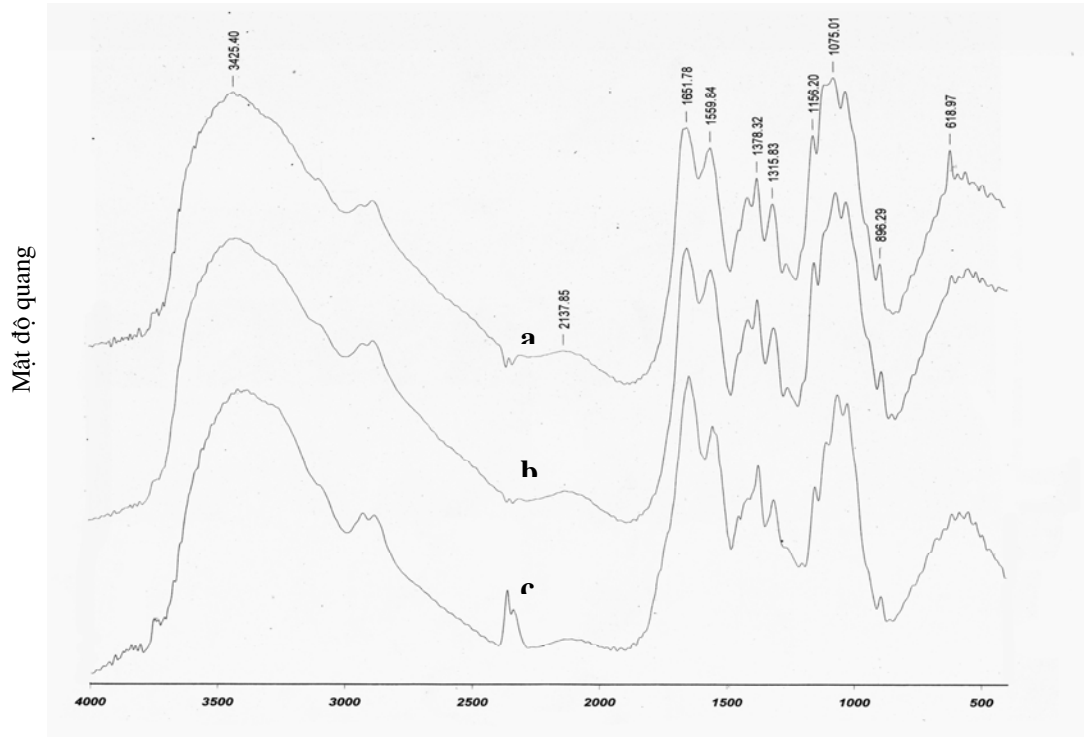
- KLPT của CTTN cắt mạch bức xạ phân bố đồng nhất hơn so với CTTN ban đầu.

- Mức độ suy giảm KLPT của CTTN cắt mạch bằng bức xạ giảm khi nồng độ tăng.

- CTTN dễ cắt mạch bức xạ hơn so với chitosan do cấu trúc của CTTN chủ yếu là vô định hình.



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X
a) CTTN, b) CTTN -48 kGy và c) CTTN 0,5% -20 kGy



Hình 3: Phổ IR của các mẫu chitosan (a) CTTN, b) CTTN -48kGy và c) CTTN 0,5% -20 kGy

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Q. Qin, et al. Polym. Deg. Stab., 76, 211 - 218 (2002).
2. Nguyễn Quốc Hiến và nnk. Tạp chí Hóa học, T. 38, số 2, 22 - 24 (2000).
3. Choi W.S. et al. Polym. Deg. Stab., 78, 533 - 538 (2002).
4. Hai L. et al. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B, 208, 466 - 470 (2003).
5. S. K. Kim, N. Rajakse. Carbohydrate Polymers, 62, 357 - 368 (2005).
6. Bùi Phước Phúc và nnk. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, 9(57), 38 - 41 (2006).
7. Nguyen Quoc Hien et al., Synergic effect of radiation degradation of chitosan (to be published).
8. Lu S. et al. J. Appl. Polym. Sci., 91, 3497 - 3503 (2004).
9. Y. W. Cho, et al. Biomaterials, 20, 2139 - 2145 (1999).
10. D. K. Kweon, et al. Biomaterials, 24, 1595 - 1601 (2004).
11. Bùi Duy Du và nnk. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, 3(63), 40 - 43 (2007).
12. Nguyễn Quốc Hiến. Radiation degradation of chitosan and some biological effects, IAEA-TECDOC-1422, 67 - 73, Vienna (2004).
13. J. Brugnerotto et al. Polymer, 42, 3569 - 3580 (2001).
14. J. Z. Knaul, et al. Can. J. Chem., 76, 1699 - 1706 (1998).
15. A. Charlesby. Atomic radiation and polymer, Pergamon Press, 159 - 169 (1960).
16. J. M. Wasikiewicz, et al. Rad. Phys. Chem., 73, 287 - 295 (2005).
17. Nguyễn Quốc Hiến và nnk. Tạp chí Hóa học, T. 39, số 3, 34 - 35 (2001).