

ẢNH HƯỞNG CỦA CHẾU XẠ CHÙM TIA ĐIỆN TỬ ĐẾN ĐẶC TRƯNG CỦA DUNG DỊCH CARRAGEENAN

PHẠM THỊ THU HỒNG*, NGUYỄN NGỌC THẢO NGUYÊN**, NGUYỄN THỊ LÝ*, CHU NHỰT KHÁNH*, CAO VĂN CHUNG*, NGUYỄN THÀNH ĐƯỢC*, ĐOÀN BÌNH*

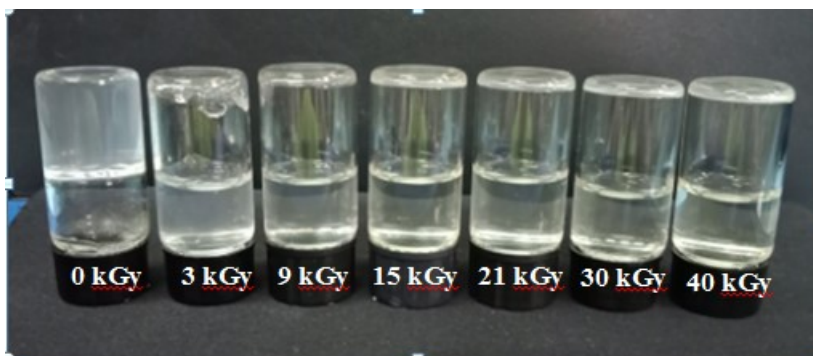
* Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ (VINAGAMMA)

202A, Đường 11, P. Linh Xuân, Q. Thủ Đức, TP. Hồ Chí Minh

Email: hongphamkado@gmail.com

** Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật - TP.HCM, 01 Võ Văn Ngân, Q. Thủ Đức, TP.HCM

Tóm tắt: Dung dịch kappa-carrageenan (Car) 1 % (w/v) được chiếu xạ bằng chùm tia điện tử trong điều kiện có oxy và nhiệt độ môi trường. Ảnh hưởng của chùm tia điện tử theo dải liều xạ từ 0 đến 40 kGy đến đặc trưng tính chất của dung dịch Car được đánh giá bằng các phương pháp đo độ nhớt mao quản, phổ UV-Vis và xác định trọng lượng phân tử trung bình (M_w) bằng sắc ký thẩm thấu gel. Kết quả cho thấy, độ nhớt đặc trưng và M_w của dung dịch Car 1% giảm mạnh sau chiếu xạ EB 30 kGy đạt 0,45 dL/g và $2,57 \times 10^3$ Da so với 3,21 dL/g và $2,11 \times 10^6$ Da của dung dịch Car 1% không chiếu xạ.



Hình 1: Dung dịch Car 1% chiếu xạ EB theo dải liều xạ

Từ khóa: Chiếu xạ, chùm tia điện tử, kappa-carrageenan.

1. MỞ ĐẦU

Carrageenan là tên gọi chung của một loại polysaccharide tự nhiên có khả năng tạo gel và tạo nhớt, được chiết xuất từ nguyên liệu rong sụn có tên *Kappaphycus alvarezii*. Ở Việt Nam, vùng biển Khánh Hòa, Ninh Thuận và Hải Phòng có thể nuôi trồng rong sụn để chiết suất carrageenan tuy nhiên sản lượng vẫn còn hạn chế. Carrageenan dạng thương mại được ứng dụng nhiều trong ngành công nghệ thực phẩm như là chất làm dày, chất độn, chất mang, chất nhũ hóa, chất tạo gel, chất làm bóng, chất giữ ẩm và chất ổn định. Ngoài ra, carrageenan còn được sử dụng trong ngành dược phẩm, mỹ phẩm và các ứng dụng công nghiệp khác [1-3]

Mặc dù nhiều địa phương của Việt Nam có điều kiện rất thuận lợi nuôi trồng rong sụn *Kappaphycus alvarezii* nhưng trên thị trường rất ít sản phẩm carrageenan của Việt Nam có thể qui trình chiết suất carrageenan còn nhỏ lẻ nên chưa thể cạnh tranh với sản phẩm cùng loại của Philipine và Trung Quốc. Để thúc đẩy và phát triển ngành sản xuất carrageenan trong nước cần thiết có nhiều nghiên cứu mở rộng các ứng dụng mới của carrageenan hơn nữa như chế tạo carrageenan thành dạng oligocarrageenan (oligocar) - một loại oligosaccharide có hoạt tính sinh học cao, nhiều ứng dụng trong

được học, y học và thực phẩm như làm tăng khả năng nhũ hóa thuốc, tăng độ dẻo dai cho thực phẩm, kích thích sinh trưởng thực vật, tăng hoạt tính chống oxy hóa [2]...

Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của chiếu xạ chùm tia điện tử đến một số tính chất đặc trưng của dung dịch carrageenan nhằm bước đầu đánh giá khả năng chế tạo oligocar từ carrageenan Việt Nam bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử.

2. NỘI DUNG

2.1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng

Kappa-carrageenan (Car) dạng muối kali được cung cấp bởi Công ty Cổ phần Thương mại Duy Mai, Việt Nam. Nước cất được dùng cho chuẩn bị và phân tích mẫu.

2.1.2. Phương pháp

- Chuẩn bị dung dịch Car 1% (w/v): Cân 1 g bột Car rồi cho từ từ vào cốc chứa sẵn 99 ml nước cất, khuấy đều bằng máy khuấy từ gia nhiệt ở nhiệt độ 70-75°C trong 120 phút, thu được dung dịch đồng nhất. Tất cả các dung dịch Car 1% được đóng gói bằng túi nilon hai lớp và hàn kín.
- Chiếu xạ dung dịch Car 1%: Các túi dung dịch Car 1% được chiếu xạ bằng chùm tia điện tử trên máy gia tốc tuyến tính UELR-10-15S2, Nga, năng lượng 10 MeV. Các dung dịch trên được chiếu xạ trong điều kiện có oxi, ở nhiệt độ 30 ± 2 °C theo dải liều xạ từ 0 đến 40 kGy tại suất liều 5 kGy/giây.
- Xác định độ nhớt: Thời gian chảy của các dung dịch Car 1% được đo bằng nhớt kế mao quản Ubbelohde ($\Phi = 0.46$ mm, AVS-470, SCHOOT, Đức) tại nhiệt độ 75 ± 1 °C. Kết quả ghi nhận là trung bình của bốn lần đo lặp lại. Độ nhớt riêng (η_r) của các dung dịch Car 1% được xác định theo biểu thức:

$$\eta_r = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (1)$$

Độ nhớt đặc trưng $[\eta]$ được tính toán theo biểu thức sau [4]:

$$[\eta] = \lg \frac{\eta_r}{C} \quad (2)$$

Trong đó: t , t_0 là thời gian chảy qua nhớt kế của dung dịch và dung môi (nước cất). C là nồng độ dung dịch (g/100ml).

- Đo phổ UV-Vis: Các dung dịch Car 1% được đo bằng máy quang phổ UV-Vis (V630, Jasco, Nhật Bản) trong khoảng bước sóng từ 200 – 600 nm ở nhiệt độ phòng, Tất cả mẫu được pha loãng với nước cất theo tỷ lệ 1:1, dung dịch so sánh là nước cất.
- Xác định trọng lượng phân tử trung bình của các dung dịch Car 1% bằng sắc ký thẩm thấu gel (GPC): Các mẫu đo trên hệ thiết bị HPLC dòng Agilent 1100, Shimadzu, Nhật Bản, sử dụng detector RID-10A và cột Ultrahydrogel 250, Waters. Nhiệt độ cột là 40 °C. Pha động là dung dịch KNO_3 0,1M. Ngoài ra, số đứt gãy mạch (the number of chain breaks) trên 1 phân tử được tính toán theo biểu thức sau [5,6]:

$$N = \frac{M_{n0}}{M_{ni}} - 1 \quad (3)$$

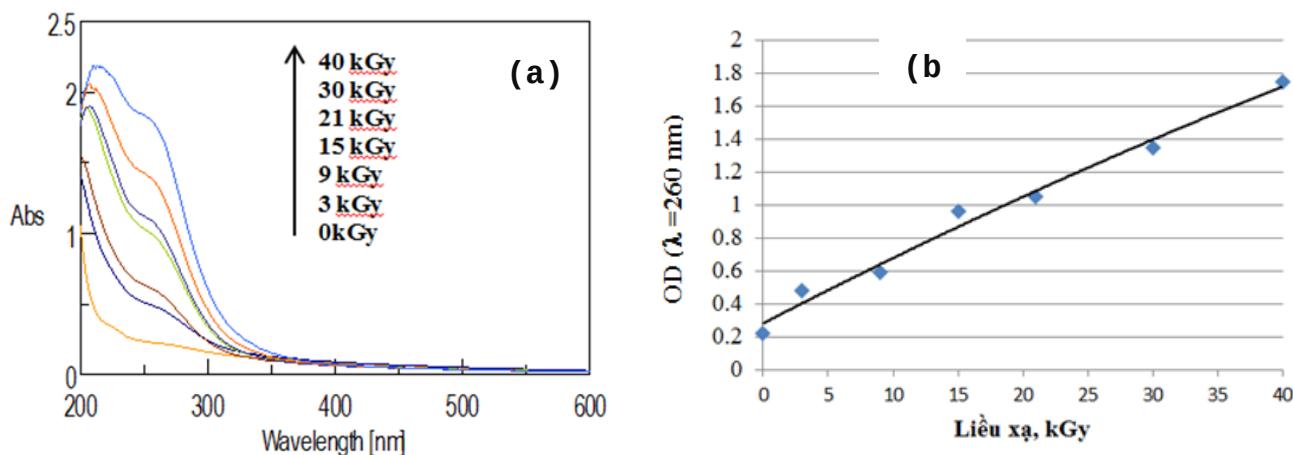
Trong đó: M_{n0} , M_{ni} là trọng lượng phân tử trung bình số của dung dịch Car 1 % ban đầu và sau chiếu xạ.

2.2. Kết quả

- Đã chuẩn bị và chiếu xạ các dung dịch Car 1% theo dải liều xạ từ 0 kGy đến 40 kGy bằng bức xạ chùm tia điện tử
- Ảnh hưởng của chiếu xạ chùm tia điện tử đến đặc trưng của các dung dịch Car 1% đã được đánh giá thông qua các kết quả về quang phổ UV-Vis, độ nhớt đặc trưng và GPC.

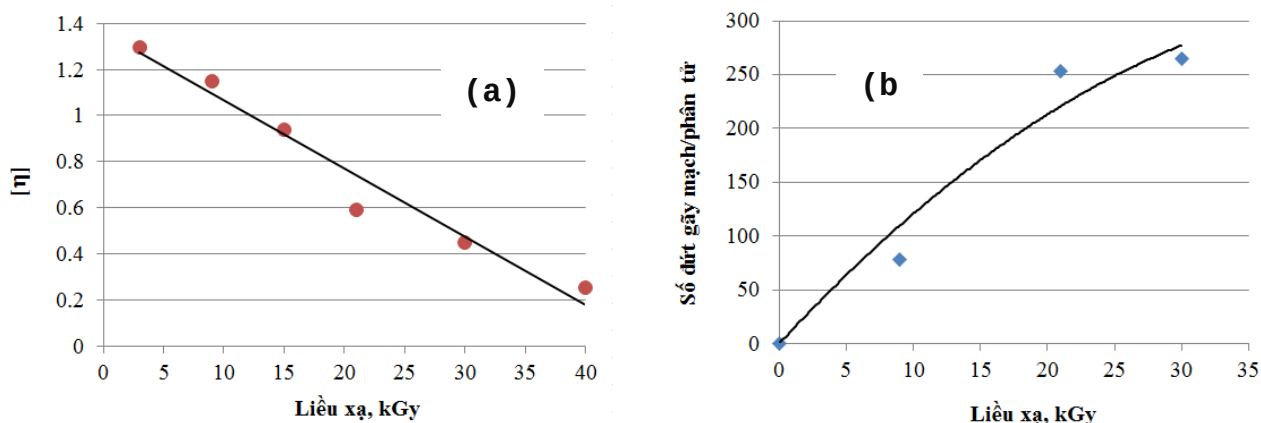
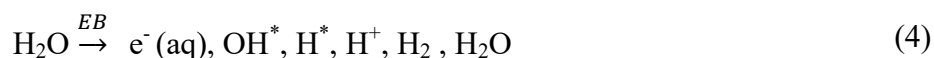
3. Bàn luận

Kết quả hình 2-a phổ UV-Vis của các dung dịch Car 1 % được chiếu xạ cho thấy xuất hiện một đỉnh hấp thụ mới tại bước sóng 260 nm. Theo tài liệu [7,8] Đỉnh hấp thụ mới này là biểu thị cho sự tạo thành của nhóm chức carbonyl hoặc nối đôi trong vòng pyranose của dung dịch Car sau chiếu xạ. Độ hấp thụ quang ở 260 nm tăng dần theo liều xạ tăng ở hình 2-b.

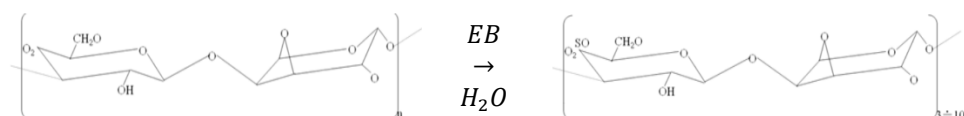


Hình 2. Phổ UV-Vis (a) và độ hấp thụ quang phổ (OD) tại $\lambda = 260$ nm (b) của dung dịch Car 1% chiếu xạ theo dải liều xạ

Độ nhớt đặc trưng của dung dịch Car 1% cao nhất là 3,21 dL/g (0 kGy) và giảm mạnh còn 1,30; 1,15; 0,94; 0,59; 0,45 và 0,26 dL/g sau chiếu xạ EB 3; 9; 15; 21; 30 và 40kGy như đã ghi nhận trên hình 3-a, tương ứng hình 3-b cho thấy số đứt gãy mạch trên một phân tử Car tăng rõ rệt theo tăng liều xạ. Car có cấu trúc luân phiên đều đặn của disacarit: $(1 \rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-galactose}(4\text{SO}^3)$ $(1\text{-}4)\alpha\text{-3,6 anhydro-D-galactose}(1 \rightarrow 3)$ hoặc $\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-galp 4S-(1-4)-}\alpha\text{-3,6-An Galp}(1 \rightarrow 3)$. Sự phá vỡ các liên kết 1-4 α -glycosid bởi bức xạ EB dẫn đến đứt gãy mạch của phân tử Car tạo thành oligocar tan trong nước (hình 4) [2, 9]. Quan sát thực tế và ảnh chụp hình 1 minh chứng thêm rằng đã xảy ra hiện tượng cắt mạch của dung dịch Car 1% sau khi chiếu xạ EB: (0 kGy) đồng đặc, (3 kGy) sền sệt, (9-40 kGy) dung dịch loãng và ngã vàng nhạt. Cơ chế quá trình cắt mạch dung dịch Car 1% bằng chiếu xạ EB được lý giải theo tài liệu [10,11] khi chiếu xạ ở trạng thái dung dịch thì năng lượng bức xạ hầu như bị nước hấp thụ. Trong trường hợp chiếu xạ dung dịch Car, quá trình cắt mạch xảy ra chủ yếu theo cơ chế gián tiếp do tác động bức xạ ion hóa tới các phân tử nước hình thành các gốc tự do như hydroxyl,.. (phương trình 4). Phản ứng chính của quá trình phân ly bức xạ ion hóa nước là tạo ra các gốc phản ứng như gốc hydroxyl, các nguyên tử hydrogen có thể H^* tách ra từ liên kết C-H (phương trình 5) và hình thành nhiều vị trí phản ứng dọc trên mạch Car bắt nguồn cho sự cắt mạch xảy ra.



Hình 3. Ảnh hưởng bức xạ EB lên (a) độ nhớt đặc trưng và (b) số đứt gãy mạch trên một phân tử của dung dịch Car 1% theo dải liều xạ



Hình 4. Quá trình cắt mạch carrageenan thành oligocar [2]

Trọng lượng phân tử trung bình của dung dịch Car 1% trước và sau chiếu xạ EB được trình bày trong bảng 1. Kết quả cho thấy bức xạ chùm tia điện tử có ảnh hưởng cắt mạch đến Mw của dung dịch Car và làm giảm Mw xuống dưới vài ngàn Da so với Mw ban đầu. Oligocar tạo thành bằng chiếu xạ EB dung dịch Car 1% trong dải liều xạ đã nghiên cứu có Mw từ 2.570 đến 5.710 Da.

Bảng 1. Trọng lượng phân tử trung bình của dung dịch Car 1% trước và sau chiếu xạ EB

Dung dịch Car 1 %	Mw (Da)
0 kGy	$2,11 \times 10^6$
9 kGy	$5,71 \times 10^3$
21 kGy	$3,21 \times 10^3$
30 kGy	$2,57 \times 10^3$

3. KẾT LUẬN

Bức xạ chùm tia điện tử đã ảnh hưởng rất lớn đến các tính chất đặc trưng của dung dịch kappa-carrageenan 1% dẫn đến quá trình cắt mạch các phân tử kappa-carrageenan để tạo thành oligocar có Mw từ 2.570 đến 5.710 Da. Kết quả nghiên cứu này là tiền đề cho phát triển các nghiên cứu sâu hơn về hoạt tính sinh học và các ứng dụng tiềm năng của oligocar được chế tạo bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử carrageenan của Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ramanathan Yegappan and et al. “Carrageenan based hydrogels for drug delivery, tissue engineering and wound healing”, *Carbohydrate Polymers*, 198, 385–400, 2018.
- [2] Bùi Huy Chích (2017), *Nghiên cứu sản xuất oligocarrageenan từ rong sụn Kappaphycus alvarezii Doty (Doty) bằng phương pháp enzyme và ứng dụng trong chế biến và bảo quản surimi*, Trường Đại học Nha Trang.
- [3] J. Necas, L. Bartosikova “Carrageenan: a review” *Veterinarni Medicina*, 58 (4), 187–205, 2013.
- [4] Sheng-Jun Wu “Degradation of κ -carrageenan by hydrolysis with commercial α -amylase”, *Carbohydrate Polymers*, 89, 394–396, 2012.
- [5] Dong Wook Lee and et al. “Effect of γ -Irradiation on Degradation of Alginate”, *Journal of Agricultural and food Chemistry*, 51 (16), 4819–4823, 2003.
- [6] Murat S, en, Deniz Toprak, Olgun Güven “The effect of environmental humidity on radiation-induced degradation of carrageenans”, *Carbohydrate Polymers*, 114, 546–552, 2014.
- [7] L.V. Abad, H. Kudo and S. Saiki “Radiation degradation studies of carrageenans”, *Carbohydrate Polymers*, 78, 100–106, 2009.
- [8] Lorna Relleve and Lucille Abad “Characterization and antioxidant properties of alcoholic extracts from gamma irradiated κ -carrageenan”, *Radiation Physics and Chemistry*, 112, 40–48, 2015.
- [9] Antonio J. Aliste, Fernando F. Vieira, Nelida L. Del Mastro “Radiation effects on agar, alginates and carrageenan to be used as food additives”, *Radiation Physics and Chemistry*, 57, 305–308, 2000.
- [10] Rezvan Azizi, and Asgar Farahnaky “Ultrasound assisted-viscosifying of kappa carrageenan without Heating, *Food Hydrocolloids*, 61, 85–91, 2016.
- [11] L.V. Abad, S. Saiki, H. Kudo, Y. Muroya, Y. Katsumura, A.M. de la Rosa “Rate constants of reactions of κ -carrageenan with hydrated electron and hydroxyl radical”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 265, 410–413, 2007.

EFFECT OF ELECTRON BEAM IRRADIATION ON CHARACTERISTIC PROPERTIES OF CARRAGEENAN SOLUTIONS

PHAM THI THU HONG^{*}, NGUYEN NGOC THAO NGUYEN^{**}, NGUYEN THI LY^{*}, CHU NHUT KHANH^{*}, CAO VAN CHUNG^{*}, NGUYEN THANH DUOC^{*}, DOAN BINH^{*}

^{*}Research and Development Center for Radiation Technology
202A street 11, Linh Xuan ward, Thu Duc district, Ho Chi Minh city, Vietnam

Email: hongphamkado@gmail.com

^{**}HCMC University of Technology and Education,
01 Vo Van Ngan street, Thu Duc district, Ho Chi Minh city, Vietnam

Abstract: 1% (w/v) kappa-carrageenan (Car) solution is irradiated by electron beam irradiation in the presence of oxygen and at ambient temperature. Effect of electron beam irradiation in the dose range of 0 to 40 kGy to characteristic properties of Car solution is evaluated by method of Ubbelohde capillary viscosity, UV-Vis spectra and determination of average molecular weight (Mw) by gel permeation chromatograph. The results showed that the intrinsic viscosity and Mw of 1% Car solution were decreased significantly after EB irradiation at 30 kGy and reached 0.45 dL/g and 2.57×10^3 Da compared to 3.21 dL/g and 2.11×10^6 Da of 1 % Car solution without irradiation, respectively.

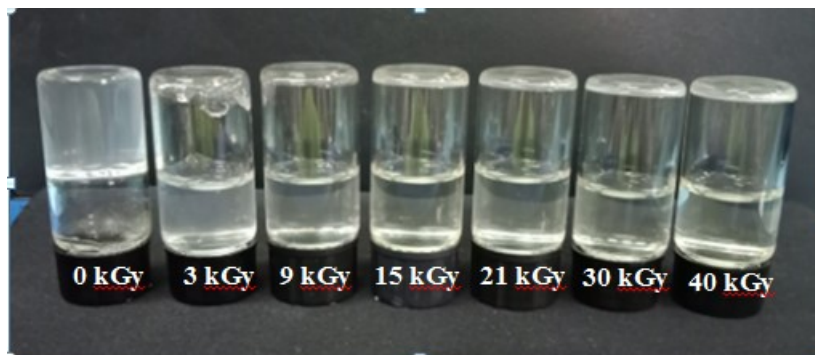


Fig 1: Photograph of 1% Car solutions after EB irradiation in the absorbed dose range

Từ khóa: Irradiation, electron beam, kappa-carrageenan.