

# Nghiên cứu tạo xanthan khối lượng phân tử thấp bằng phương pháp chiếu xạ

Trần Minh Quỳnh\*, Nguyễn Văn Bình, Trần Xuân An

Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội

Ngày nhận bài 18/12/2017; ngày chuyển phân biện 25/12/2017; ngày nhận phân biện 31/1/2018; ngày chấp nhận đăng 8/2/2018

## Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, dung dịch xanthan 2% được chiếu xạ với các liều chiếu khác nhau từ 25 đến 150 kGy để xác định liều chiếu xạ cần thiết tạo sản phẩm xanthan có khối lượng phân tử thấp ứng dụng làm chất bám dính nhằm tăng hiệu quả sử dụng của phân bón lá. Ảnh hưởng của bức xạ gamma ở các liều xạ khác nhau đến một số đặc trưng cấu trúc của xanthan cũng được phân tích. Kết quả cho thấy, xử lý chiếu xạ đã làm giảm đáng kể độ nhớt, khối lượng phân tử, tính bền nhiệt cũng như khả năng bám dính của dung dịch xanthan.

**Từ khóa:** Chiếu xạ tia gamma, độ nhớt, khối lượng phân tử thấp, tính bám dính, xanthan.

**Chỉ số phân loại:** 2.4

## Preparation of low molecular weight xanthan by gamma radiation degradation

Minh Quynh Tran\*, Van Binh Nguyen, Xuan An Tran

Hanoi Irradiation Centre

Received 18 December 2017; accepted 8 February 2018

## Abstract:

In this study, 2% xanthan solutions were irradiated at doses ranging from 25 to 150 kGy for estimating the dose required to prepare low molecular weight xanthan that can be utilized as the bio-adhesive supplemented to foliar fertilizers to improve their effectiveness. The results revealed that viscosity and average molecular weight of commercial xanthan were quickly reduced by irradiation at 25 kGy, then slower reduced with the doses up to 150 kGy. Thermal stability and adhesion capacity of the irradiated xanthan also decreased by radiation degradation.

**Keywords:** Adhesion, gamma irradiation, low molecular weight, viscosity, xanthan.

**Classification number:** 2.4

## **Đặt vấn đề**

Xanthan là một polysaccharide được sinh tổng hợp bởi *Xanthomonas campestris*, một loài vi khuẩn gây ra bệnh mục đen (Black rot) trên rau cải, súp lơ và các loại rau lá mỏng khác. Xanthan thành phẩm thu nhận được từ quá trình lên men carbohydrate với *X. campestris* và tinh chế bằng ethanol hoặc isopropanol trước khi sấy khô và nghiền thành dạng bột. Nhờ khả năng tan tốt trong nước thành dung dịch có độ nhớt rất cao, xanthan đã được sử dụng như chất bám dính trong nhiều ứng dụng khác nhau, từ công nghiệp thực phẩm đến hóa chất nông nghiệp và công nghiệp khác như công nghiệp dệt, gốm sứ, sơn, dầu khí [1]. Tuy nhiên, độ nhớt dung dịch cao phần nào ảnh hưởng đến khả năng hòa tan và ứng dụng của polymer này trong thực tiễn.

Ngày nay, công nghệ bức xạ đã được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi để biến đổi đặc tính vật liệu polyme theo mục đích ứng dụng. Xanthan là một polysaccharide tự nhiên có tính tương hợp sinh học và khả năng bám dính tốt nên được dùng nhiều trong công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, dầu mỏ... Gần đây, kỹ thuật chiếu xạ cắt mạch đã được áp dụng với các polysaccharide tự nhiên để tạo các phân đoạn khối lượng phân tử (KLPT) thấp, có khả năng tan nước và hoạt tính sinh học cải thiện, nhằm sản xuất các chế phẩm kích thích sinh trưởng, kích kháng bệnh thực vật dùng trong nông nghiệp [2-4]. Tương tự như các polysaccharide khác, chiếu xạ cũng có thể cắt mạch xanthan và làm tăng tính tan trong nước cũng như khả năng ứng dụng nó trong thực tiễn [4]. Kết quả nghiên cứu của Li và cs cho thấy, khi xử lý

\*Tác giả liên hệ: Email: tmquynh@yahoo.com

chiếu xạ xanthan ở liều 40 kGy đã làm tăng khả năng tạo độ sánh cho ứng dụng làm chất ổn định trong thực phẩm [5]. Một tác giả khác cũng chỉ ra rằng, chiếu xạ liều 45 kGy làm giảm độ nhớt và KLPT của xanthan, làm cho xanthan chiếu xạ dễ hòa tan trong nước hơn [6]. Kết quả nghiên cứu của Li và cs đối với xanthan chiếu xạ ở dạng bột khô trong dải liều 0-500 kGy trên nguồn gamma Co-60 đã cho thấy, có sự suy giảm KLPT từ  $1,71-2,23 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup> ở liều 10 kGy xuống còn  $1,59 \times 10^4$  g.mol<sup>-1</sup> ở liều 500 kGy [4]. Tương tự, nghiên cứu trước đây của chúng tôi cũng xác nhận rằng, chiếu xạ ở dạng khô hay dạng “paste” đều làm giảm KLPT và độ nhớt của xanthan [7]. Tuy nhiên, để có được chế phẩm xanthan KLPT thấp dưới  $10^5$  g.mol<sup>-1</sup> cần phải chiếu xạ cao, làm tăng chi phí và hạn chế khả năng ứng dụng thực tiễn. Việc bổ sung các chất phụ gia như chất nhầy bức xạ đã được chứng minh là có thể làm tăng hiệu quả cắt mạch bức xạ [8], chẳng hạn như hydro peoxit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) có thể được bổ sung vào dung dịch chitosan, alginate để tăng hiệu quả cắt mạch bức xạ đối với chúng [9]. Dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5% cũng được sử dụng để làm tăng hiệu quả cắt mạch trong nghiên cứu gần đây của chúng tôi, kết quả cho thấy chỉ cần liều chiếu khoảng 30 kGy có thể giảm KLPT của xanthan xuống còn một nửa, song dường như cấu trúc phân tử polyme không bị ảnh hưởng khi liều chiếu tiếp tục tăng đến 50 kGy [10]. Với mục đích tạo được xanthan KLPT thấp dưới  $10^5$  g.mol<sup>-1</sup> mà không cần áp dụng liều chiếu quá cao, trong nghiên cứu này, dung dịch xanthan đã được sử dụng và ảnh hưởng của liều chiếu đến độ nhớt, KLPT trung bình nhớt, cũng như tính bền nhiệt của nó đã được khảo sát.

### Nội dung nghiên cứu

#### Vật liệu

Xanthan thương mại dạng bột được cung cấp bởi Công ty TNHH công nghệ Ba Đình. Các hóa chất tinh khiết KCl, NaCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> được mua từ Hãng Merck (Đức).

#### Chuẩn bị mẫu xanthan và xử lý chiếu xạ

Dung dịch xanthan 2% được hòa tan trong nước khử ion bằng cách khuấy qua đêm, được chia đều vào các chai đựng mẫu kín và chiếu xạ các liều 25, 50, 75, 100 và 150 kGy, với cùng suất liều. Sau khi chiếu xạ, dung dịch xanthan được bảo quản trong tủ mát và sử dụng như dung dịch gốc cho các thí nghiệm tiếp theo.

#### Xác định độ nhớt và KLPT trung bình nhớt của xanthan

Độ nhớt của xanthan được xác định bằng máy đo độ nhớt (Brookfield, Anh). Các dung dịch xanthan 5% được chuẩn bị từ dung dịch gốc, khuấy đều với tốc độ 100 vòng/phút trong 30 phút để ổn định. Độ nhớt của dung dịch được

đo bằng đầu đo LV2 tốc độ 100 vòng/phút ở nhiệt độ phòng (~24°C).

KLPT trung bình nhớt ( $M_v$ ) của xanthan được tính từ độ nhớt thực  $[\eta]$  của nó theo phương trình Mark-Houwink:

$$[\eta] = K \times [M_v]^a \quad (1)$$

Trong đó:  $K = 2,79 \times 10^{-5}$ ,  $a = 1,2754$  đối với dung dịch xanthan pha trong dung môi NaCl 0,1 M ở 25°C theo Millas và cs [11]. Giá trị độ nhớt thực  $[\eta]$  được xác định bằng thực nghiệm từ độ nhớt tương đối của các dung dịch polyme loãng.

#### Phân tích đặc tính của xanthan chiếu xạ

Khả năng bám dính của xanthan trên bề mặt phẳng nhẵn của màng mỏng (mica) được xác định theo phương pháp đã mô tả của Stock và cs [12]. Trong đó, các tấm màng kích thước  $10 \times 10 \times 0,1$  cm được sử dụng để đánh giá khả năng bám dính của dung dịch xanthan. Đầu tiên, tấm màng mỏng khối lượng ( $M_0$ ) được nhúng chìm trong dung dịch xanthan 0,5% trong 3 phút. Sau đó nhấc ra, để trên giá sạch và thổi không khí sạch trong 20 phút để làm khô. Cân xác định khối lượng tấm mica thu được sau khi được nhúng vào dung dịch xanthan ( $M_s$ ). Rửa sạch vài lần bằng nước cất, tiếp tục làm khô trong 20 phút, và cân khối lượng mẫu sau khi rửa trôi ( $M_c$ ).

Độ bám dính được tính bằng lượng dung dịch xanthan bám trên các tấm mica theo công thức sau:

$$\text{Khối lượng bám dính (A)} = M_s - M_0 \quad (2)$$

$$\text{Khối lượng bám dính sau rửa trôi (B)} = M_c - M_0 \quad (3)$$

Tính bền nhiệt của xanthan chiếu xạ liều 25, 100 kGy và xanthan ban đầu được đánh giá trên thiết bị phân tích nhiệt trọng lực (TGA) từ 50 đến 500°C dưới dòng khí nitơ, với tốc độ gia nhiệt 10°C mỗi phút.

### Kết quả và thảo luận

#### Ảnh hưởng của chiếu xạ đến độ nhớt của xanthan

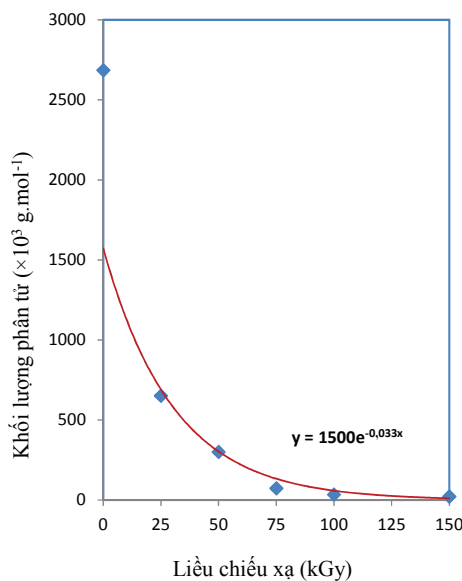
**Bảng 1.** Độ nhớt của xanthan khi xử lý chiếu xạ dạng bột khô.

STT	Liều xạ (kGy)	Độ nhớt (cP)
1	0	467,30±9,10
2	25	10,10±0,31
3	50	4,12±0,23
4	75	3,25±0,12
5	100	3,17±0,07
6	150	2,91±0,08

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, độ nhớt của dung dịch giảm mạnh theo liều chiếu từ 476,3 cP đối với xanthan ban đầu xuống còn 10,1 cP khi chiếu xạ liều khử trùng 25 kGy. Sau đó độ nhớt giảm chậm lại khi liều chiếu tiếp tục tăng đến 150 kGy, cụ thể giảm xuống còn 2,91 cP khi chiếu với liều xạ 150 kGy. Kết quả này cho thấy hiệu suất cắt mạch đối với dung dịch xanthan là cao hơn nhiều so với xanthan chiếu xạ ở trạng thái khô [7]. Điều này có thể là do sự phân ly phóng xạ của nước có trong dung dịch đã tạo ra một lượng đáng kể các gốc tự do, tiếp tục ion hóa và gia tăng mức độ phân hủy bức xạ của xanthan.

**Ảnh hưởng chiếu xạ đến KLPT của xanthan**

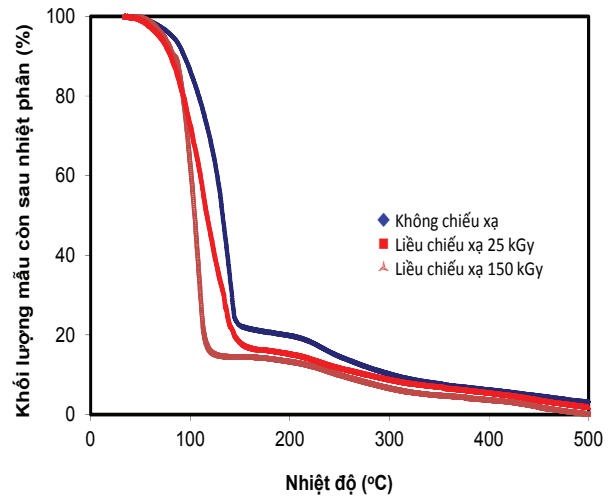
Trong nghiên cứu này, độ nhớt thực của xanthan chiếu xạ được ngoại suy và KLPT trung bình nhớt được xác định theo liều chiếu được trình bày ở hình 1. Có thể thấy rằng, KLPT trung bình nhớt của xanthan chiếu xạ dạng dung dịch giảm nhanh ngay khi chiếu xạ liều thấp dưới 25 kGy, sau đó KLPT trung bình nhớt giảm chậm lại, cụ thể là KLPT trung bình nhớt giảm từ khoảng 2.700.000 xuống còn 650.000 g.mol<sup>-1</sup> khi chiếu liều 25 kGy và giảm tiếp xuống còn khoảng 12.000 g.mol<sup>-1</sup> khi liều chiếu xạ tăng đến 150 kGy. Điều này chứng tỏ rằng, tia gamma đã gây ra sự cắt mạch xanthan, làm hình thành các phân đoạn polyme ngắn hơn, có KLPT thấp hơn và có tính linh động cao hơn. Sự giảm KLPT theo liều chiếu chứng tỏ tác dụng của bức xạ đối với xanthan chỉ là cắt mạch mà không tồn tại sự khâu mạch như xảy ra đối với một số polyme hướng khâu mạch. Trong môi trường có nước, các gốc tự do tạo ra do xạ phân nước cũng có thể gây ion hóa tại bất kỳ nguyên tử cacbon nào trong phân tử polyme. Theo Ulanski và Rosiak, năng lượng bức xạ làm đứt gãy các cầu liên kết trong mạch phân tử polyme,



Hình 1. Ảnh hưởng của chiếu xạ đến KLPT trung bình nhớt của xanthan

làm giảm kích thước phân tử, và như vậy làm giảm độ nhớt và KLPT của chúng [13]. Murat Sen và cs cũng đã chỉ ra sự suy giảm KLPT trung bình khi liều chiếu tăng, song sự giảm KLPT xanthan trong nghiên cứu của họ là chậm hơn do họ chiếu xạ xanthan dạng bột [6]. Bằng cách làm khô kết quả với phương trình như trong đồ thị, có thể tính được liều chiếu xạ cần thiết để thu được xanthan có KLPT trong khoảng xác định, chẳng hạn với liều chiếu 100 kGy có thể thu được sản phẩm xanthan cắt mạch có KLPT trung bình khoảng 40 g.mol<sup>-1</sup>.

**Ảnh hưởng của bức xạ đến tính bền nhiệt của xanthan**



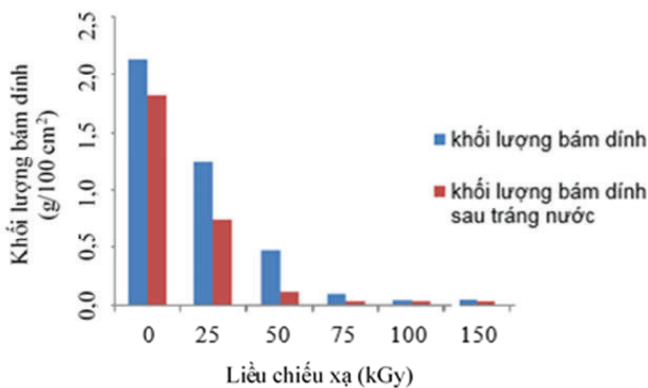
Hình 2. Giảm đồ nhiệt trọng lượng (TGA) của xanthan và xanthan chiếu xạ

Dung dịch xanthan chiếu xạ đã được làm khô trong tủ sấy chân không ở 40°C. Lốp màng hình thành được nghiền mịn và tính bền nhiệt được xác định bằng cách phân tích giảm đồ nhiệt trọng lượng. Kết quả phân tích TGA đối với xanthan và xanthan chiếu xạ được trình bày ở hình 2. Có thể thấy rằng, tất cả các mẫu xanthan đều bắt đầu bị nhiệt phân ở nhiệt độ tương đối thấp, tốc độ nhiệt phân nhanh chóng tăng lên làm cho khối lượng mẫu giảm. Quá trình này giảm chậm lại khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên. Sau khi chiếu xạ, tính bền nhiệt của xanthan giảm mạnh. Tốc độ phân hủy do nhiệt của xanthan chiếu xạ liều 150 kGy là lớn nhất, và khối lượng xanthan chiếu xạ còn lại sau nhiệt phân nhanh chóng giảm xuống ngay ở nhiệt độ khoảng 120°C (đường đồ gạch), trong khi xanthan không chiếu xạ mới chỉ bị phân hủy rất ít và vẫn còn khoảng 20% ở nhiệt độ 200°C (đường xanh). Điều này chứng tỏ xanthan đã bị phân hủy thành các phân đoạn ngắn hơn với tính bền nhiệt kém hơn nhiều.

Một số nghiên cứu gần đây cũng cho thấy tính bền nhiệt

của xanthan giảm mạnh khi chiếu xạ dù có sự khác biệt đáng kể về tính bền nhiệt của xanthan ban đầu [11]. Điều này là do các mẫu xanthan của họ không giống như sản phẩm thương mại trong nghiên cứu này. Đánh giá sự thay đổi đặc tính cấu trúc của xanthan khi xử lý chiếu xạ dung dịch xanthan trên nguồn Co-60, Li và Cs cũng đã chỉ rõ sự suy giảm KLPT của xanthan trong khi cấu trúc của nó dường như không bị ảnh hưởng như chỉ ra bởi kết quả phân tích phổ hồng ngoại FTIR và XRD [4].

**Ảnh hưởng của chiếu xạ đến tính bám dính của xanthan**



Hình 3. Khả năng bám dính trên tấm mica của dung dịch xanthan 0,5%.

Kết quả trên hình 3 cho thấy, khả năng bám dính trên bề mặt mica diện tích 100 cm<sup>2</sup> của các dung dịch xanthan chiếu xạ phụ thuộc vào liều chiếu xạ. Khi liều chiếu xạ tăng, khả năng bám dính trên tấm mica của dung dịch xanthan giảm, cụ thể từ 2,14 g của xanthan ban đầu xuống 1,32 g với xanthan chiếu xạ liều 25 kGy. Khối lượng bám dính của xanthan chiếu xạ ở liều chiếu cao giảm mạnh và chỉ còn khoảng 0,03 g đối với dung dịch xanthan chiếu xạ liều trên 100 kGy, mặc dù vẫn quan sát được một lượng mẫu rất nhỏ bám trên bề mặt tấm mica. Kết quả phân tích cũng cho thấy lượng chất bám dính tiếp tục giảm xuống khi nhúng nước, nghĩa là có thể bị rửa trôi do nước mưa khi áp dụng trong thực tế.

**Kết luận**

Xử lý chiếu xạ làm KLPT và độ nhớt của xanthan giảm mạnh. Từ các kết quả thu được, có thể tạo được các sản phẩm xanthan cắt mạch có khả năng hòa tan tốt trong nước, có KLPT trong khoảng nhất định cho ứng dụng thực tiễn từ sản phẩm thương mại bằng cách chiếu xạ với liều chiếu tương ứng. Kết quả phân tích cũng cho thấy, chiếu xạ đã ảnh

hưởng đáng kể đến tính bền nhiệt và khả năng bám dính của xanthan. Các phân đoạn xanthan chiếu xạ với tính tan cải thiện và tính bám dính tốt có thể sử dụng làm chất kết dính để giảm rửa trôi của hóa chất bảo vệ thực vật sau khi phun.

**LỜI CẢM ƠN**

Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã hỗ trợ kinh phí thông qua đề tài nghiên cứu mã số ĐTĐL.19/16.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

[1] Anil Lackke (2004), “Xanthan - A Versatile Gum”, *Resonance*, **9**, pp.25-33.

[2] Le Quang Luan, Naotsugu Nagasawa, Masao Tamada (2006), “Enhancement of plant growth activity of irradiated chitosan by molecular weight fractionation”, *Radioisotopes*, **55**, pp.21-27.

[3] D. Katiyar, A. Hemantaranjan, S. Bharti, A. Nishant Bhanu (2014), “A Future perspective in crop protection: chitosan and its oligosaccharides”, *Adv. Plants Agric. Res.*, **1(1)**, p.00006.

[4] Li Yanjie, Ha Yiming, Wang Feng, Li Yongfu (2010), “Effect of irradiation on molecular weight and antioxidant activity of xanthan gum”, *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, **24(6)**, pp.1208-1213.

[5] Yan Jie Li, et al. (2011), “Effect of Irradiation on the Molecular Weight, Structure and Apparent Viscosity of Xanthan Gum in Aqueous Solution”, *Advanced Materials Research*, **2632**, pp.239-242.

[6] Murat Sen, Hande Hayrabolulu, Pinar Taskin, Murat Torun, Maria Demeter, Mihalis Cutrubinis, Olgun Guven (2015), “Radiation induced degradation of xanthan gum in the solid state”, *Radiation Physics and Chemistry*, **124**, pp.225-229.

[7] N.V. Binh, T.B. Diep, H.D. Sang, H.P. Thao, N.T. Thom, T.M. Quynh (2016), “Low molecular weight xanthan prepared by gamma irradiation and its effects on developing of seedlings”, *RAD Conference Proceedings*, **1**, pp.95-98.

[8] Nguyễn Quốc Hiến, Đặng Xuân Dự, Đặng Văn Phú, Lê Anh Quốc, Phạm Đình Dũng, Nguyễn Ngọc Duy (2016), “Nghiên cứu chế tạo oligochitosan bằng phương pháp chiếu xạ gamma Co-60 dung dịch chitosan-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và khảo sát hiệu ứng chống oxy hóa”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **54(1)**, tr.46-53.

[9] C.Q. Qin, Y.M. Du, L. Xiao (2002), “Effect of hydrogen peroxide treatment on the molecular weight and structure of chitosan”, *Polymer Degradation and Stability*, **76**, pp.211-218.

[10] Nguyễn Văn Bình, Trần Minh Quỳnh, Trần Băng Diệp, Hoàng Đăng Sáng, Trần Xuân An, Nguyễn Thị Thơm (2017), “Ảnh hưởng của xử lý chiếu xạ gamma đến một số đặc tính của xanthan”, *Hội nghị khoa học và công nghệ hạt nhân toàn quốc lần thứ XII*, tr.217.

[11] M. Milas, M. Rinaudo and B. Tinland (1985), “The viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of xanthan solutions”, *Polymer Bull.*, **14**, pp.157-164.

[12] D. Stock, P.J. Holloway (1993), “Possible mechanisms for surfactant-induced foliar uptake of agrochemicals”, *Pest Management Science*, **38**, pp.165-177.

[13] P. Ulanski and J. Rosiak (1992), “Preliminary studies on radiation-induced changes in chitosan”, *Radiation Physics Chemistry*, **39**, pp.53-57.